

SPECIATIE VAN CONTAMINANTEN TIJDENS UITLOGING VAN AVI-BODEMAS

Beoordeling van oplosbaarheidsbepalende
processen in het licht van mogelijke proces- en/of
beheersmaatregelen

R.N.J. COMANS
H.A. VAN DER SLOOT
P.A. BONOUVRIE

INHOUD

VOORWOORD	v
SAMENVATTING	vii
ABSTRACT	ix
1. INLEIDING	1
1.1 Achtergrond	1
1.2 Speciatie en modellering van uitloogprocessen	1
1.2.1 Speciatie van elementen tijdens uitloging	1
1.2.2 Waarom uitloogprocessen modelleren met speciatie-programma's?	2
1.2.3 Hoever kunnen we komen met speciatie-modellering?	2
2. MATERIALEN EN METHODEN	3
2.1 Gebruikte AVI-bodemas	3
2.2 Uitloog-experimenten	3
2.2.1 Vaste stof analyse	4
2.2.2 Beschikbaarheidstest	5
2.2.3 Uitloog-experimenten als functie van zuurgraad (pH) en vloeistof/vaste stof verhouding (L/S)	5
2.2.4 Uitloog-experimenten als functie van de tijd	6
2.2.5 Experimenten waarbij de redox-toestand van uitgeleegd koper wordt onderzocht	6
2.2.6 Uitloog-experimenten met uitgegloeide bodemas	6
2.2.7 Experimenten waarbij de uitloging van cadmium t.g.v. complexatie met chloride wordt onderzocht	7
2.2.8 Uitloog-experimenten met synthetisch huisvuil percolaat	7
2.2.9 Uitloog-experimenten bij lage redox potentiaal (E_h) als functie van pH	8

3.	RESULTATEN EN DISCUSSIE	11
3.1	Totaal concentratie en fractie beschikbaar voor uitloging	11
3.2	Uitloging van hoofd- en spoorelementen als functie van pH en L/S	12
3.2.1	Algemene observaties en systematiek	12
3.2.2	Modellering	13
3.3	Uitloging als functie van de tijd	33
3.4	Redox potentiaal en uitloging	35
3.5	Koper speciatie	37
3.6	Cadmium speciatie	42
3.7	Algehele discussie en implicaties	43
3.7.1	Belang van speciatie-modellering	43
3.7.2	Representativiteit van de experimenten en modellering voor AVI-bodemas in het algemeen	44
3.7.3	Lange-termijn relevantie	46
3.7.4	Beperking van contaminant-uitloging	47
4.	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	49
5.	LITERATUUR	51
	BIJLAGEN	53

VOORWOORD

De Vereniging van Afvalverwerkers (VVAV) streeft naar optimaal hergebruik van afvalverbrandingslakken (AVI-bodemas). In dit streven past een vergroting van de produktkwaliteit van dit materiaal. Hiertoe initieert en ondersteunt de Vereniging ondermeer onderzoek ter vergroting van de kennis van materiaaleigenschappen van AVI-bodemas.

Uit de in opdracht van de VVAV uitgevoerde reguliere kwaliteitscontrole blijkt dat de (uitloog)eigenschappen van AVI-bodemas een karakteristiek gedrag vertonen. Gegeven de grote heterogeniteit van de te verbranden afvalstoffen en de technische verschillen tussen AVI's onderling is dit opmerkelijk. Dit fenomeen is voor de VVAV aanleiding geweest voor nadere studie.

In 1992 heeft de VVAV - met financiële ondersteuning van het ministerie van VROM - het ECN opdracht verleend tot het uitvoeren van onderzoek naar de "chemische vorm waarin macro- en micro-componenten uit AVI-bodemas zich bevinden tijdens uitlogen" (speciatie). Dit fundamentele onderzoek is gericht op een chemische verklaring voor het geconstateerde systematische gedrag van AVI-bodemas. De VVAV acht dit onderzoek een eerste en essentiële stap in de richting van doelgerichte kwaliteitsverbetering van dit produkt.

Middels het speciatie-onderzoek heeft het ECN aangetoond dat AVI-bodemas het omringende water zeer systematisch beïnvloedt. Als gevolg van deze beïnvloeding neemt de uitloogbaarheid van micro- en macrocomponenten volgens bepaalde vaste patronen toe of af, en ontstaat het karakteristieke uitloogpatroon van AVI-bodemas. ECN heeft op laboratoriumschaal AVI-bodemas in water kunstmatig andere condities kunnen opleggen en het effect daarvan op de uitloogbaarheid gemeten. Het blijkt dat de uitloogbaarheid van AVI-bodemas volgens vaste patronen reageert op deze gewijzigde omstandigheden.

Systematisch uitlooggedrag is bij natuurlijke gesteenten/mineralen een normaal verschijnsel. Vanuit de geochemie is het gedrag van een breed scala aan mineralen bestudeerd en goed gedocumenteerd. Van het uitlooggedrag van deze mineralen is een geochemisch model opgesteld zodat het gedrag onder gedefinieerde condities voorspeld kan worden. Het ECN heeft het gedrag van AVI-bodemas onder in het laboratorium opgelegde gedefinieerde condities m.b.v. de computer vergeleken met dat van bekende mineralen. Gebleken is dat de uitloogbaarheid van een aantal elementen uit AVI-bodemas te vergelijken is met die van bepaalde mineralen.

Deze kennis geeft inzicht in de effecten van nabehandelingstechnieken op het uitlooggedrag van AVI-bodemas. *Gericht* onderzoek naar kwaliteitsverbetering van AVI-bodemas behoort daarom anno 1993 tot de mogelijkheden en zal in het vervolgtraject door de Vereniging van Afvalverwerkers geëntameerd worden.

Utrecht, juni 1993

drs. P. Hoogendoorn
voorzitter VVAV

SAMENVATTING

Het voorliggende rapport beschrijft systematisch onderzoek naar de uitloging van contaminanten uit bodemas afkomstig van twee representatieve Nederlandse AVI-installaties. In het onderzoek wordt getracht om de uitloging van elementen uit AVI-bodemas te herleiden tot de speciatie van elementen in het bodemas/water milieu, d.w.z. tot *die* elementaire processen die de verdeling van elementen tussen de bodemas en de uitloog-oplossing bepalen. Het is de doelstelling van dit onderzoek om met deze nieuwe benadering van uitloog-processen een chemische verklaring te vinden voor de in dit en eerder onderzoek waargenomen systematische uitloog-patronen van hoofdelementen en contaminanten in AVI-bodemas. Daarnaast gaat het rapport in op de vraag hoe deze basiskennis van de uitloog-processen kan worden toegepast bij het realiseren van: (1) voorspelling van de lange-termijn uitloging van AVI-bodemas onder diverse omstandigheden in het milieu van toepassing of stort, en (2) kwaliteitsverbetering van AVI-bodemas met betrekking tot uitloging, door in te grijpen en/of te sturen in die specifieke processen die tot uitloging leiden.

Het onderzoek is gebaseerd op een aantal specifieke en nauwkeurig gecontroleerde uitloog-experimenten en op geochemische modellering van de speciatie van hoofdelementen en contaminanten tijdens uitloging. De onderzochte elementen zijn: Ca, Mg, Na, K, Si, Al, Fe, Mn, SO₄, Cl, CO₃, Cd, Cu, Pb, Zn, Mo, Sb. Deze reeks bevat naast belangrijke contaminanten als Cu, Cd en Mo ook de belangrijkste hoofdelementen omdat deze bijdragen aan de zoutlast van de uitloog-oplossing en het "macrochemisch" milieu bepalen dat van invloed is op de uitloging van contaminanten. Daar de zuurgraad in grote mate de mobiliteit van elementen bepaalt is de uitloging gemeten als functie van de pH, in het gebied van pH 4-13, en bij verschillende vloeistof/vaste stof (L/S) verhoudingen. In een beperkt aantal experimenten is de uitloging van AVI-bodemas onder reducerende (zuurstofarme) condities én als functie van pH gemeten. De rol van Cu(I) en Cu(II) en van complexatie van Cu en Cd door opgeloste organische zuren is bestudeerd in een aantal geselecteerde experimenten. Deze chemische vormen (species) zijn, naast de pH, in sterke mate mede bepalend voor de uitloging van deze metalen uit AVI-bodemas.

De uitloging van de meeste elementen kan over grote delen van het bestudeerde pH-gebied worden verklaard op basis van de speciatie van deze elementen in het reststof/water milieu. De vaste fasen (mineralen) die de oplosbaarheid en dus de uitloging van elementen controleren zijn vooral (hydr)oxiden en carbonaten, die zeer gevoelig zijn voor veranderingen in de pH van de uitloog-oplossing. Het oplosbaarheids-/uitloog-minimum voor deze fasen ligt ongeveer tussen pH 8 en 10. Voor een aantal contaminanten lijkt ook sorptie aan metaal(hydr)oxiden en carbonaten een belangrijk mechanisme dat de uitloging controleert. Deze processen kunnen echter nog niet worden gemodelleerd en verdienen nader onderzoek omdat zij wellicht kunnen worden toegepast bij de verlaging van de uitloging van zware metalen en Mo.

Modellering van de speciatie van elementen in het bodemas/water milieu geeft tevens aan onder welke (verwerkings/opslag)condities de uitloging

geminimaliseerd wordt, of wanneer er juist met een verhoogde uitloging rekening moet worden gehouden. Voor koper is aangetoond dat toepassing van bodemas onder reducerende condities de uitloging waarschijnlijk sterk zal beperken.

Hoewel er voor een aantal elementen nog enkele hiaten zijn, kan worden geconcludeerd dat de in dit onderzoek gevolgde benadering van proces-gericht uitloogonderzoek en geochemische modellering het mogelijk maakt om in een heterogene reststof als AVI-bodemas de uitloogprocessen te identificeren. Het herkennen van deze processen maakt het mogelijk om hierin te sturen en doelgericht te werken aan een duurzame kwaliteitsverbetering van dergelijke reststoffen.

Met het oog op een mogelijke verbetering van de kwaliteit van AVI-bodemas, zijn een aantal richtingen aangegeven waarlangs de uitloging van contaminanten kan worden gereduceerd: (1) een hogere uitbranding van de bodemas kan Cu-emissies beperken; (2) uitwassing van zouten verlaagt de zoutlast en de Cd-uitloging; (3) carbonatatie (door verwerking/veroudering) kan de uitloging van Cd en andere zware metalen beperken door het bereiken van een pH (8-9) rond het oplosbaarheidsminimum van de metaaloxiden en door (co)precipitatie van carbonaten; (4) toevoeging van ijzer(hydr)oxiden, of stimulering van de vorming daarvan in bodemas, kan oxyanionen als Mo en Sb en zware metalen binden en daardoor de uitloging verder beperken.

ABSTRACT

This report describes a systematic investigation of contaminant leaching from municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash from two representative Dutch incinerators. The investigation attempts to explain the observed leaching of elements from MSWI bottom ash on the basis of the speciation of those elements in the bottom ash/water environment, i.e., on the basis of those elementary processes that control the partitioning of elements between the bottom ash and the solution. The aim of this study is to use this new approach to leaching processes to find a chemical explanation for the systematic leaching behaviour of major elements and contaminants observed in this study and in previous research. In addition, this report addresses the question how this fundamental knowledge of leaching processes can be applied to: (1) prediction of the long-term leaching of MSWI bottom ash in different environments of reuse or disposal, and (2) improvement of the quality of MSWI bottom ash, with respect to leaching, by modifying/controlling the specific processes leading to contaminant leaching.

The study is based on a number of specific and carefully-controlled leaching experiments, and on geochemical modelling of the speciation of major elements and contaminants during leaching of bottom ash. Investigated elements are: Ca, Mg, Na, K, Si, Al, Fe, Mn, SO₄, Cl, CO₃, Cd, Cu, Pb, Zn, Mo, Sb. In addition to important contaminants such as Cu, Cd and Mo, this set includes the most important major elements as these contribute to the high salt leaching and also constitute the chemical environment that controls the leaching of contaminants. As the acidity of the solution determines to a large extent the mobility of elements, leaching was studied as a function of pH, in the range of pH 4-13, and at different liquid/solid (L/S) ratios. In a limited number of experiments, bottom ash leaching was also studied under reducing (oxygen-poor) conditions and as a function of pH. The role of Cu(I) and Cu(II), as well as of complexation of Cu and Cd by dissolved organic acids, was studied in selected experiments. These chemical forms (species) contribute strongly, in addition to the pH, to the leaching of these metals from MSWI bottom ash.

The leaching of most elements, over large parts of pH range, can be explained on the basis of the speciation in the bottom ash/water environment. The solid phases (minerals) that control the solubility and, hence, the leaching of elements are mainly (hydr)oxides and carbonates which are very sensitive to changes in leachate pH. The solubility/leaching minimum of these solids lies approximately between pH 8 and 10. Sorption on metal (hydr)oxides and carbonates seems to be an important leaching mechanism for a number of contaminants. These processes cannot yet be modelled and deserve further study as they can possibly be applied to reduce the leaching of heavy metals and Mo.

Modelling the speciation of elements in the bottom ash/water environment also indicates conditions of reuse/disposal at which leaching is minimized or at which significant leaching has to be taken into account. It is shown that reuse of bottom ash under reducing conditions can probably limit the leaching of Cu.

Although gaps are left for a number of elements, it can be concluded that the approach of process-oriented leaching experiments and geochemical modelling, as used in this study, enables the identification of specific leaching processes in a heterogeneous matrix such as MSWI bottom ash. This identification enables activities aimed at the improvement of the leaching characteristics of such waste materials by modifying/controlling specific leaching processes.

A number of directions are indicated to improve the quality of MSWI bottom ash with respect to contaminant leaching: (1) burning out of bottom ash to a higher degree reduces Cu leaching; (2) washing out of salts reduces salts and Cd leaching; (3) carbonation (by weathering/ageing) can reduce the leaching of Cd and other heavy metals by lowering the pH to the solubility minimum of the metal (hydr)oxides and by (co)precipitation of metal-carbonates; (4) addition of iron(hydr)oxides, or stimulation of their formation, can bind oxyanions such as Mo and Sb and heavy metals and hence reduce their leaching from bottom ash.

1. INLEIDING

1.1 Achtergrond

De uitloging van contaminanten uit afvalverbrandingsresiduen (AVI-residuen) bepaalt inmiddels in grote mate de strategie rondom hergebruik en/of opslag van deze reststoffen. AVI-residuen zijn van nature inhomogeen en worden daarom vaak gezien als materialen met zeer variabele uitloog-eigenschappen. Dit uitgangspunt bemoeilijkt echter de voorspelling en modellering van het lange-termijn gedrag van AVI-residuen in het milieu aanzienlijk.

In de afgelopen jaren zijn er echter enkele publikaties verschenen [1-2] en systematische evaluaties van uitlooggegevens verricht die er op wijzen dat, ondanks de intrinsieke heterogeniteit van deze materialen, de uitlooggegevens van hoofd- en spoorelementen uit AVI-residuen zeer systematische patronen volgen. Deze systematiek lijkt aan te geven dat eenzelfde type processen de uitloging van elementen uit de reststoffen controleert en opent daarmee perspectief op een modelmatige beschrijving van de uitloging van contaminanten, die kan worden gebruikt bij de voorspelling van de lange-termijn effecten in het milieu van toepassing of deponie. Kennis van de uitloogprocessen kan tevens worden aangewend om de uitloging te sturen en daardoor de kwaliteit van AVI-bodemas te verbeteren.

De doelstelling van het voorliggende onderzoek is de uitloging van een aantal belangrijke hoofd- en spoorelementen uit AVI-bodemas van twee representatieve Nederlandse AVI-installaties systematisch te onderzoeken en te verklaren op basis van de *speciatie* van deze elementen in het reststof/water milieu. Onder de speciatie van een element wordt de chemische vorm verstaan waarin dit element zich —in de (uitloog)oplossing of in de bodemas matrix— bevindt. In dit rapport vormt geochemische modellering van de speciatie van elementen tijdens uitloging een belangrijk instrument, dat hieronder nader wordt toegelicht.

1.2 Speciatie en modellering van uitloogprocessen

1.2.1 Speciatie van elementen tijdens uitloging

Uitloging is het in oplossing gaan van elementen die gebonden zijn aan de vaste stof en is daarom afhankelijk van de chemische vorm, of speciatie, waarin deze elementen voorkomen in de vaste matrix en in de oplossing. Uitloging is géén functie van de totale concentratie van een element in de vaste stof, maar van specifieke, onder omstandigheden *mobile* vormen. Het zijn deze vormen die bij de kwaliteitsverbetering van een afvalstof dienen te worden aangepakt. In de vaste stof kan een element vooral voorkomen in (1) een eigen (mineraal) precipitaat; (2) als co-precipitaat met één of meerdere andere elementen; (3) geadsorbeerd aan het oppervlak van mineralen (b.v. ijzer(hydr)oxiden); en/of (4) ingebouwd in (silikaat)mineralen of glas. In de uitloog-oplossing kunnen elementen voorkomen als vrij ion, gecomplexeerd aan (eenvoudige)

anorganische of (gecompliceerdere) organische verbindingen. Uitloging van gecompliceerde reststoffen is het netto resultaat van de interacties tussen de uitloog-oplossing en vooral de eerste drie typen bindingsvormen.

1.2.2 Waarom uitloogprocessen modelleren met speciatie-programma's?

Via modellering wordt getracht om de uitloging van elementen uit reststoffen te herleiden tot de speciatie van elementen in het reststof/water milieu, d.w.z. tot *die* elementaire processen die de verdeling van elementen tussen de uitloog-oplossing en de vaste stof bepalen. Als zodanig levert modellering dus inzicht in hoe uitloging tot stand komt, met als tweeledig doel om op basis van proceskennis (1) de lange-termijn uitloging onder diverse omstandigheden in het milieu van toepassing of stort te kunnen voorspellen, en (2) uitloging te beperken door in te grijpen in die specifieke processen die tot uitloging leiden. Deze doelstellingen zijn alleen haalbaar wanneer de chemische processen bekend zijn. Speciatie modellering kan in principe, zelfs in zeer complexe systemen als b.v. AVI-bodemas/water, de uitloging van elementen herleiden tot slechts enkele individuele processen die het merendeel van het effect veroorzaken.

1.2.3 Hoever kunnen we komen met speciatie-modellering?

Modellering kan nooit beter worden dan de beschikbare (thermodynamische) gegevens voor de elementaire processen, zoals die zijn opgenomen in de database van het speciatie-programma, toestaan. De database van het door ECN gebruikte speciatie-programma MINTEQA2 bevat zeer veel up-to-date gegevens voor precipitatie/oplossing van vaste stoffen (mineralen). Ook voor complexatie processen met anorganische verbindingen in oplossing zijn goede gegevens beschikbaar. Complexatie met (complexe) organische verbindingen kunnen echter nog aanzienlijk minder goed worden beschreven. Ook de identificatie en modellering van adsorptie-processen aan individuele mineralen in een heterogene (reststof) matrix staat nog in de kinderschoenen.

In dit rapport wordt getracht op basis van de speciatie van elementen aan te geven welke deelprocessen verantwoordelijk zijn voor de uitloging van potentieel schadelijke componenten uit AVI-bodemas. Op basis van deze proceskennis zullen eerste implicaties worden besproken voor de wijze waarop in deze processen kan worden ingegrepen om de uitloging op een acceptabel niveau te brengen.

2. MATERIALEN EN METHODEN

2.1 Gebruikte AVI-bodemas

In het onderzoek zijn bodemas monsters van twee verschillende afvalverbrandingsinstallaties gebruikt, die zullen worden aangeduidt met AVI-1 en AVI-2. Zoals in § 3.6. nader zal worden toegelicht, zijn de bodemas monsters van AVI-1 en AVI-2 representatief voor die van Nederlandse afvalverbrandingsinstallaties in het algemeen.

In beide installaties zijn monsters genomen gedurende een periode van twee weken (wk 15-16, 1992). Door TAUW Infraconsult (Deventer) zijn de monsters van iedere installatie tot één mengmonster verwerkt. ECN heeft via TAUW van beide AVI-installaties een container bodemas van ca. 10-15 liter ontvangen voor het onderzoek. De bodemas is in een kaakbreker gemalen tot een fraktie < 2 mm. Daarbij werd de fraktie > 2 mm, die op de zeef achterbleef, steeds opnieuw door de kaakbreker gemalen totdat het gehele monster, met uitzondering van de platgeslagen metaaldelen (per monster < 0.5 liter) de zeef passeerde. Op deze wijze is getracht een zo representatief mogelijk monster samen te stellen voor het uitloog-onderzoek. In alle hierna beschreven experimenten is bodemas gebruikt met een korrelgrootte < 2 mm, tenzij anders aangegeven.

2.2 Uitloog-experimenten

Het uitloogonderzoek is opgebouwd uit een aantal verschillende experimenten die hieronder in meer detail zullen worden beschreven:

- Bepaling totaal concentratie en de fraktie beschikbaar voor uitloging (§ 2.2.1 en § 2.2.2)
- Uitloog-experimenten als functie van zuurgraad (pH) en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding (§ 2.2.3)
- Uitloog-experimenten als functie van de tijd (§ 2.2.4)
- Experimenten waarbij de redox-toestand van uitgeloozd koper wordt onderzocht (§ 2.2.5)
- Uitloog-experimenten met uitgegloeide bodemas waarmee de uitloging van koper door complexatie met organisch materiaal wordt onderzocht (§ 2.2.6)
- Experimenten waarbij de mate van cadmium uitloging t.g.v. complexatie met chloride wordt onderzocht (§ 2.2.7)
- Uitloog-experimenten met synthetisch huisvuil percolaat waarbij de complexatie van koper en cadmium met organische zuren wordt onderzocht en "co-disposal" wordt gesimuleerd (§ 2.2.8)
- Uitloog-experimenten bij lage redox-potentiaal (E_h) als functie van pH (§ 2.2.9)

2.2.1 Vaste stof analyse

Ter bepaling van de totaal concentratie van hoofd- en sporelementen in de bodemas zijn de monsters ontsloten m.b.v. een bom ontsluiting met het zuurmengsel $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ (250 mg bodemas/ 5 g zuurmengsel), een smeltontsluiting met 2.5 g natriumcarbonaat, en een smeltontsluiting met 2.5 g lithiummetaboraat. De toegepaste techniek is per element weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1. Gebruikte analysemethoden en detektielgrenzen.

Element	Methode	DTL-vaste stof (mg/kg)	DTL-oplossing ($\mu\text{g/l}$)
Na	vlam-AAS	0	10
K	vlam-AAS	0	10
Ca	ICP-AES	56	30-60
Mg	ICP-AES	20	2-4
Si	ICP-AES	2136	20-30
Al	ICP-AES	1247	1
Fe	ICP-AES	14	1-5
Mn	ICP-AES	2	1
Cl	ion-selekt. elektrode		200
SO_4	ion-chromatografie		100
S_{tot}	ICP-AES		40-80
P_{tot}	ICP-AES		7-10
Cd	ICP-AES	2	1-2
Cu	ICP-AES	4	1-3
Pb	ICP-AES	14	24-59
Zn	ICP-AES	0	1-3
As	hydride-AAS	0.04	0.05
Se	hydride-AAS	0.04	0.20
Sb	hydride-AAS	0.04	0.10
Mo	ICP-AES	8	

2.2.2 Beschikbaarheidstest

De beschikbare fractie van een element voor uitloging is bepaald m.b.v. de beschikbaarheidstest volgens NEN-7341 [3]. Met deze procedure wordt beoogd die hoeveelheid te bepalen die in de praktijk maximaal uitloogbaar is. Hiertoe wordt het materiaal verkleind tot $< 125 \mu\text{m}$ ($>95\%$) en met demiwater gedurende 3 uur uitgeloozd bij pH 7 en vervolgens 3 uur bij pH 4 (gestuurd in een pH-stat). De vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding is hierbij 100 l/kg. Slecht oplosbare minerale fasen zoals silikaten worden hierbij niet geëxtraheerd en worden dan ook verondersteld geen bijdrage aan de uitloging in praktijksituaties te leveren.

2.2.3 Uitloog-experimenten als functie van zuurgraad (pH) en vloeistof/vaste stof verhouding (L/S)

Voor het gedetailleerde speciatie onderzoek tijdens uitloging van AVI-bodemas zijn experimenten verricht over een grote pH range van 4-12 en bij L/S verhoudingen variërend van 2-10. De pH variatie is van zeer groot belang omdat de oplosbaarheid van vele minerale fasen en de speciatie van elementen in oplossing sterk afhankelijk zijn van de pH. Deze parameter kan in de praktijk ook aan grote variatie onderhevig zijn door b.v. carbonatie van de basische (pH 10-11) bodemas of door contact met zure (bodem/regenwater) oplossingen. Daarnaast geven uitloog-patronen over een grote pH range belangrijke informatie over het type verbinding(en) dat de oplosbaarheid van het betreffende element controleert. Variatie van de L/S verhouding is van belang omdat deze informatie kan verschaffen omtrent het al dan niet bereiken van oplosbaarheidsgrenzen.

Om de belangrijke pH-parameter nauwkeurig te kunnen sturen is gebruik gemaakt van een pH-stat systeem dat onder overigens dezelfde condities in 8 reaktievaten tegelijkertijd de pH meet en bijregelt tot het "setpoint". Voor de pH- bijregeling is 1 M HNO_3 en 1 M NaOH gebruikt. De ca. 300 ml experimenteervaten zijn van Teflon (PFA) en omhuld met een dubbelwandig glazen mantel waardoor gethermostatiseerd water (20 °C) wordt gepompt. De bodemas-suspensies werden continu geroerd op magneetroeders m.b.v. een Teflon-gecoate roermagneet.

Voor de L/S 2, 5 en 10 experimenten werd respectievelijk 75 g, 30 g en 15 g bodemas + 150 ml Nanopure gedeioniseerd water gebruikt. Na een equilibratietijd van 24 uur werden de suspensies afgefilterd over $0.45 \mu\text{m}$ membraanfilters en de oplossing geanalyseerd op de elementen genoemd in Tabel 1. De equilibratietijd van 24 uur is een pragmatische keuze en gebaseerd op eerdere experimenten die aangaven dat de uitloging van de meeste elementen binnen deze periode naar een plateau nadert. Zoals § 3.3 echter aangeeft, zijn de uitloogprocessen binnen 24 uur niet op evenwicht.

2.2.4 Uitloog-experimenten als functie van de tijd

Om een indruk te krijgen van het tijdsverloop van uitloogprocessen in AVI-bodemas op de korte tot middenlange termijn zijn met beide monsters experimenten uitgevoerd met equilibratietijden variërend van 1 uur tot 1 week. In 200 ml polyethyleen flessen werd 30 g bodemas gesuspendeerd in 150 ml Nanopure gedeioniseerd water ($L/S = 5$). De pH van de suspensie werd niet bijgesteld en zodoende op de "eigen" pH van de bodemas gehouden (pH 10.3-10.4). De flessen werden continu bij kamertemperatuur op een rollerbank zodanig in beweging gehouden dat de bodemas in suspensie bleef. Voor iedere equilibratietijd werd een afzonderlijke fles ingezet. Na equilibratietijden van 1 uur, 4 uur, 24 uur, 48 uur en 168 uur (1 week) werd voor ieder bodemas monster steeds één fles van de rollerbank weggenomen en de suspensie gefiltreerd over 0.45 μm membraanfilters. De oplossing werd vervolgens geanalyseerd op de elementen genoemd in Tabel 1

2.2.5 Experimenten waarbij de redox-toestand van uitgelooagd koper wordt onderzocht

In enkele geselecteerde experimenten is de redox-toestand van koper in uitloog-percolaat gemeten met de neocuprine methode [4]. In het kort beschreven werd hierbij de volgende procedure gevolgd:

50 ml monster werd indien nodig op een pH tussen 5 en 7 gebracht. Achtereenvolgens werd hieraan 5 ml natrium-citraat (30 %), 5 ml neocuprine (0.1 % in methanol) en 10 ml chloroform toegevoegd. Het geheel werd geschud en weggezet waarna de chloroform en water fasen zich scheidde. De bovenliggende chloroform fase met het aan neocuprine gebonden Cu(I) werd vervolgens afgescheiden, waarna spektrofotometrisch bij 458.8 nm Cu(I) wordt bepaald uit de absorptie van de (door neocuprine-Cu(I)-complexatie) geel gekleurde oplossing. De absorptie/Cu(I) relatie werd bepaald uit een ijkreeks van 1-1000 $\mu\text{g/l}$ CuCl_2 oplossingen die op dezelfde wijze werden behandeld als hierboven beschreven voor de uitloog-percolaten.

2.2.6 Uitloog-experimenten met uitgegloeide bodemas

Dit experiment is opgezet om het effect op koper uitloging te onderzoeken van het in bodemas aanwezig organisch materiaal, dat niet volledig in de afval-verbrandingsinstallatie is uitgebrand. Om het achtergebleven organisch materiaal te verwijderen zijn beide bodemas monsters gedurende 12 uur bij 550 °C in een oven verhit. Het gloeiverlies was 4.5 % voor AVI-1 en 3 % voor AVI-2 bodemas. Vervolgens is van ieder bodemas monster 30 g in 200 ml polyethyleen flessen met 150 ml Nanopure gedeioniseerd water gesuspendeerd bij de "eigen" pH, dus zonder bijregeling. Na uitglouien bleek deze pH 11.7-11.8 te zijn geworden (vgl. 10.3-10.4 voor de onbehandelde bodemas). De flessen werden continu op een rollerbank bij kamertemperatuur zodanig in beweging gehouden dat de bodemas in suspensie bleef. De bodemas van AVI-1 is eveneens in de onder 2.2.3. beschreven pH-stat uitgelooagd bij pH's over de

gehele range van 4 tot 12. Na 24 uur equilibratie werden de suspensies gefiltreerd over 0.45 μm membraan filters en de oplossing geanalyseerd op koper.

2.2.7 Experimenten waarbij de uitloging van cadmium t.g.v. complexatie met chloride wordt onderzocht

Cadmium vormt in oplossing sterke complexen met chloride (en in mindere mate met sulfaat). Om het effect van deze speciatie-processen op de uitloging van cadmium te onderzoeken is de bodemas van AVI-1 allereerst gedurende 24 uur uitgelooft bij de "eigen pH" (zonder bijregeling). De resultaten van de eerdere experimenten geven aan dat er bij deze pH geen of nauwelijks cadmium uitlooft (zie § 3.2.2) zodat aanwezige zouten uitgespoeld kunnen worden zonder dat er cadmium meekomt.

In 1 liter polyethyleen flessen met 750 ml Nanopure gedeïoniseerd water is 75 g bodemas gesuspendeerd ($L/S = 10$). De flessen zijn vervolgens continu bij kamertemperatuur op een rollerbank zodanig in beweging gehouden dat de bodemas in suspensie bleef. Na 24 uur werden de suspensies gefiltreerd over 0.45 μm membraan filters en werd het bodemas materiaal op de filters overgebracht in pH-stat reaktievaatjes. De filters werden hierbij nagespoeld. Bodemas materiaal achtergebleven in de 1 liter flessen werd eveneens overgespoeld in de pH-stat vaatjes. Het totaalvolume van de oplossing werd met Nanopure gedeïoniseerd water aangevuld tot 150 ml zodat de L/S verhouding op 2 werd gebracht. Bij deze L/S waarde werden de hoogste cadmium concentraties gemeten in de eerdere experimenten (zie § 3.2.2). Vervolgens is in de pH-stat, zoals beschreven in § 2.2.3, opnieuw uitgelooft bij pH 4 en pH 7 om de afgifte van cadmium uit de uitgespoelde bodemas te bepalen. Na 24 uur equilibratie zijn de suspensies gefiltreerd over 0.45 μm membraanfilters en de oplossingen geanalyseerd op cadmium.

2.2.8 Uitloog-experimenten met synthetisch huisvuil percolaat

Om het effect van complexatie met organische zuren op de uitloging van koper en cadmium te onderzoeken zijn beide bodemas monsters uitgelooft in synthetisch huisvuil percolaat [5]. Hoewel dit synthetische percolaat is ontwikkeld voor simulatie van uitloging tijdens "co-disposal" van verbrand en onverbrand huisvuil, is het hier gekozen voor de simulatie van complexatie-processen tijdens uitloging van AVI-bodemas. Hierbij wordt ervan uitgegaan dat de organische zuren in dit percolaat vergelijkbaar zijn met de organische verbindingen die uitlogen uit niet volledig uitgebrande bodemas. De samenstelling van het percolaat is weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2. Samenstelling van synthetisch huisvuil percolaat

Component*	Concentratie (g/l)
azijnzuur, CH ₃ COOH	4
propionzuur, C ₂ H ₅ COOH	3
boterzuur, C ₃ H ₇ COOH	10
valeriaanzuur, C ₄ H ₉ COOH	3
magnesiumacetaat	7
kaliumsulfaat	2.7
calciumchloride	5.5
ammoniumchloride	5.5

*pH wordt met NaOH bijgesteld tot 5.5

Van beide bodemas monsters werd 30 g gesuspenseerd in 150 ml synthetisch percolatie water (L/S = 5). De suspensies werden vervolgens uitgelooft in de pH-stat beschreven onder 2.2.3. over de gehele pH range van 4 tot 12. Na een equilibratietijd van 24 uur werden de suspensies gefiltreerd over 0.45 µm membraanfilters en de oplossingen geanalyseerd op Cu(I), Cu(II), totaal-Cu en Cd.

2.2.9 Uitloog-experimenten bij lage redox potentiaal (E_h) als functie van pH

AVI-bodemas heeft, evenals andere (industriële) slakken, de neiging om reducerende condities (i.e. een lage redoxpotentiaal of E_h) op te leggen aan de oplossing waarmee het in contact komt. Bij de toepassing van bodemas, b.v. onder een wegdek, kunnen daarom reducerende condities ontstaan. De uitlooging onder dergelijke condities wordt in deze experimenten gesimuleerd.

Om uitloog-experimenten te kunnen verrichten bij lage redox potentiaal, zonder de samenstelling van het bodemas/water milieu te verstoren, is gebruik gemaakt van het reducerende karakter van waterstofgas. In een 300 ml teflon PFA experimenteervat (zie § 2.2.3) is naast een pH-elektrode ook een E_h -elektrode aangebracht, aangesloten op een E_h -meter en een controller (E_h -stat) waarop een setpoint kan worden ingesteld. De controller activeert een solenoid klep waarmee waterstofgas (H₂) wordt gedoseerd, zodra een redox potentiaal boven setpoint wordt gemeten. Met behulp van dit gas (5% H₂/95% N₂), dat door de bodemas suspensie geleid wordt met ca. 100 ml/min, wordt de redox potentiaal verlaagd. Het experimenteervat is tevens aangesloten op de pH-stat (zie § 2.2.3) en wordt zodoende op zowel pH als E_h geregeld.

In deze specifieke experimenten is een zodanig laag setpoint gekozen dat continu H₂-gas werd doorgeborreld gedurende de uitloog-experimenten. Bodemas van AVI-1 is gedurende 24 uur uitgelooft bij L/S = 5 en pH 4, 7, 11, en 12.5, op overigens dezelfde wijze als de pH-gestuurde experimenten beschreven in § 2.2.3.

3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1 Totaal concentratie en fraktie beschikbaar voor uitloging

De basis informatie die nodig is voor ieder uitloog-onderzoek omvat het totale gehalte van de te bestuderen elementen in de vaste stof en de fraktie daarvan die potentieel beschikbaar is voor uitloging. Voor de in dit onderzoek gebruikte AVI-bodemas monsters zijn deze gegevens samengevat in Tabel 3.

Tabel 3. Totaal concentratie en beschikbaarheid voor uitloging

	Totaal concentratie (mg/kg)		Beschikbaarheid (mg/kg)		Beschikbaarheid (%)	
	AVI-1	AVI-2	AVI-1	AVI-2	AVI-1	AVI-2
Na	19422	18788	2535	967	13.05	5.15
K	10105	10371	788	585	7.80	5.64
Ca	94627	86809	27773	19110	29.35	22.01
Mg	12772	11166	1259	875	9.86	7.84
Si	221535	246118	3277	2613	1.48	1.06
Al	39812	41882	631.5	257	1.59	0.61
Fe	56677	62445	1178	1048	2.08	1.68
Mn	873	814	86.7	53.7	9.93	6.60
Cl	5171	4600	1475	872	28.52	18.96
SO ₄	-	-	12140	7340	-	-
S _{tot}	11080	8134	4124	2426	37.22	29.83
P _{tot}	2177	2923	15.2	14.2	0.70	0.49
Cd	9.70	5.25	1.9	0.9	19.59	17.14
Cu	1560	2188	127.1	105.6	8.15	4.83
Pb	1414	1404	88.6	54.8	6.27	3.90
Zn	3763	2753	761.2	518.9	20.23	18.85
As	29.0	20.20	0.54	0.27	1.9	1.3
Se	0.91	0.82	0.02	-	2.2	-
Sb	65.4	51.8	3.64	2.61	5.6	5.03
Mo	25.0	22.1	2.4	1.6	9.6	7.2

In algemene zin kan worden opgemerkt dat de totaal-concentraties van de hoofdelementen in de bodemas van AVI-1 en AVI-2 elkaar niet veel ontlopen. De spoormetaal-concentraties vertonen wel enige variatie, maar deze blijft binnen een faktor 2. De beschikbaarheid voor uitloging is voor alle gemeten elementen systematisch hoger in AVI-1 bodemas.

3.2 Uitloging van hoofd- en spoorelementen als functie van pH en L/S

3.2.1 Algemene observaties en systematiek

Voor het meer gedetailleerd onderzoek naar de processen die de oplosbaarheid en de speciatie van hoofd- en spoorelementen bepalen tijdens de uitloging van AVI-bodemas zijn nauwkeurig gecontroleerde uitloog-experimenten verricht. Daar de oplosbaarheid en speciatie van vele elementen zeer sterk afhankelijk is van de zuurgraad of pH van de oplossing [6], zijn de experimenten uitgevoerd onder zorgvuldige pH-controle in een pH-stat. De resultaten zijn per element weergegeven in § 3.2.2, tesamen met de resultaten van de modellering. De figuren bevestigen de sterke pH afhankelijkheid van de uitloging van de meeste elementen (n.b. dat de concentratie-as in de figuren logaritmisch is).

In algemene zin nemen de concentraties van de meeste metalen/kationen af met stijgende pH, terwijl die van de anionen een complexer beeld vertonen. Sulfaat concentraties stijgen licht met toenemende pH, molybdeen vertoont een sterke stijging, terwijl antimoon een maximum vertoont. Zolang een element onderverzadigd blijft in de oplossing (i.e. de concentraties onder het oplosbaarheidsprodukt van vaste stoffen van dat element blijven) wordt het meeste uitgelooft en dus de hoogste concentraties bereikt bij de laagste L/S verhoudingen. Wanneer de concentraties in oplossing onafhankelijk blijken van de L/S verhouding, dan vormt dit een aanwijzing dat het betreffende element verzadiging bereikt heeft; de concentraties in oplossing zijn dan geen functie meer van de aanwezige hoeveelheid bodemas. Sommige elementen lijken pas verzadiging te bereiken boven (Ca, Mg) of onder (Mo) een zekere pH waarde. De concentraties in oplossing zijn dan een functie van de L/S waarde totdat deze pH waarde wordt bereikt, waarna de concentraties L/S-onafhankelijk worden.

Voor de meeste metalen zijn de pH-trends (kwalitatief) vergelijkbaar met die van hun (hydr)oxide- en carbonaat-fasen in de natuur [6]. De elementen Na, K en Cl, die vrijwel uitsluitend zeer oplosbare zouten vormen, vertonen geen pH effect en bereiken systematisch de hoogste concentraties bij lage L/S verhouding. De hoge Na concentratie bij pH 13 (AVI-1, L/S = 5) wordt veroorzaakt door de grote dosering van NaOH in de pH-stat, die noodzakelijk was om deze pH te bereiken.

De hoogste concentraties worden doorgaans uitgelooft uit de bodemas van AVI-1, hetgeen mogelijk samenhangt met de systematisch hogere beschikbaarheid

voor uitloging van elementen in deze as. De zout concentraties (Na, K, Ca, Cl, SO₄) zijn hoog, en ook de zware metalen Cd, Cu, Pb, Zn en de oxyanionen Mo en Sb bereiken relatief hoge concentraties in oplossing.

3.2.2 Modellingering

Tijdens de uitloging van afvalverbrandingsresiduen speelt zich een zeer complex geheel aan processen af dat het moeilijk maakt om te onderscheiden welk proces, of welke processen, de uitloging van individuele elementen controleert. Toch is het van groot belang deze processen te onderkennen, daar alleen langs deze weg de uitloging kan worden gestuurd en het lange-termijn gedrag van de reststoffen in het milieu op betrouwbare wijze kan worden voorspeld. Het ontbreken van bepaalde oplosbaarheids-bepalende processen, of het optreden van b.v. complexatie reacties die de uitloging van een schadelijk element verhogen, kan b.v. houvast bieden bij de ontwikkeling van maatregelen om de uitloging van probleem-elementen uit AVI-residuen te beperken.

Om de individuele processen te onderzoeken die ten grondslag liggen aan de uitloging van elementen uit de hier bestudeerde bodemas monsters, is gebruik gemaakt van geochemische modellering. Voor dit onderzoek is de computer code MINTEQA2 (versie 3.11) gebruikt [7,8]. MINTEQA2 is een geochemisch evenwichts-speciatie model dat in staat is evenwichtsreacties tussen de opgeloste, geadsorbeerde, vaste en gas fasen te berekenen onder omstandigheden in het milieu. Het model omvat een zeer uitgebreide database van thermodynamische constanten voor de evenwichtsreacties tussen bovengenoemde fasen. Deze database wordt continu door de U.S. Environmental Protection Agency bijgewerkt om de thermodynamische constanten, waarop uiteraard alle model-berekeningen/voorspellingen gebaseerd zijn, up-to-date te houden. Tenzij anders vermeld, is bij de berekeningen gebruikt gemaakt van de evenwichts-constanten uit de standaard-database van MINTEQA2 (versie 3.11).

MINTEQA2 werd allereerst gebruikt om de element speciatie te berekenen in de afzonderlijke (L/S = 5) uitloog-oplossingen bij de gemeten pH. Op deze wijze werd de verdeling van elementen tussen het vrije ion en gecomplexeerde species in oplossing berekend en werd vastgesteld welke mineralen verzadigd, of dicht bij verzadiging, waren. Het model voorspelt daarbij vele minerale fasen waarvan het onwaarschijnlijk is dat deze gevormd worden bij lage temperatuur en druk. Op basis van verzadigingsindices berekend met MINTEQA2, geochemische kennis en literatuur zijn vervolgens die mineralen geselecteerd die het meest waarschijnlijk de oplosbaarheid van de uitgeloopte elementen controleren. Vervolgens is voor iedere afzonderlijke uitloog-oplossing (L/S = 5) de concentratie van de elementen berekend in evenwicht met de geselecteerde mineralen. De voorspelde oplosbaarheid van elementen is weergegeven als de totale concentratie in de uitloog-oplossingen en niet, zoals met dit type modellering wel gebruikelijk, als de activiteit van het vrije ion. De hier gekozen weergave maakt het mogelijk de model-voorspellingen tesamen met de analytische uitlooggegevens te presenteren in log-concentratie/pH figuren waarin de karakteristieke uitloog-patronen en concentratie-niveaus behouden blijven. De resultaten van de model-berekeningen zijn weergegeven in de Figuren 1 t/m 16. Hieronder volgt per element een nadere toelichting.

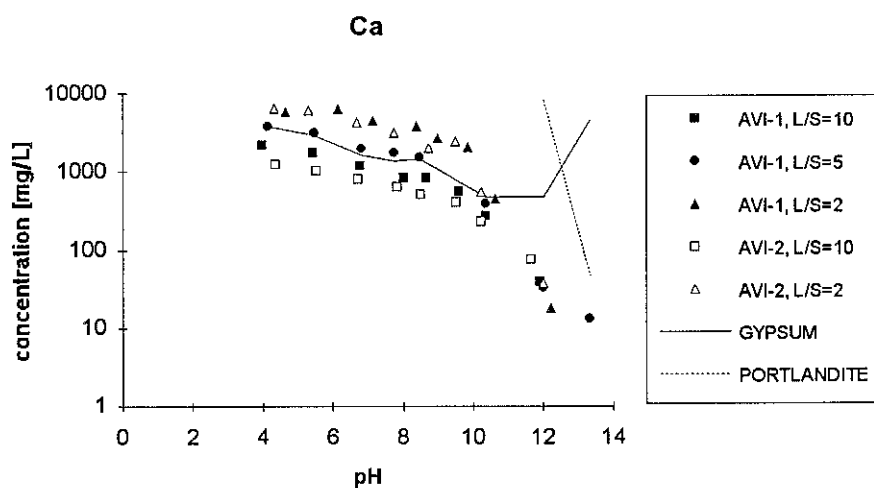
Calcium

Uitloogpatroon:

Calcium is het belangrijkste uitgeloopte kation en bereikt zeer hoge concentraties in de uitloog-oplossingen. De Ca-uitloog neemt sterk toe wanneer de pH verlaagd wordt van ca. 12 tot 9. Bij verdere verlaging van de pH is de concentratie-toename geringer.

Modellering:

MINTEQA2 berekeningen geven aan dat Ca niet in evenwicht is met calciëet (CaCO_3) bij atmosferische CO_2 -druk (350 ppm of $10^{-3.5}$ atm.). Calciëet controleert doorgaans de oplosbaarheid van calcium onder atmosferische condities. De hoge Ca-concentraties geven dan ook aan dat de bodemas suspensies binnen de equilibratie-periode van 24 uur geen evenwicht bereiken met de atmosfeer. De steilheid van de portlandiet (Ca(OH)_2) lijn geeft aan dat de uitloog-oplossingen ook niet in evenwicht zijn met dit mineraal. In het pH-gebied < 10 liggen de Ca- en SO_4 -concentraties rond de oplosbaarheid van gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dit mineraal is goed oplosbaar en niet afhankelijk van de pH. De uitloog van calcium is daarom hoog en vrijwel onafhankelijk van de pH. Op de (middel)lange-termijn zal de Ca-concentratie gaan afhangen van, en beperkt worden door, de mate van carbonatisatie (reactie met CO_2). De uitgeloopte calcium concentraties zullen daardoor op termijn dalen.



Figuur 1. Calcium uitloog uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer.

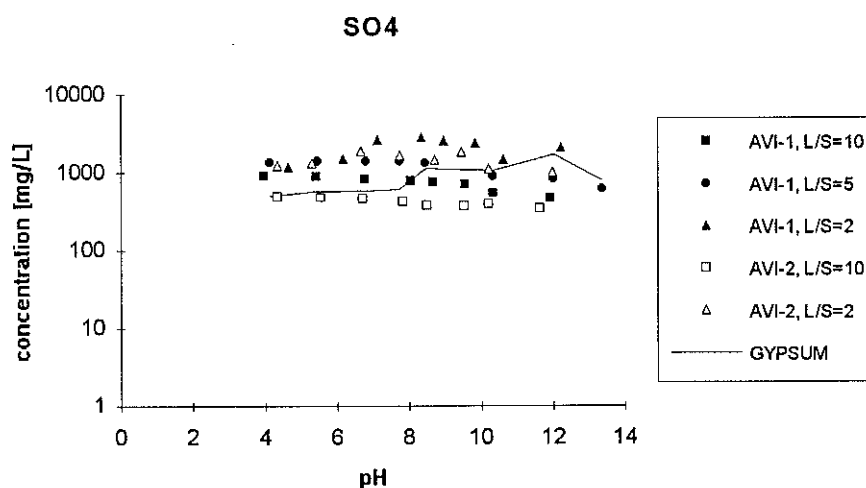
Sulfaat

Uitloogpatroon:

Het belangrijkste uitgeloopte anion is sulfaat. Ook dit ion bereikt zeer hoge concentraties en bepaalt tesamen met calcium grotendeels het macrochemisch milieu (of de basissamenstelling) van de uitloog-oplossing. De sulfaat-uitloging is slechts in beperkte mate pH-afhankelijk.

Modellering:

Zoals hierboven bij calcium al is aangegeven liggen de Ca- en SO_4 -concentraties bij $\text{pH} < 10$ op het niveau dat wordt voorspeld door de oplosbaarheid van het mineraal gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dit verklaart ook de geringe pH-afhankelijkheid. In tegenstelling tot calcium, dat op termijn door carbonatie minder zal gaan uitlogen, ligt een dergelijk uitloging-beperkend proces voor sulfaat minder voor de hand.



Figuur 2. Sulfaat uitloging uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer.

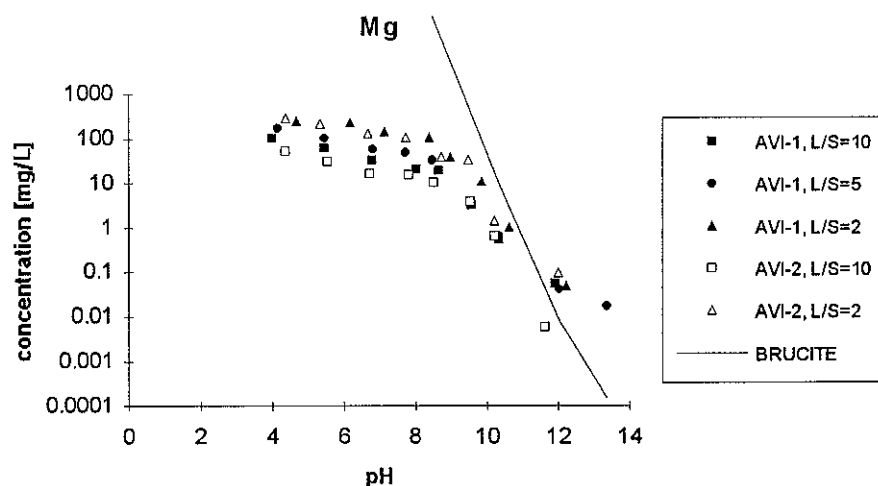
Magnesium

Uitloogpatroon:

De magnesium uitloging neemt sterk toe wanneer de pH daalt van sterk alkalische pH tot ca. pH = 9. Bij verdere pH-verlaging verloopt de concentratie toename minder steil. Het uitloog-patroon lijkt sterk op dat van Ca.

Modellering:

Evenals calcium, wordt ook van magnesium verwacht dat carbonaat-mineralen de oplosbaarheid bepalen in het intermediaire pH gebied. Het gebrek aan evenwicht met de atmosfeer legt daarom waarschijnlijk ook hier geen limiet op de magnesium concentratie (hetgeen ook blijkt uit de toenemende concentraties met afnemende L/S verhouding). Bij pH waarden > 10 worden de concentraties onafhankelijk van de L/S waarde en liggen rond het stabiliteits-veld van bruciet ($Mg(OH)_2$). Dit mineraal controleert dan ook waarschijnlijk de magnesium concentraties bij hoge pH, dus ook bij de "eigen" pH van de bodemas (het datapunt bij pH >13 is afwijkend vanwege een zeer hoge ionsterkte).



Figuur 3. Magnesium uitloging uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer.

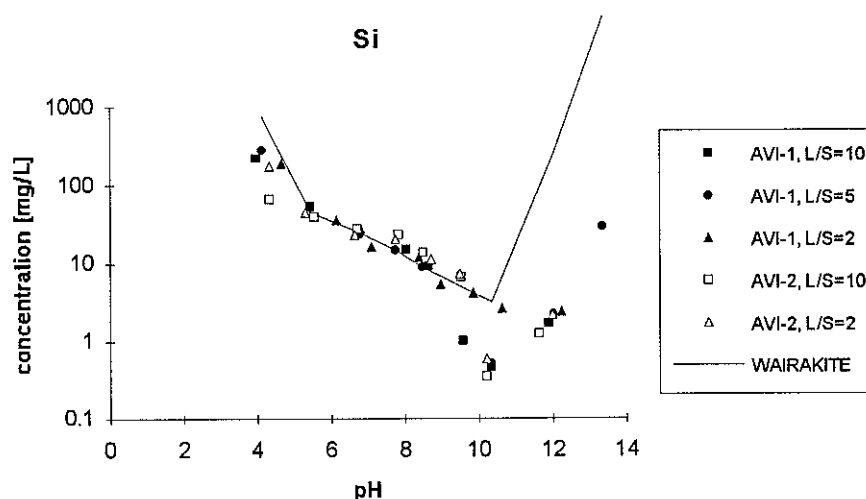
Silicium

Uitloogpatroon:

De uitgeloopte silicium concentraties nemen vanaf de "eigen" pH van de bodemas (ca. 10.3) sterk toe bij zowel toename als afname van de pH. De silicium uitlozing is over het gehele pH-gebied onafhankelijk van de L/S verhouding.

Modellering:

Afnemende Si-concentraties met toenemende pH in de uitloog-oplossingen (Fig. 4) worden niet veroorzaakt door de oplosbaarheid van amorf of kristallijn SiO_2 . Eenzelfde trend werd waargenomen in poriënwater in een lysimeter met poederkool vliegias [13]. De uitlooggegevens in die studie konden worden gemodelleerd op basis van de oplosbaarheid van het zeoliet-achtige mineraal wairakiet ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). De silicium concentraties in de uitloog-oplossingen van de hier bestudeerde AVI-bodemas (Fig. 4) volgen tot pH = 10 eveneens exact de oplosbaarheid van wairakiet bij de gemeten Ca en Al concentraties. Hoewel niet bekend is of wairakiet ook daadwerkelijk in reststoffen als vliegias en AVI-bodemas wordt gevormd, is de overeenkomst tussen de gemeten en berekende Si-uitlozing wel zeer suggestief voor een oplosbaarheidscontrole door dit mineraal. Aluminium silikaten zijn vaker gesuggereerd als oplosbaarheids-controlerende fasen in poederkool vliegias [13, en referenties daarin].



Figuur 4. Silicium uitlozing uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer.

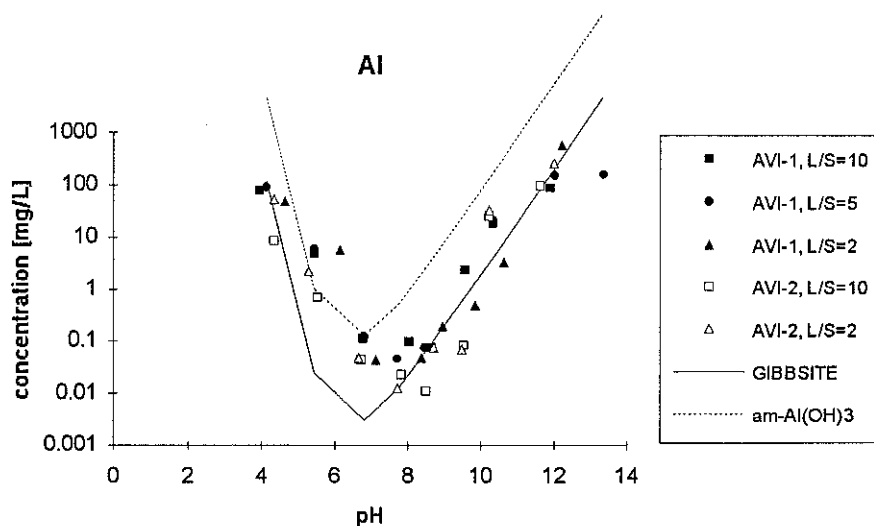
Aluminium

Uitloogpatroon:

De aluminium uitlozing neemt vanaf neutrale pH (7-8) zeer sterk toe naar zowel zure als alkalische condities en bereikt bij de uiterste pH-waarden hoge concentraties. De Al-uitlozing vertoont geen systematische afhankelijkheid van de L/S-verhouding, hetgeen wijst op verzadiging van de oplossing.

Modellering:

De uitlozing van aluminium vertoont duidelijk het V-vormige patroon van aluminium hydroxide. De figuur toont de berekende oplosbaarheid van zowel amorf- als kristallijn- (gibbsiet) $\text{Al}(\text{OH})_3$. De uitlooggegevens worden goed voorspeld op basis van deze mineralen. Bij pH-waarden < 7 liggen de gegevens het dichtst bij de oplosbaarheid van amorf $\text{Al}(\text{OH})_3$, terwijl deze bij hogere pH het best worden beschreven met gibbsiet. De hoge Al-concentraties onder alkalische condities ontstaan door de vorming van Al-hydroxide complexen in de oplossing.



Figuur 5. Aluminium uitlozing uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer.

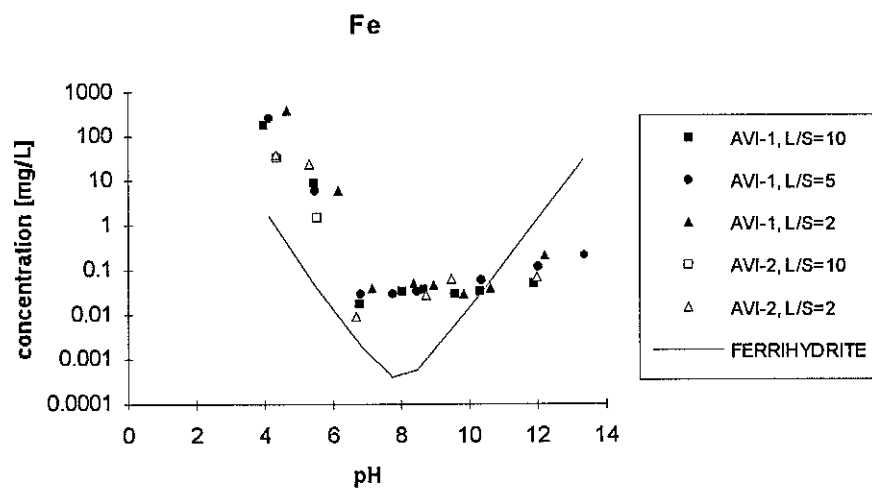
IJzer

Uitloog-patroon:

Het uitloog-patroon van Fe lijkt op dat van Al, maar vertoont slechts een geringe concentratie toename bij alkalische pH. De vrijwel L/S-onafhankelijke uitloging wijst op verzadiging van de oplossing.

Modellering:

Amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ofwel ferrihydriet, is een voor de hand liggend mineraal als het gaat om oplosbaarheidscontrole van ijzer in het natuurlijk milieu. De uitlooggegevens voor ijzer volgen de berekende stabiliteitslijn voor ferrihydriet, maar de gemeten concentraties liggen tot twee orden van grootte hoger. Dergelijke waarnemingen zijn eerder toegeschreven aan de aanwezigheid van colloidaal Fe en/of onnauwkeurigheid van de stabiliteitsconstante voor amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [13]. Bij hoge pH (> 8) wijkt het patroon duidelijk af en lijkt er sprake van een tweede Fe-fase.



Figuur 6. IJzer uitloging uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer.

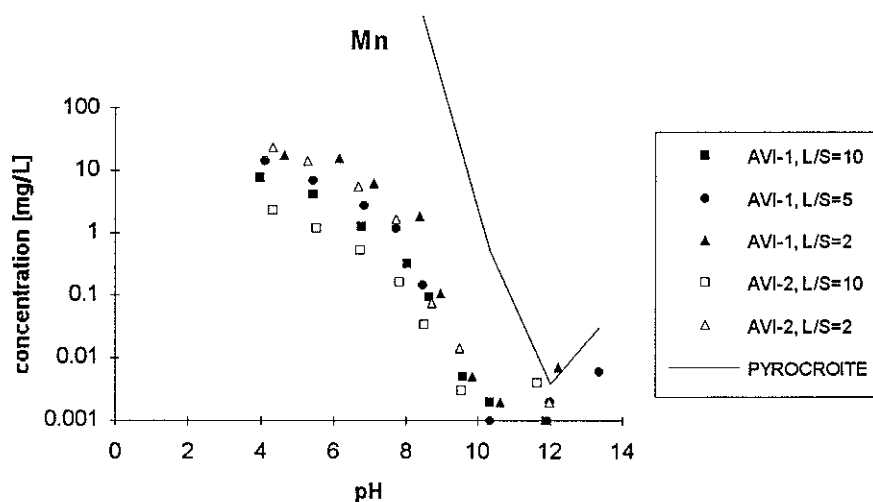
Mangaan

Uitloog-patroon:

Evenals bij Si ligt het concentratie-minimum van Mn exakt rond de "eigen" pH van de bodemas (ca. 10.3). De uitloging van Mn neemt zeer sterk toe wanneer de pH verlaagd wordt. Ook sterk alkalische condities leiden tot een verhoogde Mn uitloging.

Modellering:

Vrijwel alle Mn-gegevens, over het gehele pH-trajekt, zijn onderverzadigd t.o.v. pyrocroit ($Mn(OH)_2$). MINTEQA2 berekeningen geven geen betere fit met andere kandidaat mangaanmineralen. Bij pH-waarden > 8 vallen de gegevens van beide bodemas monsters en de diverse L/S-waarden samen en vertonen een pH-afhankelijkheid analoog aan die van pyrocroit. Waarschijnlijk is mangaan bij lage pH niet oplosbaarheid-gecontroleerd, getuige ook het uiteenlopen van de concentraties bij verschillende L/S waarden. Bij hogere pH lijkt een Mn-(hydr)oxide de uitloging te controleren.



Figuur 7. Mangaan uitloging uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer.

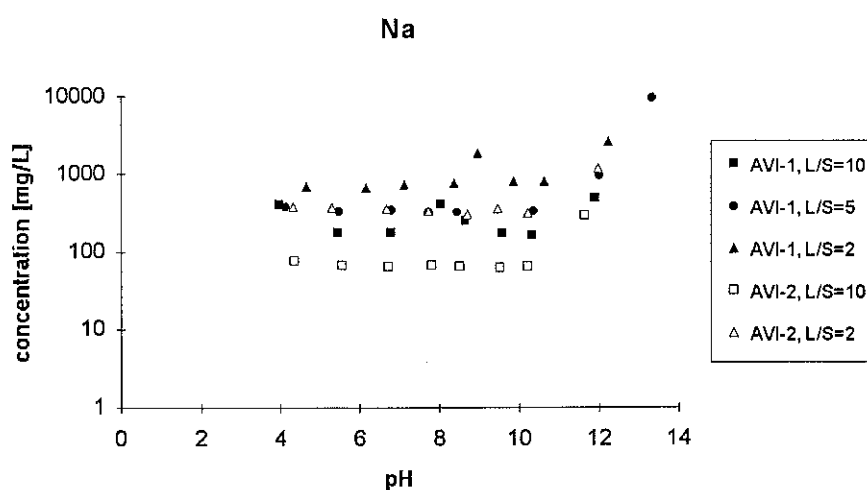
Natrium

Uitloog-patroon:

De Na uitloging is niet afhankelijk van de pH. De toename bij $\text{pH} > 12$ is het gevolg van de hoge NaOH dosering door de pH-stat om deze hoge pH waarden te bereiken. De gemeten concentraties nemen duidelijk toe met afnemende L/S waarden.

Modellering:

Natrium vormt zeer oplosbare zouten. De uitloging van Na wordt daarom niet anders dan door de beschikbare hoeveelheid van deze zouten beperkt, hetgeen overeenkomt met de toenemende concentraties met afnemende L/S waarden.



Figuur 8. Natrium uitloging uit AVI-bodemassas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding.

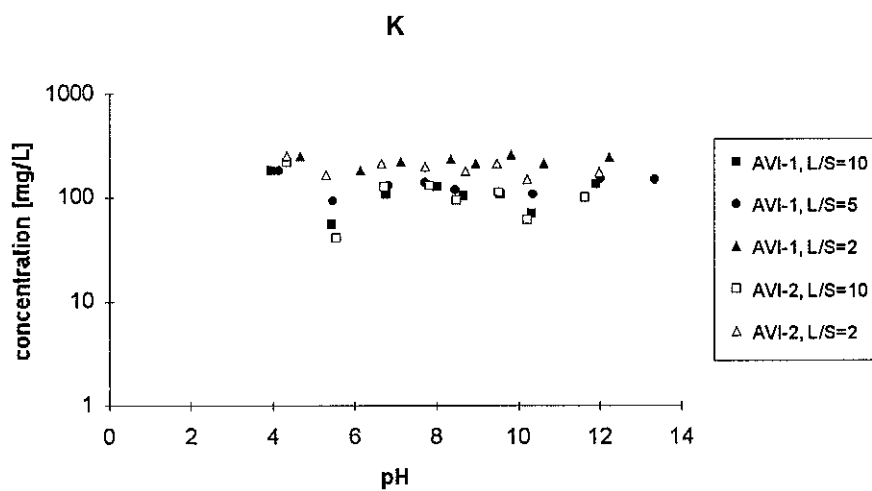
Kalium

Uitloog-patroon:

Evenals bij Na is de uitloging van K niet pH-afhankelijk. Ook hier is de uitloging uitsluitend afhankelijk van de L/S waarde.

Modellering:

Kalium vormt zeer oplosbare zouten. De uitloging van K wordt daarom niet anders dan door de beschikbare hoeveelheid van deze zouten beperkt, hetgeen overeenkomt met de toenemende concentraties met afnemende L/S waarden.



Figuur 9. Kalium uitloging uit AVI-bodemias als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding.

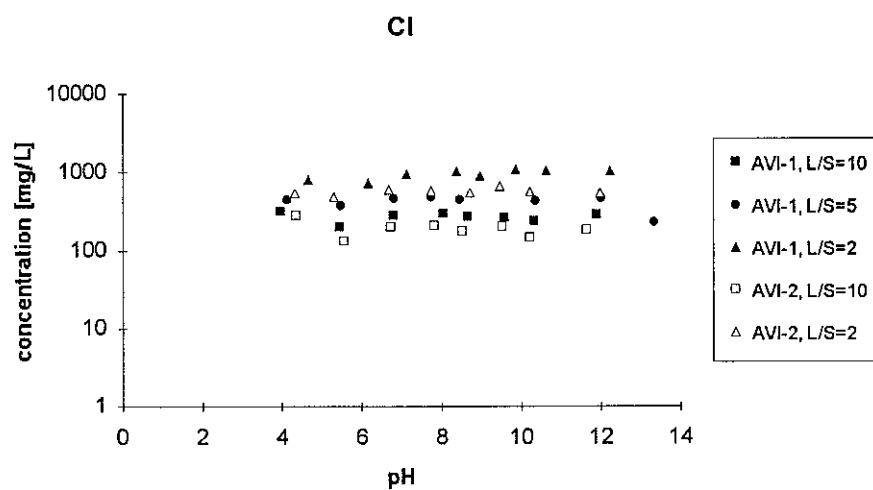
Chloride

Uitloog-patroon:

Evenals bij de alkalimetalen Na en K is de uitloging van Cl onafhankelijk van de pH. De gemeten concentraties zijn over het gehele pH-bereik op vrijwel proportionele wijze afhankelijk van de L/S waarde: de concentraties bij L/S = 5 zijn twee maal, en bij L/S = 2 vijf maal zo hoog als die bij L/S = 10.

Modellering:

Chloride vormt zeer oplosbare zouten. De uitloging van Cl wordt daarom niet anders dan door de beschikbare hoeveelheid van deze zouten beperkt, hetgeen overeenkomt met de toenemende concentraties met afnemende L/S waarden.



Figuur 10. Chloride uitloging uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding.

Cadmium

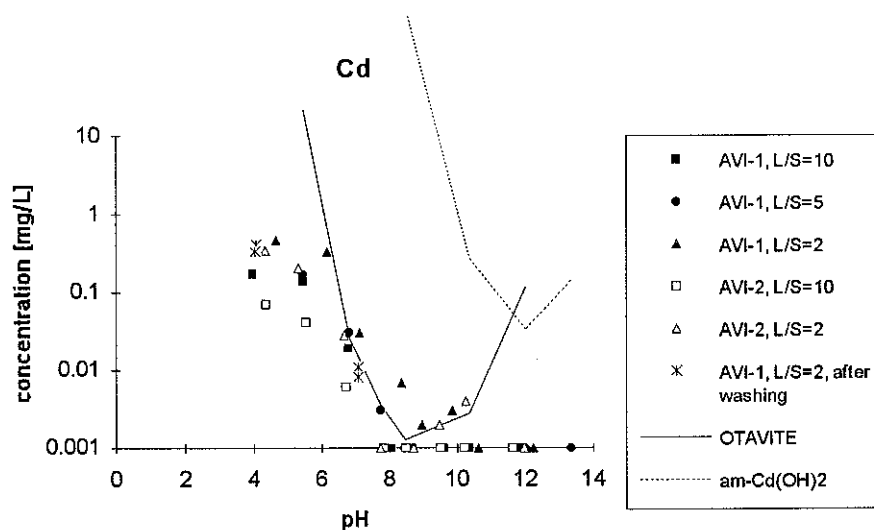
Uitloog-patroon:

Cadmium wordt in hoge concentraties uitgelooagd bij zeer lage pH, maar neemt sterk af met toenemende pH.

Modellering:

De gemeten concentraties blijven ver beneden de oplosbaarheid van $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Het cadmium-mineraal dat echter op de langere termijn van belang kan worden, na carbonatatie van de bodemas in contact met de atmosfeer, is otaviet of CdCO_3 . Zoals hierboven al aangegeven zijn de oplossingen echter niet in evenwicht met CO_2 in de atmosfeer. Figuur 11 toont de stabiliteitslijn van otaviet, berekend met MINTEQA2 en uitgaande van een gesloten systeem met onafhankelijk gemeten totaal- CO_3 in de uitloog-oplossingen bij iedere afzonderlijke pH. De berekeningen geven aan dat Cd uitloging in het gehele pH midden-trajekt inderdaad wordt gecontroleerd door otaviet.

Cadmium heeft ook een zeer hoge affiniteit voor het calciumcarbonaat-rooster (calciet) omdat het vrijwel dezelfde lading en ionstraal heeft als calcium [15]. Door sorptie aan (coprecipitatie met) calciet en/of de vorming van een Ca/Cd-carbonaat solid-solution kunnen Cd concentraties beperkt worden tot onder de oplosbaarheid van otaviet [15]. In kalkrijke (grondwater) milieus is aangetoond dat dit proces de Cd-concentraties in oplossing beperkt [14]. Het is nog niet duidelijk welke rol sorptie aan calciet speelt bij de uitloging van Cd uit AVI bodemas en in hoeverre de zeer lage concentratie-punten in Figuur 11, onder de oplosbaarheid van otaviet, hierdoor verklaard kunnen worden. Hoewel eerder werd aangegeven dat er geen chemisch evenwicht is bereikt tussen Ca in de uitloog-oplossingen en calciet, kan zich wel enige calciet hebben gevormd bij de hoge pH en calcium concentraties. Een initiële adsorptie en vervolgens inbouw in calciet, c.q. otaviet-vorming, tijdens de carbonatatie van AVI-bodemas kan de Cd-concentraties op termijn waarschijnlijk sterk beperken. Dit



Figuur 11. Cadmium uitloging uit AVI-bodemas als functie van pH en L/S. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer. Tevens is uitloging aangegeven na wassing van bodemas (zie § 3.5).

effekt zal des te sterker zijn wanneer b.v. door zout-uitwassing de vorming van zeer oplosbare Cd-chloride complexen kan worden beperkt.

Koper

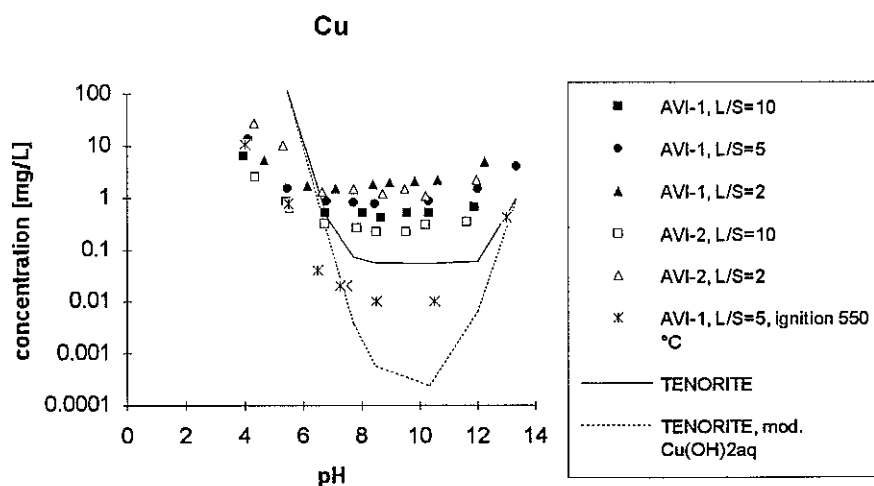
Uitloog-patroon:

Uitloging van bodemas leidt doorgaans tot hoge koper concentraties, zoals ook blijkt uit de twee monsters in deze studie (Figuur 12). De concentratie daalt sterk tussen pH 4 en 6, maar blijft bij hogere pH ongeveer constant op waarden rond 1 mg/L, alleen afhankelijk van de L/S ratio.

Modellering:

Tenoriet of CuO is wel gesuggereerd als zijnde het belangrijkste mineraal dat de oplosbaarheid van koper controleert in een zuurstofrijk milieu [13], hoewel ook Cu-carbonaten van belang kunnen zijn. Ook in voornoemde vliegassymeter studie leek tenoriet de uitloging van koper te controleren [13]. Figuur 12 toont duidelijk aan dat koper, met uitzondering van pH < 6 à 7, systematisch en sterk oververzadigd is t.o.v. tenoriet.

Van AVI bodemas is bekend dat er water-oplosbare organische verbindingen uitlogen door incomplete verbranding van het oorspronkelijke afval. Dergelijke verbindingen kunnen, vanwege de hoge affiniteit van koper voor organisch materiaal, de oplosbaarheid van dit metaal verhogen door de vorming van zeer oplosbare (organo)koper-complexen (zie ook § 3.4.). Het belang van de vorming van organo-koper complexen is onderzocht door een bodemas monster van AVI-1 gedurende 8 uur bij 550 °C te verhitten en vervolgens over de gehele pH range van 4 tot 12 uit te logen bij L/S = 5. Er werd aangenomen dat deze behandeling de vorming van organo-koper complexen zou voorkomen door het achtergebleven organisch materiaal in de bodemas te verbranden. Zoals Figuur 12 aangeeft leidt deze procedure tot een zeer sterke verlaging van de koper uitloging, vooral tussen pH 6 en 11. Deze pH-afhankelijkheid is in overeenstemming met de aanwezigheid van organo-koper complexen in de onbehandelde bodemas. Bij lage pH zijn de functionele zuurgroepen op het organisch materiaal geprotoneerd (bezet met H⁺), waardoor de complexatie van



Figuur 12. Koper uitloging uit AVI-bodemas als functie van pH en L/S. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer. Tevens is uitloging aangegeven na uitgloeien van bodemas.

koper beperkt wordt. Bij hoge pH worden stabiele koper-hydroxide complexen gevormd die concurreren met de organische verbindingen en het relatieve belang van de organo-koper complexen verlagen. Het behandelde monster volgt het oplosbaarheidspatroon van tenoriet, maar is nu systematisch onderverzadigd.

De oplosbaarheid van koper, zoals voorspeld door de MINTEQA2 berekeningen, wordt in sterke mate bepaald door de stabiliteit van de opgelobare hydroxide complexen, met name het $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ complex. Log K voor de reactie $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$ is gelijk aan -13.7 in de MINTEQA2 database en is meer dan twee orden van grootte hoger dan de waarde van -16.2 die door anderen wordt gerapporteerd [16]. Laatstgenoemde waarde is ook in overeenstemming met de biologische opname van opgelost koper [17]. Wanneer de waarde van -16.2 wordt gebruikt in MINTEQA2, blijkt de berekende oplosbaarheid van tenoriet beduidend lager uit te vallen (Fig. 12). De uitlooggegevens bij $\text{pH} < 7$ blijken dan onderverzadigd, en bij $\text{pH} > 7$ oververzadigd t.o.v. dit mineraal. Samenvattend kan gesteld worden dat de oplosbaarheid van koper tijdens de uitloging van bodemas wordt gecompliceerd door complexatie met achtergebleven organisch materiaal en door onzekerheid betreffende de stabiliteit van het $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ complex. Het feit dat Cu concentraties na uitloging van het behandelde AVI-1 monster tot ca. een orde van grootte afwijken van de voorspelde oplosbaarheid in evenwicht met tenoriet, sluit oplosbaarheidscontrole door dit mineraal daarom niet uit.

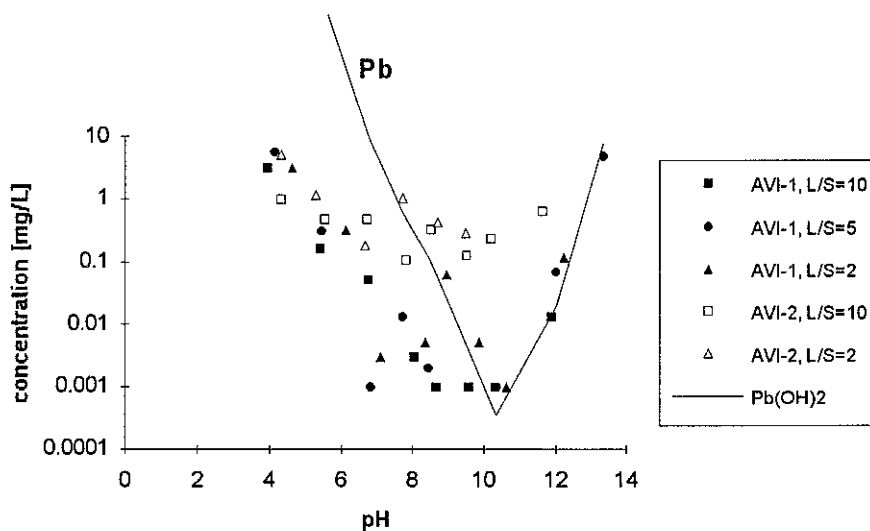
Lood

Uitloog-patroon:

Het gedrag van lood is ingewikkeld en verschilt tussen de bodemas monsters van AVI-1 en AVI-2. Bij AVI-1 is er sprake van een duidelijk concentratie (uitloog-) minimum rond pH 8-10. Boven en onder deze pH neemt de uitloging van Pb zeer sterk toe. De uitloging van AVI-2 vertoont slechts een zeer geringe pH-afhankelijkheid.

Modellering:

De gegevens van AVI-1 kunnen bij pH-waarden > 8 redelijk beschreven worden op basis van de oplosbaarheid van $Pb(OH)_2$. Bij lagere pH is sprake van onderverzadiging. De Pb-concentraties in de uitloog-oplossingen van AVI-2 bodemas vertonen een totaal verschillend beeld en zijn in aanzienlijk mindere mate pH-afhankelijk. Het is op dit moment onduidelijk welke processen de Pb-speciatie in de uitloog-oplossingen van de AVI-1 en AVI-2 bodemas zo sterk doen verschillen. Voor geen enkel ander element is een zo sterk verschillend gedrag tussen beide bodemas monsters geconstateerd.



Figuur 13. Lood uitloging uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer.

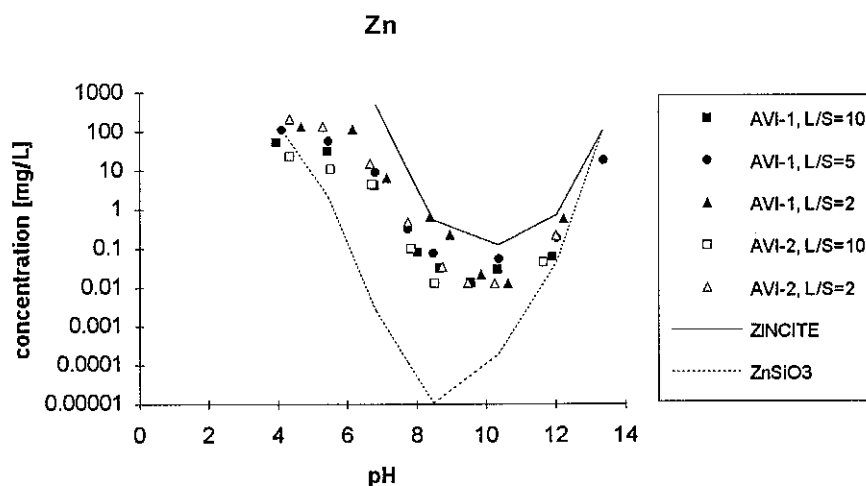
Zink

Uitloog-patroon:

Evenals de voorgaande zware metalen vertoont Zn een V-vormig uitloogpatroon. Evenals bij Pb ligt het concentratie minimum tussen pH 8 en 10. Buiten dit pH-gebied neemt de Zn uitloging sterk toe naar zowel het zure als het alkalische gebied.

Modellering:

Afgezien van het zure pH-gebied van 4-6 vertoont uitgeloozd zink hetzelfde beeld als wordt voorspeld op basis van de oplosbaarheid van zinkiet (ZnO), zij het dat de concentraties systematisch ca. één orde van grootte lager liggen. Een tweede Zn-mineraal dat dicht bij verzadiging licht volgens de MINTEQA2 berekeningen is Zn-silikaat ($ZnSiO_3$). Ook dit mineraal vertoont een concentratie/pH patroon vergelijkbaar met de gemeten uitloog-gegevens, maar voorspelt 1-3 orden van grootte lagere concentraties in het midden pH-gebied. Zowel zinkiet als $ZnSiO_3$ kunnen bijdragen aan de oplosbaarheidscontrole van Zn in de uitloog-oplossingen. De gegevens liggen in het grootste deel van het pH-gebied het dichtst bij zinkiet, maar worden wellicht bij hoge en/of lage pH gecontroleerd door $ZnSiO_3$. Gardner [18] concludeerde uit evenwichts-berekeningen dat Zn uitloging uit AVI-(bodem)as gecontroleerd werd door $Zn(OH)_2$ en $ZnSiO_3$. Zinkiet is echter minder oplosbaar en geeft een betere beschrijving van de uitloog-gegevens van de hier bestudeerde bodemas monsters.



Figuur 14. Zink uitloging uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer.

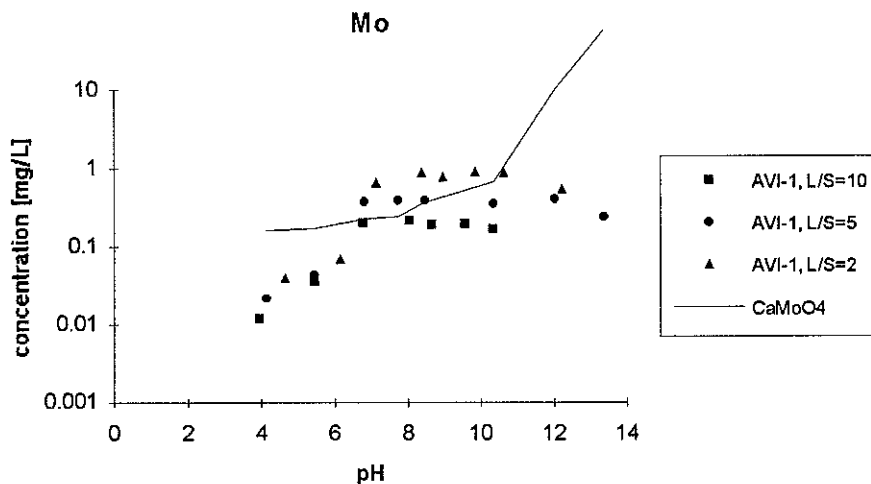
Molybdeen

Uitloog-patroon:

Van Mo is bekend dat het zeer mobiele oxyanionen vormt en dat het bij pH > 5 voornamelijk voorkomt in de vorm MoO_4^{2-} . Molybdeen uitloog-gegevens zijn alleen beschikbaar voor AVI-1. De concentratie neemt sterk toe tussen pH 4 en 7 en blijft vrijwel constant bij hogere pH.

Modellering:

Daar voor molybdeen geen gegevens zijn opgenomen in de MINTEQA2-database, is dit element voor deze studie toegevoegd als de component MoO_4^{2-} , tesamen met de stabiliteitsconstanten voor complexatie processen in oplossing en vaste stoffen gecompileerd door Rai & Zachara [19]. Van de uit [19] beschikbare Mo-mineralen wordt de oplosbaarheid van PbMoO_4 en CaMoO_4 het dichtst benaderd. MINTEQA2 berekeningen geven echter aan dat de uitloog-gegevens niet in evenwicht zijn met PbMoO_4 . De berekende Mo concentraties in evenwicht met CaMoO_4 zijn weergegeven in Figuur 15 en liggen dicht bij de gemeten Mo concentraties tussen pH 7 en 10. Dit mineraal lijkt daarom Mo-uitloog in dit pH gebied te controleren. Van CaMoO_4 is ook wel gesuggereerd dat het de Mo concentraties in kalkrijk water controleert [9]. Evenwichtsberekeningen aan uitloog-oplossingen van poederkool vlieg-as wezen echter niet op dit mineraal als de oplosbaarheidsbepalende fase voor Mo [13]. Hoewel speculatief, kan bij de sterke afname van Mo bij pH < 7 gedacht worden aan sorptie aan ijzer(hydr)oxiden in de bodemas. Molybdeen vertoont een sterk toenemende affiniteit voor dergelijke mineralen met afnemende pH in deze range [20].



Figuur 15. Molybdeen uitlooging uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Lijnen geven de resultaten van de MINTEQA2 modellering weer

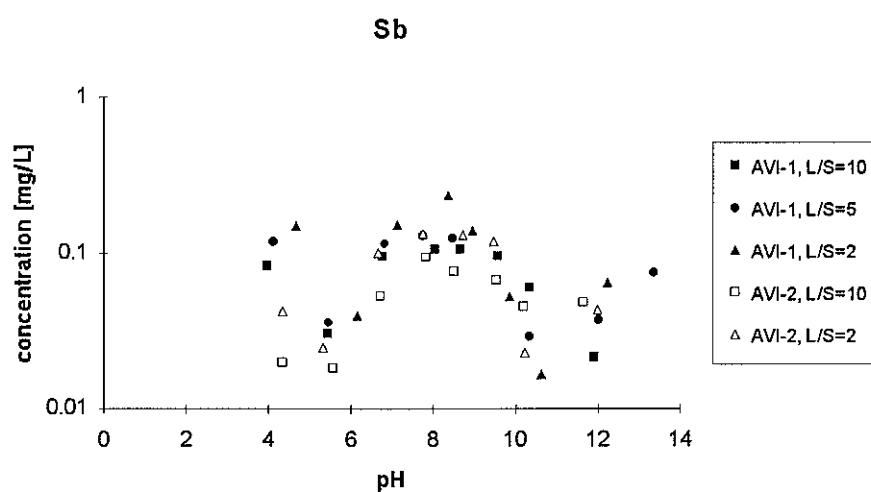
Antimoon

Uitloog-patroon:

Het gedrag van antimoon is zeer complex maar tegelijkertijd zeer systematisch. Beide bodemas monsters vertonen, ongeacht de L/S-waarde, hetzelfde patroon.

Modellering:

Het systematische uitloog-patroon (Fig. 16) lijkt duidelijk op een oplosbaarheidscontrole te wijzen. De MINTEQA2-database geeft hierover echter geen uitsluitsel.



Figuur 16. Antimoon uitloging uit AVI-bodemas als functie van pH en vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding.

