

NN31050.93-8

**stowa**

1014-03

**De uitloogbaarheid van  
reststoffen van de slibverwerking**

Literatuurstudie

93-08

32/440(93-01)

STICHTING TOEGEPAST  
ONDERZOEK WATERBEHEER

**stowa**

Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer

Arthur van Schendelstraat 816  
Postbus 8090, 3503 RB Utrecht  
Telefoon 030 - 32 11 99

## De uitloogbaarheid van reststoffen van de slibverwerking

Literatuurstudie



23 FEB. 1994

93-08

STOWA  
Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer  
Postbus 8090  
3503 RB Utrecht  
tel. 030-321199  
fax 030-321766

Publikaties en het publikatieoverzicht  
kunt u uitsluitend bestellen bij:  
Hageman Verpakkers BV  
Postbus 281  
2700 AC Zoetermeer  
tel. 079-611188  
fax 079-613927  
o.v.v. ISBN- of bestelnummer en  
een duidelijk afleveradres.

	pagina
<b>INHOUD</b>	
<b>TEN GELEIDE</b>	1
0 <b>SAMENVATTING</b>	2
1 <b>INLEIDING</b>	3
2 <b>FYSISCHE EN CHEMISCHE KARAKTERISERING VAN ZUIVERINGSSLIB</b>	4
2.1 <b>Samenstelling</b>	4
2.1.1 <b>fysische samenstelling</b>	4
2.1.2 <b>chemische samenstelling</b>	5
2.2 <b>Parameters die de metaalbinding beïnvloeden</b>	6
2.2.1 <b>zuurgraad</b>	7
2.2.2 <b>kationuitwisselingscapaciteit</b>	8
2.2.3 <b>redoxpotentiaal</b>	8
2.2.4 <b>temperatuur</b>	8
2.3 <b>De uitloogbaarheid van ontwaterd/ingedikt zuiveringsslib</b>	8
3 <b>VERWERKINGSTECHNIEKEN VOOR ZUIVERINGSSLIB EN RESIDUEN</b>	9
3.1 <b>Stabiliseren</b>	9
3.2 <b>Ontwateren</b>	9
3.3 <b>Drogen</b>	9
3.3.1 <b>natuurlijke droging</b>	10
3.3.2 <b>geforceerde droging</b>	10
3.4 <b>Composteren</b>	10
3.5 <b>Storten</b>	10
3.6 <b>Verbranden</b>	10
3.6.1 <b>droge oxydatie</b>	10
3.6.2 <b>natte oxydatie</b>	11
3.7 <b>Sinteren</b>	11
3.8 <b>Smelten</b>	11
3.9 <b>Bestaande smeltprocessen</b>	13
3.9.1 <b>plasma-ovens</b>	13
3.9.2 <b>glassmeltprocessen</b>	14
3.9.3 <b>cokesbed-smeltproces</b>	15
3.9.4 <b>cyclonen</b>	15
3.10 <b>Onderlinge vergelijking van de smelttechnieken</b>	16
3.10.1 <b>procesvoering</b>	16
3.10.2 <b>rookgasreiniging</b>	17
4 <b>VERANDERINGEN IN EIGENSCHAPPEN DOOR VERWERKING</b>	18
4.1 <b>Stabilisatie</b>	18
4.2 <b>Conditionering bij ontwateren</b>	18
4.2.1 <b>anorganische conditionering</b>	18
4.2.2 <b>organische conditionering</b>	18
4.2.3 <b>thermisch conditioneren</b>	19
4.3 <b>Drogen</b>	19
4.4 <b>Composteren</b>	20
4.5 <b>Storten</b>	20
4.6 <b>Verbranden</b>	22
4.6.1 <b>droge oxydatie</b>	22
4.6.2 <b>natte oxydatie</b>	23
4.7 <b>Sinteren</b>	23
4.8 <b>Smelten</b>	24

4.9	Onderlinge vergelijking	25
4.9.1	materiaalbalans	25
4.9.2	reststoffen	26
5	UITLOGING	28
5.1	Uitloogmechanismen	28
5.1.1	afspoelen	28
5.1.2	oplossen	28
5.1.3	diffusie	30
5.2	Uitloogtesten	30
5.2.1	totale samenstelling	32
5.2.2	kolomtesten	32
5.2.3	cascadetesten	32
5.2.4	maximale uitloogbaarheid	33
5.2.5	diffusiestandtesten	33
5.2.6	voorgeschreven gebruik	34
5.3	Evaluatie van de uitloogtesten	34
5.3.1	deeltjesgrootte	34
5.3.2	doorspoeling	34
5.3.3	de gebruikte L/S-verhoudingen	34
5.3.4	het tijdseffect	34
5.3.5	de ligging in grondwater	35
5.3.6	de zuurgraad	35
5.3.7	eindbeoordeling	35
5.4	De relatie tussen matrix en uitlooggedrag	36
5.5	Praktijkgegevens van uitloogbaarheid en uitloogmechanismen	37
5.5.1	uitloogbaarheid	37
5.5.2	mechanismen	38
6	EVALUATIE	39
7	LITERATUUR	40

## Ten geleide

De hergebruiksmogelijkheden van de reststoffen van de slibverwerking worden in belangrijke mate bepaald door de chemische samenstelling en de fysische eigenschappen. De uitloging van de anorganische componenten wordt daarbij getoetst aan het Bouwstoffenbesluit, een voorgenomen AmvB in het kader van de Wet bodembescherming en de Wet verontreiniging oppervlaktewateren. Daarbij is niet alleen de chemische samenstelling van belang maar eveneens de mate waarin componenten uit de reststoffen vrij kunnen komen.

Met deze literatuurstudie is getracht het inzicht te vergroten in het verband tussen de fysische en chemische eigenschappen van de eindprodukten van de diverse vormen van slibverwerking en de mogelijkheden en beperkingen van hergebruik en storten.

Het onderzoek werd door het algemeen bestuur van de STOWA - op voorstel van de Stuurgroep PNS 1992\* - opgedragen aan Grontmij Advies & Techniek B.V. (projectteam bestaande uit drs. J.J. van den Berg en dr. H.P.M. van Vliet) en namens de STOWA begeleid door een commissie bestaande uit ir. A.W.A. de Man, dr. I.H. Anthonissen, dr. R. Bonn en ir. P.C. Stamperius.

Utrecht, september 1993

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

\* De Stuurgroep PNS 1992 die tot dit project adviseerde, bestond uit:  
ir. R. den Engelse (voorzitter), ir. J. Boschloo, ir. C. Kerstens, ir. K.F. de Korte, ir. T. Meijer, ir. P.C. Stamperius, alsmede ir. A.H. Dirkzwager voor de coördinatie met het programma RWZI - 2000. Als technisch secretaris treedt op ir. P. de Jong van Witteveen + Bos Raadgevende Ingenieurs.

## SAMENVATTING

De mogelijkheden voor de belangrijkste bestaande slibverwerkingsmethodes lopen terug. Daarom moet worden gestreefd naar volumeverkleining van het slib, gevolgd door hergebruik of storten van de restfractie.

Met deze literatuurstudie is getracht om meer inzicht te verkrijgen in het verband tussen de fysische en de chemische eigenschappen van de eindprodukten van diverse vormen van slibverwerking en de mogelijkheden en beperkingen van hergebruik of storten. Nagegaan is hoe de verontreinigende vracht in de residuhoofdstroom kan worden verminderd en hoe de resterende verontreinigingen zo goed mogelijk kunnen worden vastgelegd. Hierbij is de aandacht vooral uitgegaan naar het uitlooggedrag.

De veranderingen in de eigenschappen door verwerking kunnen in beperkte mate kwalitatief worden beschreven. Een kwantitatieve, voorspellende beschrijving is niet mogelijk. De literatuur over de verwerking van zuiveringsslib is te beperkt om op basis daarvan te kunnen komen tot een volledige afweging van de voor- en nadelen van een bepaalde verwerkingstechniek en de daaraan verbonden mogelijkheden voor de afzet van het residu.

Op basis van een beperkte set van praktijkgegevens kan echter worden gesteld, dat het verbranden en vervolgens smelten van zuiveringsslib resulteert in een residu met de laagste uitloogbaarheid en de hoogste hergebruikswaarde.

## INLEIDING

In het verleden is een groot deel van het zuiveringsslib afgezet naar de landbouw en de zwartegrondbereiding. Tabel 1 geeft aan dat deze afzet ten opzichte van de produktie sterk is teruggelopen. Deze vorm van nuttig gebruik wordt nog meer beperkt door de inwerkingtreding van het "Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen" (BOOM).

Als gevolg van het overheidsbeleid met betrekking tot afvalstoffen staan ook de mogelijkheden voor het storten van slib onder druk. In het kader van dit beleid dient te worden gestreefd naar volumeverkleining van het geproduceerde zuiveringsslib, gevolgd door hergebruik of storten van de restfractie.

jaar	produktie in mln kg ds	afzet in mln kg ds naar			
		Landbouw	Compost/zwarte grondbereiding	Storten	Verbranden en overigen
1981	-	67	37	62	9
1982	-	77	43	63	12
1983	-	71	53	61	14
1984	-	65	62	66	9
1985	-	69	72	68	7
1986	247	82	53	92	9
1987	264	70	53	119	9
1988	290	66	55	151	9
1989	312	80	72	163	11

Tabel 1 Produktie en afzet van slib van openbare rwzi's<sup>1</sup>

De gewenste volumeverkleining kan worden bereikt door gebruik te maken van technieken als droging en verbranding. Als residuen ontstaan hierbij respectievelijk gedroogd zuiveringsslib en verbrandingsas.

De mogelijkheden voor hergebruik van de residuen worden in belangrijke mate bepaald door de chemische samenstelling en de fysische eigenschappen. De uitloging van de anorganische componenten dient daarbij te worden getoetst aan het Bouwstoffenbesluit, een voorgenomen AMvB in het kader van de Wet bodembescherming en de Wet Verontreiniging Oppervlaktewater. De uitloging van de verontreinigingen kan worden beperkt door deze in het materiaal vast te leggen. Dit kan worden gerealiseerd door de residuen te sinteren of te smelten. Thermische technieken kunnen daarnaast leiden tot een reductie van de verontreinigingen in het residu. Indien hergebruik niet mogelijk is, hebben deze technieken in ieder geval het voordeel dat nog een extra volumereductie wordt bereikt.

In het onderhavige STOWA-onderzoek is getracht, om door een literatuurstudie meer inzicht te verkrijgen in het verband tussen de fysische en chemische eigenschappen van de hoofdstoffenstroom van verschillende vormen van slibverwerking teneinde een indicatie te kunnen geven van de mogelijkheden en beperkingen van het hergebruik of storten.

De fysische karakterisering van zuiveringsslib en de chemische eigenschappen van zuiveringsslib worden behandeld in hoofdstuk 2. In hoofdstuk 3 worden de momenteel ter beschikking staande verwerkingstechnieken besproken. In hoofdstuk 4 worden de veranderingen in fysische en chemische eigenschappen besproken, welke het gevolg zijn van het verwerken van het slib. In hoofdstuk 5 worden nader ingegaan op de uitloging. Besproken worden de bestaande testen, de mogelijk optredende mechanismen en enige praktijkgegevens. In hoofdstuk 6 tenslotte worden de bevindingen geëvalueerd.

## 2 FYSISCHE EN CHEMISCHE KARAKTERISERING VAN ZUIVERINGSSLIB

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de fysische en chemische eigenschappen van zuiveringsslib, alsmede op de parameters die de binding van uitloobbare componenten beïnvloeden.

### 2.1 Samenstelling

#### 2.1.1 fysische samenstelling

Zuiveringsslib komt in het proces vrij als een suspensie met een drogestofgehalte van 3 tot 5 gewichts%. De droge stof bestaat uit anorgaanisch en orgaanisch materiaal. Het anorganische materiaal bestaat in hoofdzaak uit rioolslib en niet afgebroken anorganische componenten. Het organische materiaal bestaat uit de biomassa en de niet afgebroken organische microverontreinigingen.

Afhankelijk van de samenstelling van het afvalwater en het voorafgaande zuiveringsproces zal het aandeel organische stof groter of kleiner zijn en meer of minder grove bestanddelen kunnen bevatten. In tabel 2 is de globale samenstelling van slib weergegeven.

component	massa %
vrij water	67
ingesloten water	8
capillair water	10
kristalwater	10
organische fractie	2,5
anorganische fractie	2,5

Tabel 2 Samenstelling van zuiveringsslib

De fysische bepalingen aan zuiveringsslib zijn voornamelijk gericht op het meten van eigenschappen als het waterbindend vermogen en de weerstand tegen afschuiving<sup>2</sup>.

De aard van de bindingskrachten binnen de droge stof en de wijze waarop deze bindingen kunnen worden beïnvloed, wordt niet routinematig onderzocht. Ook onderzoek van de droge stof van zuiveringsslib op deeltjesgrootte en deeltjesvorm (textuur) is niet erg gebruikelijk, hoewel deze parameters de fysische eigenschappen in belangrijke mate bepalen.

De textuur is sterk afhankelijk van de wijze waarop het slib tot stand is gekomen, van het organisch stofgehalte en van de verblijftijden in de zuiveringsinrichting. Globaal kunnen de vaste deeltjes worden onderscheiden in de volgende hoofdfracties:

- zand (afmetingen tussen 50 en 2000  $\mu\text{m}$ );
- silt (afmetingen tussen 2 en 50  $\mu\text{m}$ );
- lutum (afmetingen < 2  $\mu\text{m}$ ).

In het algemeen is de lutumfractie het grootst.

In fysisch opzicht is er verschil tussen zand en silt. De deeltjes en de poriën van silt zijn aanzienlijk kleiner dan van zand. De resulterende capillaire werking geeft silt een watervasthoudend vermogen.

Lutum heeft een plaatstructuur, dit in tegenstelling tot zand- en siltdeeltjes, die min of meer gelijke afmeting hebben in verschillende richtingen. De plaatstructuur leidt tot een versmerend gedrag bij mechanische ontwatering. De geringe geodynamische stabiliteit, zoals die tot uiting



komt in de lage horizontale afschuifspanning, hangt eveneens samen met deze structuur.

## 2.1.2 chemische samenstelling

De gegevens over de chemische samenstelling van zuiveringsslib zijn merendeels gebaseerd op de resultaten van gangbare analyses. Deze hebben in hoofdzaak betrekking op de bemestende stoffen (kalium, fosfor, stikstof, calcium) en op de zware metalen. De resultaten van deze analyses zijn weergegeven in de tabellen 3 en 4. In tabel 3 is naast de gemiddelde samenstelling ook het gehalte-gebied vermeld. Opvallend is de grote variatie die in de praktijk optreedt.

De chemische analyses van de diverse componenten worden op een gestandaardiseerde wijze uitgevoerd. De gehalten die op deze wijze worden bepaald, zijn totaalgehalten per kg droge stof en geven geen informatie over de verdeling van het geanalyseerde element over de droge stof en over de ionogene vorm waarin het element verkeert.

Van de gehalten aan organische microverontreinigingen zijn betrekkelijk weinig gegevens beschikbaar. In tabel 5 zijn de gegevens weergegeven uit de NVA-Slibwijzer<sup>2</sup>.

component	gehalte in mg/kg ds gemiddeld gebied	
stikstof-N	55	10 - 91
fosfaat-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53	8 - 380
kalium-K <sub>2</sub> O	5,2	1 - 51
calcium-CaO	55	9 - 373
magnesium-MgO	7,2	2 - 33

Tabel 3 Gehaltes van bemestende stoffen in zuiveringsslib<sup>2</sup>

component	gehalte in mg/kg ds									
	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	
Koper	480	500	480	490	460	470	460	450	460	
Chroom	200	160	130	130	150	100	450	120	86	
Zink	1700	1600	1500	1500	1500	1400	1200	1300	1200	
Lood	430	410	380	360	360	320	270	270	260	
Cadmium	9	9	8	7	6	6	5	5	5	
Nikkel	76	72	59	52	57	50	52	50	43	
Kwik	3	3	3	2	2	2	2	2	2	
Arseen	7	7	6	7	7	7	8	8	8	

Tabel 4 Zware metalen in zuiveringsslib van communale rwzi's<sup>1</sup>

stof	literatuur mg/kg ds	praktijk mg/kg ds
PCB's	<0,01 - 10	0,39 - 1,62
PAK (Borneff)	<0,01 - 15	<6 - 19,3
pentachloorfenol	0,10 - 0,44	
dichloormethaan	- 0,006	
trichloormetaan	<0,09 - 0,2	
tetrachloormethaan	0,003 -	0,09
trichlooretheen	<0,004 -	5
tetrachlooretheen	<0,1 - 5	
1,1,1-trichlooretheen	<0,09 - 2	
hexachloorbutadieen	0,5 - 8	
1,2-dichloorbenzeen	<0,5 - 8	
minerale olie	40 - 150	1 - 10
PCDD/PCDF, ngTEQ/kg ds		15 - 30

Tabel 5 Organische microverontreinigingen in slib van  
communale rwzi's<sup>2</sup>

De anorganische stof in zuiveringsslib bestaat voornamelijk uit zand, silt en lutum<sup>11</sup>. Zanddeeltjes bestaan in Nederland in hoofdzaak uit SiO<sub>2</sub>. Elektrisch zijn de zanddeeltjes nagenoeg neutraal, waardoor ze geen kationen of anionen binden en een zeer gering vermogen tot adsorptie hebben.

De chemische eigenschappen van siltdeeltjes lijken sterk op die van zanddeeltjes.

Lutum bestaat voornamelijk uit aluminium- en magnesiumsilicaten (kleimineralen); het kwartsgehalte is laag. Lutumdeeltjes hebben een overwegend negatief oppervlakteladingsoverschot en dus een relatief sterk adsorptievermogen voor kationen, inbegrepen de zware metalen in ionogene vorm.

De organische stof komt in zuiveringsslib voor als vaste stof en in opgeloste vorm in water. De vaste stof bestaat voor 45% tot 60% uit koolstof. Verder komen, naast waterstof en zuurstof, fosfaat, stikstof en zwavel voor. De mate waarin is afhankelijk van het type zuiveringsproces. De eindproducten van de stofwisseling van micro-organismen vormen de basis voor de organische stof. Afhankelijk van de mineralisatiegraad kunnen organische verbindingen overgaan in onder andere CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

## 2.2 Parameters die de metaalbinding beïnvloeden

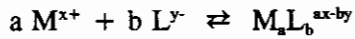
De ionenuitwisseling en complexerende reacties zijn er de oorzaak van, dat het niet mogelijk is een kwantitatieve voorspelling van de oplosbaarheid van in zuiveringsslib voorkomende zware metalen te geven<sup>10</sup>. Ook de reactiekinetiek speelt daarbij een belangrijke rol. De reactiesnelheid van bijvoorbeeld ionadsorptie is in het algemeen veel hoger dan die van de meeste precipitatie-oplossingsreacties.

Kwalitatief kan worden aangegeven, dat de mate van oplosbaarheid en de mobiliteit van de zware metalen worden beïnvloed door de volgende factoren:

- zuurgraad;
- kationuitwisselingscapaciteit;
- redoxpotentiaal;
- complexerende stoffen;
- temperatuur.

### 2.2.1 zuurgraad

In het algemeen kan worden gesteld dat de mobiliteit van zware metalen in het milieu toeneemt met dalende pH. De mobiliteit van zware metalen wordt uitgedrukt door middel van de stabiliteitsconstante<sup>8</sup>, gedefinieerd als de negatieve logaritme van de evenwichtsconstante van een complexvormende reactie. De evenwichtsreactie tussen "a" moleculen van het kation  $M^{x+}$  en "b" moleculen van een complexvormende stof  $L^y-$  wordt weergegeven als:



Hierbij is de stabiliteitsconstante gelijk aan:

$$-\log K = \frac{[M_aL_b]^{ax-by}}{[M^{x+}]^a \cdot [L^y-]^b}$$

In tabel 6 zijn ter illustratie de stabiliteitsconstanten van metaalfulvocomplexen bij twee verschillende waarden van de pH weergegeven.

metaal	stabiliteitsconstante	
	pH 3,5	pH 5,0
koper	5,8	8,7
ijzer	5,1	5,8
nikkel	3,5	4,1
lood	3,1	6,1
cobalt	2,2	3,7
calcium	2,0	2,9
zink	1,7	2,3
mangaan	1,5	3,8
magnesium	1,2	2,1

Tabel 6 Stabiliteitsconstanten voor metaalfulvo-complexen<sup>10</sup>

Uit de tabel blijkt dat de stabiliteit van complexen toeneemt bij verhoging van de pH. Verder blijkt dat bijvoorbeeld de elementen Zn en Mg ook bij een hogere pH nog eenvoudig kunnen overgaan in de vloeistoffase, terwijl de mobiliteit van koper relatief gering is. Bij pH 6 treedt een maximale stabiliteit op. Tot pH 7 dissociëren voornamelijk de carboxylgroepen. Indien de pH stijgt tot boven 7 treedt ook dissociatie op van hydroxylgroepen waardoor de coördinatieve binding negatief wordt beïnvloed.

Cornwell et al<sup>12</sup> geven aan dat de mobiliteit van zware metalen meer effectief wordt beïnvloed door pH-verandering dan door verandering van de redoxpotentiaal en dat de mobiliteit van zware metalen kan toenemen door microbiologisch gevormde, in water oplosbare, organische complexvormers. Anderzijds kan de mobiliteit van de metalen dalen door de vorming van niet oplosbare zouten met sulfide.

Tenslotte kan nog worden opgemerkt dat de stabiliteit van complexen voor driewaardige kationen groter is dan voor tweewaardige.

De toenemende mobiliteit door de verstoring van de fulvo-complexen kan weer verminderen door de vorming van metaalhydroxyden bij een stijging van de pH tot waarden van 7 tot 11. Bij

verdere stijging neemt de mobiliteit weer toe, doordat er wateroplosbare hydroxyde-complexen worden gevormd. De pH, waarbij er sprake is van een minimale concentratie aan opgelost metaal verschilt per metaal. Voor chroom wordt een minimum gevonden bij een pH van ongeveer 8,5, terwijl bijvoorbeeld voor nikkel het minimum ligt bij pH 10,5.

#### 2.2.2 kationuitwisselingscapaciteit

Een maat voor de uitwisselbaarheid van kationen is de kationuitwisselingscapaciteit (Cation Exchange Capacity, CEC). De CEC is een grootte waarmee de mogelijkheid van binding van (zware) metalen tot uitdrukking wordt gebracht. Een hoge CEC duidt op een grote beschikbaarheid van metalen. De CEC wordt bepaald door fysische factoren zoals het aantal beschikbare bindingsplaatsen voor kationen, en door chemische factoren, zoals de aanwezigheid van carboxyl- en hydroxylgroepen. Bij toevoeging van zuiveringsslib aan de bodem neemt de CEC toe.<sup>13</sup>

#### 2.2.3 redoxpotentiaal

De redoxpotentiaal van zuiveringsslib geeft informatie over de oxyderende/reducerende conditie waarin het slib verkeert en daarmee over de mogelijke vormen waarin metalen worden aangetroffen.

Een negatieve redoxpotentiaal wijst op anaërobe omstandigheden, waaronder de mobiliteit van de metalen potentieel is verhoogd. In hoeverre de metalen werkelijk worden gemobiliseerd, is mede afhankelijk van andere reacties. Zo leidt reductie van sulfaten en/of zwavel tot de vorming van sulfide. Sulfide kan de metalen vervolgens binden tot onoplosbare metaalsulfiden.

#### 2.2.4 temperatuur

Warmte is van invloed op de matrix van het zuiveringsslib. Door de toevoer van warmte neemt in het algemeen de stabiliteit van verbindingen af. De verbindingen vallen uiteen en vormen andere verbindingen of vallen verder uiteen tot de elementaire bouwstenen van het molecuul. Afhankelijk van de hoeveelheid warmte die wordt toegevoerd, zullen de nieuw gevormde verbindingen een andere ruimtelijke structuur bezitten. De invloed van de warmte wordt in de literatuur evenwel niet beschreven.

### 2.3 De uitloogbaarheid van ontwaterd/ingedikt zuiveringsslib

Kwalitatief kunnen de volgende opmerkingen worden gemaakt over de uitloging van zuiveringsslib.

Zuiveringsslib wordt omschreven als een twee-fasensysteem van vaste stof en vloeistof. De vaste stof bestaat uit organische koolstofverbindingen en mineralen. Deze bestanddelen kunnen in oplossing gaan. De bindingsvormen van de organische verbindingen zijn hoofdzakelijk covalente bindingen en/of waterstofbruggen. In oplossing worden de waterstofbruggen verbroken door reacties waarbij metaalcomplexen worden gevormd. In het algemeen zal de oplosbaarheid en daarmee de mobiliteit van metaalverbindingen worden beïnvloed door de zuurgraad van de oplossing. Naast het in oplossing gaan vindt aanhechting plaats van metalen aan anorganische deeltjes zoals lutum, en vinden precipitatie-reacties plaats waardoor metaalneerslagen worden gevormd. Onder de juiste procescondities (pH, redoxpotentiaal) kunnen de metalen weer vrij komen.

Een kwantitatieve beschrijving van deze processen in hun onderlinge samenhang is niet bekend. Het is daarom niet mogelijk, een model op te stellen waarmee de uitloogbaarheid van zuiveringsslib kwantitatief kan worden voorspeld of verklaard.

Voor de verwerking van zuiveringsslib en residuen van zuiveringsslib zijn de volgende technieken beschikbaar:

- stabiliseren;
- ontwateren;
- drogen;
- composteren;
- storten;
- verbranden;
- sinteren;
- smelten.

In dit hoofdstuk worden de verschillende technieken besproken, waarbij de nadruk zal worden gelegd op het smelten. Met betrekking tot de overige technieken wordt vooral verwezen naar de bestaande literatuur<sup>2</sup>.

### 3.1 Stabiliseren

In verband met het voorkomen van stankhinder wordt zuiveringsslib, alvorens verder behandelingen te ondergaan, gestabiliseerd. Hiermee wordt bereikt dat de makkelijk afbreekbare verbindingen - die in het algemeen oorzaak zijn voor stank(hinder) - worden afgebroken. Als gevolg van stabilisatie ontstaat een eindproduct met verbindingen die minder aanleiding geven tot de vorming van vluchtige componenten, zoals vetzuren en zwavelwaterstof.

Stabilisatie is mogelijk onder aërobe en onder anaërobe omstandigheden. Stabilisatie onder aërobe omstandigheden vindt plaats in een laagbelaste zuiveringsinrichting.

Anaërobe stabilisatie vindt plaats door het vergisten van slib in een afgesloten ruimte onder uitsluiting van zuurstof. Bij dit proces worden de hoogmoleculaire verbindingen afgebroken.

### 3.2 Ontwateren

Ontwateren van zuiveringsslib is de scheiding van de vaste fase en de vloeistoffase. Ontwatering kan plaatsvinden door middel van centrifugeren, filtratie en verdamping.

Het in het slib overblijvende water na mechanische ontwatering tot boven een droge stofgehalte van ongeveer 35% is cellulair in het slib gebonden en kan daar slechts door verdamping uit worden verwijderd<sup>3</sup>.

Ten behoeve van ontwatering kan het slib chemisch of thermisch worden geconditioneerd.

Chemische conditionering vindt plaats door het toevoegen van kalk, ijzerchloride en/of polymeren. Polymeren kunnen van kationische, neutrale of anionische aard zijn.

Zuiveringsslib waaraan kalk is toegevoegd heeft een hoge alkaliteit (pH 11 tot 12). De toevoeging van polymeren heeft nauwelijks gevolgen voor de zuurgraad van het slib.

Bij thermisch conditioneren wordt een deel van de organische stof afgebroken onder invloed van druk en temperatuur. Als gevolg van deze afbraak kan het slib beter worden ontwaterd.

### 3.3 Drogen

Het drogen van slib is een techniek, waarbij het slib verwerkt wordt tot een drogestofgehalte van 70 tot 90%. Bij het drogen van slib als voorbehandeling voor de verbranding wordt meestal gestreefd naar een drogestofgehalte van 90% of hoger. Toegepast worden natuurlijke droging en geforceerde droging.

### 3.3.1 natuurlijke droging

Als gevolg van natuurlijke of geforceerde ontwatering ontstaan slibkoeken met een drogestofgehalte van 15% tot 40%, afhankelijk van de conditionering en de wijze van ontwatering. In droogbedden en/of lagunes vindt - naast filtratie in de ondergrond - afvoer van water plaats door natuurlijke verdamping. Verder kan het onttrekken van water ook plaatsvinden door het slib, onder natuurlijke omstandigheden of geforceerd, te vriesdrogen.

De temperaturen waarbij natuurlijke verdampingsprocessen plaatsvinden, zijn in het algemeen zo laag dat de chemische binding daardoor niet wordt beïnvloed.

### 3.3.2 geforceerde droging

Bij een thermische droging ligt de procestemperatuur van het slib tussen 80°C en 150°C. In verband met het vrijkomen van geurende componenten - en de daardoor noodzakelijke reiniging van de afvoergassen - streeft men bij drogen in het algemeen naar lage procestemperaturen. Voor het bereiken van de procestemperaturen kunnen de temperaturen van de diverse droogmedia variëren van 300°C tot 600°C. Dit betekent dat er lokaal in het slib een hogere temperatuur kan voorkomen dan de ingestelde procestemperatuur. De temperaturen zijn in het algemeen echter te laag, om de chemische binding te beïnvloeden.

### 3.4 Composter

Bij het composteren van zuiveringsslib vindt onder aërobe omstandigheden microbiologische afbraak plaats van organische stof. De afbraak van de vaste stof betreft voornamelijk de omzetting in humuscomplexen.

Voorafgaand aan het composteren is een ontwatering tot minimaal 20% droge stof noodzakelijk. Veelal wordt het ingaande slib gemengd met een deelstroom van het eindprodukt. Dit mengsel heeft een drogestofgehalte van 40 tot 50%. Tijdens de compostering wordt warmte gegenereerd, waardoor het restwater gedeeltelijk verdampt.

Om een goede beluchting mogelijk te maken, is het gebruik van een toeslagstof als houtspaanders noodzakelijk.

### 3.5 Storten

Storten van zuiveringsslib is momenteel de meest toegepaste vorm van verwerking. Om de verwerking van slib in een stortlichaam mogelijk te maken, dient de grondmechanische stabiliteit te worden verbeterd. Om een voldoende stabiliteit te bereiken, dient de afschuifweerstand van het slib 15 tot 20 kN/m<sup>2</sup> te bedragen<sup>4</sup>. Dit kan worden bereikt door een voorafgaande partiële ontwatering en door opmenging met andere (afval)stoffen. In Nederland wordt slib voornamelijk gestort op afvalbergingen voor huishoudelijk afval en daarmee te verwerken bedrijfsafvalstoffen<sup>4</sup>.

### 3.6 Verbranden

Verbranden kan plaatsvinden door droge oxydatie en door natte oxydatie.

#### 3.6.1 droge oxydatie

De droge oxydatie van zuiveringsslib kan worden uitgevoerd in verschillende soorten ovens. Voor de volledige verbranding van de organische componenten van het zuiveringsslib is een

verblijftijd nodig van enkele seconden bij 800°C tot 900°C, in aanwezigheid van voldoende zuurstof en turbulentie in de vuurhaard.

Tijdens het verbrandingsproces verdampt een deel van de aanwezige zware metalen. Het betreft hier vooral kwik, cadmium, arseen en in mindere mate zink, lood en koper.

Afhankelijk van het type oven en het verbrandingsproces ontstaat een anorganisch residu dat bestaat uit vliegias en bodemas (stukas). De hoeveelheid residu kan worden geschat op een derde deel van de behandelde hoeveelheid droge stof. Zowel de vliegias als de bodemas heeft een fijne structuur met een deeltjesgrootte < 0,1 mm.

Aan de droge oxydatie van zuiveringsslib gaat een (partiële) droging vooraf. In Nederland wordt de droge oxydatie van zuiveringsslib uitgevoerd te Oijen. Op deze locatie is een wervelbedoven operationeel. Verder wordt zuiveringsslib verbrand in de etageoven van Gevudo (Dordrecht). Na het gereed komen van de in aanbouw zijnde wervelbedoven zal het zuiveringsslib naar deze oven worden geleid.

### 3.6.2 natte oxydatie

De natte oxydatie van zuiveringsslib verloopt in een water-slibsuspensie onder toevoeging van zuurstof bij verhoogde druk en temperatuur. Het gebruik van zuurstof leidt tot een volledige oxydatie en een beperking van de hoeveelheid afgassen.

Omdat de reacties zich zowel in de vloeistoffase als in de vaste fase voltrekken, is de interactie tussen de diverse processen onduidelijk. De natte oxydatie wordt uitgevoerd met een overmaat aan zuurstof. Bijgevolg vindt er geen reductie van metaalverbindingen plaats. De procestemperaturen en -drukken zijn te laag om anorganische bestanddelen te sinteren. De uitgaande as is daarom fijn verdeeld.

In Nederland wordt natte oxydatie bij relatief lage druk en temperatuur gebruikt voor de stabilisatie en conditionering van zuiveringsslib. Hierbij wordt het organische deel van het slib onvolledig geoxydeerd. Voor de vergaande natte oxydatie van slib bij hoge druk en temperatuur is in Apeldoorn een installatie gebouwd, die werkt volgens het VerTech-procédé<sup>2</sup>.

### 3.7 Sinteren

Sinteren is de warmtebehandeling van een poeder bij temperaturen beneden de smelttemperatuur van de hoofdcomponenten. Wanneer de residuen van de verbranding (kortstondig) worden blootgesteld aan temperaturen van 850 tot 1200°C, smelten zij slechts gedeeltelijk aan het oppervlak, waardoor de deeltjes onderling kunnen verkleven.

Bij het sinteren zal er, vergeleken met verbranden, een extra verdamping van vluchtige metalen plaatsvinden. Hierdoor ontstaat ten opzichte van verbranden een schonere slak. De uitgedampte zware metalen dienen te worden afgevangen en te worden afgevoerd.

Op dit moment is er één sinterinstallatie op de Nederlandse markt. Het betreft hier het Ecogrindproces van Ecotechniek. Dit proces is in beginsel ontworpen voor het sinteren van baggerslib bij een temperatuur van 1100 tot 1200°C.

### 3.8 Smelten

Bij het smelten worden de te behandelen stoffen op een temperatuur van 1100 tot 2000°C gebracht en vervolgens weer afgekoeld.

Een installatie voor het smelten bestaat in het algemeen uit de volgende onderdelen:

- ontvangst en opslag van ontwaterd slib;
- partiële of volledige droging;
- mengen en vermalen;
- opmengen met toeslagstoffen;
- verbrandingsstap;
- smeltstap;
- warmtewisselaars;
- rookgasreiniging;
- verwerking van de eindprodukten;
- afvalwaterbehandeling.

Het is mogelijk om het verbranden en het smelten in één oven te laten plaatsvinden. In de praktijk wordt de procesvoering echter meestal gescheiden in twee stappen.

De organische fractie, inclusief de organische micro-verontreinigingen, wordt eerst volledig verbrand en de anorganische fractie wordt daarna gesmolten. Indien er in de oven reducerende omstandigheden heersen, kunnen metalen worden omgezet in hun metallische vorm en is er sprake van de raffinage van deze metalen.

De asrest van verbrand zuiveringsslib bestaat voor 70 tot 80% uit verbindingen van silicium, calcium, ijzer en aluminium. Er bestaan grote verschillen tussen assen van verschillende oorsprong. De hoeveelheid calcium wordt daarbij sterk beïnvloed door de keuze van de toeslagstof voor de slibontwatering. Bij toeslag van kalk (vaak in combinatie met ijzer(III)chloride) bevat de as 15 tot 50% calcium. Indien een organisch polymeer is gebruikt, bevat de as niet meer dan 1 tot 5% calcium<sup>5</sup>.

Het smeltpunt van as is afhankelijk van de samenstelling. Als maat voor de samenstelling kan de basiciteit worden gehanteerd. De basiciteit is de verhouding van de basevormende en de zuurvormende oxyden. De eenvoudigste benadering van de basiciteit kan worden verkregen door de berekening van de verhouding van calciumoxyde en siliciumdioxxyde. Over het basiciteitsgebied van 0,4 tot 1,6 varieert de noodzakelijke smeltemperatuur van 1350 tot 1280°C, met een minimum van 1240°C bij een basiciteit van 1<sup>5</sup>. Elders wordt een smeltpuntvariatie gerapporteerd van 1280 tot 1450°C over het basiciteitstraject 0,1 tot 5. De minimumtemperatuur van ongeveer 1230°C wordt gevonden bij een basiciteit van 0,4<sup>6</sup>.

Naast het smeltpunt is procestechnologisch ook het vloeigedrag, samenhangend met de viscositeit van de smelt, van belang. Een vuistregel is, dat verhitting tot ongeveer 50°C boven de smeltemperatuur noodzakelijk is om de smelt te kunnen laten vloeien<sup>5</sup>. Het gunstigste vloeigedrag wordt evenwel gevonden bij een basiciteit van 0,75 tot 1,5<sup>6</sup>. Dit kan het gebruik van toeslagstoffen noodzakelijk maken, die kunnen leiden tot een stijging van het smeltpunt. Dit houdt in dat de basiciteit met behulp van toeslagstoffen dusdanig moet worden ingesteld, dat er een compromis wordt gevonden tussen een zo laag mogelijk smeltpunt en de gewenste viscositeit.

De basiciteit van slib, dat is geconditioneerd met polymeren, bedraagt 0,1 tot 0,5. Met kalk geconditioneerd slib heeft een basiciteit van 0,5 tot 2<sup>6</sup>. De basiciteit kan in de praktijk worden beïnvloed door toevoeging van zand (verlaging) of van kalk (verhoging). De toediening van toeslagstoffen leidt tot een toename van de te behandelen hoeveelheid anorganische stof en een toename van het volume van het eindprodukt.

In een meer fundamentele benadering kan gebruik worden gemaakt van driefasendiagrammen. In dergelijke diagrammen wordt het smeltpunt aangegeven als functie van het gehalte aan siliciumoxyde, calciumoxyde en aluminiumoxyde, de drie belangrijkste componenten in de verbrandingsas van zuiveringsslib. Dergelijke diagrammen zijn ook beschikbaar voor de viscositeit bij één bepaalde temperatuur in relatie tot de gehalten aan siliciumoxyde, calciumoxyde en aluminiumoxyde.



Door de aanwezigheid van andere componenten, als de oxyden van ijzer, fosfor, natrium en kalium, wijken de smeltpunten en de viscositeiten echter af van de in de diagrammen aangegeven waarden. In de praktijk dient de juiste hoeveelheid toeslagstoffen daarom experimenteel te worden bepaald, waarbij de met behulp van de diagrammen verkregen samenstelling als uitgangspunt kan worden gebruikt.

Het smeltproduct wordt uit de installatie afgevoerd en afgekoeld. De wijze van afkoelen heeft invloed op de eigenschappen van de verkregen slak.

Bij een snelle afkoeling wordt het uitkristalliseren verhinderd en ontstaat een fijnkorrelig glasachtig materiaal. Snelle afkoeling wordt bereikt door besproeien met water, of door de slak in water te laten lopen. Bij snelle afkoeling in een waterbad ontstaat slakkenzand (deeltjesgrootte 0,5 tot 1 cm).

Bij langzamer afkoelen aan de lucht ontstaat een amorfe slak met enige kristallisatie. Er ontstaat stukslak met een deeltjesgrootte van 3 tot 5 cm.

Indien de slak heel langzaam afkoelt (minder dan 3°C/min), of gedurende langere tijd (30 minuten) op een temperatuur van ongeveer 1100°C wordt gehouden, treedt verdergaande kristallisatie op<sup>5</sup>. Doordat er tijdens de trage afkoeling in het materiaal minder krimpspanning ontstaat, worden grote slakken verkregen. Er ontstaat dan een steenachtig materiaal.

Door de hogere temperatuur kunnen bij het smelten meer metalen verdampen dan bij sintering, hetgeen resulteert in een relatief schone slak. De afgassen worden tot onder de condensatietemperatuur van de metalen afgekoeld. De metalen condenseren aan fijn meegevoerd stof, dat vervolgens weer wordt afgescheiden in cyclonen, doekenfilters of electrostatische filters. Kwik dient te worden verwijderd door middel van adsorptie aan actieve kool.

De temperatuur van de uittredende rookgassen is bij een smeltproces aanzienlijk hoger dan bij een verbrandingsproces. De rookgassen dienen bij het verglazingsproces dan ook sterker te worden afgekoeld.

De hoeveelheid smeltproduct ten opzichte van de ingevoerde hoeveelheid anorganisch slib wordt aangeduid als het slakrendement. Uitgaande van 1 ton droge stof met 500 kg anorganische stof ontstaat bij slibverglazing circa 450 kg smeltproduct en 25 tot 50 kg vliegstof.

### 3.9 Bestaande smeltprocessen

Voor zuiveringsslib zijn de volgende smeltprocessen in gebruik of in ontwikkeling:

- plasma-ovens;
- glassmeltovens;
  - \* elektrisch;
  - \* vlamkamer;
- het cokesbed-smeltproces;
- de cycloonsmeltoven;
  - \* de dubbele smeltcycloon;
  - \* de enkelvoudige smeltcycloon;
- de wervelbedverbrandingsoven met smeltcycloon.

De meeste processen verkeren nog in het ontwikkelingsstadium. Momenteel (situatie 1992 - 1993) zijn alleen de cycloonprocessen, de wervelbedprocessen en het cokesbedproces (in Japan) operationeel.

#### 3.9.1 plasma-ovens

In plasma-ovens wordt tussen twee of meer elektroden een plasmaboog in stand gehouden. In de plasmaboog wordt een temperatuur van ongeveer 20.000°C verkregen; in de oven heerst een

temperatuur van 1200 tot 1600°C. Vliegassmelt bij deze temperatuur en wordt uit de reactor verwijderd. De uit de plasma-oven tredende rookgassen hebben hoge concentraties aan zouten en zware metalen. Een methode om de rookgassen te ontdoen van metaalzouten is het gebruik van een nageschakelde warmtewisselaar/cycloon-combinatie. Een deel van het metaalcontraat wordt direct uit de cycloon verwijderd; de overige metaalcontraatdeeltjes worden weer teruggevoerd in de uit de plasmareactor tredende rookgassen, waar ze als condensatiekernen dienen.

Door de hoge temperatuur worden de organische bestanddelen volledig afgebroken.

De rookgassen worden in een rookgasreinigingsinstallatie verder ontdaan van nog aanwezige stofdeeltjes, zwaveldioxyde, kwik en zoutzuur.

Als voordeel van de plasmareactoren kan de hoge temperatuur en de daardoor bereikte vergaande verwijdering van metalen worden genoemd. De nadelen zijn een hoog energiegebruik en de complexe technologie.

### 3.9.2 glassmeltprocessen

Verschillende smeltsystemen zijn gebaseerd op de klassieke glassmeltprocessen. Kenmerkend hierbij is de relatief lange verblijftijd in de installatie (4 tot 15 uur). Hierdoor is het proces relatief ongevoelig voor de invloed van de variatie in de samenstelling van het te verwerken materiaal.

De systemen verschillen onderling voornamelijk door de wijze waarop de oven wordt verwarmd. Er wordt gebruik gemaakt van indirecte en/of van directe verwarming. De wijze van verwarming heeft invloed op de temperatuurgradiënt in de oven. Onderscheiden kunnen worden de cold-top oven en de hot-top oven, waarbij respectievelijk de bovenkant van de smelt kouder en warmer is dan de onderkant van de smelt.

In een cold-top oven ontstaat boven op de smelt een laag van gecondenseerde zouten, welke bestaat uit metaalzouten (voornamelijk chloriden en sulfaten van natrium en calcium). Deze één tot enkele decimeters dikke laag fungeert als een warmtescheidende laag tussen de smelt (1300 tot 1600°C) en het zich daarboven bevindende procesgas van ongeveer 150°C.

De meeste uit de smelt verdampende zware metalen condenseren in de scheidende laag en worden gedeeltelijk weer opgenomen in de smelt. Bij het smelten in een cold-top oven wordt 10 tot 15% van de totale ingaande vracht omgezet in de zoutenlaag.

In een hot-top oven blijft de vorming van een dergelijke laag achterwege. De componenten welke in een cold-top oven de zoutenlaag vormen, worden in een hot-top oven afgevoerd met de rookgassen.

Naarmate de rookgassen een hogere temperatuur hebben, dienen zij sneller te worden afgekoeld om te voorkomen dat er dioxines en furanen worden gevormd. Tijdens het afkoelen condenseren de uitgedampte metalen, hoofdzakelijk in een zoutvorm. Deze worden in een filter afgescheiden als metaalcontraat. Het uitgedampte kwik wordt in een speciaal filter uit de rookgassen afgescheiden.

Indien er in de smelt voldoende sterk reducerende omstandigheden bestaan, kunnen de niet verdampende metalen overgaan in hun metallische vorm. De aldus gevormde metaalslak kan apart uit het smeltbad worden verkregen. De metaalslak bestaat hoofdzakelijk uit metallisch ijzer en koper. De reducerende omstandigheden kunnen worden versterkt door het gebruik van organische toeslagstoffen. Door de reductie van achterblijvende metalen wordt een verdergaande reiniging van de smelt bereikt.

De hoeveelheid rookgas varieert, afhankelijk van de behandelde reststof en de hoeveelheid toegevoerde verbrandingslucht, van 50 tot 300 Nm<sup>3</sup>/ton reststof. De geïnertiseerde reststof (hoofdzakelijk silicaten), de eventuele metaalslak en de eventuele zoutenlaag kunnen separaat

worden afgevoerd.

Indirecte verwarming kan plaatsvinden door middel van elektrische weerstandselementen die boven de glassmelt zijn aangebracht. Bij het gebruik van oliebranders in plaats van een elektrische verwarming neemt de hoeveelheid te behandelen rookgassen toe.

Directe verwarming is mogelijk door de energie voor het smelten te laten leveren door in de smelt gedompelde elektroden.

De stabiliteit van een glassmeltproces kan worden vergroot door de ingaande stroom voor te verwarmen. Hiertoe kan de slibverbrandingsrest, na eventuele opmenging met toeslagstoffen, via een oliegestookte voorverwarming in de elektrische smeltoven worden gebracht.

### 3.9.3 cokesbed-smeltproces

Een cokesbed-installatie is uitgevoerd als een verticale cilinder. Ontwaterd en gedroogd slib met een drogestofgehalte van ongeveer 40% wordt samen met cokes (0,3 - 0,5 ton cokes per ton droge stof) in de installatie gebracht. De verbrandingslucht wordt onderin de installatie ingevoerd. Het slib wordt verbrand en verglaasd bij 1500°C. Plaatselijk kan de temperatuur oplopen tot 2000°C. Het onderste deel van de installatie wordt watergekoeld.

Onderin de installatie heersen zuurstofarme condities, waardoor reductie van zware metalen optreedt. De slak wordt onderuit de installatie afgelaten.

De cokesbed-oven wordt reeds jaren toegepast in Japan, maar alleen op die lokaties waar een ruim aanbod aan cokes bestaat. De procesvoering is relatief eenvoudig in vergelijking met de cycloontechnieken. Door de verhitting van grote hoeveelheden water(damp) is het cokesbed-smeltproces energetisch ongunstig.

### 3.9.4 cyclonen

Er kunnen verschillende op cyclonen gebaseerde processen worden onderscheiden:

- de cycloonsmeltoven voor gedroogd slib;
  - \* de dubbele smeltcycloon;
  - \* de enkelvoudige smeltcycloon;
- de wervelbedverbrandingsoven met smeltcycloon.

#### dubbele smeltcycloon

Het ingangsmateriaal bij deze techniek is gedroogd (90% droge stof) en verkleind (<0,2 - 0,5 mm) slib. De oven bestaat uit twee in serie geschakelde cyclonen. De eerste cycloon is de primaire verbrandingskamer en de tweede de smeltkamer.

Het gedroogde slib wordt in de eerste verbrandingskamer (onder reducerende omstandigheden) verbrand, waarna het verbrandingsresidu in de tweede oven wordt gevoerd. Hier wordt het slib door een tangentiaal ingebrachte luchtstroom in een vortex-beweging meegevoerd en verglaasd. Aan het smeltproces dient externe brandstof toegediend te worden. De smelt wordt verzameld en vervolgens afgelaten uit de installatie. De mogelijke opschaling wordt beperkt door de lengte/diameter-verhouding van de cycloon. Bij een grotere diameter zijn steeds hogere snelheden vereist om de vortex-beweging in stand te houden en neemt de kans op onvolledige verbranding toe. Het slakrendement kan daardoor negatief worden beïnvloed. Een opschaling tot ongeveer 40 ton droge stof per dag wordt haalbaar geacht. De hoge luchtstroomdebieten en de korte verblijftijd stellen hoge eisen aan de processturing.

## enkelvoudige smeltcyclus

In de enkelvoudige smeltcyclus wordt het gedroogde en verkleinde slib in één stap verbrand en verglaasd, onder toevoeging van toeslagstoffen als siliciumoxyde, calciumoxyde en/of aluminiumoxyde. Voor de verwarming wordt gebruik gemaakt van fossiele brandstof. De rookgassen worden via een naverbrandingskamer en een warmtewisselaar snel afgekoeld. De in de afkoelende rookgassen condenserende metaalzouten kunnen worden afgevangen in een filter. De rookgassen worden daarna naar een rookgasreiniging geleid. Voor dit type installatie gelden dezelfde beperkingen voor de opschaling als bij de dubbele smeltcyclus. Als belangrijkste nadelen van het proces kunnen het hoge energieverbruik en de gecompliceerde procesvoering worden gezien.

wervelbedverbrandingsoven met smeltcyclus.

De wervelbedverbrandingsoven met smeltcyclus wordt als het MACS-proces op de markt gebracht (MACS: Melting After Carbonizing Sludge). Bij dit proces wordt het slib onder reducerende omstandigheden verbrand in een wervelbedoven. De verbrandingsgassen worden door middel van een stofcyclus afgevangen en in een vertikaal opgestelde smeltoven gebracht. De afgassen van de smeltoven en de verbrandingsoven worden in een secundaire verbrandingskamer naverbrand.

In tegenstelling tot bij de cycloonprocessen hoeft het te smelten materiaal niet verder te worden verkleind. In geval van een processtoring in de smeltoven kan het slib ook alleen worden verbrand.

### 3.10 Onderlinge vergelijking van de smeltechnieken

#### 3.10.1 procesvoering

Het smelten van zuiveringsslib is alleen mogelijk na voorafgaande verbranding. In principe is het mogelijk om droge oxydatie en smelten in één oven uit te voeren. Energetisch heeft dit als voordeel dat het warmteverlies tussen verbranding en smelten minimaal is. De procesomstandigheden verschillen evenwel. De temperatuur is bij smelten 400 tot 700°C hoger dan bij verbranden. Bovendien zal voor het verkrijgen van een goede smelt over het algemeen het gebruik van toeslagstoffen noodzakelijk zijn.

In de beschouwde processen wordt steeds uitgegaan van as als ingangsmateriaal voor de smeltstap. De uitzondering daarop is het enkelvoudige smeltcyclusproces, waarbij in één stap wordt verbrand en verglaasd, uitgaande van relatief nat uitgangsmateriaal.

In het dubbele smeltcyclusproces en in het MACS-proces zijn verbranding en smelten geïntegreerd in één installatie, bestaande uit twee ovens. Hieraan voorafgaand dient het slib eerst te worden gedroogd.

Bij de toepassing van de cycloonprocessen dient het slib voldoende te zijn verkleind, terwijl ook aan de menging van slib en toeslagstoffen hoge eisen worden gesteld. Bij deze processen is de temperatuursturing kritisch. Bij te lage temperaturen stolt het eindproduct in de cycloon, waardoor deze verstopt raakt. Te hoge temperaturen zullen leiden tot een verkorting van de levensduur van de ovenbekleding.

Smeltprocessen met een relatief lange verblijftijd, zoals de glassmeltoven, lijken minder gevoelig voor variaties in de samenstelling en de afmetingen van het te verwerken materiaal.

Het enkelvoudige cycloonproces heeft als mogelijk nadeel dat de verbrandings- en verglazingsstap ruimtelijk niet zijn gescheiden, zodat in geval van processtoring de gehele installatie uitvalt.

Bij het gebruik van gescheiden ovens is een meer flexibele procesvoering mogelijk.

De Europese praktijkervaring met verglazing van zuiveringsslib is beperkt tot experimentele installaties. De onderzochte technieken zijn gemodificeerde AVI-assmelttechnieken. In Japan is wel ervaring op praktijkschaal aanwezig. De meeste ervaring bestaat op dit moment met de enkelvoudige smeltcyclus. Deze installatie is sinds augustus 1991 in bedrijf.

Praktijkgegevens over de werkelijke slakrendementen zijn op dit moment niet beschikbaar.

### 3.10.2 rookgasreiniging

De afgashoeveelheden en vuillasten die bij de diverse processen vrijkomen, zijn nog onvoldoende bekend. Het betreft hierbij zowel de vracht aan anorganische als aan organische microverontreinigingen.

In het algemeen kan worden gesteld dat de processen die gebruik maken van fossiele brandstoffen meer rookgas per ton droge stof zullen produceren. De vuillast kan evenwel van vergelijkbare orde zijn, aangezien deze voornamelijk afhangt van de samenstelling van het ingangsmateriaal en van proces-omstandigheden als procestemperatuur en verblijftijd.

Bij de wervelbedverbranding wordt de volledige niet-brandbare anorganische fractie met de uittredende rookgassen afgevoerd in de vorm van fijne vliegassen. Deze dienen met filters te worden afgevangen en kunnen vervolgens worden verglaasd. Deze vorm van verbranding stelt de hoogste eis aan de capaciteit van de rookgasreiniging ten aanzien van stof.

Het uit de afgassen van smeltinstallaties afgevangen stof bevat een hoog gehalte aan zware metalen. De metalen zijn over het algemeen aanwezig als oxyden of als chloriden. De verdere verwerking van deze concentraten in de metallurgische industrie wordt nog belemmerd doordat deze niet is ingesteld op de verwerking van chloride-zouten.

In dit hoofdstuk wordt besproken hoe de verschillende verwerkingsprocessen de fysisch-chemische structuur van zuiverings-slib en de residuen beïnvloeden. Als gevolg van voorafgaande bewerkingen of verwerkingen kan de aard en de samenstelling van de vaste stof zeer sterk verschillen van het oorspronkelijke zuiverings-slib. Daarbij wordt de nadruk gelegd op de beschrijving van de beïnvloeding van het uitlooggedrag.

#### 4.1 Stabilisatie

Zowel bij aërobe als bij anaërobe stabilisering gaat organisch materiaal verloren. Bij anaërobe stabilisering kan complexering van metalen plaatsvinden. Eventueel aanwezig sulfaat kan onder anaërobe omstandigheden gereduceerd worden tot sulfide. De aanwezige zware-metaalionen (met uitzondering van barium) zullen met het sulfide reageren tot slecht oplosbare metaalsulfiden. Het optreden van dit effect leidt tot een verminderde mobiliteit.

Het is bekend dat het op de bodem brengen van gestabiliseerd slib heeft geleid tot een verhoging van de gehalten aan zware metalen en organische microverontreinigingen in de bodem. Het is niet bekend in hoeverre hierbij sprake is van daadwerkelijke uitlozing.

#### 4.2 Conditionering bij ontwateren

##### 4.2.1 anorganische conditionering

Conditionering van het slib vóór ontwatering door middel van een filterpers wordt meestal uitgevoerd met ijzer(III)chloride en kalk. Het ijzer(III)chloride wordt omgezet in polymere ijzerhydroxydecomplexen. Deze complexen gaan interacties aan met carboxyl-groepen in het slib waardoor vlokken ontstaan. Het toegevoegde calciumoxyde wordt omgezet in gedeeltelijk oplosbaar calciumhydroxyde. De opgeloste calciumionen vormen bruggen tussen verschillende ijzer-slib-complexen. Hierdoor groeien de vlokken. De verhoging van de pH resulteert in neerslag van ijzerhydroxyde. Het niet opgeloste deel van het calciumhydroxyde fungeert als vulstof. De pH van het slib dient > 12,2 te zijn. Bij deze hoge pH zal ammoniak ontwijken. Tevens kunnen calciumsulfaat en calciumcarbonaat neerslaan.

Behalve ijzer slaan ook de meeste andere metalen neer bij een pH van 8 tot 11. De mobiliteit van zware metalen neemt bijgevolg af. Van de metalen, waarvan de hydroxyden bij verhoogde pH wél oplosbaar zijn, neemt de mobiliteit toe.

Er zijn geen kwantitatieve gegevens bekend van de interactie van metaalionen met kalk-ijzerhydroxyde-slib.

Ook de verdeling van de organische microverontreinigingen over de slibvlokken en de waterfase kan worden beïnvloed door de zuurgraad. Meer nog dan bij de metalen is de beïnvloeding echter component-afhankelijk. Het is niet mogelijk om aan te geven wat de invloed van de pH-verhoging op de mobiliteit van de totale fractie organische microverontreinigingen is.

##### 4.2.2 organische conditionering

Conditionering van het slib vóór ontwatering door middel van een zeebandpers wordt uitgevoerd door het toevoegen van een organische polymeer. Ook bij gebruik van een centrifuge wordt het slib wel op deze wijze geconditioneerd. Er wordt gebruik gemaakt van polymeren met een grote dichtheid aan ladingsgroepen, die door brugvorming interactie aangaan met de

slibdeeltjes. Hierdoor ontstaan tamelijk grove vlokken, die goed ontwaterd kunnen worden.

De toevoeging van polymeren heeft geen gevolgen voor de zuurgraad van het slib. De door de toevoeging van kalk resulterende beïnvloeding van de mobiliteit van metalen treedt hier dus niet op.

Polymeren kunnen van kationische, neutrale of anionische aard zijn. De keuze van het te gebruiken polymeer hangt voornamelijk af van het gehalte aan organische stof, waarbij in de praktijk ook combinaties worden toegepast.

Vooraf van de anionische polymeren mag worden verwacht dat metalen sterker worden gebonden. De mogelijke binding van organische micro-verontreinigingen hangt sterk af van de individuele component. Er zijn echter geen kwantitatieve gegevens bekend over de adsorptie van de metalen en de organische microverontreinigingen aan het polymeer-slibcomplex.

#### 4.2.3 thermisch conditioneren

Bij thermisch conditioneren wordt een deel van de organische stof afgebroken onder invloed van druk en temperatuur. Als gevolg van deze afbraak kan het slib beter worden ontwaterd. Doordat een deel van het organische materiaal en daarmee een deel van de adsorptiecapaciteit verdwijnt, zou een verminderde binding van de metalen aan het slib kunnen worden verwacht. Of en in hoeverre de procescondities van invloed zijn op de binding van zware metalen aan de vaste stof is in de literatuur echter niet beschreven.

#### 4.3 Drogen

Drogen van slib kan bij verschillende temperaturen plaatsvinden. Indien het slib indirect wordt verwarmd, worden temperaturen van 150 tot 250°C bereikt. Bij directe droging treden in het slib temperaturen van 350 tot 600°C op.

Tot 300°C veranderen de chemische eigenschappen van zuiveringsslib niet. Bij hogere temperaturen treden wel chemische veranderingen op. In het temperatuurtraject van 300 - 500°C vindt dissociatie van carbonaten en ontwijken van kooldioxyde plaats waardoor de buffercapaciteit afneemt.

Water is in slib op verschillende manieren aanwezig. De vergaande verwijdering van water heeft vooral invloed op de fysische structuur. Het na droging tot 90 % droge stof resterende water is vooral kristalwater. Dit gebonden water is niet beschikbaar voor het oplossen van uitloegbare componenten. Hoewel enige mobiliteit tengevolge van diffusie niet kan worden uitgesloten, zijn de aanwezige metalen en organische microverontreinigingen, zolang er geen ander water aanwezig is, weinig mobiel.

Bij het drogen van slib vindt er nog geen smelten of verdampen van de zware metalen en/of hun zouten plaats. Wel kan, afhankelijk van de gekozen condities, emissie van organische stoffen naar de atmosfeer optreden.

De organische fractie van het slib wordt door het drogen gefragmenteerd en gecoaguleerd. De coagulatie komt mede tot stand door de ten gevolge van het dalende watergehalte stijgende zoutconcentratie. De coagulatie leidt tot een verminderde toegankelijkheid en mobiliteit van de verontreinigende componenten. In het algemeen kan niet worden verwacht dat bij het weer in contact komen met water een volledige de-coagulatie zal plaatsvinden.

Over de wijze waarop de fysische bindingen worden beïnvloed door het afnemen van het watergehalte geeft de literatuur geen uitsluitsel.

Behoudens de chemische veranderingen door dissociatie en de mogelijk teruggelopen last van organische microverontreinigingen zal het slib, indien het met water in aanraking komt, weer in belangrijke mate het uitlooggedrag van het in de droogstap ingevoerde materiaal krijgen. Door de verminderde buffercapaciteit tengevolge van het drogen bij hogere temperatuur neemt daarbij de gevoeligheid voor variaties in de zuurgraad van het water toe. Dit is vooral van belang, indien er sprake is van een laag kalkgehalte.

Samenvattend kan worden gesteld dat door droging een vergaande immobilisatie wordt verkregen. Hernieuwd contact met water doet deze immobilisatie teniet. Dit kan zich voordoen op stortplaatsen, waar het slib niet wordt afgedekt.

#### 4.4 Composteren

Het resultaat van compostering is een vermindering van de organische fractie. De resterende organische fractie bevat een verhoogd gehalte aan humuszuren. Humuszuren zijn in staat metalen complex te binden. Deze complexen zijn relatief stabiel en hebben een geringe oplosbaarheid in water. De verhouding humuszuren:metalen verandert door het composteren niet. Door het afgenomen watergehalte vindt wel beïnvloeding plaats van het evenwicht tussen complex en vrije metalen. Dit leidt tot een toename van de complexgebonden metalen. Het gehalte van het vrije water daalt. Hierdoor neemt de migratiemogelijkheid voor uitloogbare componenten af.

Samenvattend kan worden gesteld dat tengevolge van compostering een daling van de uitloogbaarheid kan worden verwacht. Er zijn evenwel geen praktijkgegevens bekend van de uitloogbaarheid van gecomposteerd zuiveringsslib.

#### 4.5 Storten

De fysische aspecten van het storten van zuiveringsslib worden uitgebreid besproken in het STORA-rapport "Stortbaarheidscriteria voor zuiveringsslib"<sup>4</sup>. In deze bespreking wordt geen aandacht geschonken aan de chemische aspecten of de uitloogbaarheid.

In de huidige praktijk wordt slib alleen gestort te zamen met huishoudelijk afval en daarmee te verwerken bedrijfsafval. In dergelijke afvalbergingen treden processen op die van invloed kunnen zijn op de uitloging van gestort slib<sup>14</sup>.

Gedurende de eerste kortdurende fase vindt een aërobe omzetting plaats van organisch materiaal. De zuurgraad en daarmee de uitloogbaarheid van de metalen wordt in deze fase bepaald door de zuurgraad van het gestorte materiaal, dat wil zeggen door de voorbehandeling.

In de tweede fase vindt anaërobe afbraak plaats van complexe organische verbindingen tot kleinere organische verbindingen, waaronder vetzuren. De redoxpotentiaal en de pH dalen. Dit bevordert de uitloogbaarheid van de metalen. De mate waarin de pH daalt, hangt sterk af van de bufferende en neutraliserende capaciteit van het gestorte afval. Carbonaat- respectievelijk kalkhoudend afval hebben die capaciteit in hoge mate. IJzerhydroxydecomplexen, waaraan andere metalen zijn geadsorbeerd, vallen bij een verlaagde pH uiteen, waardoor de mobiliteit verder toeneemt. Anderzijds resulteert de reductie van sulfaat in de vorming van sulfide, dat de metalen kan immobiliseren door de vorming van onoplosbare zouten. De duur van deze verzurende fase varieert van enige maanden tot enkele jaren.

In de derde fase vindt de verdere anaërobe afbraak van de gevormde organische verbindingen plaats. De belangrijkste producten zijn kooldioxyde en methaan. Door de afbraak van de vetzuren neemt de pH weer toe. Deze stijging van de pH leidt tot een vermindering van de mobiliteit van de metalen. Vanwege het vrijkomen van het methaan wordt deze fase de



methanogene fase genoemd. De duur van deze fase kan variëren van enkele jaren tot meer dan 50 jaar.

In de vierde fase komt de afbraak tenslotte op een laag, stabiel niveau. De resterende organische stof wordt nog slechts langzaam afgebroken.

Opgemerkt kan nog worden dat het mogelijk optreden van microbiologische activiteit mede afhankelijk is van de zuurgraad. Bij een pH > 10 (kalkrijk slib) is er al sprake van een sterk verminderde activiteit. Bij pH 11 tot 12 treedt geen microbiologische activiteit meer op.

Samenvattend kan worden gesteld dat de uitloogbaarheid van de metalen bij storten gedurende de verzurende fase verhoogd zal zijn, waarna in de methanogene fase weer een verminderde uitloogbaarheid zal worden gevonden. Organische microverontreinigingen zullen in het stortlichaam gedeeltelijk worden afgebroken. De resterende componenten zijn in het algemeen hydrofoob van aard, zodat er sprake zal zijn van een verminderde uitloging.

Van de uitloogbaarheid van gezamenlijk met ander afval gestort zuiveringsslib zijn geen eenduidige literatuurgegevens bekend. In verband met de grote variatie in stort-omstandigheden en de aard van de overige afvalstoffen is het ook niet waarschijnlijk dat eenduidige gegevens te genereren zijn. Illustratief daarvoor zijn de in tabel 7 weergegeven theoretisch mogelijke gehalten in het percolaat van een slibberging, afhankelijk van het al dan niet optreden van een verzurende fase<sup>14</sup>. In de literatuur is niet aangegeven, gedurende hoelang de hoge gehalten bij verzuring kunnen optreden. Een in afvalbergingen optredende verzurende fase duurt in het algemeen een beperkte periode, welke wordt gevolgd door de methanogene fase. In de methanogene fase stijgt de pH weer, waardoor het metaalgehalte in het percolaat daalt.

component	gehalte in percolaat in mg/l	
	geen verzuring pH 7 - 8	wel verzuring pH 5
Arseen	2 - 10	5 - 30
Cadmium	0,01 - 0,1	3 - 10
Koper	0,4 - 4	70 - 270
Chroom	0,6 - 6	5 - 30
Nikkel	0,2 - 2	5 - 30
Lood	0,05 - 0,5	5 - 15
Zink	2 - 170	500 - 1000

Tabel 7 Mogelijke metaalgehalten in het percolaat van een slibberging<sup>14</sup>

Van verschillende metalen als koper, chroom, nikkel en amfotere metalen als aluminium en zink (alsmede in mindere mate tin) is bekend dat de mobiliteit bij stijging van de pH boven 8 tot 11 weer toeneemt. Dit is het gevolg van de vorming van oplosbare hydroxyde-complexen. De pH van kalkhoudend slib ligt in het gebied 10 tot 12. Bijgevolg kan worden verwacht dat kalkrijke slibben een hogere uitloging hebben dan poly-electrolytslibben. Ook hierover ontbreken echter literatuurgegevens.

## 4.6 Verbranden

Bij de beschrijving van de effecten van verbranding dient op grond van de verschillen in de procesvoering een onderscheid te worden gemaakt tussen droge oxydatie en natte oxydatie.

### 4.6.1 droge oxydatie

Bij de droge oxydatie ontstaan als residuen een bodemas en een poedervormig vlieggas. De onderlinge verhouding varieert daarbij sterk; dit is met name afhankelijk van het type oven. Zo ontstaan in de etage-oven voornamelijk bodemslakken (stukas), soms van relatief grote afmetingen en soms als poeder, terwijl bij een wervelbedverbranding uitsluitend vlieggas vrijkomt.

In het droge-oxydatieproces kan een aantal fasen worden onderscheiden. Allereerst wordt het slib volledig gedroogd, vervolgens worden de organische componenten vergast en worden de gassen verbrand. De anorganische componenten worden daarbij gedissocieerd.

De residuen bestaan uit de anorganische fractie en een klein deel niet verbrand organisch materiaal. De onder de omstandigheden van de verbranding vluchtige metalen condenseren in de rookgasreiniging op het meegevoerde vlieggas. De mate waarin een component verdampt, hangt meer af van de dampspanning bij een bepaalde temperatuur dan van het kookpunt. Het kookpunt kan echter als indicatieve maat worden gehanteerd. In tabel 8 zijn de kookpunten van een aantal metalen en metaalverbindingen weergegeven.

Component	Kookpunt °C	Opmerking
As	-	sublimeert bij 613°C
AsCl <sub>3</sub>	130	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	sublimeert bij 193°C
Cd	765	
CdCl <sub>2</sub>	960	
CdO	825	
Cu	2.596	
CuCl <sub>2</sub>	-	ontleedt bij 993°C
CuCl	1.490	
Cu <sub>2</sub> O	1.800	
Hg	350	
HgCl	302	
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	sublimeert bij 400°C
Hg <sub>2</sub> O	-	ontleedt bij 100°C
HgO	-	ontleedt bij lage temperatuur
Pb	1.744	
PbCl <sub>2</sub>	950	
PbO	-	smelt bij 888°C
Zn	907	
ZnCl <sub>2</sub>	732	
ZnO	-	smelt bij 1.975°C

Tabel 8 Kookpunten van enige metalen en hun verbindingen

Uit de tabel blijkt dat verschillende metalen bij een relatief lage temperatuur koken.

Bij de voor verbranding gebruikelijke temperatuur van circa 850°C verdampen kwik en cadmium nagenoeg volledig. Deze metalen zijn daardoor niet meer of slechts in lage concentraties in de bodemas aanwezig. Dit geldt ook voor metallisch zink. Wanneer zink als zinkoxyde aanwezig is, zal slechts een geringe hoeveelheid zink uit de bodemas verdwijnen. De kookpunten van chroom en nikkel liggen boven het kookpunt van koper. Deze metalen blijven nagenoeg volledig achter in de bodemas. De tijdens de verbranding gevormde vlieg-as kan sporen van deze metalen meevoeren.

De as heeft een open structuur. Verder is het specifieke oppervlak van de as hoog. De toegankelijkheid voor een uitlogend medium is daardoor hoog. Omdat de metalen in belangrijke mate aan het oppervlak van de asdelen zijn geadsorbeerd en omdat de as een open structuur heeft, kunnen de metalen makkelijk uitlogen. Voor de uitloging in de praktijk is het van belang, dat de residuen over het algemeen een neutraal tot basisch karakter hebben. Als het zure percolaat wordt geneutraliseerd, wordt de uitlogende werking verminderd<sup>15</sup>

#### 4.6.2 natte oxydatie

Van het fysische en chemische verloop van het proces van natte oxydatie is weinig bekend. Als eindresidu ontstaat een fijnkorrelig materiaal. De gemiddelde deeltjesgrootte is kleiner dan stukas maar groter dan vlieg-as.

Er zijn geen gegevens bekend over de structuur van de deeltjes. Gegeven de omstandigheden waaronder de natte oxydatie zich afspeelt, mag worden aangenomen dat de deeltjes een minder open structuur hebben dan de residuen van de droge oxydatie. Bijgevolg kan een verminderde uitloogsnelheid worden verwacht. Natte oxydatie vindt plaats bij een lagere temperatuur dan droge oxydatie; de zware metalen zullen meer in het residu achterblijven. Het is niet bekend, of deze hogere aanwezige vracht ook leidt tot een hogere totale uitloogbare vracht. Bij natte oxydatie ontstaat geen vlieg-as.

Samenvattend kan worden gesteld dat uit de natte oxydatie een residu kan worden verwacht met een hogere vracht en een lagere uitloogsnelheid ten opzichte van het residu van de droge oxydatie. Over dit punt zijn evenwel geen literatuurgegevens beschikbaar.

#### 4.7 Sinteren

Onder invloed van warmte neemt de gemiddelde deeltjesgrootte toe en de in het materiaal aanwezige poriën worden kleiner of verdwijnen. Deze vermindering wordt bereikt doordat componenten binnen het systeem traag vloeibaar worden en zich samenvoegen. Door de verhoogde temperatuur verdampt een deel van de aanwezige zware metalen.

Ten opzichte van verbrandingsas ontstaat een schonere slak, waarin de overblijvende metalen aanwezig zijn in de meer gesloten materiaalmatrix. Op die gronden kan een verminderde uitloging worden verwacht.

Door het sinteren daalt het specifiek oppervlak van het materiaal. Hierdoor kan worden verwacht dat de uitloogsnelheid afneemt.

Door chemische reacties en (re)kristallisaties tijdens de sintering kunnen aan het oppervlak van het residu weer uitloogbare stoffen worden gevormd. Hierdoor kan zowel de uitloogsnelheid als de uitloogbare vracht toenemen.

Deze tegengestelde effecten verhinderen een kwantitatieve voorspelling van de uitloogbaarheid van eindresiduen van sinterprocessen. Aangenomen wordt evenwel, dat de verschillende processen in totaal leiden tot een ten opzichte van verbrandingsas verminderde uitloogbaarheid.

Smelten

In de literatuur<sup>8</sup> wordt gesteld dat bij smeltprocessen:

- de niet-afgescheiden zware metalen worden geïnertiseerd in het eindprodukt;
- de eindprodukten zonder additionele maatregelen kunnen worden gestort of kunnen worden hergebruikt;
- tengevolge van het smelten een verdere volumereductie optreedt;
- bij het behandelen van vliegassen de in deze assen voorkomende dioxines en furanen zullen worden vernietigd.

De organische fractie, inclusief de organische micro-verontreinigingen, wordt eerst volledig verbrand waarna de anorganische fractie wordt gesmolten. Hierbij verdampen de vluchtige zware metalen en metaalzouten en worden de niet-vluchtige zware metalen in kristalroosters opgenomen. Indien er in de oven reducerende omstandigheden heersen, kunnen metalen worden omgezet naar hun metallische vorm en apart worden afgelaten.

Het smeltprodukt wordt uit de installatie afgevoerd en aan de lucht of met water afgekoeld. Bij snelle afkoeling in een waterbad ontstaat slakkenzand (met afmetingen van 0,5 tot 1 cm) en bij langzamere afkoeling aan de lucht stukslak (met afmetingen van 3 tot 5 cm). Bij zeer langzame afkoeling kan een grotere, steenachtige slak worden verkregen. De slaksamenstelling kan worden gestuurd of worden beïnvloed door het type oven, de variatie in verblijftijd in de oven, de procestemperatuur en het instellen van oxyderende of reducerende condities.

Smelten vindt bij een hogere temperatuur plaats dan sinteren. Het organische materiaal verbrandt volledig. De smelt is anorganisch van aard. Verder is een groter deel van de verdampte componenten (zware metalen) met de rookgassen afgevoerd. In tabel 9 zijn voor een aantal componenten de in de smelt achterblijvende gehalten vermeld voor een cold-top oven, waarin zich een zoutenlaag heeft ontwikkeld<sup>16</sup> en voor een hot-top oven, waarin geen zoutenlaag wordt gevormd en een sterk reducerend milieu was ingesteld<sup>9</sup>. In literatuurbron 16 is niet aangegeven op welke wijze de monsters zijn ontsloten. Literatuurbron 9 vermeldt voor de metalen een ontsluiting met koningswater. Hierbij blijft de silicaatmatrix intact.

component	in smelt achterblijvende deel, %	
	cold-top oven	hot-top oven
cadmium	< 40	< 0,2
kwik	"weinig"	niet detecteerbaar
lood	15 - 50	< 0,2 - 4
nikkel	60 - 90	8 - 11
zink	60 - 90	0,3 - 1,3

Tabel 9 In de smelt achterblijvend percentage van in de as aanwezige metalen<sup>16,9</sup>

Door de verdergaande verdamping is de totale vracht in de smelt gereduceerd. Verder heeft er een belangrijke reductie van het specifieke oppervlak plaatsgevonden en is er sprake van in- en/of opsluiting in de silicaatmatrix. Kwalitatief kan worden aangegeven dat het er uit het residu minder uitloging zal optreden dan uit het uitgangsmateriaal. Gegeven de in tabel 9 aangegeven verdergaande verwijdering bij het gebruik van een hot-top oven, kan worden gesteld dat de voor uitloging beschikbare vracht hierbij lager zal zijn dan bij gebruik van een cold-top oven. Door de niet eenduidige samenstelling van de smelt is het niet mogelijk om deze verbetering kwantitatief te voorspellen.

De samenstelling van de anorganische smelt kan sterk variëren. Voor de Nederlandse situatie is het voor mogelijk hergebruik van belang dat het uitlooggedrag van de slakken voldoet aan het Bouwstoffenbesluit. De voor anorganische componenten te hanteren uitloognormen zullen in de loop van 1993 worden geformuleerd. Hierna is een gefaseerde invoering van het Bouwstoffenbesluit voorzien in de periode 1994 - 1997.

De wijze van afkoelen heeft invloed op de eigenschappen van de verkregen slak. Gekristalliseerde slak heeft betere oppervlakte-eigenschappen en is mechanisch sterker dan de op andere wijze verkregen slakken<sup>5</sup>. De (voor toepassingen als bouwstof) betere oppervlakte-eigenschappen ontstaan doordat het produkt ruwer is dan de niet gekristalliseerde amorfe slak.

Bij het gebruik van de snel gekoelde, fijnkorrelige slak als substituut voor zand werd een beton verkregen dat ongeveer 20% minder sterk was dan standaardbeton. Het gebruik van luchtgekoelde slak levert een beton dat een 30 tot 40% lagere samendrukbaarheidssterkte heeft dan gewoon beton. Het gebruik van gekristalliseerde slak levert een beton met een vergelijkbare sterkte en duurzaamheid als gewoon beton<sup>5</sup>.

Oshima<sup>5</sup> maakt geen melding van eventuele verschillen in uitlooggedrag van de verschillende soorten uit slib verkregen slak. Mayer-Schwinning<sup>16</sup> meldt dat een meer gekristalliseerde slak meer uitloogt. In het artikel worden echter geen meetgegevens vermeld.

Concluderend kan worden gesteld dat de aard en de eigenschappen van de gesmolten as afhankelijk zijn van de wijze van produceren. Hierdoor wordt de toepasbaarheid beïnvloedt, waarbij nog aandacht geschonken dient te worden aan verschillen in het uitlooggedrag.

#### 4.9 Onderlinge vergelijking

##### 4.9.1 materiaalbalans

Voor de onderlinge vergelijking van de verschillende verwerkingstechnieken uit het oogpunt van milieurendement is het van belang inzicht te hebben in de verdeling van de ingaande stroom over de hoofdresidustroom en de emissies met het afgas en het proceswater. In een volledige materiaalbalans dient daarbij tevens de hoeveelheid toeslagmateriaal te worden betrokken. De literatuurgegevens met betrekking tot de balansen blijken evenwel onvolledig te zijn. In tabel 10 wordt een indicatieve balans gegeven, uitgesplitst naar de verschillende technieken.

Bij de tabel kunnen de volgende opmerkingen worden gemaakt:

- de te verwerken ingaande stroom, inclusief vocht, is bij iedere techniek gesteld op 100;
- bij verbranding door middel van droge oxydatie in een wervelbedoven wordt al het vaste uitgaande materiaal getransporteerd via de afgassen;
- bij smelten onder oxyderende omstandigheden bestaat de uitgaande vaste stof voor 85% uit immobilisat en voor 10% uit de zoutenlaag (cold-top oven);
- bij het smelten onder reducerende omstandigheden worden de vluchtige zware metalen afgevoerd met het afgas (hot-top oven);
- onder "gering" wordt verstaan enige afvoer, typisch minder dan 5%, in de betreffende stroom.

Op basis van de in de tabel vermelde gegevens kan worden gesteld dat de geringste emissies naar lucht en water zullen optreden bij het drogen, de natte oxydatie en het smelten van het zuiveringsslib.

Het is niet mogelijk gebleken voor de thans besproken processen een materiaalbalans op te

techniek	ingaaude stroom % ds	uitgaande stroom		in afgas %	in water %
		vaste stof %	% ds		
composteren	20-40	70	50	gering	0- 5
drogen	15-35	30	90	gering	gering
verbranden					
droge oxydatie	45-95	30	100	10-30	5-10
natte oxydatie	5	2 - 3	80	gering	?
sinteren	90	85- 90	100	gering	2- 5
smelten					
oxyderend	95	85+ 10	100	gering	gering
reducerend	95	90	100	5	gering

Tabel 10 Indicatieve materiaalbalans van verwerkingstechnieken

stellen. Het is daardoor niet mogelijk de verschillende processen op basis van materiaalbalansen met elkaar te vergelijken.

#### 4.9.2 reststoffen

Een andere mogelijkheid voor een onderlinge afweging van de technieken en processen is het vergelijken van gegevens over de reststoffen. Voor de onderlinge vergelijking van de technieken zijn (hoewel onvolledig) indicatieve gegevens bekend. Deze gegevens zijn weergegeven in tabel 11.

Op basis van de vermelde gegevens kan de kwalitatieve verwachting worden geformuleerd, dat de meest duurzame residuen worden verkregen met drogen, verbranden en uiteindelijk smelten van het zuiveringsslib.

Ook voor deze vergelijking blijken de beschikbare gegevens uiteindelijk te summier voor een vergelijking van de processen.

techniek	resterend volume, %	ds %	effect op de uitloogbaarheid van bodemresidu		ontweken fractie		duur van de effecten	vrijkomend afvalwater
			metalen	organisch	metalen	organisch		
stabiliseren	100-50	5-10	+	?	nvt	nvt	kort	-
ontwateren	50-25	20-40	+	?	nvt	nvt	kort	-
kalkslib			?	?	nvt	nvt	kort	
polymeerslib								
storten	50-25	20-40	0/+	?	nvt	nvt	lang	-
composteren	6-10	50	?	?	nvt	nvt	kort	--
drogen	5- 6	90	++	++	nvt	nvt	kort	-
verbranden								
droge oxydatie	2- 3	99	+	+	-	+	lang	-
natte oxydatie	3- 5	50-70	?	+	nvt	nvt	lang	-
sinteren	2- 3	99	+	++	-	++	lang	-/0
smelten								
oxyderend	1- 2	100	+	+++	-	++	lang	-/0
reducerend	1- 2	100	++	+++	+	++	lang	-/0

resterend volume: basis is ingedikt slib met een drogestofgehalte van 5%, exclusief toeslagstoffen

droge stof: exclusief invloed toeslagstoffen

- + verminderde uitloogbaarheid / verbetering van de kwaliteit van het afvalwater
- 0 geen invloed op uitloogbaarheid / geen invloed op de kwaliteit van het afvalwater
- toename van de uitloogbaarheid / verslechtering van de kwaliteit van het afvalwater
- ? effect niet bekend

Tabel 11 Vergelijking van reststoffen van verwerkingstechnieken

## 5 UITLOGING

Er kunnen meerdere uitlogmechanismen worden onderscheiden, die elk een karakteristiek verloop van de afgifte in de tijd hebben. Dit verloop kan door middel van laboratoriumproeven worden onderzocht. Kennis van het afgifteverloop is van belang om uitspraken te kunnen doen over het uitloggedrag in de praktijk.

Achtereenvolgens zullen in dit hoofdstuk worden besproken de verschillende uitlogmechanismen, de verschillende uitlogtesten, de relatie tussen de matrix en het uitloggedrag en aan de literatuur ontleende uitloggegevens van residuen van de slibverwerking.

### 5.1 Uitlogmechanismen

Bij uitloging spelen verschillende mechanismen een rol<sup>17</sup>:

- afspoelen;
- oplossen;
- diffusie.

De verschillende mechanismen kunnen onafhankelijk van elkaar dan wel in combinatie met elkaar plaatsvinden.

De cumulatieve uitloging als functie van de tijd verschilt per mechanisme. In figuur 1 is de afgifte in de tijd voor de verschillende mechanismen schetsmatig aangegeven. In figuur 2 is het verloop van de cumulatieve afgifte weergegeven.

#### 5.1.1 afspoelen

Afspoeling is een snel verlopend en snel aflopend proces. Om afspoeling als relevant proces te kunnen waarnemen, dient het te onderzoeken produkt een oppervlaktelaag te bezitten met zeer goed oplosbare zouten of zeer zwak geadsorbeerde verontreinigingen.

De afgifte is in eerste instantie hoog, maar neemt door uitputting in de tijd snel af. De cumulatieve afgifte stijgt in eerste instantie snel, maar blijft daarna constant. Er is sprake van een kortdurende piekafgifte.

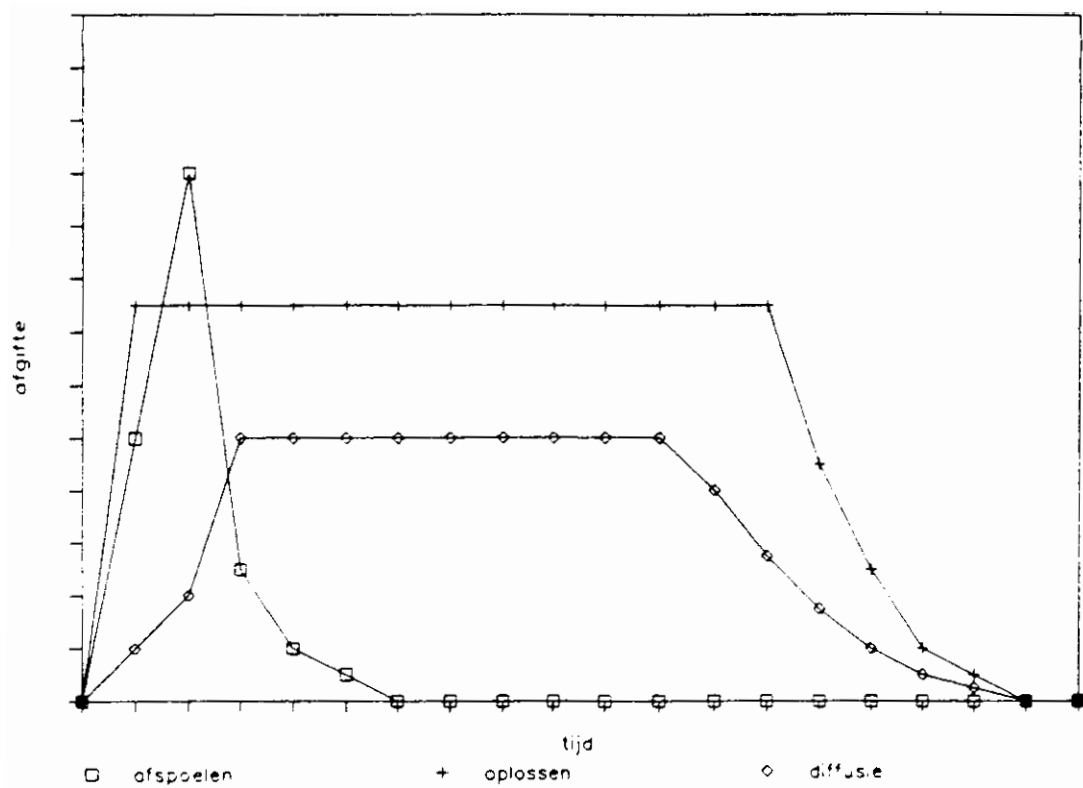
Afspoelen kan voor een initiële piekafgifte zorgen bij de uitloging van een verscheidenheid van produkten, zoals (zeef)zand en AVI-slakken, die oppervlakkig zijn verontreinigd met onvolledig verbrande resten, maar ook van gepelleteerd materiaal, waarbij de oppervlakkige hechting minder sterk is. Voor de residuen van de verbranding van zuiveringsslib kan afspoelen een belangrijk initieel mechanisme zijn.

#### 5.1.2 oplossen

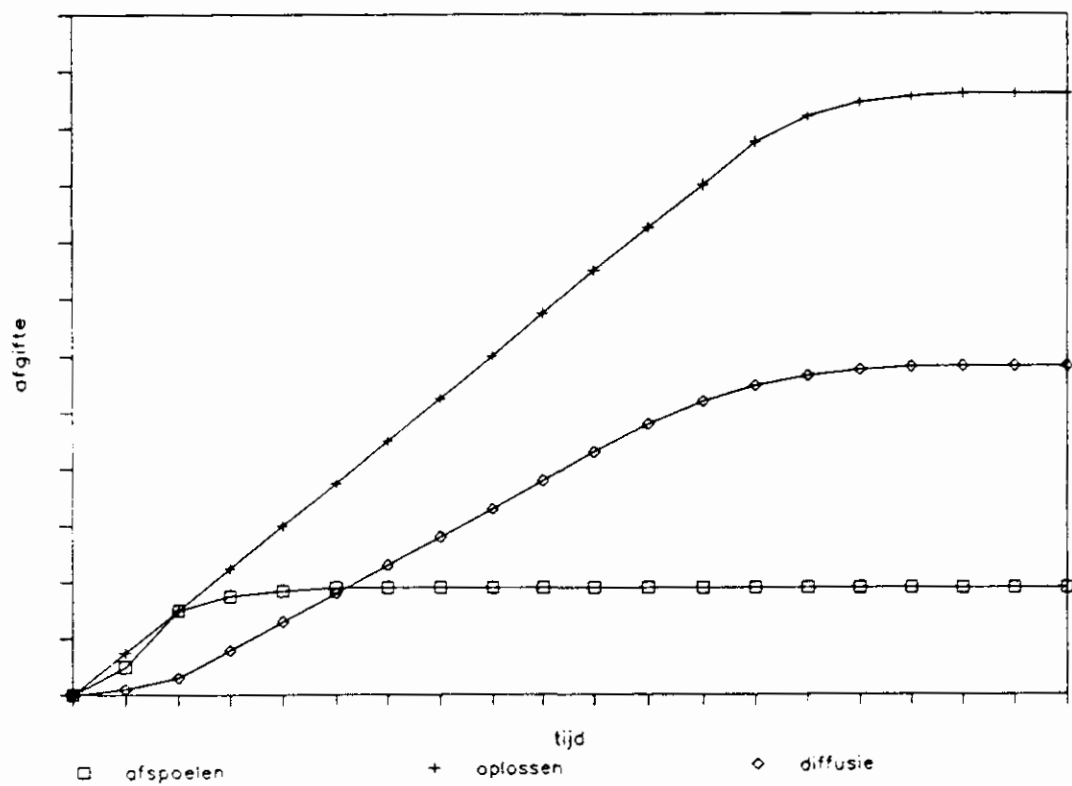
Oplossen is een relevant proces, indien het produkt zelf in oplossing gaat. De oplossnelheid dient dan hoger te liggen dan de diffusiesnelheid door de poriën. Het verloop van de cumulatieve afgifte in de tijd is afhankelijk van het aantal verversingen per tijdseenheid. Indien de verversingen minder frequent plaatsvinden, zal het water verzadigd raken aan het oplosbare produkt. De cumulatieve afgifte is onder die omstandigheden kleiner dan wanneer verzadiging niet optreedt.

In het geval van oplossen loopt de afgifte snel op tot een constante waarde. Wanneer de hoeveelheid oplosbaar materiaal sterk is verminderd, zal er een snelle reductie in de afgifte optreden (figuur 1). De cumulatieve afgifte blijft stijgen tot het oplosbare materiaal is uitgeleegd (figuur 2).





Figuur 1 De schetsmatige afgifte in de tijd voor de verschillende uitloogmechanismen



Figuur 2 De schetsmatige cumulatieve afgifte in de tijd voor de verschillende uitloogmechanismen

Oplossen als belangrijkste proces bij de uitloging zal optreden bij produkten als vers slib en gestabiliseerd slib. Voor geïnertiseerde materialen speelt oplossen een minder belangrijke rol.

### 5.1.3 diffusie

Indien het produkt zelf niet of slecht oplosbaar is, zal na een eventuele afspoelfase diffusie het belangrijkste uitloogproces zijn. Bij diffusie wordt de afgifte gekenmerkt door een langzame toename tot het maximale niveau, eventueel gevolgd door een afgifte op een constant niveau. De afgifte neemt daarna in de tijd langzaam af.

Naast de ook voor de andere vormen van uitloging relevante (chemische) retentie, die voornamelijk bepaald wordt door de zuurgraad en de redoxpotentiaal, is de (fysische) retardatie van belang. De retardatie is produkt-afhankelijk en wordt bepaald door de poriënstructuur van het materiaal. Deze structuur wordt bepaald door de gemiddelde diameter, de diameterverdeling, de diepte en de kronkeligheid van de poriën. De diffusie veroorzaakt een langzaam stoftransport door de poriën naar de vrije oplossing. In de beginfase neemt de afgifte langzaam toe tot een constante waarde. Bij uitputting zal de afgifte door het langzame verloop van de diffusie langzaam dalen. Een en ander is in figuur 1 indicatief aangegeven.

De grafiek van de cumulatieve afgifte tegen de tijd zal een kleinere helling hebben dan in het geval van oplossen. De overgang naar een constante waarde van de cumulatieve afgifte zal ook geleidelijker plaatsvinden dan bij uitloogprocessen, waarin oplossen overheerst (figuur 2).

Gedurende deze vorm van uitloging blijft de matrix grotendeels in stand. De aan de matrix geadsorbeerde componenten verdelen zich over de vaste en de vloeibare fase. Als maat hiervoor wordt de verdelingscoëfficiënt gebruikt. De verdelingscoëfficiënt is een concentratieverhouding. Deze verdeling stelt zich in binnen de poriën. De afvoer naar de vrije oplossing verloopt diffusie-gecontroleerd. Dit is een langzaam proces. De verdere desorptie verloopt hierdoor ook langzaam.

Binding door adsorptie is in een aluminium-silicium-calcium matrix voor organische componenten de enige sorptie-mogelijkheid. Anorganische componenten kunnen adsorberen, maar, indien de diameters en de electronenconfiguratie (min of meer) passend zijn, ook in de matrix zelf worden opgenomen. Deze geadsorbeerde niet-matrixelementen verstoren de matrixstructuur. Het oplosmiddel grijpt op de resulterende zwakke plek het sterkst aan, wat leidt tot de desorptie van de matrix-vreemde component. Ingesloten componenten worden door de omringende matrixstructuur afgeschermd. Indien de omringende structuur gesloten is, of indien de matrixfouten klein zijn ten opzichte van de afmetingen van de component, kan de ingesloten component niet overgaan naar de vrije oplossing.

Diffusie is een relevant proces bij de uitloging van vaste stoffen met een poriënstructuur, zoals gestabiliseerde slibben, verbrandingsresiduen (na de initieel hoge afgifte door afspoelen), gesinterde materialen, gekristalliseerde gesmolten materialen en verglaasde materialen.

## 5.2 Uitloogtesten

Om de uitloogbaarheid van verschillende produkten met elkaar te kunnen vergelijken, kan gebruik worden gemaakt van gestandaardiseerde uitloogtesten.

De beschikbare Nederlandse standaarduitloogtesten worden beschreven in NVN 2508 (korrelvormig materiaal)<sup>18</sup> en concept NVN 5432 (monolytische produkten)<sup>19</sup>. In vervolg op deze Nederlandse Voor-Normen wordt een reeks van definitieve normen ontwikkeld.

De reeks is gericht op het vaststellen van de uitloogkarakteristieken van bouwmaterialen én van vaste afvalstoffen. In oktober 1992 zijn, ter kritiek, de eerste ontwerpen uit deze reeks

gepubliceerd<sup>21, 21, 22, 23</sup>. Verwacht kan worden dat bij het definitief worden van deze normen NVN 2508 en NVN 5432 zullen worden ingetrokken.

In Duitsland wordt gebruik gemaakt van DIN 38414-S4 voor vaste, pasteuze en slibachtige materialen<sup>24</sup>. Het Zwitserse ontwerp "Technische Verordnung über Abfälle" beschrijft een uitloogtest voor anorganische en uitgereageerde reststoffen<sup>25</sup>. In tabel 11 wordt een overzicht gegeven van de verschillende uitloogtesten.

norm	materiaal	test	pH
NVN 2508 [18]	kolenreststof gebroken tot $\leq 3$ mm	kolomtest tot L/S 10 cascadetest 5x 23 uur tot L/S 100 max. uitloogbaarheid 1x 4 uur met L/S 100	4, start 4, start 4, blijvend
NVN 5432 [19]	bouwmateriaal, monolytische reststoffen gestabiliseerde stoffen	diffusiestandtest L/S 10 8x verversen tot L/S 80	4, start
NEN 7340 [20]	bouwmateriaal, vaste afvalstoffen	toelichting op de normenreeks 7340 e.v.	
NEN 7341 [21]	als NEN 7340, echter gemalen tot $\leq 125 \mu\text{m}$	beschikbaarheidstest 2x 3 uur tot L/S 100	7 en 4, blijvend
NEN 7343 [22]	als NEN 7340, echter poeder- en korrelvormig, $\leq 4$ mm	kolomtest tot L/S 10 cascadetest 5x 23 uur tot L/S 100	4, start 4, start
NEN 7345 [23]	als NEN 7340, echter vormgegeven, $> 40$ mm	diffusiestandtest L/S 5 8x verversen tot L/S 40	4, start
DIN 38414-S4 [24]	vast pasteus slib	schudproef 1x 24 uur bij L/S 10	neutraal, start
Ontwerp TVA Zwitserland [25]	vast, verstevigd, slib, poedervormig, uitgereageerd anorganisch	standtest L/S 10 2x 24 uur tot L/S 20 met verversing	4 - 4,5 constant CO <sub>2</sub> doorleiden

Tabel 11 Overzicht van de verschillende uitloogtesten

Voor het beschrijven van het uitlooggedrag zijn de volgende testen in gebruik:

- totale samenstelling;
- kolomtesten;
- cascadetesten;
- maximale uitloogbaarheidstesten;
- diffusiestandtesten.

De Nederlandse testen volgens NVN 2508 en NVN 5432 worden voornamelijk gebruikt om de uitloging van (zwarte) metalen te bepalen. Recent onderzoek geeft daarbij enige indicatie dat ook het uitlooggedrag van organische micro-verontreinigingen met deze testen kan worden bepaald<sup>17</sup>. Toch zijn de op deze NVN's gebaseerde ontwerpnormen in de NEN 7340-reeks uitsluitend

bedoeld voor de bestudering van het uitlooggedrag van anorganische componenten. Voor de bestudering van het uitlooggedrag van organische componenten is voorzien in de ontwikkeling van aparte normen. De Zwitserse standtest, waarbij het uitloogmedium constant doorspoeld wordt met CO<sub>2</sub>, is in ieder geval niet geschikt voor vluchtige verbindingen.

#### 5.2.1 totale samenstelling

De test op de totale samenstelling geeft inzicht in de totale hoeveelheid aan componenten die in het materiaal aanwezig is. Voor deze test wordt gebruik gemaakt van bestaande totale ontsluitings- en analysemethoden. Indien gebruik wordt gemaakt van ontsluiting met behulp van koningswater blijft de silicaatmatrix intact en worden de in de matrix ingesloten componenten niet meebepaald. Bij een volledige ontsluiting wordt de silicaatmatrix wel verbroken.

Naast de samenstelling op componenten kan worden bepaald op welke wijze het materiaal de zuurgraad van het uitloogwater beïnvloedt.

#### 5.2.2 kolomtesten

In de Nederlandse kolomtest volgens NVN 2508 wordt een hoeveelheid materiaal met een diameter van maximaal 3 mm in een kolom uitgelooft met tot pH 4 aangezuurd water. Het materiaal wordt in één richting doorspoeld met tot maximaal tien maal zijn gewicht aan water (L/S 10). In de norm wordt gesteld dat de test inzicht kan geven in de op korte termijn uitloogbare hoeveelheden.

De in ontwerpnorm NEN 7341 voorgestelde kolomtest verschilt weinig van de test volgens NVN 2508. De diameter van het materiaal is verhoogd tot maximaal 4 mm. Daarbij is toegestaan dat maximaal 5% van het materiaal een grotere diameter heeft. Door deze verruiming wordt voorkomen dat het materiaal (te) vergaand wordt gebroken en/of gemalen. In de norm wordt gesteld dat de L/S-verhouding bij toepassing in de praktijk kan worden gerelateerd aan een tijdschaal.

#### 5.2.3 cascadetesten

In de Nederlandse cascadetest volgens NVN 2508 wordt het monster vijf maal gedurende 23 uur batchgewijs door middel van schudden geëxtraheerd met 20 maal zijn gewicht aan water. De pH van het water wordt voor het toevoegen ingesteld op 4,0. Na het toevoegen wordt de pH niet meer bijgesteld. In de norm wordt gesteld dat de test inzicht geeft in de hoeveelheid uitgelooft componenten op middellange termijn. Door de batchgewijze extractie kan er evenwicht ontstaan bij goed oplosbare componenten. Indien er binnen 23 uur een verzadigde oplossing ontstaat, leidt dit tot een onderschatting van de uitloogbare hoeveelheid.

De cascadetest volgens ontwerp NEN 7343 wijkt niet belangrijk af van de test volgens NVN 2508. Evenals bij de kolomtest geldt dat in NEN 7343 gebruik gemaakt wordt van monsters, die zijn verkleind tot 4 mm in plaats van tot 3 mm.

De Zwitserse test kan worden beschouwd als een kortdurende cascadetest. Het water wordt namelijk na 24 uur éénmaal verversd. Een belangrijk verschil met de Nederlandse test is dat het water gedurende de test op pH 4 tot 4,5 wordt gehouden. Hierdoor logen de metalen makkelijker uit.

Ook de Duitse test kan worden gezien als een kortdurende cascadetest (uitlooggedrag na 24 uur bij L/S 10, geen verversing). In deze test wordt het materiaal in contact gebracht met neutraal water. De zuurgraad van het medium wordt volledig bepaald door het zuur-base gedrag van het

afval zelf.

#### 5.2.4 maximale uitloogbaarheid

De Nederlandse maximale-uitloogbaarheidstest volgens NVN 2508 wordt uitgevoerd bij L/S 100. De test is bedoeld om de maximaal voor uitloging beschikbare fractie van het totaal aanwezige materiaal te bepalen. Een belangrijk verschil met de andere Nederlandse testen is dat de zuurgraad gedurende de test op pH 4 wordt gehouden. Vooral de metalen zullen hierdoor maximaal worden uitgeloozd. De uitloging van organische microverontreinigingen kan ook zuurgraad-afhankelijk zijn. Zo neemt de oplosbaarheid van fenolen in zuur milieu in het algemeen af, maar bijvoorbeeld voor sommige amino-fenolen juist toe. Vetzuren daarentegen zijn in zuur milieu altijd minder goed oplosbaar. Voor organische parameters hoeft de test niet te resulteren in een bepaling van de maximaal uitloogbare fractie.

De in ontwerp NEN 7341 voorgestelde methode voor het vaststellen van de maximale uitloogbaarheid wijkt af van NVN 2508. Volgens NEN 7341 wordt het tot een grootte van 0,125 mm verkleinde materiaal twee maal uitgeloozd bij L/S 50. De eerste uitloging vindt plaats bij pH 7, de tweede bij pH 4. Gedurende de test wordt de pH op de uitgangswaarde gehouden. Na afloop van de test worden de twee fracties samengevoegd en geanalyseerd. De totale L/S is dus 100.

De ontwerpnorm geeft tevens de mogelijkheid het zuurneutraliserend vermogen van het materiaal te berekenen. Dit geeft de mate aan waarin het materiaal weerstand kan bieden tegen zure aantasting (bijvoorbeeld zure regen). In de norm wordt echter niet verder ingegaan op de waardering van de over dit aspect verkregen gegevens.

Het toepassingsgebied van de norm betreft de bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten in een aëroob milieu. Voor de beschikbaarheid onder anaërobe omstandigheden is een specifieke norm in voorbereiding.

De maximale-uitloogbaarheidstesten geven inzicht in de maximaal mogelijke uitloging op zeer lange termijn. Door het bijstellen van de zuurgraad wordt de invloed van het materiaal op de zuurgraad van het water uitgeschakeld. Voor metalen zal in het algemeen de hoogst mogelijke uitloging worden gevonden.

#### 5.2.5 diffusiestandtesten

De Nederlandse diffusiestandtest volgens voornorm NVN 5432 is bedoeld voor het karakteriseren van het uitlooggedrag van vormgegeven materialen. Het te onderzoeken materiaal wordt in een tank geplaatst, op een dusdanige wijze dat er alzijdig contact met het water is. De hoeveelheid water is bepaald op het tienvoudige van het volume van het te onderzoeken materiaal. De zuurgraad van het water wordt bij de aanvang van de test met behulp van salpeterzuur, dus niet-gebufferd, ingesteld op pH 4. De vloeistof wordt acht maal verversd en daarna geanalyseerd. De totale duur van de test is 64 dagen, de cumulatieve L/S-verhouding 80.

Aanbevolen wordt om de eerste verversing plaats te laten vinden na 6 uur. De standtijd loopt daarna op volgens de formule  $t_n = n^2 \times t_1$ . In deze formule is  $t_n$  het tijdstip van de  $n^e$  verversing en  $t_1$  het tijdstip van de eerste verversing. Door de keuze van de tijden kunnen oploseffecten worden onderscheiden van de overige effecten. Uit de helling van de grafiek van de uitgeloozde vracht tegen de tijd kan het overheersende mechanisme in verschillende stadia worden afgeleid.

In de ontwerp-NEN 7345 wordt de minimale afmeting van het proefstuk nader vastgesteld op 40 mm. De in NVN 5432 aanbevolen standtijden zijn in NEN 7345 vast voorgeschreven. De L/S-verhouding per verversing is verlaagd van 10 naar 5. De cumulatieve L/S is bijgevolg gehalveerd. Hierdoor kan eerder verzadiging optreden (afspoel- en oplos-effect), maar zal het monster minder snel uitgeput raken (oplos- en diffusie-effect).

## 5.2.6 voorgeschreven gebruik

In het ontwerp voor het Bouwstoffenbesluit worden de diffusiestandtest en de kolomtest voorgeschreven om de uitloging van vormgegeven en van niet-vormgegeven bouwstoffen te testen<sup>26</sup>.

## 5.3 Evaluatie van de uitloogtesten

### 5.3.1 deeltjesgrootte

Een belangrijk aspect van de Nederlandse kolom- en cascade-test is dat grof materiaal eerst moet worden verkleind. Verwacht mag worden dat de resulterende oppervlaktevergroting zal leiden tot een verhoogde uitloging.

Specifiek voor de residuen van de slibverwerking is van belang dat door het vermalen ook de beschikbaarheid van de kalk wordt verhoogd. Hierdoor kan de pH hoger blijven, hetgeen een remmende werking heeft op de uitloging in kolomtesten en cascade-testen. Tijdens verkennende experimenten op vliegassen heeft het RIVM gevonden dat het remmende effect op de uitloging sterker kan zijn dan het bevorderende effect<sup>27</sup>.

Gesteld kan worden dat de invloed van de verkleining op het uitlooggedrag en daarmee de vertaling van de testresultaten naar de praktijk voor de residuen van slibverwerking onzeker is. Dit resulteert in een beperking van de waarde van de uitloogtesten.

### 5.3.2 doorspoeling

In de test wordt gestreefd naar een zo gelijkmatig mogelijke doorspoeling van het materiaal. In praktijksituaties, bijvoorbeeld in een stortlichaam, treden evenwel voorkeursbanen op waardoor het contact tussen het materiaal en het water niet gelijkmatig is<sup>28</sup>.

Dit effect kan leiden tot grote verschillen tussen de in de praktijk en onder laboratorium-omstandigheden gevonden uitloogkarakteristieken.

### 5.3.3 de gebruikte L/S-verhoudingen

Behoudens de Nederlandse kolomtest maken alle testen gebruik van relatief hoge L/S-verhoudingen (10 tot 100). In de praktijk zullen echter vooral lage L/S-verhoudingen optreden, zowel in geval van hergebruik als in het geval van storten onder IBC-condities. Over een periode van 25 jaar kan de cumulatieve L/S worden geschat op 0,5 tot 2. Alleen in de Nederlandse kolomtest is voorzien in de mogelijkheid het uitlooggedrag bij lage L/S-verhoudingen te bestuderen.

De concentratie aan uitgeloogd materiaal is afhankelijk van het overheersende proces.

Afspoeling wordt gekarakteriseerd door een hoge initiële afgifte. Indien de uitloging wordt bestudeerd bij een hoge L/S-verhouding kan de informatie over de totale uitgelooide vracht nog betrouwbaar zijn. De informatie over de concentratie zal een onderschatting opleveren. Ook in het geval van diffusie-gecontroleerde uitloging zal de informatie over de totaal uitgelooide vracht betrouwbaar kunnen zijn. Bedacht dient echter te worden dat de aanloopconcentratie (lage L/S) bij dergelijke processen laag is.

### 5.3.4 het tijdseffect

De tijd benodigd voor het in de kolomproef bereiken van een bepaalde L/S is afhankelijk van de dichtheid van het te onderzoeken materiaal. In de praktijk wordt L/S 2 meestal binnen vier dagen bereikt. Bij de standtesten is L/S 10 de laagst gebruikte vloeistof-vaste stof verhouding.

In de praktijk, bijvoorbeeld op een stortplaats, is de snelheid waarmee een bepaalde L/S-verhouding wordt bereikt, sterk afhankelijk van de wijze van verwerken. In het algemeen dient te worden gedacht aan een periode van jaren. De laboratoriumtesten verlopen dus relatief snel. In de praktijk kunnen langzaam verlopende "reacties" (oplossen, losweken) veel relevanter zijn dan in de laboratoriumtesten. De testen leiden dan tot een onderschatting van de werkelijk optredende uitloging.

#### 5.3.5 de ligging in grondwater

De interpretatie of voorspelling van het uitlooggedrag wordt gecompliceerder, als rekening gehouden wordt met (gedeeltelijke) ligging in het grondwater. Er is dan naast de stroom regenwater sprake van een extra uitloegende stroom. Indien het grondwater slechts weinig stroming vertoont, is er sprake van een diffusie-gecontroleerde en relatief geringe extra bijdrage. In het geval van stroming is deze bijdrage groter.

#### 5.3.6 de zuurgraad

De zuurgraad van het water heeft een belangrijke invloed op het uitlooggedrag van vooral metalen. Hierbij is in de praktijk het zuur-base gedrag van het materiaal van groot belang. Het is daarom juist om de zuurgraad van het water gedurende de test niet extern te beïnvloeden. Neerslag is licht zuur. De keuze van een lage startwaarde voor de pH is daarom op zijn plaats. Indien wordt gestreefd naar het vaststellen van de maximale uitloogbaarheid dient de pH wèl op de ingestelde lage waarde te worden gehandhaafd.

#### 5.3.7 eindbeoordeling

Het eindoordeel over de bruikbaarheid van de uitloogproeven hangt af van het aspect waarover informatie verkregen dient te worden. Mogelijke aspecten zijn:

- uitlooggedrag in de praktijk;
- uitloogmechanismen;
- maximaal mogelijke uitloging.

Indien vooral informatie van het uitlooggedrag in de praktijk noodzakelijk is, is het gebruik van een lage L/S-verhouding op zijn plaats. De Nederlandse kolomtest biedt deze mogelijkheid. Gegeven de beperkingen van een kolomtest is het gebruik van een enkelvoudige "cascadetest" (schudproef) bij een lage L/S-verhouding echter juister. Een dergelijke test kan worden uitgevoerd op iedere vorm, waarin residuen van de slibverwerking voorkomen. De huidige schudproefnorm is echter juist ontwikkeld voor hogere L/S-verhoudingen.

Voor het bestuderen van het uitloogmechanisme is een diffusiestandtest de aangewezen methode. De Nederlandse methode volgens ontwerp NVN 5432 dan wel NEN 7345 geeft daarbij het beste inzicht in de optredende uitloogmechanismen, omdat er in de duur van de verversingscyclus rekening wordt gehouden met de tijdschaal, waarbinnen de verschillende mechanismen optreden. De totale duur van deze test is 64 dagen, tegen 1, 2 en 5 dagen voor respectievelijk de Duitse schudproef, de Zwitserse cascadetest en de Nederlandse cascadetest. De test is ontwikkeld voor vormgegeven materialen. Voor slibben en uiteenvallende producten als geperst slib zijn de testen niet geschikt.

Indien vooral informatie over de maximaal mogelijke uitloging noodzakelijk is, kan een beschikbaarheidstest worden gebruikt. Het gedurende de test bijstellen van de pH leidt daarbij tot een maximale uitloging. Om de verschillen in uitloogbaarheid in afhankelijkheid van de pH op te vangen, kan daarbij gekozen worden voor een uitloging bij verschillende zuurgraden. In de ontwerp NEN 7341 wordt achtereenvolgens uitgelooft bij pH 7 en pH 4. Deze test zou nog

kunnen worden uitgebreid met een uitloging bij pH 11, omdat verschillende metalen bij verhoging van de pH in verhoogde mate worden uitgeloozd en omdat kalkrijke residuen van de slibverwerking een verhoogde pH kunnen hebben.

Samenvattend kan worden gesteld dat geen van de ter beschikking staande genormeerde testen volledig aansluit bij de in de praktijk optredende uitloogomstandigheden.

Voor de beoordeling van de uitloogbaarheid van de residuen van de verwerking van zuiverings-slib is het echter op de eerste plaats van belang dat alle residuen op eenzelfde, genormeerde wijze worden onderzocht. Omdat het de voorkeur heeft residuen te hergebruiken, verdient het daarbij aanbeveling aan te sluiten bij het Bouwstoffenbesluit (diffusiestandtest en kolomtest).

Ingevolge het besluit Aanwijzing Chemische Afvalstoffen kunnen de residuen van de slibverwerking op grond van hun samenstelling chemisch afval zijn. Voor de beoordeling van de residuen als afvalstof is het dan van belang tevens de in "Herziene grenswaardennotitie voor C2-, C3-, C4-afval" aangegeven test bij L/S 1 uit te voeren<sup>29</sup>. Deze test kan worden beschouwd als een onderdeel van de volledige kolomtest.

#### 5.4 De relatie tussen matrix en uitlooggedrag

Voor zuiveringsslib en residuen van de slibverwerking is de samenhang tussen de aard van het materiaal en de mogelijk optredende uitloogmechanismen nog niet experimenteel onderzocht.

Gesteld kan worden dat bij een "losse" matrix als van gestabiliseerd slib, afspoeling een belangrijk mechanisme zal zijn. Hierbij verloopt de uitloging snel. Bedacht dient te worden dat de theoretische beschrijving van de mogelijke uitloogmechanismen in paragraaf 5.1 in de literatuur is afgeleid voor vaste residuen.

Bij een "vaste" matrix zoals van gesmolten slib-as zal de uitloging vooral diffusie-gecontroleerd plaatsvinden. Deze uitloging verloopt langzaam, maar loopt in de tijd gezien ook langer door.

Het produkt kan na smelten glasachtig of gekristalliseerd zijn. Kristallisatie leidt tot een oppervlaktevergroting en een min of meer verstoorde scheiding in componenten binnen de vaste stof. Door de kristallisatie kunnen in het materiaal bovendien poriën ontstaan. Theoretisch zal de uitloging vanuit het gevitrificeerde, meer homogene glasachtige residu trager verlopen.

Aan de as kunnen in meer of mindere mate onvolledig verbrande resten zijn gehecht. Deze resten zullen in eerste instantie afspoelen. Hierna zal er sprake zijn van diffusie-gecontroleerde uitloging. De poriënstructuur van as is opener dan die van een smeltprodukt. De diffusie vanuit as zal daarom sneller verlopen dan uit gekristalliseerd of uit verglaasd materiaal.

Samenvattend kan worden gesteld dat de traagst verlopende uitloging op grond van kwalitatieve overwegingen kan worden verwacht vanuit een verglaasd residu. In tabel 12 zijn voor de verschillende residuen de te verwachten uitloogmechanismen en het verloop van de belasting in de tijd samengevat weergegeven.

vorm	mechanisme	belasting in de tijd
asrest	afspoelen, diffusie	hoog, kort
kristallijn	diffusie	laag, langdurig
verglaasd	diffusie	heel laag, langdurig

Tabel 12 Verwachte uitloging van anorganische resten van de slibverwerking



## 5.5 Praktijkgegevens van uitloogbaarheid en uitloogmechanismen

### 5.5.1 uitloogbaarheid

In tabel 13 wordt een overzicht gegeven van de samenstelling en maximale uitloogbaarheid van enige zuiveringsslibresiduen. De weergegeven gegevens betreffen alleen het gesommeerde gedrag van enige zware metalen. In de literatuur zelf wordt het uitlooggedrag opgesplitst naar de verschillende individuele componenten. Over het gedrag van organische microverontreinigingen zijn in de literatuur geen gegevens voorhanden.

Bij de interpretatie van de gegevens in tabel 13 dient te worden bedacht, dat er sprake is van een beperkte hoeveelheid gegevens van slibben van verschillende herkomst en verschillende samenstelling.

vorm	gehalte mg/kg ds	uitloging %	L/S	bron van gegevens	ontsluiting
ontwat. slib 1	6300	9,6	25	30	HNO <sub>3</sub> /HCl
asrest slib 1	18500	5,5	25	30	HNO <sub>3</sub> /HCl
asrest slib 2	4500	4,0	100	31	HF/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
stukslak	4400	3,6	100	32	HNO <sub>3</sub> /HCl
stukslak	4900	3,2	100	32	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
slakkenzand	4900	1,5	100	32	HNO <sub>3</sub> /HCl
slakkenzand	5100	1,4	100	32	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
verglaasd	3100	2,2	100	33	HNO <sub>3</sub> /HCl
verglaasd	3800	1,8	100	33	HF/HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>

stukslak: langzaam koelen van de smelt aan de lucht  
slakkenzand: snel koelen van de smelt door uitloop in water  
verglaasd: gehalte en uitloging exclusief chroom

Tabel 13 Maximale uitloogbaarheid van de som van arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink uit enkele zuiveringsslibresiduen

De gegevens in de tabel lijken de theoretische veronderstelling te bevestigen dat de uitloging van zware metalen vanuit kristallijn/verglaasd slib lager is dan de uitloging uit andere residuen. Opmerkelijk is hierbij het percentage uitloging, zoals dat is berekend met behulp van de gegevens uit literatuurbron 32. Het snel afgekoelde (minder kristallijne) slakkenzand heeft een uitloogpercentage, dat ongeveer de helft bedraagt van de uitloging van de langzamer afgekoelde (en daardoor meer kristallijne) stukslak.

Door de verschillende toegepaste L/S-verhoudingen is het niet mogelijk een volledig zekere uitspraak te doen over de vermindering in de procentuele uitloging ten gevolge van de toegepaste wijze van slibverwerking. Uit de literatuur is wel af te leiden dat een verhoging van de L/S van 10 naar 25 leidt tot een verhoogde procentuele uitloging<sup>30</sup>. Onder de aanname dat dit ook het geval is, indien de L/S wordt verhoogd van 25 naar 100, kan worden gesteld dat het smelten en verglazen van slib ten opzichte van het ontwateren van slib leidt tot een verlaging van de procentuele uitloogbaarheid met een factor 5 tot 10.

Verder dient bij de tabel te worden opgemerkt dat er verschillende ontsluitingsmethoden zijn toegepast. Bij een ontsluiting voor de gehaltebepaling met koningswater (HNO<sub>3</sub>/HCl) blijft de silicaatmatrix in tact. Over het algemeen wordt daarbij een lager gehalte gevonden dan wanneer

gebruik wordt gemaakt van een totale ontsluiting (HF of  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ).

De uitloging, uitgedrukt als percentage van het gehalte, is bij een totaalgehalte op basis van volledige ontsluiting steeds lager.

De verschillen in de totale gehalten, in afhankelijkheid van de ontsluitingsmethode, zijn een ruwe indicatie voor het gehalte aan metalen, dat hecht aan en/of is opgenomen in de silicaatmatrix.

### 5.5.2 mechanismen

Bij bestudering van de meetgegevens van het voor Grontmij door Intron uitgevoerde onderzoek naar het uitloggedrag van bodemas volgens NVN 2508 werd vastgesteld dat het uitloggedrag, zoals dat naar voren komt in de kolomproef, afwijkt van het gedrag in de cascadeproef<sup>91</sup>. In de cascadeproef wordt stelselmatig een hogere uitloging gevonden. In beide testen is de begin-pH ingesteld op 4. Verondersteld kan worden dat de uitloging mede bepaald wordt door de wijze van doorspoelen. In de kolomtest wordt het monster in één richting doorspoeld, terwijl er in de cascadeproef sprake is van alzijdig contact door schudden.

Ook de resultaten van de cascadeproef (cumulatieve uitloging tot L/S 100 in vijf stappen) en de totale beschikbaarheidsproef (uitloging bij L/S 100) bleken slecht overeen te stemmen. In de beschikbaarheidstest werden zowel hogere als lagere totaal uitgelogde hoeveelheden metaal gevonden. De pH-sturing in de beschikbaarheidstest zou naar verwachting moeten leiden tot hogere uitgelogde hoeveelheden. Anderzijds is een uitloging (extractie) in vijf stappen met 20% van het totaal aan vloeistof effectiever dan een extractie met éénmaal het totale volume. Het resultaat van deze tegengestelde effecten hangt sterk af van de voor ieder metaal verschillende verdelingscoëfficiënt over de vloeibare en de vaste fase.

De resultaten zijn niet geschikt voor het bestuderen van de achterliggende uitloogmechanismen.

In de literatuur zijn geen gegevens gevonden van de uitloging van de residuen van de slibverwerking volgens NVN 5432. In de norm wordt gesteld dat met gebruik van deze methode wel inzicht in de achterliggende mechanismen kan worden verkregen.

Geconcludeerd moet worden dat de verschillende onderdelen van NVN 2508 niet leiden tot een eenduidige weergave van het uitloggedrag. Onderzoek naar de mechanismen volgens een daarop toegespitste methode is in de literatuur niet aangetroffen.

De onderhavige inventarisatie beoogde inzicht te verkrijgen in de chemische en fysische eigenschappen van de eindproducten van diverse vormen van slibverwerking met het oog op de mogelijkheden en beperkingen van hergebruik en storten.

Het blijkt dat de veranderingen in de eigenschappen door verwerking in beperkte mate kwalitatief kunnen worden beschreven. Een kwantitatieve, voorspellende beschrijving is niet mogelijk. De literatuur met betrekking tot de verwerking van zuiveringsslib is te beperkt om op basis daarvan te kunnen komen tot een volledige afweging van de voor- en nadelen van een bepaalde verwerkingstechniek en de daaraan verbonden mogelijkheden voor de afzet van het residu.

Op basis van een beperkte set van praktijkgegevens kan echter worden gesteld, dat het verbranden en vervolgens smelten van zuiveringsslib vermoedelijk resulteert in een residu met de laagste uitloogbaarheid en de hoogste hergebruikswaarde.

Meer specifiek kunnen de volgende opmerkingen worden gemaakt:

- 1 De fysische eigenschappen van slib zijn slechts beperkt bekend. Het huidige onderzoek richt zich op de eigenschappen, die voor de huidige wijzen van verwerking relevant zijn, zoals ontwaterbaarheid, afschuifspanning en drukweerstand. De chemische samenstelling laat een grote variatie zien. Per partij/locatie zijn ten opzichte van het gemiddelde aanzienlijke verschillen mogelijk.
- 2 Voor het opstellen van materiaalbalansen van de verschillende verwerkingstechnieken zijn indicatieve gegevens beschikbaar. Voor een vergelijking van verschillende processen op basis van volledige materiaalbalansen ontbreken de gegevens. Van de nieuwe technieken, zoals smelten, is nog weinig informatie over de procesparameters toegankelijk. Indien de maximale robuustheid van de procesvoering als uitgangspunt wordt genomen, kan aan de smeltkamerprocessen de voorkeur worden gegeven.  
Het smelt- en vloeigedrag van assen wordt in belangrijke mate empirisch bepaald. Gegeven de onzuiverheid van de smelt lijkt dit ook de enig mogelijke benadering.
- 3 De beschrijving van de invloed van de verwerkingstechnieken op de fysische en chemische eigenschappen van zuiveringsslib is kwalitatief mogelijk. Een kwantitatieve beschrijving is niet te geven. Bijgevolg is de verandering in het uitlooggedrag alleen kwalitatief te voorspellen.  
Er zijn geen gegevens bekend van de uitloging van zuiveringsslib en van gestabiliseerd zuiveringsslib. Van de residuen van de slibverwerking is een beperkte set uitlooggegevens bekend van partijen van verschillende lokaties.  
Kwalitatief kan worden gesteld dat het smelten onder reducerende omstandigheden resulteert in een hoofdresiduum met de laagste last aan metalen. De procentuele uitloging uit verglaasd materiaal is naar verwachting lager dan uit gekristalliseerd materiaal. De bouwkundige eigenschappen van gekristalliseerd materiaal zullen beter zijn.
- 4 De vertaalbaarheid van uitloogtesten naar de praktijk is met bijzonder veel onzekerheden omgeven. Er zijn echter geen betere alternatieven aan te geven. Voor materiaal dat moet worden gestort, komt de kolomproef tot L/S 2 het meest in aanmerking. Voor het aangeven van de meest ongunstige omstandigheden is de test op de maximale uitloogbaarheid geschikt. Bij hergebruik als vormgegeven of als niet-vormgegeven bouwstof dienen de in het Bouwstoffenbesluit voorgeschreven testen te worden toegepast. Voor vormgegeven bouwstoffen zijn dit de test op de maximale uitloogbaarheid en de diffusiestandtest. Voor niet-vormgegeven bouwstoffen is dit de kolomtest.

## LITERATUUR

- 1 Van Bruggen, C.,  
Slib van openbare rwzi's,  
H<sub>2</sub>O (25) 1992 nr 7, 168-171.
- 2 Slibwijzer,  
NVA slibcommissie, 1991.
- 3 Compendium slibdroging,  
STORA, Rijswijk.
- 4 Stortbaarheidscriteria voor zuiveringsslib,  
STORA, Rijswijk, september 1990.
- 5 Oshima, Y.,  
Beneficial utilization of incinerated ash and melted slag,  
in Sewage sludge, treatment and use, A.H. Dirkzwager en P. L'Hermite, ed.,  
Elsevier applied science, London, 1988.
- 6 Marskamp, M.,  
Slibverbranding en slibverglazing,  
Gemeenschappelijke Technologische Dienst Oost-Brabant, Boxtel,  
nota R 92-ZB-079, maart 1992.
- 7 Fichtel, K.,  
Abfallentsorgungswege für Rückstände der Abfallverbrennung, Kenzeichnung und  
weitergehende Behandlung,  
VDI Handbuch Reststoffenentsorgung aus Verbrennung und Rauchgasreinigung, Seminar  
43-60-02, 1991, BW 1049.
- 8 Van de Wijdeven, A.,  
Inertisatieprocessen reststoffen van verbranding van afval en zuiveringsslib,  
VEABRIN, juli 1991.
- 9 Anthonissen, I.H., Sarabèr, A.J.,  
Milieuhygiënische toetsing van het PBI-smeltprocédé aan AVI-slak en vliegias,  
RIVM, rapportnummer 736201013, mei 1992.
- 10 Kiekens, L.,  
Behaviour of heavy metals in soils, Utilisation of sewage sludge on land,  
Proceedings of a seminar held in Uppsala, June 1983, ISBN 90-277-1701-X.
- 11 Locher, W.P., Bakker, H. de,  
Bodemnatuurkunde, Malmberg, Den Bosch, 1985.
- 12 Cornwell, D.A., Koppers, Hay M.M.,  
Slib, Schlamm, Sludge,  
American Water Works Association and Kiwa, 1980, ISBN 0-89867-532-4.
- 13 Guidi, G. and Hall, J.,  
Effects of sewage sludge on the physical and chemical properties of soils,  
Proceedings of the Third Intern. Symposium Processing and Use of sewage sludge,  
Brighton, 1983.

- 14 Milieu-effectrapport voor het plan voor de verwijdering van zuiveringsslib, Dienst Water en Milieu, provincie Zuid-Holland, mei 1991.
- 15 Te Marvelde, J.H.B.,  
Verbranden van zuiveringsslib, energetische en milieuhygiënische aspecten, H<sub>2</sub>O (19) 1986, nr 4, 62-65.
- 16 Mayer-Schwinning, G., Merlet, H., Pieper, H., Zschocher, H.,  
Verglassungsverfahren zur Inertisierung von Rückstandsproducten aus der Schadgasreinigung bei thermischen Abfallverwertungsanlagen,  
in Müllverbrennung und Umwelt 3, Karl J. Thomé-Kozmiensky, ed.,  
EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin, 1989, 853-867.
- 17 Versluijs, C.W., Anthonissen, I.H., Valentijn, E.A.,  
Mammoet '85, Integrale evaluatie van de deelonderzoeken,  
RIVM, rapportnummer 738504008, juli 1990.
- 18 NVN 2508, Bepaling van de uitloogkarakteristieken van kolenreststoffen,  
NNI, Delft, februari 1988.
- 19 NVN 5432, Bepaling van de emissie van anorganische componenten uit bouwmaterialen, monolytische reststoffen en gestabiliseerde reststofproducten met een hoofdzakelijk anorganisch karakter, concept,  
NNI, Delft, maart 1990.
- 20 Ontwerp NEN 7340, Uitloogkarakteristieken van bouwmaterialen en vaste afvalstoffen, Uitloogproeven, Algemene aanwijzingen,  
NNI, Delft, oktober 1992.
- 21 Ontwerp NEN 7341, Uitloogkarakteristieken van bouwmaterialen en vaste afvalstoffen, Uitloogproeven, Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten,  
NNI, Delft, oktober 1992.
- 22 Ontwerp NEN 7343, Uitloogkarakteristieken van bouwmaterialen en vaste afvalstoffen, Uitloogproeven, Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige bouwmaterialen en afvalstoffen,  
NNI, Delft, oktober 1992.
- 23 Ontwerp NEN 7345, Uitloogkarakteristieken van bouwmaterialen en vaste afvalstoffen, Uitloogproeven, Bepaling van het uitlooggedrag van anorganische componenten uit vormgegeven bouwmaterialen, monolitische afvalstoffen en gestabiliseerde afvalstoffen,  
NNI, Delft, oktober 1992.
- 24 DIN 38414/4, Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4),  
DIN, Berlin, oktober 1984.
- 25 Technische Verordnung über Abfälle,  
Entwurf für eine Richtlinie zur Durchführung des Eluat-tests für Inertstoffe und endlagerfähige Reststoffe,  
Departement van Binnenlandse zaken, Zwitserland, augustus 1988.
- 26 Ontwerp-Bouwstoffenbesluit Bodem- en Oppervlaktewaterbescherming,  
Stcr. 121, 26 juni 1991, en aanvullende rectificatie Stcr. 130, 9 juli 1991.

- 27 Anthonissen, I.H.,  
persoonlijke mededeling, november 1992.
- 28 Beker, D.,  
Het storten van afvalstoffen,  
in Handboek voor milieubeheer, Bodembescherming, onder redactie van prof. dr. ir.  
F.A.M. de Haan, dr. ir. Ch.H. Henkens en mr. dr. D.A. Zeilmaker,  
Samsom H.D. Tjeen Willink, oktober 1992.
- 29 Weisscher, J.Th.,  
Herziene grenswaardennotitie voor C2-, C3-, C4-afval, concept,  
VROM, 18 mei 1992.
- 30 Uitloogexperimenten as van slibverbranding,  
Zuiveringschap HEW, Dordrecht, juli 1985.
- 31 Zevenbergen, Ch., Mullers, J.,  
Uitloogonderzoek aan Bodemas, resultaten.  
Intron, rapportnummer 89008, januari 1989.
- 32 Selst, R. van, Schreurs, J.,  
Toepasbaarheid van een stukslak en slakkenzand ontstaan bij het verglazen van zuiverings-  
slib,  
Intron, raportnummer 91375, november 1991.
- 33 Sloot, H.A. van der, Hoede, D.,  
Samenstelling en uitloogbaarheid van verglaasd zuiveringsslib,  
ECN, rapportnummer ECN-CX--91-089, december 1991.

