

11  
NN31545.1251

NOTA 1251

februari 1981

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding  
Wageningen

UITLOGING VAN VLIEGAS

mej. H. van Drumpt en dr. J. Hoeks

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 echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek  
nog niet is afgesloten.

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

29 JULI 1986

ISN-243577\*

## I N H O U D

	Blz.
1. INLEIDING	1
2. OPZET VAN DE EXPERIMENTEN	2
2.1. De destructie van vliegias	2
2.2. Schudexperimenten en extractie via kolommen	3
2.3. Kolomproeven	3
2.4. Analyses	5
3. TOTAAL-GEHALTEN IN DE VLEGAS	5
4. OPLOSBAARHEID VAN VERSCHILLENDE COMPONENTEN UIT VLEGAS, IN WATER	7
5. UITSPOELING VAN STOFFEN UIT VLEGAS/KLEIKOLOMMEN	11
6. BELASTING VAN HET GRONDWATER DOOR EEN VLEGASSTORT	16
7. CONCLUSIES	19
8. LITERATUUR	20
BIJLAGE	

## 1. INLEIDING

Vliegas is een van de verbrandingsresiduen van met kolen gestookte electriciteitscentrales. De vliegas wordt uit de rookgassen verwijderd met behulp van cyclonen, electrofilters, venturi-wassers of filterzakken. De vangst-efficiency van cyclonen is laag, maar met de andere apparaten is het mogelijk een vangst-rendement te bereiken van 99% (SVA, 1979).

De samenstelling van vliegas is afhankelijk van de aard en de samenstelling van de gebruikte kolen, de verbrandingscondities en de aard van de rookgasreiniging. Vliegas bestaat vooral uit silicium en aluminium, terwijl op het oppervlak van deze meestal zeer fijne, glasachtige deeltjes allerlei verontreinigingen kunnen voorkomen.

De totale asproductie bedraagt naar schatting ca. 12% van het kolenverbruik. Hiervan verlaat ongeveer 75 à 85% met de rookgassen de verbrandingsruimte, in de vorm van vliegas. In 1975 bedroeg de hoeveelheid vliegas afkomstig van de centrales in Nederland ca.  $0,15 \times 10^6$  ton. Naar verwachting zal echter het kolenverbruik, vooral voor de electriciteitsopwekking, sterk toenemen in de komende jaren. Zo wordt de hoeveelheid vrijkomende vliegas voor het jaar 2000 geschat op 1 à  $3 \times 10^6$  ton (SVA, 1979).

Tot voor kort werd de vliegas grotendeels nuttig gebruikt als vulmiddel bij wegfunderingen, en voorts als bindmiddel ter vervanging van cement en als grondstof voor de baksteenfabricage. Diverse andere toepassingen, die momenteel nog in het experimentele stadium verkeren, zijn denkbaar. Bij de sterk toenemende hoeveelheden vliegas in de komende jaren, is het onzeker of alle vliegas nuttig gebruikt kan worden, bij de genoemde toepassingen. Hoewel de afzetmogelijkheden voldoende lijken, zal de afzet in het algemeen worden bepaald door

het prijsvoordeel.

Men dient er dan ook rekening mee te houden, dat eventueel niet afzetbare vlieg-as wordt afgevoerd naar een stortplaats.

Op verzoek van de Grontmij N.V. is daarom een onderzoek verricht naar uitloging van vlieg-as onder invloed van regenwater en de vastlegging van de uitgespoelde componenten in de bodem (hier rivierklei). Het doel van dit onderzoek is een schatting te geven omtrent het proces van uitloging uit een vlieg-asstort, waarbij ook het effect van kleilagen in het stort in beschouwing is genomen. De bij dit onderzoek gebruikte vlieg-as is afkomstig van de Amer-centrale te Geertruidenberg.

## 2. OPZET VAN DE EXPERIMENTEN

### 2.1. D e d e s t r u c t i e v a n v l i e g a s

Om het totaalgehalte van de componenten in vlieg-as te bepalen zijn twee destructies uitgevoerd. De eerste destructie is uitgevoerd met Fleischmann-zuur (Fleischmann-zuur is een mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur in de verhouding van 1:1). De aanwezigheid van zwavelzuur heeft echter tot gevolg dat Cd en Pb neerslaan in de vorm van  $CdSO_4$  en  $PbSO_4$ . Voor de analyse van Cd en Pb was het daarom noodzakelijk een tweede destructie uit te voeren, met alleen salpeterzuur.

Er zijn echter enkele componenten die na destructie niet kunnen worden bepaald, wegens het storend effect van het zuur. Dit zijn: pH, geleidbaarheid en  $HCO_3$ . Ook F kan niet worden bepaald, omdat dit tijdens de destructie in de vorm van het vluchtige  $SiF_4$  ontwijkt. Ook de bepaling van As en Sb bleek moeilijkheden te geven. De reden van deze problemen is niet duidelijk. Voor de analyse van deze componenten is daarom een derde destructie uitgevoerd, met zoutzuur.

(Voor de gebruikte destructiemethoden zie bijlage 1). Overigens is het bij destructies altijd de vraag of een component volledig in oplossing is gegaan.

## 2.2. Schud experimenten en extractie via kolommen

Naar verwacht mag worden is de concentratie van goed in water oplosbare stoffen evenredig met de schudverhouding. Door vlieggas met water te schudden, kan worden nagegaan in welke mate de verschillende componenten oplossen. De gebruikte schudverhoudingen zijn: 1:10, 1:5 en 1:2,5. Als schudtijden zijn 2 uur en 20 uur gekozen. In het laatste geval werd, wegens problemen met de schudmachine, slechts een half uur per uur geschud.

Om een grotere verhouding tussen vlieggas en water te bereiken is een opstelling gemaakt waarbij water door met vlieggas gevulde kolommetjes is rondgepompt (zie fig. 1).

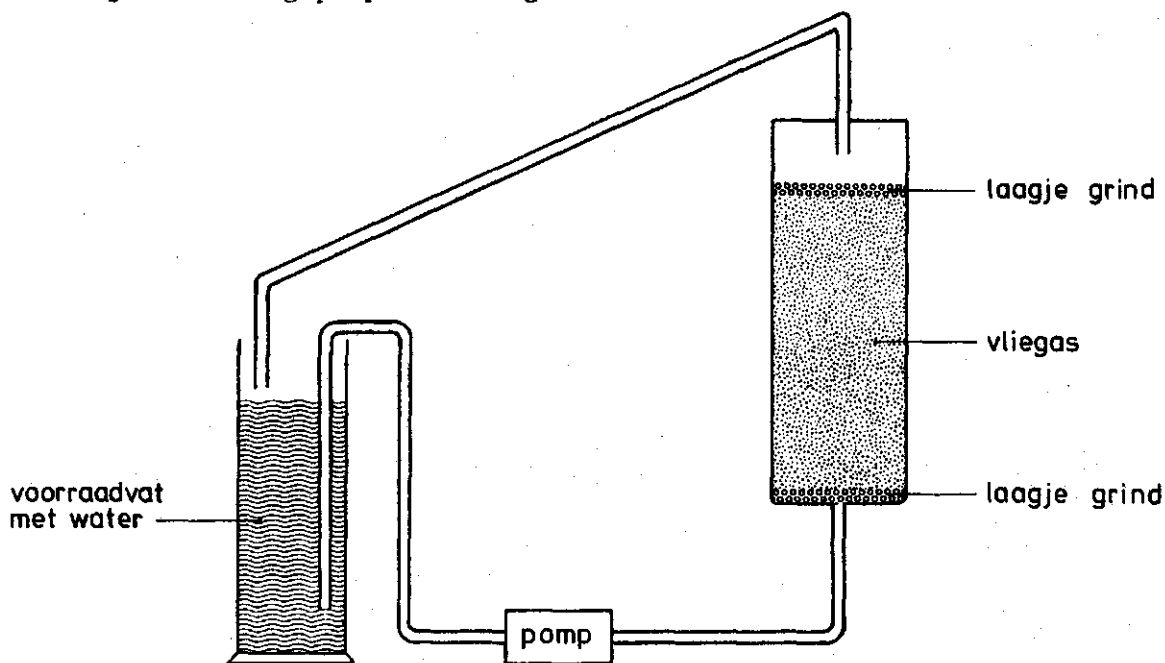


Fig. 1. Opstelling gebruikt voor de bepaling van de evenwichtsconcentraties bij bepaalde verhoudingen vlieggas/water

## 2.3. Kolomproeven

Om na te gaan in welke mate de in vlieggas voorkomende verontreinigingen uitlogen en in welke mate deze stoffen worden vastgelegd in een kleilaag, is een kolomproef opgezet (zie fig. 2, VAN GESTEL, 1979).

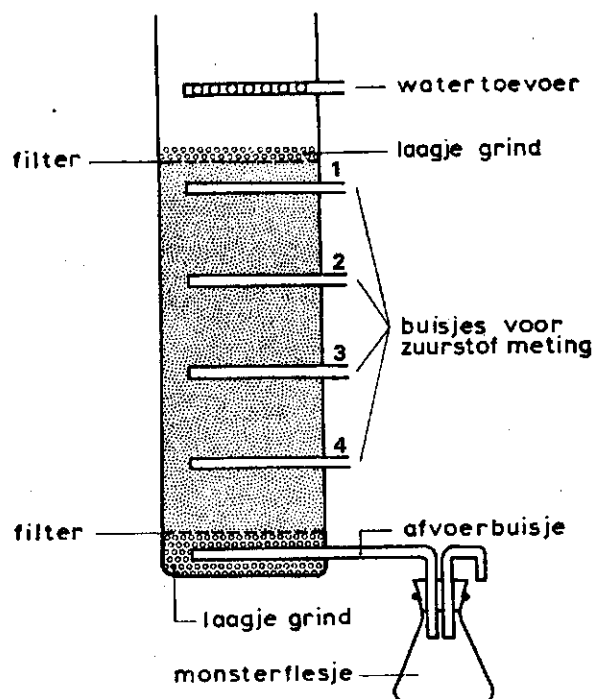


Fig. 2. Opbouw van een vliegaskolom

Er zijn vier kolommen gevuld met vlieggas. In twee van deze kolommen is op het onderste filter een kleilaag aangebracht. Het betreft hier rivierklei afkomstig uit de omgeving van de Amer-centrale in Geertruidenberg. De absorbtiecapaciteit (CEC) van deze kleigrond bedraagt 20,1 meq per 100 gram.

Een kolom met en een kolom zonder kleilaag, zijn gedurende de gehele proef anaëroob gehouden, door er een mengsel van  $\text{CO}_2$  en  $\text{N}_2$  door te leiden. Het voorraadvat en de effluentflessen, behorende bij deze anaërobe kolommen, zijn eveneens anaëroob gehouden. Alle kolommen zijn met 100 ml per dag berekend (dit is ca. 10 mm per dag). Via weging is het gewicht van de effluenten bepaald. Van de kolommen is een aantal parameters bepaald en berekend. Deze gegevens staan vermeld in tabel 1.

Tabel 1. Overzicht kolomgegevens

Kolom	Materiaal	Kolom- hoogte (cm)	Diameter- kolom (cm)	Hoeveel- heid (g)	Vochtgehalte % van droge stof	Droog vol. gewicht (g/cm <sup>3</sup> )	Poriënvolume (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )
I	vliegass	30,0	11,4	4521,5	7,8	1,37	0,49
II	vliegass	30,0	11,4	4605,0	7,8	1,40	0,48
III	vliegass	30,5	11,4	4305,0	7,8	1,28	0,53
	klei	5,8	11,4	821,9		1,39	0,49
IV	vliegass	32,0	10,0	3417,0	7,8	1,26	0,53
	klei	5,0	10,0	542,0		1,38	0,49

#### 2.4. A n a l y s e s

In de effluenten van de kolom-, schud- en extractie-experimenten zijn de onderstaande analyses, volgens de daarbij vermelde methode verricht.

pH, geleidbaarheid, chloride (Cl), fluoride (F) met behulp van een specifieke ionelectrode, bicarbonaat (HCO<sub>3</sub>) volgens HARMSEN e.a., 1979, sulfaat (SO<sub>4</sub>) door een turbidimetrische bepaling met behulp van bariumchloride. IJzer (Fe) en zink (Zn) met behulp van een Atoom Absorptie Spectrofotometer (AAS), met de vlam. Nikkel (Ni), cadmium (Cd), koper (Cu), chroom (Cr), lood (Pb), cobalt (Co) en molybdeen (Mo) via AAS met gebruik van de grafietoven. Arseen (As) en antimoon (Sb) via AAS met de hydride methode.

#### 3. TOTAAL-GEHALTEN IN DE Vliegass

Aangezien de destructies op drie verschillende manieren zijn uitgevoerd, bestaat onzekerheid in hoeverre de analyseresultaten onderling kunnen worden vergeleken. Daarom zijn enkele componenten zowel in het destruaat van de destructie met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> (zie tabel 2), als in het destruaat van de destructie met HNO<sub>3</sub> bepaald. Voor de laatste destructiemethode leverde dit de volgende resultaten op: Mo: 1,7 mg/kg, Cr: 35,2 mg/kg, Fe: 12,0 mg/kg en voor Zn: 20,5 mg/kg. Uit deze

gegevens blijkt dat de resultaten van de destructie met  $H_2SO_4/HNO_3$  en die van de destructie met  $HNO_3$ , onderling vergelijkbaar zijn. Omdat As en Sb alleen gemeten kunnen worden in het HCl-destruaat, is voor deze componenten geen controle van de vergelijkbaarheid van de destructiemethoden mogelijk. De analyseresultaten van de destructies beschreven in 2.1, zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2. Het totaalgehalte in ppm's van verschillende componenten in vliegias

Component	Destructie	Gehalte (mg/kg)	Normale gehalten in grond (mg/kg)
Cl	$HNO_3$	160	-
$SO_4$	"	725	-
Fe	$H_2SO_4/HNO_3$	10,5	-
Ni	"	12,5	5 - 500 (gem. 100)
Cd	$HNO_3$	< 0,1	0,1- 1,5
Cu	$H_2SO_4/HNO_3$	25,0	10 - 50
Zn	"	18,0	10 - 300 (gem. 30-50)
Cr	"	37,8	10 - 75
Pb	$HNO_3$	17,8	25 - 100
Co	$H_2SO_4/HNO_3$	1,8	< 10
Mo	"	1,5	1 - 5
Sb	HCl	5,4	< 5
As	"	52,0	1 - 20

Uit tabel 2 blijkt dat de gehalten over het algemeen laag zijn. Gegevens uit het rapport van de Contactgroep 'Vliegiascentrales' (SVA, 1979) over de chemische samenstelling van vliegias, laten zien dat er een grote spreiding in concentraties kan optreden. De gehalten in de hier gebruikte vliegias, afkomstig van de Amercentrale in Geertruidenberg, blijken dan bijzonder laag te zijn en vallen alle beneden de grenswaarden voor chemische afvalstoffen. De enige uitzondering in dit verband is arseen, die wat concentratie betreft net boven de grenswaarde van 50 ppm uitkomt.



#### 4. OPLOSBAARHEID VAN VERSCHILLENDE COMPONENTEN UIT VLEGAS, IN WATER

De resultaten van de schudproeven van vliegas met water (beschreven in 2.2) staan weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. De evenwichtsconcentraties van de in water oplosbare componenten uit vliegas

Component	Schudtijd 2 uur schudverhouding			Schudtijd 20 uur schudverhouding		
	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,4
pH	7,5	7,6	7,6	7,4	7,4	7,4
geleiding mS/m.25°C	14,4	21,6	36,0	24	30	40
Cl mg/l	6,7	12,0	17,0	21,6	19,5	20,5
HCO <sub>3</sub> "	14	18	23	32	32	23
SO <sub>4</sub> "	41	66	130	53	79	92
Fe µg/l	<10	<10	<10	250	500	520
Ni "	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
Cd "	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cu "	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zn "	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cr "	13	23	30	12	22	30
Pb "	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Co "	< 8	< 8	< 8	< 8	< 8	< 8
Mo "	70	120	209	70	110	210
Sb "	30	60	92	39	90	132
As "	9	102	292	148	248	600
F mg/l	14,0	48,0	54,0	10,5	28,0	68,0

Uit de schudproeven van vliegas met water is gebleken dat de componenten SO<sub>4</sub>, As, Sb, Mo en Cr goed oplosbaar zijn in water (zie tabel 3). Dit zou ook voor Cl moeten gelden, doch dit kwam in de proef niet naar voren. Daarom bestaat er twijfel of er tijdens de schudproeven voldoende intensief contact tussen vliegas en water

heeft bestaan.

Voor de componenten die geheel oplosbaar zijn in water, zou er geen verschil mogen zijn tussen verschillende schudtijden. Dit blijkt alleen te kloppen voor Mo en Cr, en ruwweg ook voor  $SO_4$ . As en Sb zijn kennelijk minder goed oplosbaar; hier is een duidelijk tijds-effect waargenomen.

Voor de componenten Cu,  $HCO_3$ , Ni, Cd, Pb en Co lijkt de concentratie onafhankelijk te zijn van de schudverhouding. Dit betekent, dat de concentratie wordt bepaald door een oplosbaarheidsprodukt. Is deze concentratie bereikt, dan zal ze niet meer veranderen ongeacht of de schudverhouding groter wordt. Van deze laatstgenoemde componenten blijken alleen de concentraties van Cu en  $HCO_3$  meetbaar te zijn. De concentratie is vrijwel onafhankelijk van de schudverhouding. De concentraties van Ni, Cd, Pb en Co liggen beneden de detectiegrens. Een oorzaak hiervan kan zijn dat de oplosbaarheidsprodukten van deze componenten zeer klein zijn. Het kan ook betekenen, dat de desbetreffende stoffen niet in de vlieggas aanwezig zijn. Dit geldt eigenlijk alleen voor Cd.

Aangezien er enige twijfel bestond over het contact vlieggas-water tijdens de schudproef en omdat de verhouding vlieggas/water bij een schudexperiment niet veel hoger kan zijn dan 4/10, zijn experimenten met kleine kolommen opgezet (zie fig. 2). Hierbij wordt een bepaald volume water vele malen rondgeleid door de kolom, waarmee dus in feite hetzelfde wordt bereikt als bij een schudproef.

De concentratie van de verschillende componenten, gemeten in de evenwichtsoptelling, staan vermeld in tabel 4, voor verschillende vlieggas/water verhoudingen. Het water werd gedurende 48 uur rondgeleid door de kolom, waarbij het watervolume in de kolom minimaal 5 maal is vervangen.

Voor de componenten Cu en Sb kan geen gemiddelde uitgespoelde hoeveelheid worden weergegeven, daar deze componenten geen rechtlijnig verband tussen concentratie en schudverhouding te zien gaven.

Uit fig. 3 blijkt nogmaals dat de componenten  $SO_4$ , Mo, Cr en nu ook Cl, goed oplosbaar zijn in water. De Cu-concentratie blijft constant boven een vlieggas-waterverhouding van 4/10. Dit betekent dat een evenwichtsconcentratie is bereikt, die bepaald wordt door het

Tabel 4. Evenwichtsconcentraties in water dat gedurende 48 uur in contact is geweest met verschillende hoeveelheden vliegias en de daaruit berekende in water oplosbare gehalten (in mg/kg vliegias)

Component	Verhouding vliegias/water						In water oplosbaar gehalte (mg/kg)
	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	
pH	7,7	8,0	8,0	7,9	7,9	7,9	
Geleiding mS/m, 25°C	9	25	38	51	70	80	
Cl mg/l	7,8	12,1	21,3	29,8	41,1	51,8	57,5
HCO <sub>3</sub> "	12	18	20	30	46	55	
SO <sub>4</sub> "	55,5	121,0	187,0	280,0	380,0	450,0	503,0
Fe µg/l	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
Ni "	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	
Cd "	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	
Cu "	31	39	54	56	31	56	
Zn "	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
Cr "	17	30	51	85	97	117	0,138
Pb "	<20	<20	<20	<20	<20	<20	
Co "	< 8	< 8	< 8	< 8	< 8	< 8	
Mo "	80	220	440	730	1000	1380	1,348
Sb "	<10	14	46	68	77	82	
As "	200	350	500	750	890	1000	1,409
F mg/l	12	27	50	70	85	100	117

oplosbaarheidsprodukt. De elementen As en Sb laten ook een afbuigende lijn zien. Deze effecten waren in de schudexperimenten, waar slechts verhoudingen tot 4/10 werden bereikt, minder duidelijk.

In tabel 5 is voor enkele componenten een vergelijking gemaakt tussen de in water opgeloste hoeveelheid en de totaal in de vliegias aanwezige hoeveelheid.

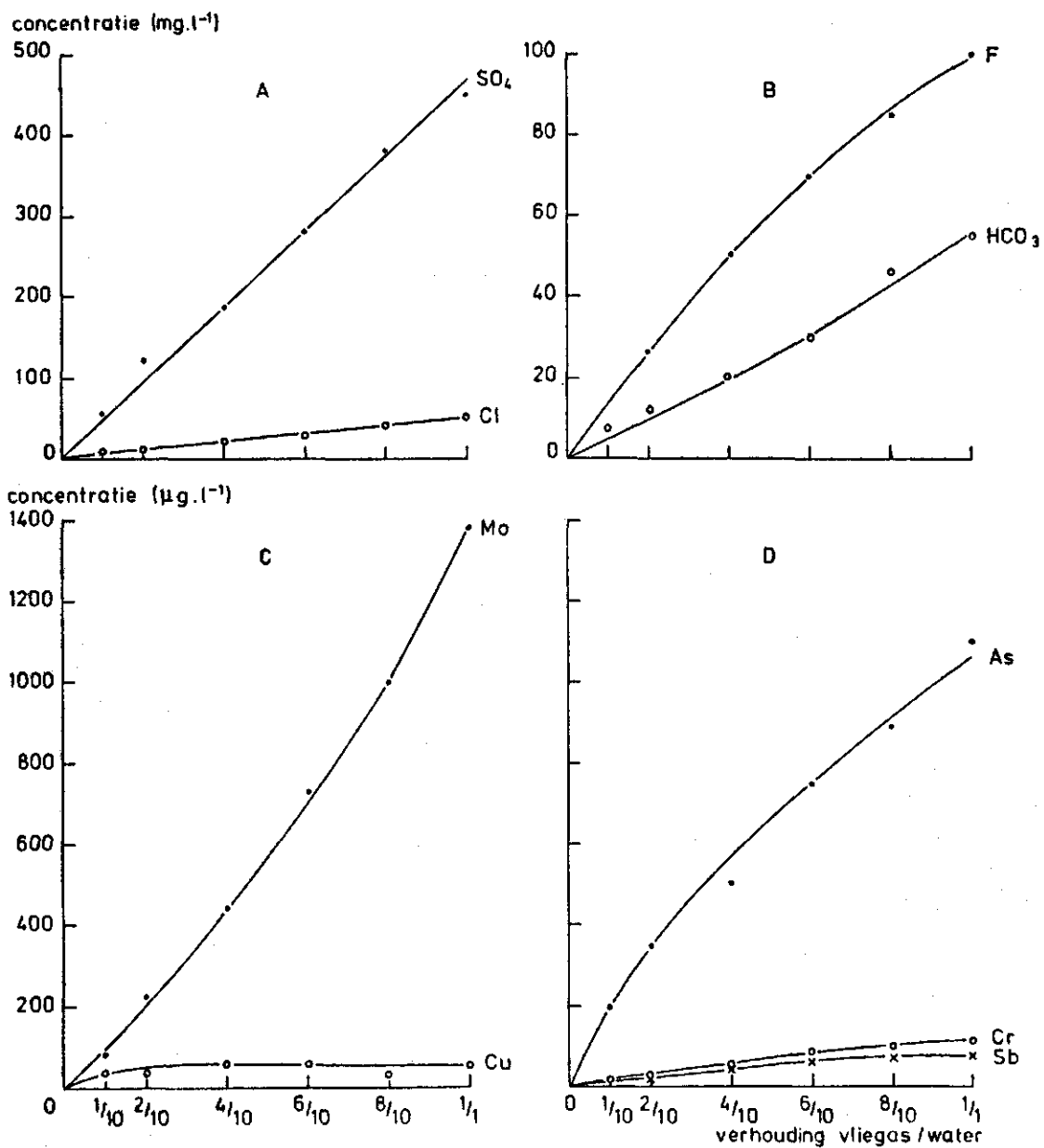


Fig. 3. Relatie tussen de concentratie in de evenwichtoplossing en de verhouding vlieg/as/water voor enkele componenten:

- A. SO<sub>4</sub> en Cl (mg/l)
- B. HCO<sub>3</sub> en F (mg/l)
- C. Mo en Cu (µg/l)
- D. As, Cr en Sb (µg/l)

Tabel 5. De in water oplosbare fractie van enkele in vliegias voorkomende componenten (n.a. = niet te analyseren)

Component	Totaal-gehalte (mg/kg)	In water oplosbaar (mg/kg)	In water oplosbare fractie (%)	Evenwichts- concentratie (µg/l)
Cl	160	57,5	35,9	-
HCO <sub>3</sub>	n.a.	ca. 55	-	-
SO <sub>4</sub>	725	503	69,4	-
Fe	10,5	<0,01	-	<10
Ni	12,5	<0,01	-	< 6
Cd	<0,1	<0,001	-	< 1
Cu	25,0	<0,06	-	56
Zn	18,0	<0,01	-	<10
Cr	37,8	0,14	0,37	-
Pb	17,8	-	-	<20
Co	1,8	-	-	< 8
Mo	1,5	1,35	89,9	-
Sb	5,4	-	-	80
As	52,0	1,41	2,9	-
F	n.a.	117	-	-

##### 5. UITSPOELING VAN STOFFEN UIT VLEGAS/KLEIKOLOMMEN

Op basis van de concentraties in de evenwichtso oplossingen (zie par. 4) mag worden verwacht, dat met name SO<sub>4</sub> en Cl en van de microverontreinigingen vooral As en Mo zullen uitspoelen uit de kolommen met vliegias en klei. Het verloop van de concentraties in de effluënten van de vier kolommen is weergegeven in fig. 4 tot en met 7.

De snelheid waarmee het water wordt toegevoerd aan de kolommen bedraagt 100 ml/dag, wat overeenkomt met 10 mm/dag. Het watergevulde poriënvolume bedraagt ca. 50 vol. %, zodat de werkelijke indring-snelheid van het water in de kolom ca. 20 mm/dag is. De verblijftijd van het water in de kolommen is dan ca. 15 dagen voor de kolommen met vliegias (kolom 1 en 2) en 15 à 18 dagen voor de kolommen met vliegias en klei (kolom 3 en 4).

Door een overstroming, bij alle vier de kolommen, bij de start was het noodzakelijk de kolommen 2 en 4 opnieuw in te zetten. Voor de kolommen 1 en 3 werd dit niet noodzakelijk geacht, zodat voor deze kolommen het eerste effluent verloren is gegaan. Later bleek echter dat voor een aantal componenten de concentraties in het eerste effluent erg belangrijk zijn.

Deze startproblemen zijn er de oorzaak van, dat de uitspoeling van  $\text{SO}_4$  en Cl (fig. 4) in kolom 1 en 3 niet meer is waargenomen. Aangezien de kolommen bij de start vrij droog zijn, zal aanvankelijk het vochtgehalte toenemen. Als na enige tijd het eerste effluent verschijnt, dan blijken de concentraties van  $\text{SO}_4$  en Cl zeer hoog te zijn. Het eerste effluent van bijvoorbeeld 500 ml is namelijk in contact geweest met de hele kolom vliegias (d.i. ca. 4500 gram vliegias). Vergeleken met de vliegias/watervrhouding in par. 4 is dit dus een zeer hoge verhouding geweest (tot ca. 9). Dit is dan ook de reden dat de concentraties in de beginfase oplopen tot zeer hoge waarden (max. 2800 mg  $\text{SO}_4/1$ ). De totale hoeveelheid  $\text{SO}_4$ , die is uitgespoeld bedraagt voor kolom 2 ca. 3000 mg (d.i. 650 mg  $\text{SO}_4$  per kg vliegias) en voor kolom 4 ca. 2000 mg (d.i. 605 mg  $\text{SO}_4$  per kg vliegias). Het totaal-gehalte in de vliegias bedraagt 725 mg  $\text{SO}_4$  per kg terwijl het totaal in water oplosbare gehalte ongeveer 500 mg  $\text{SO}_4$  per kg vliegias bedraagt (zie tabel 2 en 4). Dit betekent dus dat  $\text{SO}_4$  (en hetzelfde geldt ook voor Cl) vrijwel geheel is uitgespoeld na ca. 3 weken, dit is nadat het watervolume in de kolom ongeveer twee keer is vervangen.

Het verloop van het geleidingsvermogen vertoont ook het uitspoelings-effect. In de anaërobe kolommen blijft het geleidingsvermogen echter belangrijk hoger dan in de aërobe kolommen. Dit is vooral veroorzaakt door het hoge  $\text{CO}_2$ -gehalte in het  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ -mengsel, waarmee de kolommen 2 en 4 anaëroob gehouden zijn. Dit leidt tot hoge  $\text{HCO}_3$ -concentraties in het effluent (ca. 1000 mg/1).

Een soortgelijk uitspoelingsgedrag als bij  $\text{SO}_4$  en Cl is waargenomen, is gevonden voor de metalen Cu en Cr (zie fig. 5). Dit betekent, dat de in water oplosbare fractie van Cu en Cr, welke gering is volgens par. 4, vrij snel uitspoelt. Daarna daalt de concentratie tot beneden de detectiegrens van 10 ppb, hetgeen betekent dat het overgrote deel van de aanwezige Cu- en Cr-verbindingen een zeer geringe

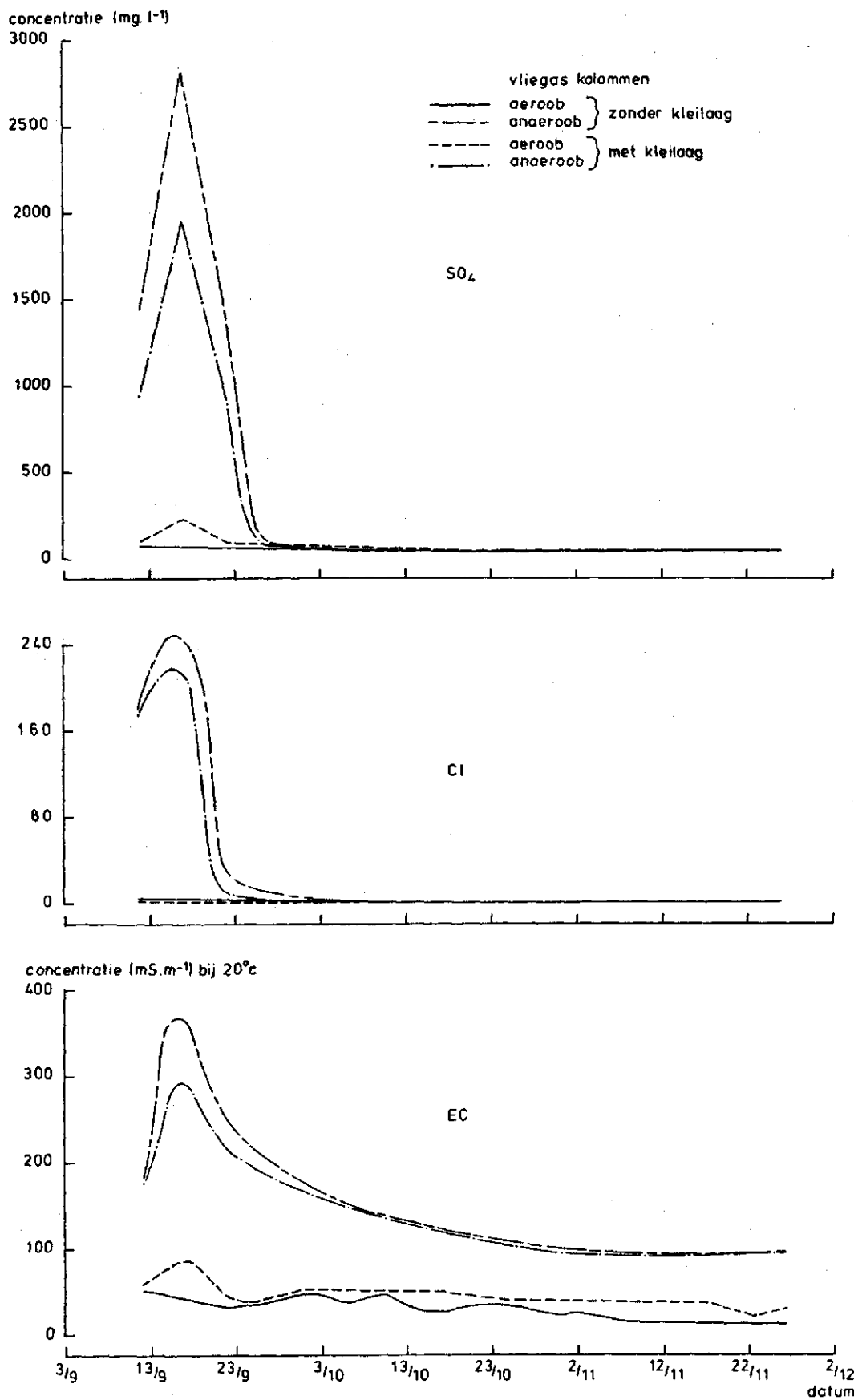


Fig. 4. Verloop van de  $SO_4^-$  en  $Cl$ -concentraties en het geleidingsvermogen in het effluent van de kolommen

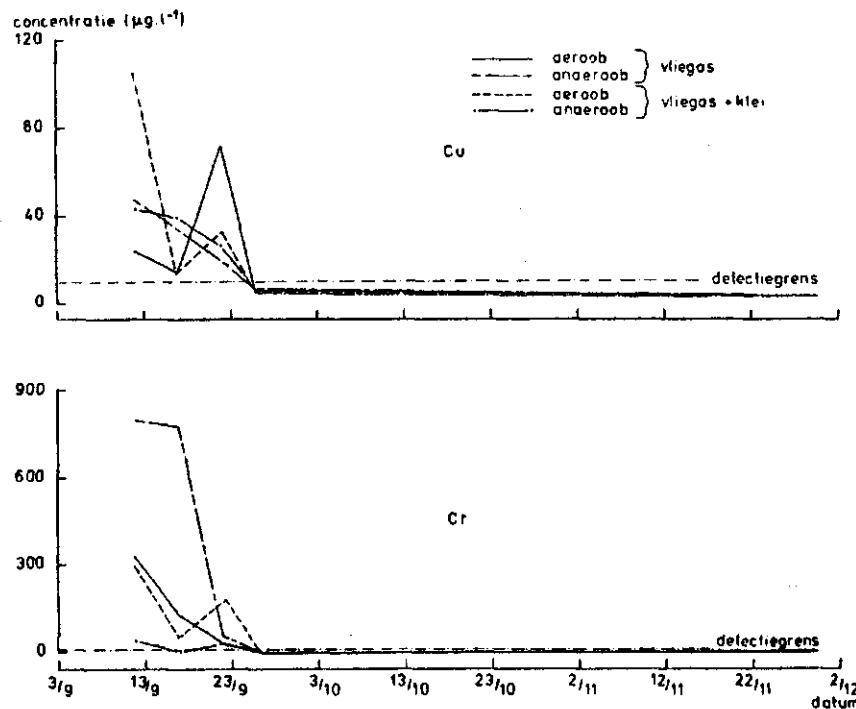


Fig. 5. Verloop van de Cu- en Cr-concentratie in het effluent van de kolommen

oplosbaarheid heeft.

De uitspoeling van Mo en As (zie fig. 6) verloopt nogal afwijkend. Aanvankelijk blijft de concentratie laag en pas in een later stadium, bij As zelfs zeer laat, wordt een uitspoelingspiek waargenomen. De oorzaak van deze vertraagde uitspoeling is niet duidelijk. Mogelijkerwijs speelt adsorptie hier een rol. De componenten As en Mo zijn echter over het algemeen als negatief geladen ion aanwezig, zodat adsorptie zou moeten plaatsvinden aan positief geladen oppervlakken. In grond is de adsorptie van anionen echter doorgaans gering.

Opvallend is, dat met name As vooral onder aërobe omstandigheden uitspoelt. (Vergelijk de Aërobe kolom 1, met de anaërobe kolom 2). Voorts blijkt dat de uitgespoelde As sterk wordt vastgelegd in de hier gebruikte klei (kolom 3 en 4). Uit de experimenten kan niet worden afgeleid of het hier een adsorptie of een chemische precipitatie betreft.

De uitspoeling van Sb (zie fig. 6) vertoont een soortgelijk gedrag. Ook hier verschijnt de uitspoelingspiek in een later stadium. Ook Sb kan als negatief ion voorkomen. Blijkbaar wordt Sb efficiënt



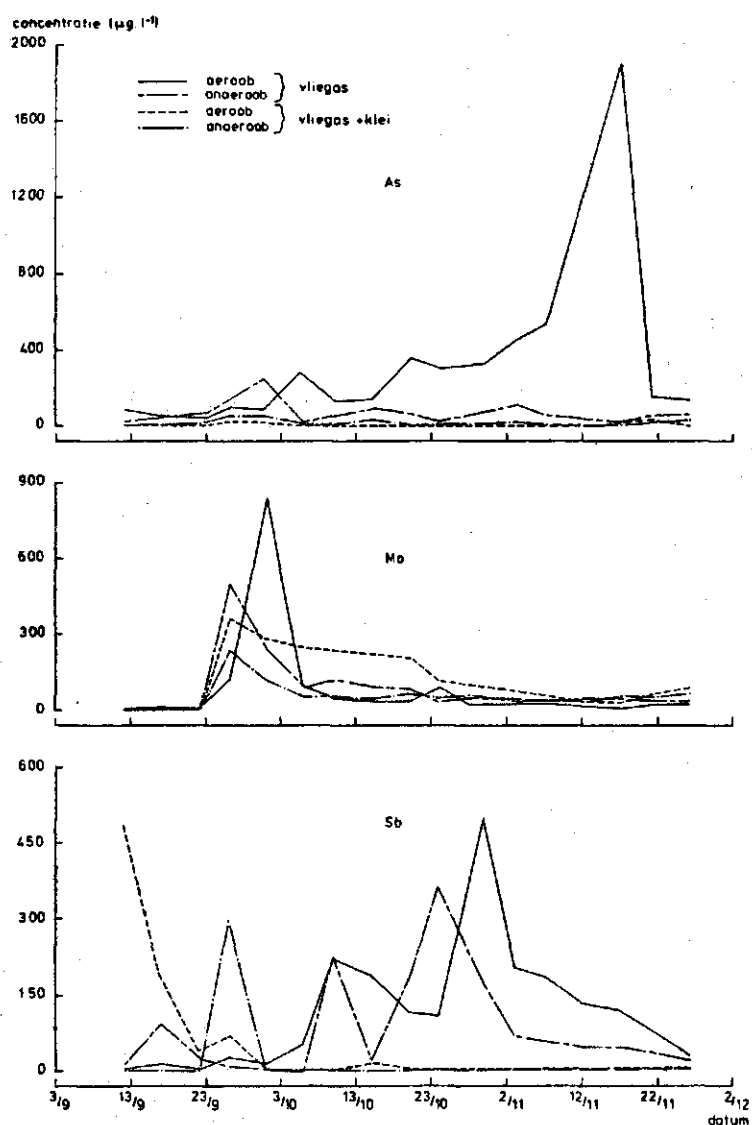


Fig. 6. Verloop van de As-, Mo- en Sb-concentratie in het effluent van de kolommen

vastgelegd in de kleilaag (kolom 3 en 4). Alleen is bij kolom 3 aanvankelijk nog enige uitspoeling waargenomen. Mogelijk is Sb hier in een andere vorm aanwezig, waardoor het niet wordt vastgelegd in de klei. Dit zou er inderdaad op kunnen wijzen dat Sb tijdens het experiment wordt omgezet in een andere, eveneens goed in water oplosbare, vorm die wel efficiënt wordt vastgelegd in de kleilaag. Nader onderzoek is nodig om deze veronderstelling te toetsen.

Uitspoeling van Fe (zie fig. 7) vindt vooral plaats onder anaërobe

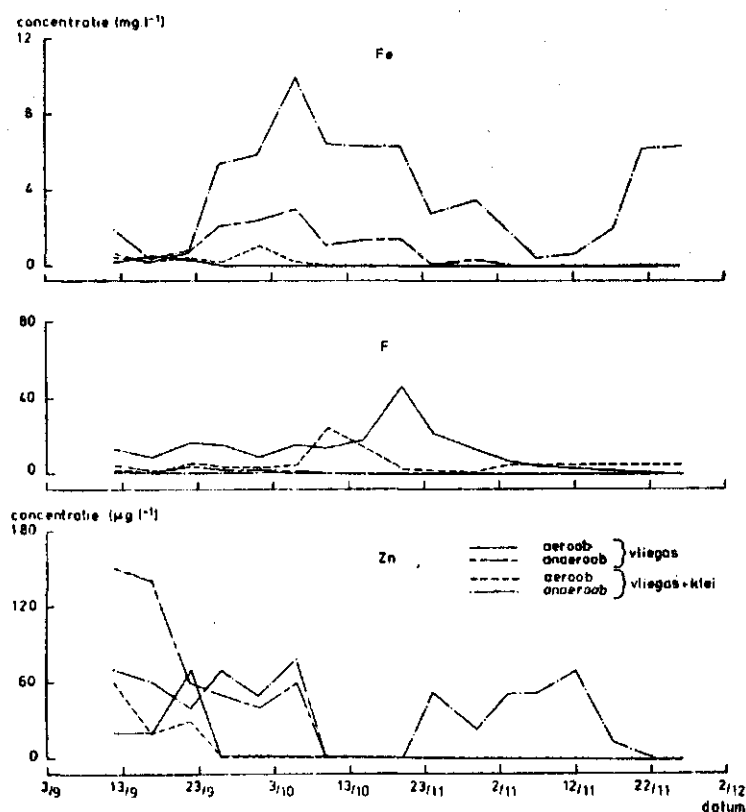


Fig. 7. Verloop van de Fe-, F- en Zn-concentratie in het effluent van de kolommen

omstandigheden. De vlieg-as zelf bevat betrekkelijk weinig Fe. Waarschijnlijk bevat de klei (kolom 3 en 4) wel belangrijke hoeveelheden Fe, vandaar de hogere Fe-concentratie in kolom 4.

F blijkt onder anaërobe omstandigheden niet uit te spoelen (zie fig. 7). F-uitspoeling is alleen waargenomen bij kolom 1 en 3, beide aërobe kolommen. De vergelijking van kolom 1 met kolom 3 suggereert dat F in geringe mate wordt achtergehouden in de kleilaag.

## 6. BELASTING VAN HET GRONDWATER DOOR EEN VLEGASSTORT

Op grond van de eerder beschreven experimenten is het mogelijk enkele conclusies te trekken ten aanzien van het te verwachten effect van een vlieg-asstort op de grondwaterkwaliteit. De kolomproeven tonen aan dat van de macro-elementen vooral het goed oplosbare sulfaat ( $SO_4$ )

gemakkelijk uitspoelt, waarbij de concentraties hoog kunnen oplopen. Dit blijkt ook uit de volgende berekening.

Een 5 meter hoog stort van de hier gebruikte vliegias bevat ca. 4 kg  $\text{SO}_4$  per vierkante meter stort. Als het evenwichtsvochtgehalte tijdens de uitloging gemiddeld 25 vol. % bedraagt, dan is voor volledige uitspoeling ongeveer twee keer zo veel water benodigd als in het stort aanwezig is. Dit betekent dat ca. 2500 mm water nodig is, hetgeen overeenkomt met het neerslagoverschot van ongeveer 8 jaren. De eerder vermelde 4 kg  $\text{SO}_4$  per  $\text{m}^2$  stort lost dus op in 2500 liter water, dat wil zeggen gedurende de eerste 8 jaren zal de gemiddelde concentratie in het perkolatiewater ongeveer 1600 mg  $\text{SO}_4$  per liter bedragen. Uitgaande van natte vliegias bij de aanvang (er vindt dus geen bevochtiging plaats), zal de beginconcentratie ruim 3000 mg  $\text{SO}_4$ /l zijn.

Is de storthoogte 10 meter (i.p.v. 5 m), dan duurt de uitloging twee keer zo lang, dus ongeveer 16 jaren met een gemiddelde concentratie in het perkolatiewater van 1600 mg  $\text{SO}_4$ /l, en eveneens een aanvangsconcentratie van ruim 3000 mg  $\text{SO}_4$ /l.

Als de gestorte vliegias vrij droog is, dan vindt eerst bevochtiging plaats. Het kan dan enkele maanden tot jaren duren, voordat het eerste perkolatiewater in de bodem dringt. De concentratie in het eerste perkolaat kan echter zeer hoog oplopen en waarden bereiken van meer dan 5000 mg  $\text{SO}_4$ /l. Vervolgens zal de concentratie snel afnemen, zodat ook in dit geval de uitloging volledig is, binnen 8 à 16 jaren.

Het uitgespoelde  $\text{SO}_4$  kan in de bodem door reductie overgaan in sulfide ( $\text{S}^{2-}$ ), dat met metaalionen (b.v.  $\text{Fe}^{2+}$ ) slecht oplosbare verbindingen vormt. Deze reductie vindt zeer waarschijnlijk niet plaats in het vliegiasstort, omdat hier het milieu niet reducerend genoeg is wegens het ontbreken van organische stof. Reductie van  $\text{SO}_4$  zal vooral plaatsvinden in humeuze en venige gronden. In humusarme zandgronden is de kans op  $\text{SO}_4$ -reductie gering, hier zal het  $\text{SO}_4$ -ion dus in het grondwater aanwezig blijven.

Een soortgelijke beschouwing is mogelijk voor chloride (Cl). Het Cl-gehalte in vliegias is echter betrekkelijk gering. In een 5 meter hoog vliegiasstort is ongeveer 0,5 kg Cl aanwezig per  $\text{m}^2$  stortoppervlak. Tijdens de uitloging zal de concentratie in het perkolaat gemiddeld ca. 200 mg/l bedragen. Dit betekent dat in het eerste perkolaat

de concentratie waarschijnlijk boven 300 mg/l ligt, en uitgaande van droge vliegias kan het eerste perkolaat mogelijk zelfs ca. 500 mg Cl/l bevatten.

Fluoride (F) lijkt eveneens goed oplosbaar te zijn (zie schud- en doorleidproeven, par. 4). Toch is het uitlooggedrag in de kolomexperimenten sterk afwijkend van het Cl-gedrag. De uitspoeling verloopt trager en de concentraties in het perkolaat (ca. 20 mg/l) zijn lager dan op basis van de doorleidproeven zou mogen worden verwacht. Onder anaërobe omstandigheden werd zelfs weinig uitspoeling waargenomen. Dit betekent, dat mocht fluoride uitspoelen, de kans groot is dat het in de bodem onder anaërobe omstandigheden weer wordt vastgelegd. De reden voor deze vastlegging is niet bekend.

Uitspoeling van ijzer (Fe) is, gezien de hoeveelheid ijzer die van nature al in de grond aanwezig is, te verwaarlozen. Hetzelfde geldt in feite ook voor zink (Zn). Beide elementen gaan hoofdzakelijk onder anaërobe omstandigheden in oplossing.

Van de micro-elementen blijkt de uitspoeling van lood (Pb), cobalt (Co), nikkel (Ni) en Cadmium (Cd) te verwaarlozen, deels als gevolg van de geringe oplosbaarheid en wat Co en vooral Cd betreft ook dankzij de lage gehalten in de vliegias.

Voor de elementen koper (Cu) en chroom (Cr) is aanvankelijk enige uitspoeling waargenomen. Een gering deel van deze elementen is blijkbaar oplosbaar in water en spoelt dan ook ongeveer even snel uit als chloride en sulfaat. De concentraties in het eerste perkolaat liggen voor Cu in de orde van 500 ppb. Vervolgens neemt de concentratie vrij snel af tot waarden beneden de detectiegrens.

Het is bekend dat Cu in de bodem zeer sterk wordt vastgelegd aan organische stof. Zelfs in zandgronden met een zeer gering humusgehalte wordt nog een behoorlijke vastlegging gevonden (BEKER, 1977). Het element Cr wordt, vooral onder anaërobe omstandigheden, vermoedelijk vastgelegd in de vorm van het slecht oplosbare  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  of  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Hoe het perkolaat in de eerste jaren dus Cu en Cr kan bevatten, is de verwachting dat de mobiliteit van deze metalen in de bodem zeer gering is. Uit onderzoek van CHERKAUER (1980) naar de grondwaterkwaliteit bij een vliegiasstort blijkt, dat verschillende zware metalen (Cu, Mo, Ni, Pb, Ti) niet aantoonbaar waren in het grondwater.

De elementen molybdeen (Mo), arseen (As) en antimoon (Sb) vertonen een duidelijk afwijkend gedrag. In par. 4 bleek, dat een deel van deze elementen in water oplosbaar is, voor Mo is dit zelfs 90% van het totale gehalte. Merkwaardig is echter, dat de uitspoeling geheel anders verloopt dan bij Cl en  $SO_4$ . Aanvankelijk zijn de concentraties in het perkolaat relatief laag en nemen dan toe (par. 5). De maximale waarden in het perkolaat bedroegen voor Mo ca. 700 ppb, voor Sb ca. 400 ppb en voor As zelfs 2000 ppb. Mogelijk wordt de vertraagde uitspoeling veroorzaakt door omzettingen van slecht oplosbare vormen in beter oplosbare vormen. De genoemde elementen komen zeer waarschijnlijk als negatief geladen anion in oplossing. Onder anaërobe omstandigheden blijkt met name de oplosbaarheid van As sterk af te nemen, waarschijnlijk door de vorming van het slecht oplosbare  $As_2O_3$ .

In de bodem blijkt As zeer efficiënt te worden vastgelegd. Het gedrag van As lijkt veel op dat van fosfaat, dat wil zeggen het wordt vooral vastgelegd in de vorm van Fe en Al-arsenaat en in mindere mate ook als Ca-arsenaat. Ook voor Sb en Mo werd een geringere oplosbaarheid onder anaërobe omstandigheden en vastlegging in de bodem vastgesteld.

## 7. CONCLUSIES

De hier onderzochte vliegas, afkomstig van de Amer-centrale blijkt een relatief laag gehalte aan verontreinigingen te bevatten (in vergelijking met literatuurgegevens). Het perkolaat uit een stort van deze vliegas zal in de beginjaren vooral verontreinigd zijn met sulfaat, chloride, fluoride, koper, chroom, arseen, antimoon en molybdeen. Voor de volledige uitspoeling van in water oplosbare componenten moet men rekening houden met een termijn van ongeveer 8 jaar per 5 meter storthoogte. Uit het hier beschreven onderzoek blijkt dat ten aanzien van fluoride, arseen, antimoon en molybdeen met een langere termijn gerekend moet worden (20-60 jaren). De uitspoeling van de metalen lood, nikkel, cadmium, ijzer, zink en cobalt is te verwaarlozen. De verwerking van kleilagen in het vliegas stort heeft een gunstig effect op de chemische samenstelling van het perkolaat. Met name de arseenconcentratie loopt dan sterk terug. In mindere mate geldt dit ook voor een groot deel van de overige metalen.

Als het vliegasperkolaat in de bodem dringt, zullen verschillende opgeloste stoffen betrokken raken in interactieprocessen met de vaste bodemdeeltjes. Bovendien is in grote delen van Nederland het grondwater anaëroob, hetgeen ook een belangrijk effect heeft op de mobiliteit van verschillende verbindingen. Zo blijkt de mobiliteit en de oplosbaarheid van arseen gering te zijn in de bodem, vooral onder anaërobe omstandigheden. Hetzelfde geldt, echter in mindere mate ook voor molybdeen en antimoon. Ook de mobiliteit van Cu en Cr is naar verwachting zeer gering in de bodem en het grondwater, wegens specifieke adsorptie aan organische stof en verminderde oplosbaarheid onder anaërobe omstandigheden.

Het grondwater onder een vliegastort zal vooral belast worden met sulfaat. In anaëroob grondwater zal het sulfaat echter door reductie geheel verdwijnen. Hierdoor ontstaan tevens gunstige omstandigheden voor de precipitatie van de zware metalen in de vorm van slecht oplosbare sulfiden. In randgebieden met aëroob grondwater zal deze  $SO_4$ -reductie niet optreden. Hier zijn dan ook hoge  $SO_4$ -gehalten in het grondwater te verwachten. CHERKAUER (1980) maakt ook melding van verhoogde  $SO_4$ -concentraties in het grondwater. In dergelijke gebieden zou ook uitspoeling van arseen problemen kunnen geven. De gehalten van de overige metalen in vliegastort zullen nauwelijks aanleiding tot problemen kunnen geven, aangezien deze gehalten vallen binnen de range die normaal in grond wordt aangetroffen.

## 8. LITERATUUR

- BEKER, D., 1977. Mobiliteit van zware metalen in de grond onder een vuilstort. Nota 958, ICW, Wageningen.
- CHERKAUER, D.S., 1980. The effect of fly ash disposal on a shallow groundwater system. Groundwater 18 (1980): 544-550.
- GESTEL, C.A.M. VAN, 1979. Transport en afbraak van olie in bodem en grondwater (2). Nota 1119, ICW, Wageningen.
- HARMSSEN, J, H. VAN DRUMPT en J.M. MUYLAERT, 1979. Een snelle methode voor de bepaling van bicarbonaat in grond-, oppervlakte- en afvalwater  $H_2O_25$  (1980): 585-586.
- SVA, 1979. Vliegastort afkomstig van met kolen gestookte elektriciteitscentrales. SVA/2812/240

## DESTRUCTIEMETHODEN

Gebruikte chemicaliën: perchloorzuur:	70%
salpeterzuur :	65%
zoutzuur :	36-38%
zwavelzuur :	95-97%

## Beschrijving voor de destructie met salpeterzuur

Aan twee gram ingewogen vliegias werd 10 ml salpeterzuur toegevoegd en gedurende 30 minuten verwarmd bij 50°C. Hierna vond het indampen plaats bij 120°C. Na afkoelen werd nog 5 ml salpeterzuur toegevoegd en opnieuw ingedampt. Deze laatste stap werd nog twee maal herhaald. Hierna werd de inhoud van de destructiebuis overgespoeld in een maatkolf van 100 ml. Tevens werd een blanco-bepaling uitgevoerd.

## Beschrijving voor de destructie met Fleischmannzuur

Aan twee gram ingewogen vliegias werd 10 ml Fleischmannzuur toegevoegd. (Fleischmannzuur is een mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur in de verhouding van 1/1). Na 15 minuten verwarmen bij 120°C werd ingedampt bij 170°C, tot het zwavelzuur begon te roken. Deze indampstap werd, met tussentijds afkoelen, nog drie maal herhaald met telkens 5 ml salpeterzuur. Hierna werden nog 2 ml salpeterzuur en enkele druppels perchloorzuur toegevoegd. Dit werd weer ingedampt tot het zwavelzuur begon te roken. De behandeling met perchloorzuur werd herhaald tot het destruaat helder van kleur was. De inhoud van de destructiebuis werd overgebracht in een maatkolf van 100 ml. Tevens werd een blanco-bepaling uitgevoerd.

## Beschrijving voor de destructie met zoutzuur

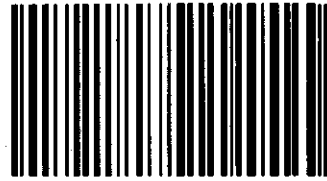
Er werd 0,5 gram vliegias afgewogen en overgebracht in een maatkolf van 100 ml. Hier werd 25 ml zoutzuur aan toegevoegd en er werd gedurende een uur verwarmd, op een waterbad, bij ca. 70°C. Tevens werd een blanco-bepaling uitgevoerd.



**WAGENINGEN UR**

*For quality of life*

Wageningen UR library  
P.O.Box 9100  
6700 HA Wageningen  
the Netherlands  
[www.library.wur.nl](http://www.library.wur.nl)



10000910163112