

NN31545.1530

NOTA 1530

mei 1984

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding  
Wageningen

KOLOMPROEVEN MET PERCOLATIEWATER UIT EEN AFVALSTORT

III. GEDRAG VAN NIET-VERZUURD, GESTABILISEERD

PERCOLATIEWATER IN DE BODEM

dr. J. Hoeks, H. Hoekstra en A.H. Ryhiner

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-  
middelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een  
eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende  
discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen  
de conclusies van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet  
is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut  
in aanmerking



15 AUG. 1984



## I N H O U D

	Blz.
1. INLEIDING	1
2. PROEFOPZET EN GEBRUIKTE MATERIALEN	2
2.1. Samenstelling van het percolatiewater	2
2.2. Gebruikte grondsoorten	4
2.3. Opzet van de kolomexperimenten	5
2.4. Uitvoering van de analyses	7
3. INTERACTIEPROCESSEN IN DE GRONDKOLOMMEN	8
3.1. Dispersie/diffusie-verschijnselen	8
3.2. Afbraak en aard van de opgeloste organische stoffen	11
3.3. Adsorptieverschijnselen	15
3.3.1. De eenwaardige elementen Na, NH <sub>4</sub> en K	15
3.3.2. De tweewaardige elementen Ca en Mg	18
3.4. Chemische evenwichtsreacties	20
3.4.1. Precipitatie van carbonaten	20
3.4.2. De metalen Fe, Zn, Cu, Cd, Pb en Ni	23
4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	31
LITERATUUR	34

## 1. INLEIDING

Percolatiewater uit een afvalstort is sterk verontreinigd met organische en anorganische stoffen. Behalve aard en samenstelling van de vaste afvalstoffen spelen ook de microbiologische afbraakprocessen in het stort hierbij een belangrijke rol (HOEKS, 1981). Aanvankelijk vinden in een afvalstort vooral verzuringsprocessen plaats, waarbij complexe organische stoffen worden afgebroken tot eenvoudige suikers, alcoholen, aminozuren en vetzuren. In deze fase bevat het percolatiewater veel organische zuren ( $\text{COD} \approx 60\,000 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_2$ ; 95% hiervan bestaat uit vluchtige vetzuren; zie HARMSSEN, 1980, 1983). In een later stadium begint in het stort methaangisting op te treden, waarbij de organische zuren worden afgebroken tot methaan- en koolzuurgas. De organische belasting van het percolatiewater neemt daardoor sterk af ( $\text{COD}$  daalt tot minder dan  $5000 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_2$ ) en vrije vetzuren zijn niet langer aantoonbaar. Hierdoor en door de sterke stijging van de pH (van 5,6 tot meer dan 7,5) neemt ook het gehalte van metalen (met name Ca, Fe, Zn, Ni en nog enkele andere zware metalen) sterk af (MESU, 1980; HOEKS, 1981).

In verband met de kans op grondwaterverontreiniging is het belangrijk om het gedrag van het percolatiewater in de bodem te kennen. Eerder onderzoek met percolatiewater van een afvalstort tijdens het verzuringsstadium (HOEKS, 1977; BEKER, 1977; BORST, 1978; HOEKS e.a., 1979; HOEKS and BORST, 1982) heeft aangetoond dat de vluchtige vrije vetzuren goed worden afgebroken in de bodem onder anaerobe omstandigheden. Door methaangisting worden de vetzuren volledig afgebroken tot  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$ . Dit gebeurt zelfs bij zeer hoge zuurconcentraties in het percolatiewater. Tevens heeft dit onderzoek aangetoond dat vrije vetzuren complexen vormen met metaal-ionen, waarbij de lading van het complex lager is dan van de vrije metaal-ionen. BEKER (1977) toonde

aan dat de adsorptie van zware metalen (vooral Fe, Ni, Ca en Zn) in grond afnam in aanwezigheid van vetzuren. Ook LOCH e.a. (1981) vonden in kolomexperimenten een verhoogde mobiliteit voor zware metalen in aanwezigheid van vetzuren. Dankzij de snelle afbraak van vetzuren in de bodem is deze verhoogde mobiliteit van de zware metalen slechts van tijdelijke aard.

Weinig onderzoek is tot nu toe gedaan met percolatiewater uit oudere stortplaatsen die in de methaangistingsfase verkeren. Door de afbraakprocessen in het stort is de organische belasting van dit water betrekkelijk laag en de aard van de organische verontreinigingen wijkt sterk af van die tijdens de verzuringsfase. Daar komt bij dat de verzuringsfase in een stort relatief kort duurt (1 à 3 jaar), zodat uit oogpunt van grondwaterverontreiniging de methaangistingsfase waarschijnlijk veel belangrijker is. Om deze redenen zijn kolomexperimenten opgezet met percolatiewater uit een proefvak van de stortplaats Ambt Delden, waar het afval ten tijde van de monstername in de methaangistingsfase verkeerde. De resultaten van dit onderzoek worden in deze nota besproken.

## 2. PROEFOPZET EN GEBRUIKTE MATERIALEN

### 2.1. Samenstelling van het percolatiewater

Het percolatiewater, dat is toegevoerd aan de kolommen, is afkomstig van de afvalstortplaats Ambt-Delden. In 1969/1970 zijn daar door het Instituut voor Afvalstoffenonderzoek (IVA) te Amersfoort enkele proefvakken ingericht, die het mogelijk maakten om het percolatiewater op te vangen en te bemonsteren. In de loop van 1979 werd een sterke verandering in samenstelling van het percolatiewater geconstateerd, die er op wees dat na een langdurige verzuringsfase (ca. 7 jaar) de methanogene fase was ingetreden (MESU, 1980).

Het percolatiewater voor het hier beschreven onderzoek dateert uit de periode 1981-1983. Door de lange duur van de kolomexperimenten moest enkele malen opnieuw percolatiewater gehaald worden. Gelukkig bleef de samenstelling van het water in deze periode tamelijk constant.

De gemiddelde samenstelling is weergegeven in tabel 1. Ter vergelijking is ook de samenstelling van het percolatiewater tijdens de verzuringsfase opgenomen.

Tabel 1. Samenstelling van het gebruikte percolatiewater, afkomstig van de stortplaats Ambt-Delden tijdens de methanogene fase. Ter vergelijking is de samenstelling tijdens de verzuringsfase weergegeven

Parameter	Methanogene fase (periode 1981/1983)	Verzuringsfase (periode 1976/1978)
pH	7,2	5,7
geleiding (20°C) m S.m <sup>-1</sup>	1730	3 500
COD mg.l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	1820	65 000
TOC mg.l <sup>-1</sup> C	709	19 000
Vetzuren (als azijnzuur) mg.l <sup>-1</sup>	20	27 000
Cl mg.l <sup>-1</sup>	4850	7 500
SO <sub>4</sub> mg.l <sup>-1</sup>	23	1 500
HCO <sub>3</sub> mg.l <sup>-1</sup>	6530	20
Na mg.l <sup>-1</sup>	2870	4 500
K mg.l <sup>-1</sup>	1110	1 900
NH <sub>4</sub> -N mg.l <sup>-1</sup>	1160	1 800
Ca mg.l <sup>-1</sup>	206	2 600
Mg mg.l <sup>-1</sup>	164	500
Fe mg.l <sup>-1</sup>	33	1 500
Zn mg.l <sup>-1</sup>	0,470	50
Ni mg.l <sup>-1</sup>	0,259	1,200
Cd mg.l <sup>-1</sup>	0,005	0,010
Cu mg.l <sup>-1</sup>	0,060	0,200
Pb mg.l <sup>-1</sup>	0,099	0,150

Het percolatiewater werd tijdens de experimenten bewaard in een koelkast bij 4°C. Met behulp van een slangenpomp werd het van daar uit naar de kolommen gepompt met een snelheid van circa 70 ml per kolom per dag (d.i. ongeveer 7 mm.dag<sup>-1</sup>). Om chemische en biologische omzettingen in het voorraadvat te vermijden werd het percolatiewater behalve gekoeld ook anaeroob gehouden met behulp van een gasmengsel van N<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub>.

## 2.2. Gebruikte grondsoorten

Het onderzoek is uitgevoerd met een drietal grondsoorten, te weten: humusarm grof zand (Veluwezand), humeus zand (Sinderhoeve, Renkum) en rivierklei (Geertruidenberg). De keuze van deze gronden werd bepaald door de wens om naast verschillen in adsorptiecapaciteit (humus- en kleigehalte) ook verschillen in buffercapaciteit (pH, kalkgehalte) te hebben. De belangrijkste gegevens van deze gronden staan vermeld in tabel 2.

Tabel 2. Analysegegevens van de drie gebruikte grondsoorten  
(vlg. Bedrijfslab. Grond- en Gewasonderzoek, Oosterbeek)

Omschrijving analyse	Humusarm grof zand (kol. I)	Humeus zand (kol. II)	Rivier- klei (kol. III)
1. pH-KCl	6,0	5,0	7,5
2. Adsorptiecapaciteit (meq/100 gr):			
. CEC (bij pH 6,5)	1,0	11,5	13,7
. H-bezetting (bij pH 8,2)	0,0	8,3	0,8
3. Samenstelling stoofdroge grond (% ds):			
. CaCO <sub>3</sub>	-	-	10,6
. organische stof	0,1	5,3	1,5
. afslibbaar (0-16 µm)	0,7	6,7	35,7
. totaal zand (16-200 µm)	99,1	88,0	52,1
4. Samenstelling minerale delen (%)			
. 0- 2 µm	0,3	3,5	23,5
. 2- 16 µm	0,5	3,6	17,2
. 16- 50 µm	0,4	8,9	21,5
. 50- 150 µm	7,0	13,3	22,7
. 150- 420 µm	66,5	49,7	13,5
. 420-2000 µm	25,3	20,8	1,6
5. Kengetallen korrelgrootteverdeling:			
. M-cijfer (µm)	295	243	29

Op grond van deze analysegegevens mag worden verwacht dat er duidelijke verschillen zullen optreden bij de adsorptie van in het percolatiewater voorkomende kationen (waaronder zware metalen). Ook de omstandigheden voor biologische afbraakprocessen zullen nogal kunnen verschillen bij deze drie grondsoorten.

### 2.3. Opzet van de kolomexperimenten

De kolommen zijn laagsgewijs gevuld met de drie grondsoorten. Tijdens het vullen werd de grond verdicht door deze laagsgewijs aan te stampen, waarbij na zetting volumegewichten van 1,35 à 1,77 werden bereikt. Onder de grondkolom was een laag grind van ca. 5 cm aanwezig. Ook aan de bovenzijde werden de grondkolommen afgedekt met een laagje grind, ter dikte van 1 à 2 cm.

Aangenomen is dat het grind geen rol speelt bij de adsorptieverschijnselen. Wel heeft het grind een grotere verblijftijd in de kolom tot gevolg (totale kolomlengte grind + grond was 36,5-38 cm). De lengte van de grondkolom was 30,5-31 cm. De belangrijkste gegevens van de grondkolommen staan vermeld in tabel 3.

Tabel 3. Gegevens omtrent lengte, gewicht, volume en dichtheid van de drie grondkolommen (diameter = 11,4 cm)

	Humusarm grof zand (kol. I)	Humeus zand (kol. II)	Rivier- klei (kol. III)
Vochtgehalte (% van ds)	0,3	3,9	0,2
Dichtheid grond* ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	2,65	2,59	2,65
Lengte grondkolom (cm)	30,5	31	31
Droog gewicht grondkolom (g)	5528,7	4448,0	4702,8
Droog volumegewicht ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1,77	1,35	1,48
Poriënvolume grond ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ )	0,332	0,478	0,440
Totale lengte, incl. grind (cm)	36	37	38
Gewicht grind (g)	991,9	990,2	1155,7
Poriënvolume grind ( $\text{cm} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	0,333	0,389	0,389
Totaal volume, incl. grind ( $\text{cm}^3$ )	3675	3777	3879
Totaal poriënvolume, incl. grind ( $\text{cm}^3$ )	1220	1750	1670

\*berekend uit dichtheden van organische stof (1,4), kleimineralen (2,70), zand (2,65) en kalk (2,71). Voor grind is 2,65 aangehouden



De kolommen zijn vooraf verzadigd met gedestilleerd water. Het water en later ook het percolatiewater, werd onder in de kolom toegevoerd, zodat een opwaarts gerichte stroming ontstond en de kolommen permanent verzadigd bleven. De belangrijkste gegevens betreffende toevoersnelheden en vochtgehalten zijn per kolom weergegeven in tabel 4. De toevoersnelheid werd geregeld via een slangenpomp en werd ingesteld op

Tabel 4. Gegevens betreffende toevoersnelheid van percolatiewater en vochtinhoud van de kolommen

	Humusarm grof zand (kol. I)	Humeus zand (kol. II)	Rivier- klei (kol. III)
Toevoer percolatiewater ( $\text{cm}^3 \cdot \text{dag}^{-1}$ )*	65	68	66
Volumeflux ( $\text{cm} \cdot \text{dag}^{-1}$ )	0,64	0,67	0,65
Vochtinhoud kolom ( $\text{cm}^3$ )	1220	1750	1670
Gemiddeld vochtgehalte ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ )	0,332	0,463	0,431
Indringingssnelheid ( $\text{cm} \cdot \text{dag}^{-1}$ )	1,92	1,44	1,50
Verblijftijd in kolom (dagen)	18,8	25,7	25,3

\*gemiddelde toevoersnelheid in periode 29/6/1981-10/12/1982, incl. opgetreden storingen in de toevoer

ca.  $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{dag}^{-1}$ . Af en toe traden echter storingen op door verstoppingen. De variaties in toevoersnelheid zijn beperkt gebleven tot maximaal 10%.

De vochtinhoud (in tabel 3 en 4 berekend aan de hand van gewichten en dichtheden van grond en grind) is ook afgeleid uit de Cl-doorbraakcurven. Daaruit bleek dat de vochtinhoud van de kolommen respectievelijk  $1229 \text{ cm}^3$  (kolom I),  $1694 \text{ cm}^3$  (kolom II) en  $1641 \text{ cm}^3$  (kolom III) bedroeg (zie hfdst. 3.1).

De kolommen en de flessen waarin het effluent van de kolommen werd opgevangen zijn, evenals het percolatiewater, anaëroob gehouden met behulp van een  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ -mengsel. De samenstelling van dit gasmengsel varieerde echter nogal tijdens de experimenten.

De hoeveelheid effluent werd via weging bepaald. Voor de omrekening naar volume is geen rekening gehouden met het effect van de

temperatuur op de dichtheid van water (hier is een dichtheid van  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  gehanteerd).

De experimenten zijn uitgevoerd in een kelderruimte, waar de temperatuurschommelingen gering waren. De temperatuur tijdens de proef was ca.  $20^{\circ}\text{C}$  (schommelingen max.  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ).

#### 2.4. U i t v o e r i n g v a n d e a n a l y s e s

In het percolatiewater en in het effluent van de kolommen zijn de volgende analyses verricht volgens de daarbij vermelde methoden:

- pH : met gecombineerde elektrode
- geleidbaarheid : met geleidbaarheidsmeter
- chloride (Cl) : titratie met  $\text{AgNO}_3$
- bicarbonaat ( $\text{HCO}_3$ ) : volgens methode HARMSEN et al. (1979)
- totaal organisch koolstof (TOC): met Carbon Red Analyzer
- ammonium ( $\text{NH}_4$ ) : volgens NEN 3235-6.1.1.
- chemisch zuurstofverbruik (COD): volgens NEN 3235-5.3
- sulfaat ( $\text{SO}_4$ ) : turbidimetrisch met  $\text{BaCl}_2$
- natrium (Na) : met Atoom Absorptie Spectrofometer (AAS), met vlam
- kalium (K) : met AAS, met vlam
- calcium (Ca) : met AAS, met vlam
- magnesium (Mg) : met AAS, met vlam
- ijzer (Fe) : met AAS, met vlam
- zink (Zn) : met AAS, met vlam
- koper (Cu) : met AAS, met grafietoven
- cadmium (Cd) : met AAS, met grafietoven
- lood (Pb) : met AAS, met grafietoven
- nikkel (Ni) : met AAS, met grafietoven
- organische zuren : gaschromatografisch

Behalve de bovengenoemde analyses is in enkele monsters nader onderzoek verricht naar de aard van de opgeloste organische stoffen en de mate van complexering met zware metalen (HOEKSTRA-VAN DRUMPT, 1984). Met behulp van gelpermeatie (Sephadex G-75 Superfine, deeltjesgrootte  $10\text{-}40 \mu\text{m}$ ) is een indruk verkregen van de molecuulgewichten van de organische stoffen en de verdeling van zware metalen over de verschillende fracties. De Sephadex-kolom werd voor gebruik gedurende 24 uur

doorgeleid met water (2 ml/uur) om het materiaal in de kolom gelegenheid te geven om zich te zetten (inklinking). Het eluens bestond uit gedestilleerd water, dat is gekookt en tijdens de analyse met behulp van helium anaëroob wordt gehouden. De monsters zijn gefiltreerd over een membraanfilter alvorens ze op de kolom werden gebracht.

### 3. INTERACTIEPROCESSEN IN DE GRONDKOLOMMEN

#### 3.1. D i s p e r s i e / d i f f u s i e - v e r s c h i j n s e l e n

Bij de rapportage over eerder uitgevoerd kolomonderzoek is reeds beschreven hoe de dispersiecoëfficiënt (incl. het diffusie-effect) kan worden afgeleid uit de doorbraakcurve voor chloride (HOEKS, 1974; HOEKS et al, 1979). Hierbij is verondersteld dat het chloride-ion niet deelneemt aan adsorptieprocessen en chemische of biochemische reacties. In dat geval kan Cl namelijk als tracer voor niet-reactieve stoffen dienen. De vorm van de doorbraakcurve wordt dan alleen beïnvloed door dispersieverschijnselen.

Uit de Cl-doorbraakcurve kan ook volgens statistische benadering (zie ROEST and RIJTEMA, 1983) de dispersiecoëfficiënt worden berekend (zie tabel 5). Tevens levert deze benadering de uit de doorbraakcurven

Tabel 5. Vochtinhoud, verblijftijd in de kolom, Brenner getal en dispersiecoëfficiënt per kolom, berekend uit de Cl-doorbraakcurve (zie tekst)

	Humusarm grof zand (kol. I)	Humeus zand (kol. II)	Rivier- klei (kol. III)
Vochtinhoud (zie tabel 3) (cm <sup>3</sup> )	1220	1750	1670
Vochtinhoud V <sub>0</sub> (uit Cl-curve) (cm <sup>3</sup> )	1229	1694	1641
Verblijftijd in kolom ( $\bar{t}$ ) (dagen)	18,9	24,9	24,9
Indringingssnelheid v* (cm.dag <sup>-1</sup> )	1,90	1,49	1,53
Brenner getal (B) (-)	49	165	26
Dispersiecoëfficiënt (D*) (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,6x10 <sup>-5</sup>	0,4x10 <sup>-5</sup>	2,6x10 <sup>-5</sup>
Dispersielengte (cm)	0,73	0,23	1,47

te berekenen waarden voor de vochtinhoud van de kolom en de verblijftijd in de kolom.

De vochtinhoud van de kolom wordt berekend als:

$$V_o = \frac{\int_0^{\infty} V f'(V) dV}{\int_0^{\infty} f'(V) dV} \approx \frac{\sum_{i=1}^n V_i \cdot f'(V)_i \cdot \Delta V_i}{\sum_{i=1}^n f'(V)_i \cdot \Delta V_i} \quad (\text{cm}^3)$$

waarin:  $V_o$  = vochtinhoud kolom ( $\text{cm}^3$ )

$V$  = effluent volume ( $\text{cm}^3$ )

$f'(V)$  = de eerste afgeleide van de doorbraakcurve, waarin de relatieve Cl-concentratie ( $C/C_o$ ) is uitgezet tegen het effluentvolume ( $V$ ) ( $\text{cm}^{-3}$ )

$n$  = aantal waarnemingen (evt. geschatte waarnemingen nadat een vloeiende curve door de gegevens is getrokken)

$\Delta V_i$  = breedte interval behorende bij betreffende waarneming

De standaardafwijking ( $\sigma_V^2$ ) wordt berekend als:

$$\sigma_V^2 = \frac{\int_0^{\infty} V^2 f'(V) dV}{\int_0^{\infty} f'(V) dV} - V_o^2$$

en de dispersiecoëfficiënt  $D$  is dan gelijk aan:

$$D = \frac{\sigma_V^2}{2V_o^2} \cdot \frac{L^2}{\bar{t}} \quad (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

en de verblijftijd in de kolom ( $\bar{t}$ ) is:

$$\bar{t} = \frac{V_o}{q} \quad (\text{dagen})$$

waarin  $L$  = lengte van de kolom (cm)

$q$  = toevoersnelheid percolatiewater ( $\text{cm}^3 \cdot \text{dag}^{-1}$ )

Het in eerdere publikaties (HOEKS, 1974; HOEKS et al, 1979) vermelde Brenner getal ( $B$ ) heeft de volgende relatie met de standaardafwijking:

$$B = \frac{2 V_0^2}{\sigma_V^2}$$

De hier berekende waarden voor de vochtinhoud van de kolom zijn vermoedelijk beter betrouwbaar dan de eerder in tabel 3 opgegeven waarden, die werden berekend uit de hoeveelheden grond en grind en het volume van de kolom (deze laatste kon namelijk niet erg nauwkeurig worden bepaald).

De verschillen tussen de hier berekende en de eerder opgegeven vochtinhoud van de kolommen zijn overigens gering. Grote verschillen zijn mogelijk indien een deel van het water in de kolom immobiel is en niet deelneemt aan de stroming. Het lijkt er niet op dat dit verschijnsel hier een belangrijke rol heeft gespeeld.

De doorbraakcurven voor chloride zijn weergegeven in fig. 1.

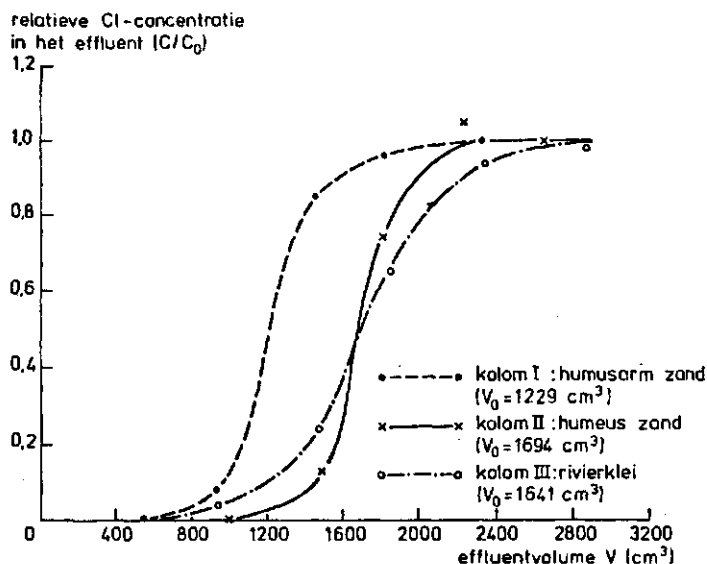


Fig. 1. Doorbraakcurven voor chloride, uitgezet als de relatieve concentratie in het effluent ( $C/C_0$ ) tegen het effluentvolume ( $V$ ); concentratie in het toegevoerde percolatiewater  $C_0 = 4850 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Cl}$

De vorm van de curven is vrijwel symmetrisch, waaruit mag worden afgeleid dat er geen sprake is van immobiel water. Het dispersie-effect is het grootst in de rivierklei, daarna volgt het humusarme zand en de dispersie is het kleinst in het humeuze zand. De dispersiecoëfficiënten liggen hier in dezelfde orde van grootte als bij eerder onderzoek in zand- en zavelkolommen onder verzadigde omstandigheden (zie HOEKS et al, 1979).

De dispersielengte die wordt gevonden door de dispersiecoëfficiënt ( $D^*$ ) te delen door de werkelijke stroomsnelheid in de poriën ( $v^*$ ), bedraagt hier respectievelijk 0,73 (humusarm zand), 0,23 (humeus zand) en 1,47 cm (rivierklei).

Overigens is de bijdrage van de hydrodynamische dispersie gering, gezien het feit dat de diffusiecoëfficiënt voor Cl ca.  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bedraagt. Dit betekent dat bij deze lage stroomsnelheden ( $1,5 \text{ à } 2 \text{ cm} \cdot \text{dag}^{-1}$ ) de moleculaire diffusie een belangrijke bijdrage geeft aan het totale dispersie-effect.

### 3.2. A f b r a a k e n a a r d v a n d e o p g e l o s t e o r g a n i s c h e s t o f f e n

De organische belasting van het percolatiewater is, vergeleken met de COD-waarden van ca.  $60\ 000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_2$  tijdens de verzuringsfase, relatief gering. De COD van het hier gebruikte percolatiewater bedroeg slechts  $1820 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_2$  en bestaat naar verwachting uit moeilijk afbreekbare stoffen. Uit gaschromatografisch onderzoek bleek dat organische zuren (vetzuren) vrijwel niet aanwezig waren, alleen azijnzuur was aantoonbaar in een concentratie van slechts  $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ .

De aanwezigheid van hoog-moleculaire verbindingen werd onderzocht met behulp van gelpermeatie op een Sephadex G-75 kolom (HOEKSTRA, 1984). De fractie hoog-moleculaire verbindingen ( $M > 50\ 000$ ) is in dit percolatiewater relatief gering (ca. 3,8% van TOC), vergeleken met het percolatiewater van de VAM-stortplaats in Wijster (aandeel hoog-moleculaire verbindingen ca. 12% van TOC, zie HARMSSEN, 1980, 1983).

De afbreekbaarheid van deze organische stoffen is naar verwachting gering omdat de COD/BOD-verhouding zeer hoog is (ca. 10). Voor het percolatiewater tijdens de verzuringsfase is deze verhouding veel lager (ca.  $1,5 \text{ à } 2$ ) vanwege de goede afbreekbaarheid van de vetzuren.

De hoog-moleculaire verbindingen bestaan waarschijnlijk uit humusachtige stoffen. Hetzelfde geldt overigens ook voor een belangrijk deel van de laag-moleculaire verbindingen, aangezien 12% van de COD neerslaat na aanzuren van het water (pH 1,5 met  $H_2SO_4$ ). Dit wijst op de aanwezigheid van humus- en fulvozuren. Bij verhitting tot  $200^{\circ}C$  blijkt, dat ca. 40% van de COD vluchtig is bij deze temperatuur.

Uit de COD-doorbraakcurven (fig. 2) blijkt dat vooral in de humeuze zandgrond duidelijk adsorptie van de opgeloste organische stoffen optreedt (COD-curve verschijnt later dan Cl-curve). Op overeenkomstige wijze als bij de adsorptie van bestrijdingsmiddelen geldt kennelijk ook hier dat de adsorptie van de opgeloste organische stoffen vooral plaats vindt aan de organische stof.

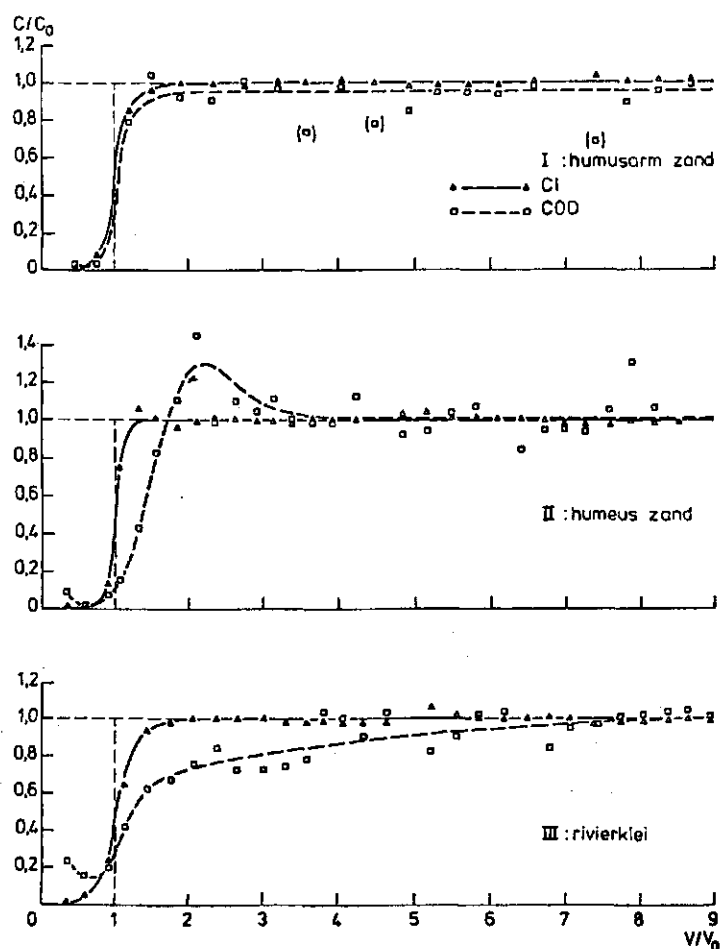


Fig. 2. Doorbraakcurven voor opgeloste organische stoffen, gemeten als COD ( $C_0 = 1820 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_2$ ) en uitgezet tegen het relatieve effluentvolume ( $V/V_0$ ), in vergelijking met de Cl-doorbraakcurven

In het humusarme zand is het adsorptie-effect niet of nauwelijks waarneembaar en in de rivierklei is het, zo het al optreedt, overschaduwed door het effect van biologische afbraakprocessen.

Hoewel in het humusarme zand de COD-curve oploopt tot een  $C/C_0$ -waarde van gemiddeld 0,95, is hier waarschijnlijk geen sprake van afbraak aangezien bij voortzetting van de proef tot  $V/V_0 = 36$  de gemiddelde  $C/C_0$ -waarde gelijk 1,00 was. Gezien de spreiding in de COD-waarden moet de conclusie dan ook zijn, dat in het humusarme zand geen afbraak van de organische stoffen optreedt.

Ook in het humeuze zand vindt geen afbraak van de toegevoegde organische stoffen plaats. Merkwaardig is dat in het effluent tijdelijk zelfs een hogere COD wordt gemeten dan in het influent. Deze extra uitspoeling van organisch materiaal uit de kolom valt overigens samen met de stijging van pH, die hier iets later valt waar te nemen dan bij kolom I (zie fig. 3). Aangezien de oplosbaarheid van humuszuren en fulvozuren toeneemt bij stijgende pH zou dit een verklaring kunnen zijn voor de versterkte uitspoeling van organisch materiaal uit de humeuze grond.

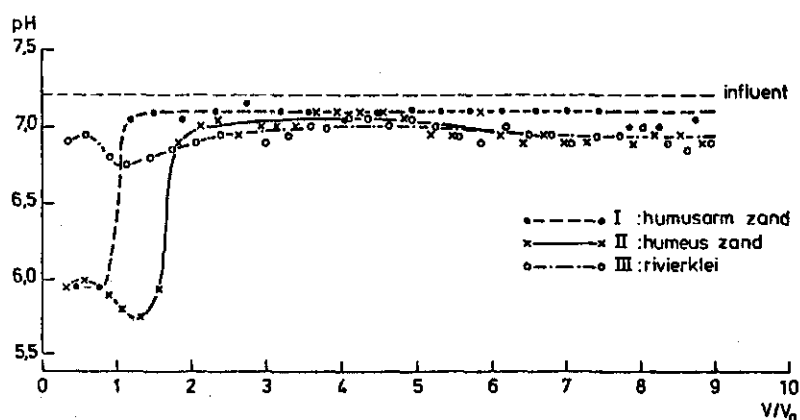


Fig. 3. Verloop van de pH in het effluent van de kolommen (pH van het percolatiewater (= influent) is 7,2)

In de rivierklei treedt, althans tijdelijk, wel afbraak op. Opvallend is dat deze afbraak geleidelijk minder wordt en uiteindelijk geheel stopt. De volgende waarnemingen kunnen mogelijk helpen hiervoor een verklaring te vinden.

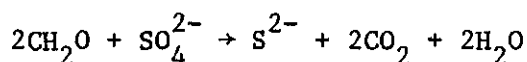


Het eerste effluent van de kolommen bleek sulfaat ( $\text{SO}_4$ ) te bevatten: humusarm zand:  $9,8 \text{ mg.l}^{-1}$ , humeus zand:  $33 \text{ mg.l}^{-1}$ , rivierklei:  $290 \text{ mg.l}^{-1}$ . Reeds voordat de kolommen één keer met percolatiewater waren doorgespoeld ( $V/V_0 < 1$ ) was de  $\text{SO}_4$ -concentratie in het effluent al gedaald tot nul. Dit duidt op  $\text{SO}_4$ -reductie in de kolom.

Aangezien het percolatiewater zelf ca.  $23 \text{ mg.l}^{-1} \text{ SO}_4$  bevat, moet voortdurend sulfaatreductie optreden. In de kolommen werd dit op de lange duur ook zichtbaar door zwartkleuring onder in de kolom, waar de toevoer van percolatiewater plaats vindt. Uit de Fe-doorbraakcurven (zie par. 3.4.2.) blijkt dat met name in de rivierklei en in mindere mate ook in het humeuze zand reductie van Fe plaats vond. Voor deze reductieprocessen is het nodig dat er gelijktijdig afbraak van organische stof plaats vindt.

De afname van de afbraak met de tijd in de rivierklei zou er op kunnen wijzen dat geleidelijk alle reduceerbare stoffen (o.a.  $\text{SO}_4$  en Fe) gereduceerd raken. De  $\text{SO}_4$ -concentraties in het effluent wijzen erop dat de rivierklei het meeste sulfaat bevat en gezien de aanwezigheid van kalk is het zeer wel mogelijk dat een deel van het sulfaat aanwezig is in onoplosbare vorm, namelijk  $\text{CaSO}_4$ . Het totaal  $\text{SO}_4$ -gehalte in de rivierklei bedroeg  $146,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ , tegenover  $55,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  in het humeuze zand en  $12,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  in het humusarme zand.

Uitgaande van de volgende vergelijking voor de  $\text{SO}_4$ -reductie, waarbij de organische stof wordt voorgesteld als  $\text{CH}_2\text{O}$ :



kan worden berekend dat bij de reductie van 1 mol  $\text{SO}_4$  (96 gram) 2 molen  $\text{CH}_2\text{O}$  (= 60 g org. stof) verdwijnen met een zuurstofverbruik van 64 g  $\text{O}_2$ . Dit betekent dus dat de COD-afname als gevolg van  $\text{SO}_4$ -reductie  $66,7 \text{ mg O}_2/100 \text{ mg SO}_4$  bedraagt. In de rivierklei-kolom is totaal ca. 690 mg  $\text{SO}_4$  aanwezig en dit zou tot een COD-verwijdering van ca. 460 mg  $\text{O}_2$  kunnen leiden. De geconstateerde COD-verwijdering ligt hoger ( $\approx 2500 \text{ mg O}_2$ ), waarschijnlijk omdat ook nog  $\text{SO}_4$  in het percolatiewater aanwezig is en omdat bovendien nog Fe-reductie optreedt. Tijdens en vlak na de doorbraak van de opgeloste organische stoffen is helaas geen onderzoek verricht naar de aard van de organische verbindingen in het effluent. Daarom is niet aan te geven welke organische

verbindingen vooral betrokken waren bij de adsorptie- en afbraakprocessen in deze fase van de experimenten.

### 3.3. Adsorptieverschijnselen

#### 3.3.1. De eenwaardige elementen Na, NH<sub>4</sub> en K

De belangrijkste macro-elementen in het percolatiewater zijn (tussen haakjes concentratie in meq.l<sup>-1</sup>):

- Kationen: Na (125), K (28), NH<sub>4</sub> (83), Ca (10), Mg (14)
- Anionen : Cl (137), HCO<sub>3</sub> (107)

Wat de ionenbalans betreft zijn de concentraties van SO<sub>4</sub> en de zware metalen te gering om een belangrijke bijdrage te geven. De som van de bovengenoemde kationen bedraagt 260 meq.l<sup>-1</sup>, daartegenover staat 244 meq.l<sup>-1</sup> als som van de anionen Cl en HCO<sub>3</sub>. Er is dus nog een tekort aan anionen van 16 meq.l<sup>-1</sup>, dat mogelijk wordt opgevuld door organische anionen (humuszuren?).

De macro-elementen, die deelnemen aan adsorptieprocessen in de bodem zijn Na, K, NH<sub>4</sub>, Ca en Mg, terwijl de laatste twee bovendien nog deelnemen aan tal van chemische reacties in de bodem (zie par. 3.4).

De doorbraakcurven voor Na, K en NH<sub>4</sub> zijn weergegeven in fig. 4. In het humusarme zand (CEC = 1,0 meq/100 gram) is het adsorptie-effect gering. Het Na-ion komt gelijktijdig met het Cl-ion uit de kolom, de Na-doorbraakcurve is zelfs nog iets steiler. Gezien de eerder gedane constatering dat de moleculaire diffusie hier in belangrijke mate bijdraagt aan het dispersie-effect, is dit verklaarbaar omdat de diffusiecoëfficiënt voor Na lager is als voor Cl (diffusiecoëfficiënt is rechtevenredig met het equivalent geleidingsvermogen: voor Na 50,1 en voor Cl 76,3 S.cm<sup>-1</sup>, zie MOORE, 1972). Voor K en NH<sub>4</sub> is een zeer geringe adsorptie waarneembaar.

In het humeuze zand vindt duidelijk meer adsorptie plaats. Ondanks de lagere concentraties in het percolatiewater worden K en NH<sub>4</sub> sterker geadsorbeerd dan Na.

De vorm van de doorbraakcurve wordt bepaald door de dispersieverschijnselen maar ook door de vorm van de adsorptiecurve ( $q = f(C)$ , waarin  $q$  de geadsorbeerde hoeveelheid en  $C$  de concentratie in de bodemoplossing voorstelt). In geval van lineaire adsorptie ( $q = kC$ ) is de

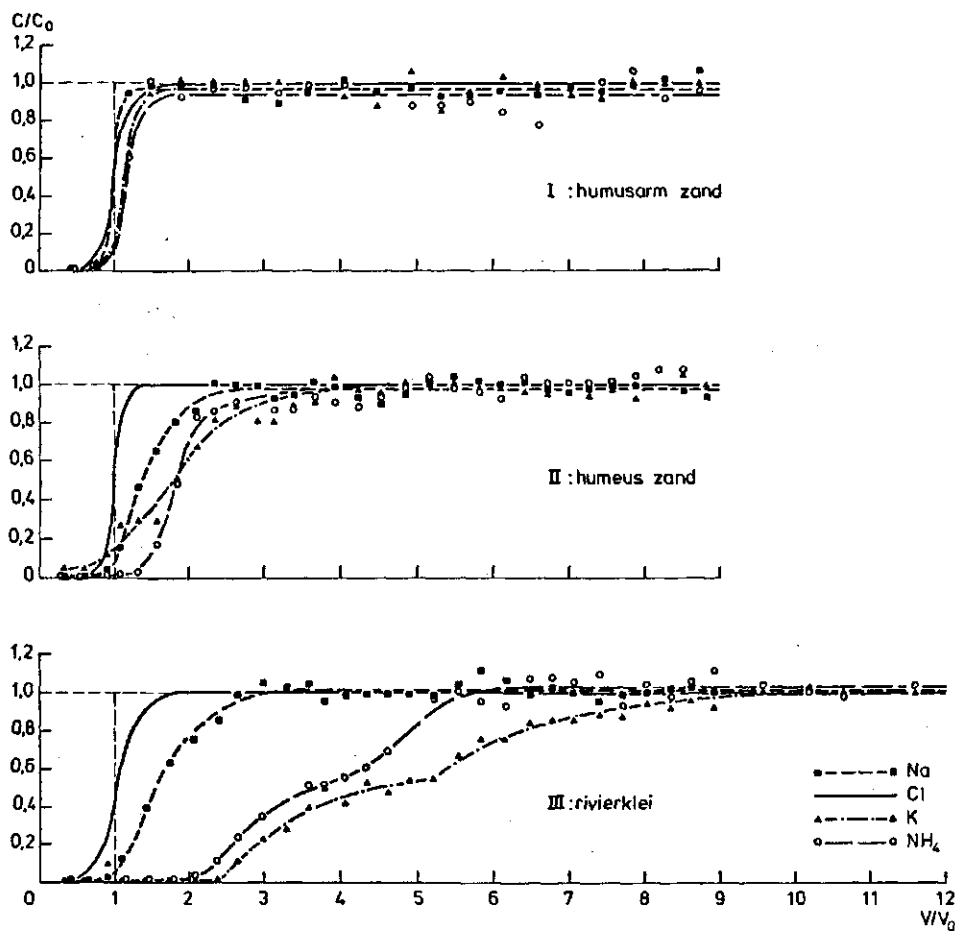


Fig. 4. Doorbraakcurven voor Na, K en  $\text{NH}_4$  voor de drie kolommen, in vergelijking met de Cl-doorbraakcurven

doorbraakcurve S-vorming en geldt voor elk concentratieniveau dat:

$$V_1/V_{Cl} = 1 + R = \text{constant}$$

waarin: R de distributieverhouding (= geadsorbeerde hoeveelheid/hoeveelheid in oplossing) voorstelt (zie HOEKS, 1977; HOEKS et al, 1979). Voor de hier weergegeven doorbraakcurven geldt dit niet, hetgeen betekent dat de adsorptieprocessen niet als een lineair proces kunnen worden beschreven. Overigens zullen ook de verschillen in diffusiecoëfficiënten een rol spelen omdat, zoals eerder opgemerkt, bij de hier gebruikte lage stroomsnelheden de diffusie een belangrijke rol speelt.

In de rivierklei is de adsorptie het sterkst, met name  $\text{NH}_4$  en K worden sterk geadsorbeerd. De knik in de  $\text{NH}_4$ - en K-curve zou er op kunnen wijzen dat hier twee verschillende processen optreden. Het is algemeen bekend dat in rivierklei fixatie van kalium en ammonium kan optreden, en de conclusie lijkt dan ook gerechtvaardigd dat dit proces hier een rol heeft gespeeld. Zoals uit tabel 6 blijkt bedraagt de adsorptie van Na, K en  $\text{NH}_4$  te samen 13,9 meq/100 gram. Dit is meer dan de totale adsorptiecapaciteit (CEC = 13,7 meq/100 gr) en bovendien zal een deel van het complex ook nog bezet zijn met Ca-ionen vanwege de aanwezigheid van kalk (zie par. 2.2).

Tabel 6. Adsorptie van Na, K en  $\text{NH}_4$  (in meq/100 gr) en de uit de doorbraakcurven berekende R-waarden (= distributieverhouding)

		Humusarm zand (kolom I)	Humeus zand (kolom II)	Rivierklei (kolom III)
Na-adsorptie	meq/100 gr	0,05	2,12	2,70
K-adsorptie	"	0,10	0,91	3,59
$\text{NH}_4$ -adsorptie	"	0,40	3,00	7,63
Som (Na + K + $\text{NH}_4$ )	"	0,55	6,03	13,92
CEC	"	1,0	11,5	13,7
$R_{\text{Na}}$		0,02	0,45	0,62
$R_{\text{K}}$		0,16	0,84	3,62
$R_{\text{NH}_4}$		0,22	0,95	2,64

De bezetting van het adsorptiecomplex met Na, K en  $\text{NH}_4$  bedraagt dus respectievelijk 55% voor het humusarme zand, 52,4% voor het humeuze zand en 101,6% voor de rivierklei. Dit laatste cijfer is, gezien de bezetting in de beide zandgronden en ook vanwege de aanwezigheid van kalk in de rivierklei, niet aannemelijk. Naast de adsorptie moet hier dus nog een ander vastleggingsproces hebben plaatsgevonden. Het lijkt waarschijnlijk dat met name  $\text{NH}_4$  en K zijn vastgelegd door fixatie in het kristalrooster van de kleimineralen.

### 3.3.2. De tweewaardige elementen Ca en Mg

Het gedrag van de kationen  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{Mg}^{2+}$  is complexer omdat naast adsorptie ook verschillende chemische evenwichtsreacties een rol kunnen spelen (o.a. met carbonaat). Bij de rivierklei is een forse uitspoeling van  $\text{Ca}^{2+}$  waargenomen (fig. 5 III) De totale Ca-uitspoeling tot het punt  $\frac{V}{V_0} = 5,4$  bedraagt 6,89 meq/100 gr. Gezien het kalkgehalte (10,6%) mag worden aangenomen dat oorspronkelijk het adsorptiecomplex voor een groot gedeelte bezet is met  $\text{Ca}^{2+}$ -ionen. Gelet op de totale CEC en de eerder berekende adsorptie van Na, K en  $\text{NH}_4$  kan de uitspoeling van Ca dus geheel verklaard worden met desorptie. Kennelijk heeft het eventueel oplossen van  $\text{CaCO}_3$  hier geen rol van betekenis gespeeld. In feite is er ook geen duidelijke verandering van pH opgetreden. Deze was oorspronkelijk 6,8-7,0 en afgezien van een kleine daling tot pH 6,5 tijdens de doorbraak van het afvalwater blijft de pH ook later op dit niveau gehandhaafd.

In het humeuze zand is de Ca-bezetting van het adsorptiecomplex veel geringer (lage pH, geen kalk, hoge H-bezetting). De Ca-uitspoeling tot het punt  $V/V_0 = 2,1$  bedraagt hier slechts 1,38 meq/100 gram (zie fig. 5 II). De uitspoeling is, gezien de adsorptie van Na, K en  $\text{NH}_4$  en de totale CEC, ook hier geheel te verklaren met desorptie van  $\text{Ca}^{2+}$ -ionen van het adsorptiecomplex. Door de pH-stijging in deze kolom (van 5,9 tot ongeveer 7,0) mag worden aangenomen dat de basenbezetting van het adsorptiecomplex sterk toeneemt (afname H-bezetting/~~Al~~-bezetting).

Opmerkelijk is in beide kolommen (II en III) dat na een aanvankelijke uitspoeling de Ca-concentratie in het effluent terugloopt tot een  $C/C_0$ -waarde van  $\pm 0,4$  ( $\approx 80 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Ca} = 4 \text{ meq.l}^{-1}$ ). Dit moet vermoedelijk worden toegeschreven aan het neerslaan van  $\text{CaCO}_3$  (toevoer van  $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ , mogelijke enige produktie van  $\text{CO}_2$ , bij een pH van 6,8-7,0, redox-potentiaal naar schatting -150 à -200 mV). Overigens treedt dit proces niet op in het humusarme zand.

De vastlegging of uitspoeling van Mg is in het humusarme zand en ook in de rivierklei van geringe betekenis. In het humeuze zand (kolom II) is na een aanvankelijk uitspoeling duidelijk sprake van adsorptie. De uitspoeling van Mg betreft waarschijnlijk verdringing van de oorspronkelijk aan het adsorptiecomplex aanwezige Mg-ionen door met name adsorptie van Na-ionen (het Na-front loopt voorop). Het front van de Mg-ionen in het toegevoerde afvalwater loopt achter ten opzichte van

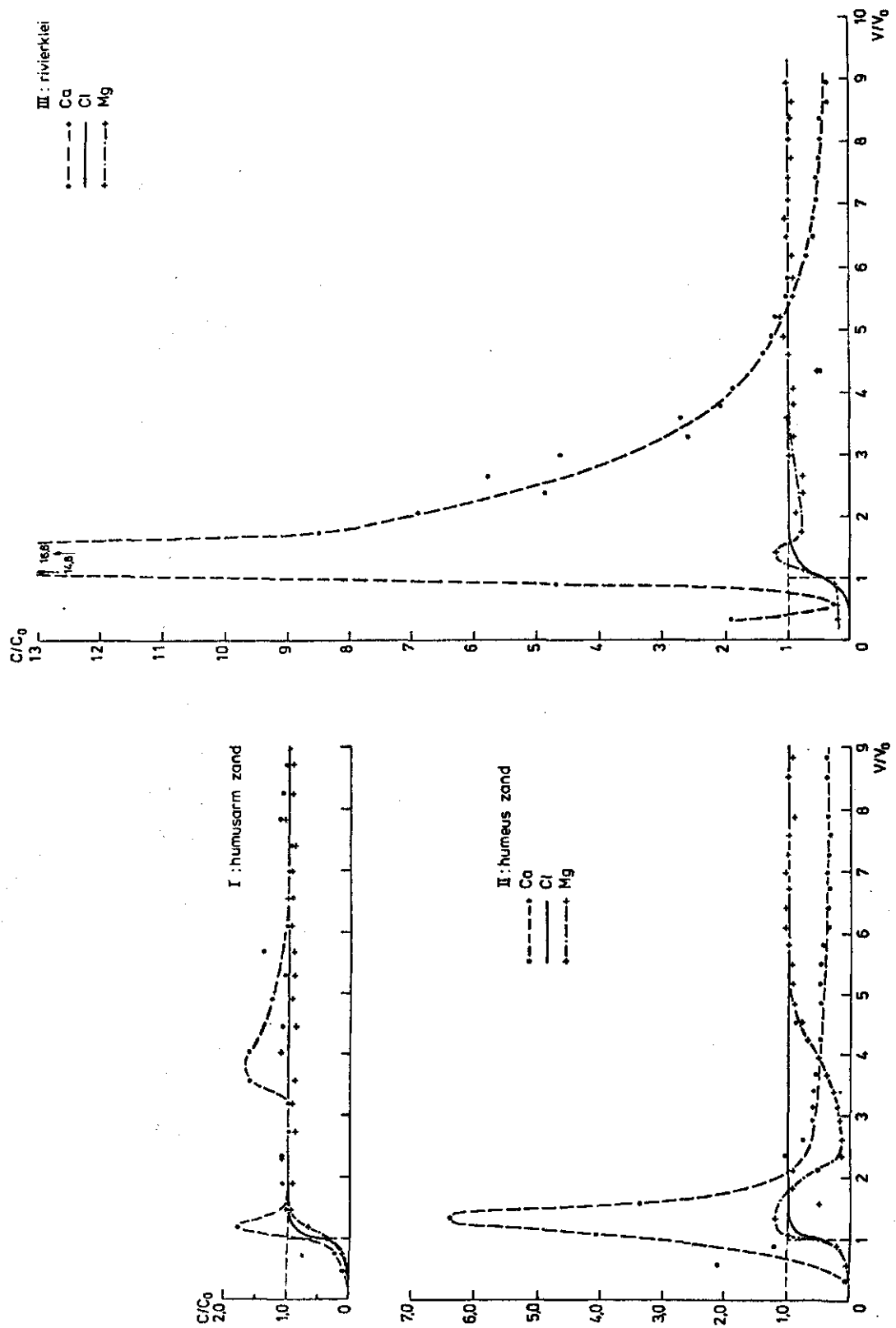


Fig. 5. Doorbraakcurven voor Ca en Mg, in vergelijking met de Cl-doorbraakcurven

het Na-front, door adsorptie. Dit betekent dat aanvankelijk de Mg-bezetting van het adsorptiecomplex daalt omdat een oplossing passeert met veel Na- en ook Ca-ionen, maar waarin Mg ontbreekt. Pas later passeert het front van de Mg-ionen afkomstig van het afvalwater en op dat moment neemt de Mg-bezetting weer toe.

Het hier geconstateerde gedrag van Ca en Mg verschilt niet wezenlijk van dat in eerder beschreven kolomonderzoek met percolatiewater uit een afvalstort tijdens de verzuringsfase (HOEKS, 1977).

De doorbraakcurven voor  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{Mg}^{2+}$  illustreren op duidelijke wijze, dat de doorbraak van een verontreinigingsfront gepaard gaat met een sterke toename van vooral de Ca-concentratie, ook al is de Ca-concentratie in het toegevoerde afvalwater relatief laag. Dit effect is vooral waarneembaar in kalkrijke gronden met een hoge Ca-bezetting aan het adsorptiecomplex. Ook bij verontreinigingssituaties in het veld wordt ter plaatse van het Cl-front doorgaans een sterke toename van de hardheid van het water geconstateerd.

### 3.4. Chemische evenwichtsreacties

#### 3.4.1. Precipitatie van carbonaten

De doorbraakcurven voor Ca en Mg illustreerden al dat voor meerdere kationen niet alleen adsorptie maar ook precipitatie van slecht oplosbare verbindingen een belangrijk concentratie-regulerend proces kan zijn.

Hoewel de vorm van de doorbraakcurve al enige informatie geeft over de aard van de processen in de kolom, kunnen ook berekeningen omtrent oplosbaarheidsprodukten aantonen of precipitatie van een bepaalde stof kan optreden.

De kationen Ca en Mg kunnen in de bodem aanwezig zijn in de vorm van slecht oplosbare verbindingen, zoals calciet of aragoniet ( $\text{CaCO}_3$ ), magnesiet ( $\text{MgCO}_3$ ), dolomiet ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) en eventueel het beter oplosbare calcium sulfaat ( $\text{CaSO}_4$ ). Eveneens slecht oplosbaar zijn Ca-fosfaten, zoals tricalciumfosfaat [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ], hydroxy-apatiet [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ], fluorapatiet [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ ] en octocalcium fosfaat [ $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] (zie NOVOZAMSKY en BEEK, 1976). In dat geval worden de concentraties van Ca en Mg in de bodemoplossing en het grondwater bepaald door de oplosbaarheidsprodukten van deze verbindingen. Voorts

kunnen Ca en Mg in de oplossing, behalve als vrije kationen, ook nog voorkomen in de vorm van al dan niet geladen complexen, bijvoorbeeld als  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgCO}_3^0$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$  en  $\text{MgSO}_4^0$ . Voor de gemeten concentraties in het influent en effluent van kolom III (rivierklei) werd een berekening uitgevoerd (zie tabel 7), met als doel om na te gaan in hoeverre er sprake is van over of onderverzadiging met betrekking tot  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  en  $\text{CaSO}_4$  (fosfaten zijn buiten beschouwing gebleven). Deze berekening werd uitgevoerd voor de uiteindelijke evenwichtssituatie ( $V/V_0 \approx 8 \text{ à } 9$ ).

Tabel 7. Verdeling van Ca en Mg over de diverse chemische verbindingen in het influent en effluent van kolom III (kalkrijke rivierklei), en de berekende verhouding tussen het produkt van concentraties en het bijbehorende oplosbaarheidsprodukt (berekening vlg. ABDEL KHALIK et al, 1984)

Component	Influent			Effluent		
	concentratie (meq.l <sup>-1</sup> )	activiteits- coëfficiënt	activiteit (meq.l <sup>-1</sup> )	concentratie (meq.l <sup>-1</sup> )	activiteits- coëfficiënt	activiteit (meq.l <sup>-1</sup> )
Ca <sup>2+</sup>	6,810	0,30	2,041	2,336	0,30	0,702
CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0,152	1,05	0,159	0,028	1,05	0,029
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,314	0,74	2,452	1,236	0,74	0,915
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0,026	1,05	0,027	0,000	1,05	0,000
Totaal Ca	10,302	-	-	3,600	-	-
Mg <sup>2+</sup>	9,583	0,30	2,872	9,263	0,30	2,784
MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0,340	1,05	0,356	0,176	1,05	0,184
MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,736	0,74	2,765	3,860	0,74	2,856
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0,040	1,05	0,042	0,000	1,05	0,000
Totaal Mg	13,699	-	-	13,299	-	-
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,332	0,30	0,100	0,174	0,30	0,052
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	90,679	0,74	67,096	95,361	0,74	70,607
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,434	0,30	0,130	0,000	0,30	0,000
$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{CaCO}_3}$		11,2			2,1	
$[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{MgCO}_3}$		4,5			2,3	
$[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2/K_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$		283,2			27,1	
$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$		0,003			0,000	



Uit deze tabel blijkt dat zowel in het influent als in het effluent ca. 35% van de totale hoeveelheid Ca en 30% van de totale hoeveelheid Mg voorkomt als complex, voornamelijk als  $\text{CaHCO}_3^+$  en  $\text{MgHCO}_3^+$ . Door de hoge ionconcentraties in oplossing is de activiteit van met name  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{Mg}^{2+}$  aanzienlijk lager dan de concentratie. De oplosbaarheidsprodukten van vooral  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  en  $\text{CaCO}_3$  en in mindere mate van  $\text{MgCO}_3$  worden ruim overschreden. Dit is vooral in het influent het geval en in mindere mate ook in het effluent. In de kolom vindt kennelijk precipitatie plaats van carbonaten, overwegend  $\text{CaCO}_3$  (lagere  $\text{Ca}^{2+}$ - en  $\text{CO}_3^{2-}$ -concentraties in het effluent). Niettemin worden ook in het effluent de oplosbaarheidsprodukten nog steeds overschreden. Dit kan betekenen dat de precipitatie-reacties zeer traag verlopen. Een andere verklaring zou misschien kunnen zijn dat de carbonaten hier niet in kristallijne vorm precipiteren, maar in een of andere amorfe vorm met een groter oplosbaarheidsprodukt. Door veroudering zou deze amorfe vorm uiteindelijk over kunnen gaan in de meer bekende kristallijne vormen.

Precipitatie van Mg-carbonaten treedt nauwelijks op, gezien de geringe afname van de Mg-concentratie. De lagere waarde voor het produkt  $[\text{Mg}^{2+}].[\text{CO}_3^{2-}]$  is geheel toe te schrijven aan de lagere  $\text{CO}_3^{2-}$ -concentratie. De  $\text{CO}_3^{2-}$ -concentratie is afgenomen door precipitatie van  $\text{CaCO}_3$  hoewel natuurlijk enige aanvulling plaats vindt door verschuiving van het  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -evenwicht. Niettemin is de  $\text{HCO}_3^-$ -concentratie zelfs nog iets toegenomen tijdens het verblijf in de kolom. Dit is deels het gevolg van de geringe pH-daling (0,1-0,3 eenheid) in de kolommen (zie fig. 4) en mogelijk is er sprake van enige  $\text{CO}_2$ -produktie (deze is gering aangezien nauwelijks afname van de COD is te constateren) of meer waarschijnlijk, opname van  $\text{CO}_2$  uit het gasmengsel waarmee de kolommen anaëroob zijn gehouden.

Zolang er sprake is van uitspoeling van Ca blijft de  $\text{HCO}_3^-$ -concentratie relatief laag (verhoogde precipitatie door hoge Ca-concentraties?). Daarna stijgt de  $\text{HCO}_3^-$ -concentratie tot ongeveer hetzelfde niveau als in het influent (zie fig. 6).

Bovenstaand voorbeeld toont aan dat de chemische evenwichtsreacties relatief traag verlopen. Langdurige onverzadiging blijkt mogelijk te zijn, waarbij de oplosbaarheidsprodukten zelfs met een factor 10 à 100 overschreden kunnen zijn. Het is echter mogelijk dat bij de hier uitgevoerde kolomproeven het  $\text{Ca}^{2+}$ -ion gedeeltelijk gecomplexeed is

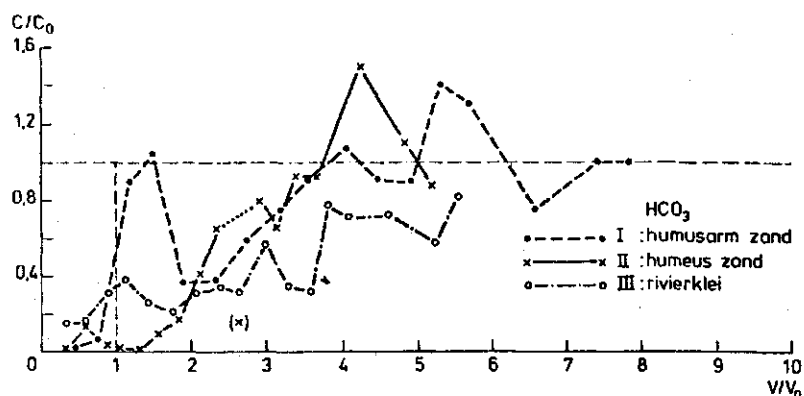


Fig. 6. Verloop van de relatieve  $\text{HCO}_3^-$ -concentratie in het effluent van de kolommen

door opgeloste organische stoffen. Dit is echter niet nader onderzocht.

Het lijkt aannemelijk dat in de kolommen ook precipitatie van  $\text{ZnCO}_3$  is opgetreden, aangezien het oplosbaarheidsproduct ( $\log K_{\text{ZnCO}_3} = -10,78$ ) ruimschoots wordt overschreden. Na een aanvankelijke uitspoeling van Zn wijzen de doorbraakcurven voor de beide zandgronden (fig. 9) erop dat de Zn-concentratie in het effluent wordt gereguleerd door een chemische evenwichtsreactie waarbij precipitatie optreedt. Ook in de rivierklei treedt zeer waarschijnlijk precipitatie op, waardoor de concentratie in het effluent zeer laag blijkt.

#### 3.4.2. De metalen Fe, Zn, Cu, Cd, Pb en Ni

In dit onderzoek is met name aandacht besteed aan het gedrag van de metalen Fe, Zn, Cu, Cd, Pb en Ni. De Fe-concentratie in het toegevoerde percolatiewater is relatief hoog, namelijk  $33 \text{ mg.l}^{-1}$ . Wat de overige metalen betreft zijn de concentraties aanmerkelijk lager, te weten Zn:  $0,470 \text{ mg.l}^{-1}$ , Ni:  $0,259 \text{ mg.l}^{-1}$ , Pb:  $0,099 \text{ mg.l}^{-1}$ , Cu:  $0,060 \text{ mg.l}^{-1}$  en Cd:  $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$ .

De doorbraakcurven voor Fe zijn weergegeven in fig. 7. Daaruit blijkt, dat het gedrag van Fe in grond gecompliceerd is. Met name de aëratietoestand is van grote invloed op de Fe-concentratie in de bodemoplossing. In goed geaëreerde gronden ligt de Fe-concentratie vrijwel altijd lager dan  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$  wegens precipitatie van zeer slecht oplosbare Fe-(hydr)oxyden. Onder anaërobe omstandigheden wordt  $\text{Fe}^{3+}$

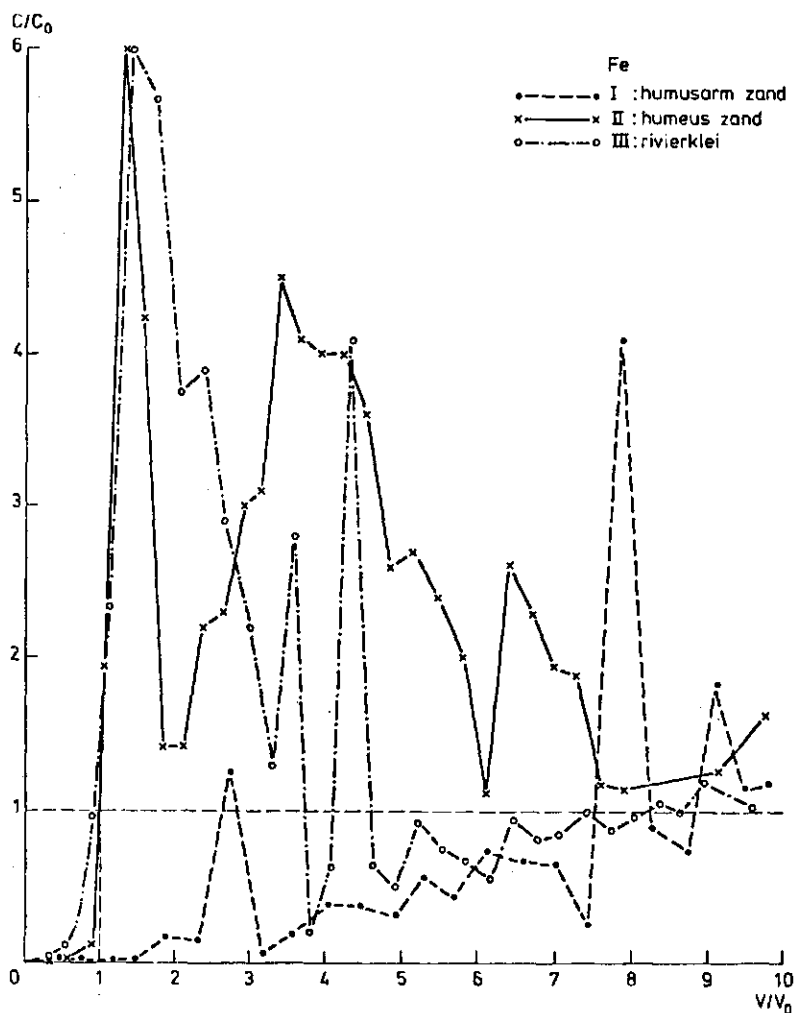


Fig. 7. Verloop van de relatieve Fe-concentratie in het effluent van de kolommen

gereduceerd tot  $\text{Fe}^{2+}$  en neemt de oplosbaarheid sterk toe. Toevoer van afvalwater met afbreekbare organische stof leidt tot anaërobe omstandigheden en daarom vrijwel altijd tot uitspoeling van Fe, ook al omdat de meeste gronden grote hoeveelheden Fe-oxyden/hydroxyden bevatten (vaak enkele procenten). De sterke uitspoeling van Fe uit de grond is vooral duidelijk bij het humeuze zand en de rivierklei. Oorzaken voor deze uitspoeling zijn, zoals reeds opgemerkt, de reductie van  $\text{Fe}^{3+}$  en mogelijk ook desorptie en mobilisatie van Fe door complexvorming met de toegevoerde organische stoffen in het afvalwater.

De sterke schommelingen in de Fe-concentratie in het effluent zijn waarschijnlijk ontstaan door de afwisseling van aërobe en anaërobe omstandigheden. Door lekkage of stagnatie in de toevoer van het  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ -

gasmengsel is namelijk meerdere keren oxydatie opgetreden. Dit was duidelijk waarneembaar aan bruinkleuring boven in de kolom, waar het effluent werd afgevoerd (stroming in de kolom verliep van onderen naar boven).

Duidelijk blijkt uit fig. 7 dat het Fe-gehalte van het humusarme zand laag is. Hier treedt vrijwel geen uitspoeling van Fe op. De doorbraakcurve geeft de indruk dat er sprake is van adsorptie van Fe. Op de zeer lange duur ( $V/V_0 \approx 28-36$ ) bleek de Fe-concentratie geleidelijk weer iets terug te lopen tot een  $C/C_0$ -waarde van ca. 0,50. Onder in de kolom (waar het afvalwater werd toegevoerd) was enige zwartkleuring waarneembaar, wat duidt op neerslag van FeS. Overigens is de sulfaatconcentratie in het afvalwater te laag ( $23 \text{ mg.l}^{-1}$ ) om alle Fe neer te slaan als FeS. Indien alle sulfaat wordt gereduceerd tot sulfide en neerslaat als FeS dan kan op deze wijze  $13 \text{ mg Fe.l}^{-1}$  worden verwijderd en daalt de relatieve effluentconcentratie ( $C/C_0$ ) tot ca. 0,6 ( $C_0 \approx 33 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Dezelfde zwartkleuring en het teruglopen van de Fe-concentratie werd ook waargenomen in de kolom met rivierklei (in het traject  $V/V_0 \approx 18-26$  liep de concentratie terug tot  $C/C_0 \approx 0,50$ ). In het humeuze zand is dit verschijnsel in veel mindere mate opgetreden (wordt mogelijk verhinderd door sterkere complexering met b.v. humuszuren?).

Van de zware metalen Zn, Ni, Cd, Cu en Pb is bekend dat deze over het algemeen sterk worden geadsorbeerd in de bodem. Dit geldt met name voor Cu en Pb terwijl Zn, Ni en Cd naar verhouding mobieler zijn.

De eerder geconstateerde uitspoeling van Fe is ook waargenomen voor Zn, Cd en Cu (fig. 8, 9, 10) vooral bij de kolom met humeus zand. Deze grond bevat kennelijk meer van deze metalen dan de andere twee gronden. Reeds eerder bleek dat in het humeuze zand enige adsorptie van de toegevoerde organische stoffen plaats vond, gevolgd door een versterkte uitspoeling van waarschijnlijk humuszuren uit de grond. Ook leidt de doorbraak van het afvalwater hier tijdelijk tot een verlaging van de pH van 6,0 naar 5,7, waarna de pH tussen  $V/V_0 \approx 1,5$  à 2,0 stijgt tot ca. 7,0. De uitspoeling van organische stoffen en de pH-daling zijn mogelijk beide van invloed op de uitspoeling van Zn, Cd en Cu.

Van Zn en Cd was reeds eerder bekend (zie ook HOEKS, BEKER en BORST, 1979) dat de binding aan de humus in dit humeuze zand zwak is

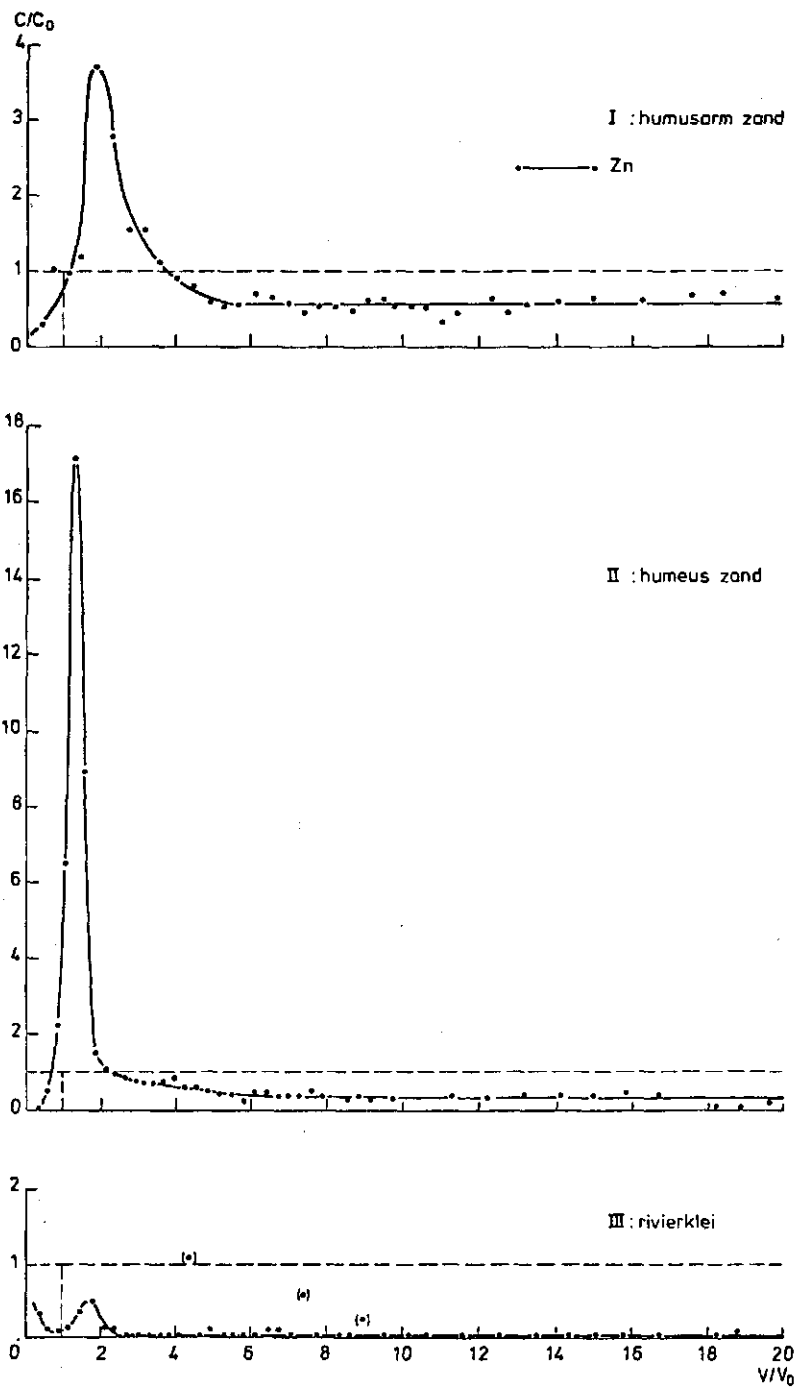


Fig. 8. Verloop van de relatieve Zn-concentratie in het effluent van de kolommen

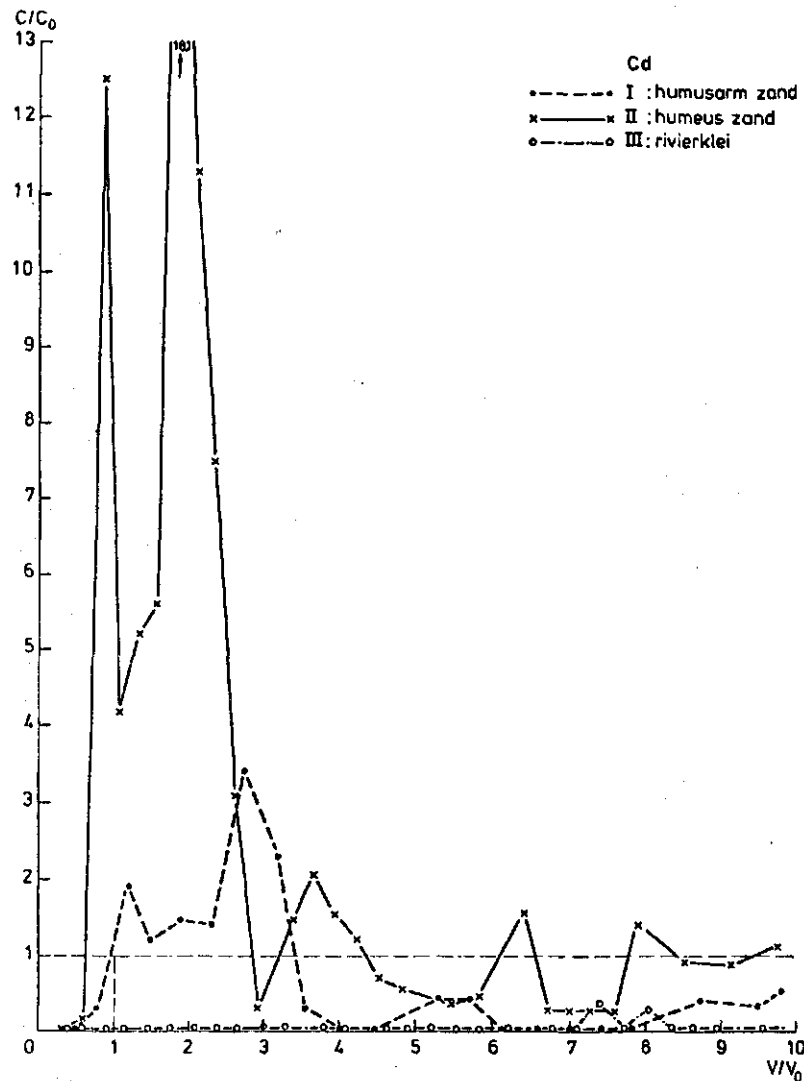


Fig. 9. Verloop van de relatieve Cd-concentratie in het effluent van de kolommen

vergeleken met de andere metalen. Door aanwezigheid van vetzuren werd de adsorptie grotendeels verhinderd en werd zelfs Zn uit de grond gemobiliseerd. De organische stoffen in het hier gebruikte percolatiewater vormen naar verwachting stabielere complexen met metalen dan vetzuren. Ondanks de veel lagere organische belasting ( $\text{COD} \approx 1800 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  i.p.v.  $60\,000 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  in het 'zure' percolatiewater) blijkt zelfs Cu, en in geringe mate ook Pb (zie fig. 11), uit te spoelen. Van deze elementen is bekend dat de binding aan humus zeer sterk is. Zelfs hoge concentraties aan vetzuren hadden nauwelijks effect op de adsorptie van deze metalen (zie HOEKS, BEKER en BORST, 1979).

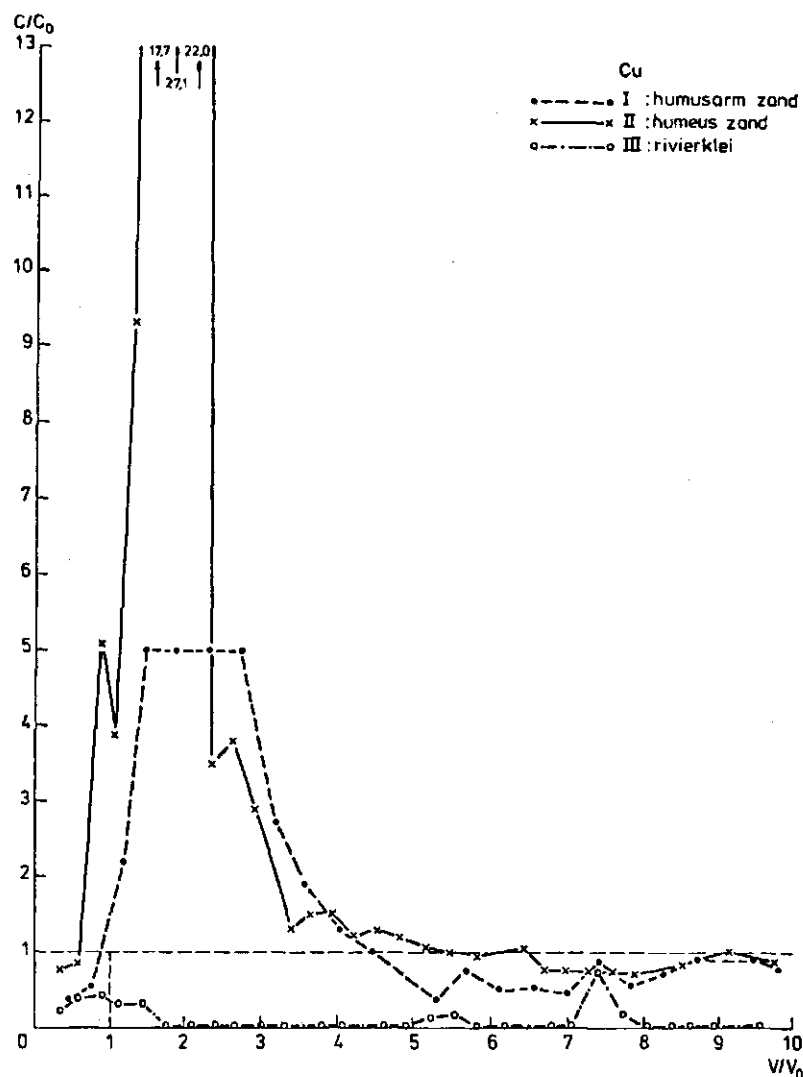


Fig. 10. Verloop van de relatieve Cu-concentratie in het effluent van de kolommen

Uiteraard zal ook de hoge ionsterkte van het afvalwater effect hebben. De adsorptie van met name Na, K en  $\text{NH}_4$  zal voor een deel meegewerkt hebben aan de uitspoeling van de metaalionen.

De binding van de metalen Zn, Cd, Cu en Pb aan de rivierkleigrond is kennelijk zeer sterk (fig. 8 t/m 11). Er treedt vrijwel geen uitspoeling van deze metalen op. Zelfs bij langdurige voortzetting van de percolatieproef (tot  $V/V_0 \approx 25$ ) bleek nog steeds een effectieve vastlegging van deze metalen op te treden. Waarschijnlijk is hier sprake van specifieke adsorptie aan kleimineralen en precipitatie in de vorm van carbonaten of de eerder gesignaleerde sulfiden (de meeste metaal-sulfiden zijn zeer slecht oplosbaar).

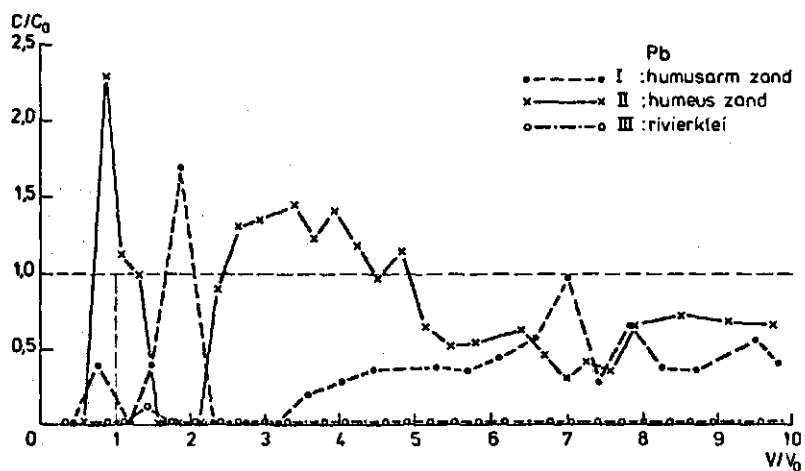


Fig. 11. Verloop van de relatieve Pb-concentratie in het effluent van de kolommen

Het gedrag van Ni is afwijkend (fig. 12). Uit de doorbraakcurven blijkt dat Ni een zeer mobiel metaalion is. Adsorptie van enige betekenis treedt niet op, zelfs niet in de rivierkleigrond. De doorbraak van Ni vindt vrijwel gelijktijdig met Cl plaats (rond  $V/V_0 \approx 1$ ) en daarna blijft de concentratie, afgezien van enkele schommelingen, in de buurt van de concentratie in het toegevoerde afvalwater liggen.

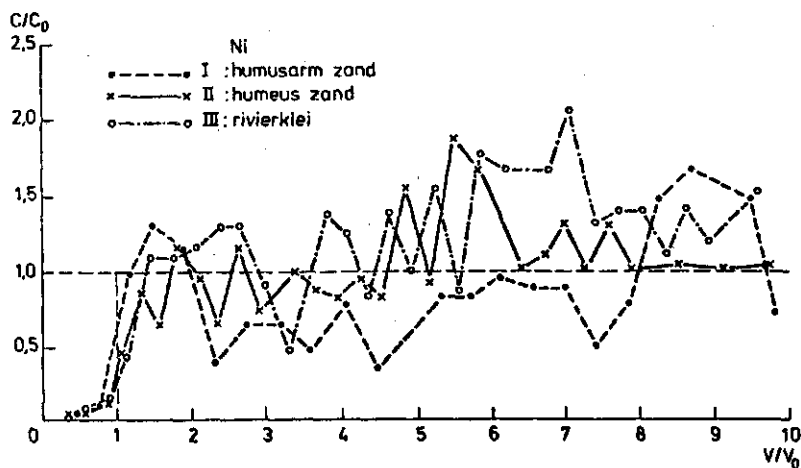


Fig. 12. Verloop van de relatieve Ni-concentratie in het effluent van de kolommen



De mate van complexering van zware metalen met de opgeloste organische stoffen is onderzocht met behulp van gelpermeatie. De organische stoffen worden daarbij gescheiden op basis van molecuulgrootte in hoog- en laagmoleculaire fracties. Vervolgens is onderzocht hoe de zware metalen verdeeld zijn over deze fracties (zie HOEKSTRA, 1984).

Het percolatiewater bevat een relatief kleine fractie hoogmoleculaire organische stoffen (ca. 4% van de COD), maar deze stoffen hebben kenmerkend sterk complexerende eigenschappen. Het bleek namelijk dat 65% van de Cu-ionen en 40% van de Pb-ionen gebonden is aan deze hoogmoleculaire fractie en dan nog vooral aan organische stoffen met een molecuulgewicht van meer dan 50 000. Tijdens het transport door de grondkolommen treden geen duidelijke veranderingen op in de verdeling van deze metalen over de fracties.

De metalen Fe en Ni komen vrijwel uitsluitend voor in de laagmoleculaire fractie. De organische stoffen in deze fractie bestaan voor een deel uit humusachtige verbindingen (zie par. 3.2) met zeer waarschijnlijk complexerende eigenschappen. De metalen in deze laagmoleculaire fractie zullen op zijn minst voor een deel als complex aanwezig zijn.

Resumerend kan worden vastgesteld dat de toevoer van percolatiewater aan de grondkolommen tot gevolg heeft gehad dat de mobiliteit van de zware metalen, die van oorsprong aanwezig waren, met name in de humusarme en de humusrijke zandgrond sterk is toegenomen. Dit was vooral te merken aan een tijdelijk versterkte uitspoeling van Fe, Zn, Cd en Cu. In de kalkrijke riviergrond is dit verschijnsel niet waargenomen. Dit wijst erop dat de binding van zware metalen aan humus in zandgronden kennelijk zwakker is dan de binding aan kleideeltjes in de rivierkleigrond. Overigens zijn de processen, die aan de uitspoeling ten grondslag liggen, complex. Naar alle waarschijnlijkheid spelen desorptie, pH-veranderingen en complexering met organische stoffen een rol.

#### 4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Het percolatiewater uit een oudere stortplaats, die in de methanogene fase verkeert, is aanmerkelijk minder verontreinigd dan het percolatiewater uit een relatief jong stort tijdens de verzuringsfase. De organische belasting van het percolatiewater is meer dan 20 x lager, de opgeloste organische stoffen hebben een humusachtig karakter en zijn slecht afbreekbaar. Het betreft hier waarschijnlijk min of meer stabiele eindprodukten van microbiologische afbraakprocessen in het afvalstort.

Na instelling van de evenwichtssituatie bedroeg de COD-verwijdering in de grondkolommen minder dan 5%, ongeacht of het zandgrond dan wel rivierkleigrond betrof (lengte kolom: 30-35 cm; verblijftijd: 18-25 dagen). Vergeleken met eerdere experimenten is deze afbraak zeer gering. HOEKS et al. (1979) vonden een COD-verwijdering van meer dan 90% voor percolatiewater uit een afvalstort in de verzuringsfase. In dat geval bestonden de opgeloste organische stoffen grotendeels uit gemakkelijk afbreekbare vetzuren.

Adsorptie van kationen is alleen van belang in gronden met een behoorlijke kationenomwisselingscapaciteit (CEC), zoals hier het humeuze zand en de rivierklei. Het betreft dan vooral adsorptie van  $K^+$  en  $NH_4^+$  en in veel mindere mate ook  $Na^+$ . In zandgronden met een relatief lage pH (ca. 5) kan de toevoer van percolatiewater leiden tot een tijdelijke pH-daling. Door de adsorptie van  $Na^+$ ,  $K^+$  en  $NH_4^+$  worden namelijk zuurreagerende ionen als  $H^+$  en  $Al^{3+}$  van het adsorptiecomplex verdrongen en hierdoor daalt de pH van de bodemoplossing.

De adsorptie leidt tot een vertraagde frontverplaatsing in de grondkolommen. In het humusarme zand is de adsorptie gering en liggen deze verdragingsfactoren voor  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  en  $K^+$  in de orde van 1,0-1,2. In het humeuze zand liggen ze in de orde van 1,5-2,0 en in de rivierklei van ca. 1,75 (Na) tot 4 à 5 ( $NH_4^+$ , K). Zodra de bezetting van het adsorptiecomplex in evenwicht is gekomen met de chemische samenstelling van het percolatiewater zal 'doorbraak' van deze kationen plaatsvinden.

De kationen  $Ca^{2+}$  en  $Mg^{2+}$  en ook de zware metalen vertonen een veel gecompliceerder gedrag in de bodem, omdat naast adsorptie ook precipitatie- en oplossingsreacties een rol spelen. Afhankelijk van de

omstandigheden kunnen deze ionen eventueel ook nog complexen vormen met organische of anorganische anionen, waarbij de eigenschappen van het gevormde complex geheel anders kunnen zijn dan die van het oorspronkelijke ion.

De toediening van percolatiewater leidt in de meeste gronden tot een versterkte uitspoeling van Ca en soms ook Mg. Deze uitspoeling is grotendeels het gevolg van desorptie van Ca, omdat door de adsorptie van vooral éénwaardige kationen Ca wordt verdrongen van het adsorptie-complex. Ter plaatse van het front kan de Ca-concentratie daardoor zeer hoog oplopen. Achter het front bleek met name in het humeuze zand en in de rivierklei precipitatie van carbonaten op te treden.

Ook voor de meeste zware metalen bleek een versterkte uitspoeling op te treden. De toevoer van percolatiewater leidt kennelijk tot mobilisatie van in de grond aanwezige metalen. Dit bleek vooral op te treden in de onderzochte zandgronden en betrof daar de metalen Zn, Cd, Cu en in mindere mate Pb. In de rivierklei is deze uitspoeling niet waargenomen.

Uitspoeling van Fe is vooral waargenomen in het humeuze zand en in de rivierklei en lijkt hoofdzakelijk het gevolg van reductieprocessen waardoor de oplosbaarheid van Fe sterk toeneemt. In alle kolommen is overigens ook reductie van sulfaat opgetreden, zodat precipitatie van sulfiden mogelijk is. De hoeveelheid sulfaat in het toegevoerde percolatiewater is echter te gering om een efficiënte verwijdering van metalen te bereiken. In de kleigrond blijken desondanks de meeste metalen zeer efficiënt te worden verwijderd door adsorptie en eventueel precipitatie in de vorm van carbonaten en sulfiden.

Een uitzondering hierop vormt Ni dat in alle gronden bijna even mobiel was als het Cl-ion.

De resultaten van dit onderzoek wijzen uit dat de organische verontreinigingen in het percolatiewater van oudere stortplaatsen een grote mobiliteit hebben in de bodem. Bovendien zijn deze stoffen moeilijk afbreekbaar, zodat een lange verblijftijd in de bodem nodig is om een concentratie-afname van enige betekenis te krijgen. Dit geldt niet alleen voor zandgronden maar ook voor kleigronden.

De mobiliteit van de anorganische verontreinigingen, waaronder ook de zware metalen, is eveneens vrij groot in zandgronden, waarbij

de indruk bestaat dat de aanwezigheid van humus in de bodem de mobiliteit van de metaalionen eerder verhoogd dan verlaagd. Op grond van de hier gevonden resultaten voor rivierklei mag ten aanzien van kleigronden worden verwacht, dat de mobiliteit van zware metalen (m.u.v. Ni) gering is, ondanks de aanwezigheid van complexerende organische stoffen. Kennelijk vindt hier een sterke specifieke binding aan kleimineralen plaats.

