

Duurzaamheid Hydrostab; een veldonderzoek en een prognose



# Duurzaamheid Hydrostab; een veldonderzoek en een prognose

D. Boels

J. Bril (GeQuiMa)

E. Hummelink

O. Boersma

Alterra-rapport 1118

Alterra, Wageningen, 2005

## REFERAAT

Boels, D., J. Bril, E. Hummelink en O. Boersma 2005. *Duurzaamheid Hydrostab; een veldonderzoek en een prognose*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1118. 54 blz.; 10 fig.; 6 tab.; 36 ref.

De afdichtende werking van Hydrostab, 8 jaar na aanleg op een proefveld blijkt nog onverminderd aanwezig en voldoet ruim aan de eisen van het Stortbesluit. Ook van enige verandering van de vochtinhoud is geen sprake. Uit een analyse van processen en componenten die de eigenschappen van Hydrostab bepalen blijkt dat onder invloed van vliegas C-S-H- en C-A-H-gelen ontstaan die in relatief korte tijd weer uiteenvallen en daarbij componenten leveren voor de vorming van silica-gelen. Bij dat proces neemt de effectieve poriënruimte aanvankelijk af. Pas nadat die gelen zijn opgebruikt neemt de hoeveelheid silica-gel geleidelijk af en gaat via een tussenstap over in het inerte kwarts. De effectieve of capillaire poriënruimte neemt daarbij toe. Als die groter wordt dan 0,18 neemt de aanvankelijke afdichtende werking van Hydrostab af. Dat omslagpunt is gemarkeerd als het einde van de functionele levensduur van Hydrostab. Afhankelijk van de uitgangspunten ligt dat omslagpunt 180 – 500 jaar in de toekomst.

Trefwoorden: Stortbesluit, doorlatendheid, vochtinhoud, silica-gel, capillaire poriënruimte, levensduur

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door €25,- over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 1118. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2005 Alterra  
Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland  
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: info.alterra@wur.nl

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

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

# Inhoud

|  |    |
|--|----|
| Woord vooraf   | 7  |
| Samenvatting en conclusies                             | 9  |
| 1 Inleiding  | 11 |
| 1.1 Probleemstelling                                   | 11 |
| 1.2 Achtergrond  | 11 |
| 1.3 Projectdoelstelling                                | 13 |
| 2 Materiaal en methoden                                | 15 |
| 2.1 Bemonstering en inspectie                          | 15 |
| 2.2 Doorlatendheidsmeting                              | 15 |
| 2.3 Droogvolumegegewicht                               | 16 |
| 2.4 Chemische analyse                                  | 16 |
| 2.5 Uitloging Hydrostab;                               | 17 |
| 2.6 Beoordeling levensduur Hydrostab.                  | 17 |
| 2.6.1 Methodiek  | 17 |
| 2.6.2 Geochemische modellering                         | 18 |
| 3 Resultaten veldonderzoek                             | 19 |
| 3.1 Profielbeschrijving                                | 19 |
| 3.2 Volume gewicht en vochtgehalte.                    | 20 |
| 3.3 Doorlatendheid                                     | 21 |
| 3.4 Schatting feitelijk lekverlies                     | 21 |
| 4 Samenstelling en chemische reacties                  | 25 |
| 4.1 Samenstelling Hydrostab                            | 25 |
| 4.2 Chemische processen bij de vorming van Hydrostab.  | 27 |
| 4.2.1 Polymerisatie van opgelost siliciumdioxide       | 27 |
| 4.2.2 Interactie waterglas en vliegass.                | 28 |
| 4.2.3 Speciatie van silicaten in de bodemoplossing     | 29 |
| 5 Kristallisatie van silicagel                         | 33 |
| 5.1 Algemene modelstructuur                            | 33 |
| 5.1.1 Fysische schematisering                          | 33 |
| 5.1.2 Mathematische beschrijving van de modelstructuur | 33 |
| 5.2 Kinetiek van silica precipitatie en oplossing      | 36 |
| 5.3 Overige modelvergelijkingen                        | 39 |
| 5.3.1 De diffusie vergelijking                         | 39 |
| 5.3.2 Specifieke oppervlak minerale fasen              | 39 |
| 5.3.3 Het molaire gel-volume                           | 39 |
| 5.3.4 De initiële samenstelling van de Hydrostab laag  | 40 |
| 6 Berekening duurzaamheid Hydrostab                    | 41 |
| 6.1 Rekenproces en resultaten                          | 41 |

|   |    |
|---|----|
| 6.2 Conclusies                            | 44 |
| Literatuur                                | 47 |
| Bijlage 1 Foto's profielen                | 51 |
| Bijlage 2 Overzicht foto's profiel kuilen | 53 |

## Woord vooraf

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht van BKB Reststoffenmanagement, Dalfsen, om een onderbouwde prognose te maken van de functionele levensduur van Hydrostab en om aan te tonen dat de geraamde levensduur volgens de IPO-nazorgsystematiek van 50 jaar, bijstelling behoeft.

Het veldonderzoek is uitgevoerd op het proefveld op de stortplaats Boeldershoek, Hengelo, dat in 1994 is aangelegd. We zijn de beheerder van deze stortplaats erkentelijk voor het verlenen van medewerking aan het onderzoek.

De analyse van de chemische processen en de geochemische modellering is uitgevoerd in samenwerking met Legiolabs, Leiden en GeQuiMa, Lissabon, Portugal (drs. J. Bril). De chemische analyses van het poriewater in de verschillende lagen is uitgevoerd door het laboratorium van de afdeling Bodemkwaliteit van de Universiteit van Wageningen.





## Samenvatting en conclusies

Hydrostab is een mengsel van reststoffen waaraan waterglas is toegevoegd. Het wordt toegepast als minerale afdichting in de bovenafdichting van stortplaatsen.

Onderzoek heeft tot dusver aannemelijk gemaakt dat Hydrostab duurzaam is en mogelijk “eeuwig durend”. Omdat echter onvoldoende inzicht bestond in de processen die de functionele levensduur mogelijk kunnen beperken, is in huidige IPO-nazorg systematiek de verwachte levensduur van Hydrostab op 50 jaar gesteld.

Het in dit rapport beschreven veld-, laboratorium en bureauonderzoek beoogt de processen inzichtelijk te maken die bepalend zijn voor de chemische stabiliteit (en levensduur) van Hydrostab en om een onderbouwde prognose te maken van de functionele levensduur van Hydrostab.

De afdichtende werking van Hydrostab op het 8 jaar geleden aangelegd proefveld op de stortplaats “Boeldershoek” te Hengelo, is opnieuw onderzocht. Daaruit is gebleken dat het droogvolume gewicht ten opzichte van 1996 is toegenomen, maar dat de totale vochtinhoud van de laag Hydrostab niet is veranderd. Dat laatste werd ook verwacht, maar is desalniettemin opmerkelijk omdat Hydrostab op de proefvelden als enkelvoudige afdichting was toegepast en als zodanig potentieel onderworpen is aan cyclische uitdroging en herbevochtiging.

Uit een analyse van uitloging van conservatieve stoffen (chloride en zwavel) is afgeleid dat het feitelijke lekverlies op de helling en aan de voet van de helling minder dan 1 mm per jaar bedraagt, terwijl die ca 1 mm per jaar is boven aan de helling. Deze geringe infiltratie moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan enerzijds een goed functionerende Hydrostab, anderzijds aan een snelle afvoer (drainage) van overtollige neerslag door de zandige afdeklaag.

Meting van de actuele doorlatendheid van Hydrostab bevestigen de geringe doorlatendheid en laten zien dat Hydrostab nu nog ruim aan de eisen van het Stortbesluit voldoet.

Uit een analyse van de processen die verantwoordelijk zijn voor de afdichtende werking van Hydrostab, blijkt dat door interactie tussen de verschillende componenten in Hydrostab, verschillende siliciumhoudende gelen ontstaan. De gel die aanvankelijk onder invloed van vliegias (een van de componenten van Hydrostab) ontstaan, de zogenaamde CSH-gel, is niet stabiel, maar valt langzaam weer uiteen. Daarbij komen silicaten vrij waaruit een silica-gel ontstaat. Daardoor neemt de hoeveelheid van deze gel, die ook al deels uit het waterglas was ontstaan, in de eerste jaren na aanleg toe en vult de beschikbare poriënruimte steeds meer op. Dat maakt het aannemelijk dat de doorlatendheid van Hydrostab na aanleg eerder af dan toe zal nemen. Zodra alle CSH-gel uiteen is gevallen, neemt de hoeveelheid silica-gel netto af. De silica-gel gaat over in een andere gel, de zogenaamde Opal-CT, die langzaam uiteen valt en kwarts vormt. Daarbij neemt het gelvolume af en neemt derhalve de vullingsgraad van de poriën ook af. De capillaire poriënruimte neemt toe. En die

ruimte bepaalt de doorlatendheid van Hydrostab. Zolang de capillaire poriënruimte minder is dan 0,18, zijn de doorgaande poriën geblokkeerd en kan transport van stoffen hooguit via diffusie door de waterfase in de gelen plaats vinden. Zodra de capillaire poriënruimte groter wordt dan deze drempelwaarde, neemt de doorlatendheid toe. En aangezien geen inzicht bestaat in de mate waarin de doorlatendheid dan zal toenemen, is aangenomen dat het bereiken van dat punt het einde van de functionaliteit van Hydrostab betekent.

Het moment waarop die functionaliteit niet meer gegarandeerd kan worden, is met behulp van geochemische en fysische modellering berekend. Uitgaande van een zeer conservatieve benadering van de reactiesnelheden van verschillende processen, is berekend dat de functionele levensduur van Hydrostab minstens 180 jaar bedraagt. Uitgaande van recentelijk herziene reactiesnelheden, zou de functionele levensduur minstens 500 jaar bedragen.

# 1 Inleiding

## 1.1 Probleemstelling

Hydrostab is een mengsel van reststoffen waaraan waterglas (natriumsilicaat) is toegevoegd. Het wordt toegepast als minerale afdichting in de bovenafdichting van stortplaatsen.

Onderzoek heeft tot dusver aannemelijk gemaakt dat Hydrostab duurzaam is en mogelijk “eeuwig durend”. Echter in de huidige IPO-nazorg systematiek wordt voor Hydrostab uitgegaan van een verwachte functionele levensduur van 50 jaar, en voor mengsels van zand-bentoniet en Trisoplast (zand, bentoniet + een polymeer) 75 jaar. Dit verschil is gemaakt omdat onvoldoende inzicht bestond in processen die op termijn nadelig zouden kunnen zijn voor de afdichtende werking van Hydrostab.

Het voorliggend onderzoek betreft het bestuderen van zulke processen en het onderbouwen van de prognose van de functionele levensduur van Hydrostab.

## 1.2 Achtergrond

Voor de productie van Hydrostab worden reststoffen gebruikt zoals: zeefzand, vormzand, vliegias, koepelovenstof, zuiveringsslib en papierslib (Boels en Beuving, 1996), waaraan waterglas wordt toegevoegd. Waterglas is een verzamelnaam voor in water oplosbare alkalisilicaten (Na- of K-) die worden verkregen door kwartszand en alkalicarbonaat in bepaalde verhoudingen te smelten bij 1500 °C. Chemisch worden alkalisilicaten gedefinieerd door de verhouding  $\text{SiO}_2/\text{MeO}$ , waarin Me staat voor Na<sub>2</sub> of K<sub>2</sub> (Belouschek en Novotny, 1989; Boels et al., 1993). Waterglas is zowel in vloeibare vorm als in poedervorm verkrijgbaar. Waterglas (natriumsilicaat) vormt mede onder invloed van colloïden in het zuiveringsslib een silicaat sol-gel, die de poriënruimte vrijwel volledig vult en de doorgaande poriën vrijwel volledig afsluit. De doorlatendheid van het mengsel neemt daardoor zeer sterk af (Grattoni, et al, 2001). Hydrostab heeft dan ook een zeer lage doorlatendheid ( $< 4 \cdot 10^{-10}$  m/s).

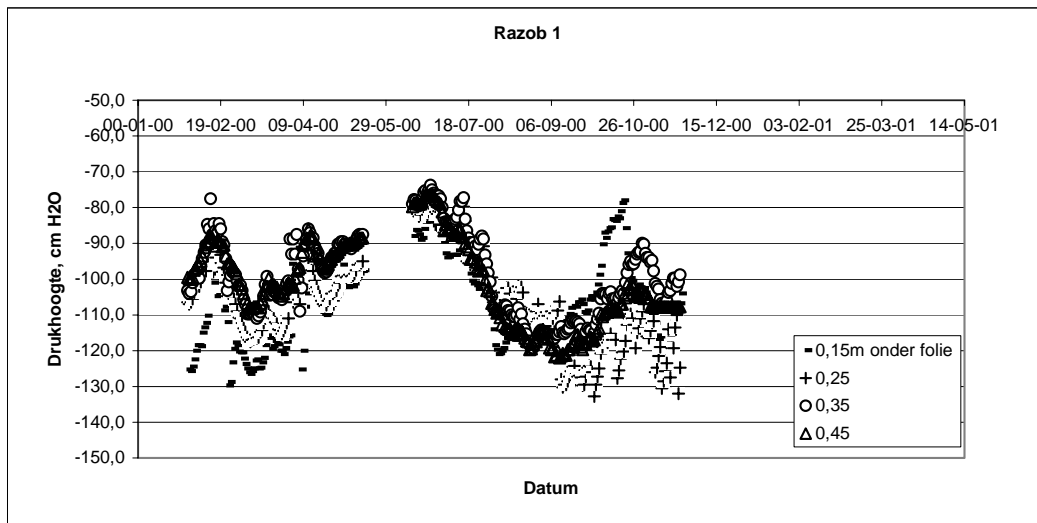
Hydrostab wordt in bovenafdichtingsconstructies van stortplaatsen in een laag van ongeveer 0.5 m dikte aangebracht. Op die laag wordt vervolgens nog een afdichtend folie aangebracht. Om aan de eisen van het Stortbesluit te vodoen, mag de doorlatendheid van Hydrostab onder standaardcondities (1 m waterkolom met vrije uitstroming aan de onderzijde) niet groter te zijn dan  $3,9 \times 10^{-10}$  m/s. Door de combinatie afdichting (mineraal + folie) is theoretisch geen percolatie van regenwater mogelijk. Aangezien in folies ook bij een goede aanleg nog gaten en scheurtjes kunnen voorkomen, fungeert de minerale afdichtinglaag als een tweede barrière. Hydrostab staat aan onderzijde in contact met de steunlaag tussen de afdichtinglaag en het afval in het afvallichaam. Door diffusie zal uitwisseling optreden tussen opgeloste stoffen in het poriewater in Hydrostab en opgeloste stoffen in het poriewater in de steunlaag en wanneer het afval niet grof is, ook in het afval.

Het stortlichaam is niet inert en zal na verloop van tijd zetting vertonen, waardoor ook de Hydrostab laag mee vervormt. Om de afdichtende werking van Hydrostab te behouden is moet deze laag plastisch kan deformeren, dwz. dat er mogen geen breuken ontstaan. Deformatieproeven hebben aangetoond dat Hydrostab zich als een plastisch materiaal gedraagt en bij een alzijdige rek van 10% de aanvankelijke (lage) doorlatendheid behoudt.

Het aspect van uitdroging, een proces dat de sol-gel structuur zou verstoren, was in een veldonderzoek nader onderzocht. Uit het onderzoek van het vochtregime in Hydrostab afdichtingslagen blijkt een geringe variatie in de vochttoestand (figuur 1)

In figuur 1 is het verloop van de vochtspanning in Hydrostab op de stortplaats van RAZOB te Nuenen gemeten. Deze onderdruk schommelde rond een waarde van -100 cm waterkolom ( $\sim$  -100 mBar). Deze onderdruk is gerelateerd aan het vochtgehalte en voor elk mineraal materiaal bestaat een unieke relatie tussen het vochtgehalte en de vochtspanning (vocht-retentiekarakteristiek). Een vochtspanning van 0 cm waterkolom betekent een verzadigd materiaal, vrijwel droog materiaal is gekarakteriseerd door een onderdruk van ca. 100.000 Bar. Het vochtverlies tussen een vochtspanning 0 en -100 cm H<sub>2</sub>O bedraagt voor materiaal vergelijkbaar met Hydrostab ca. 2%. De variatie in het vochtgehalte van Hydrostab gedurende een jaar bedraagt dus minder dan  $\pm$  0,8%. Het vochtgehalte van Hydrostab is dus vrijwel constant, zij het dat kleine variaties kunnen optreden.

Op grond van dat onderzoek en modelberekeningen kon worden aangetoond dat uitdroging tengevolge van de cyclische variatie in temperatuur en temperatuursgradiënten, in constructies met een folie niet waarschijnlijk is en vochtveranderingen verwaarloosbaar zijn.



*Figuur 1 Verloop van de vochtspanning in een Hydrostab-laag op de stortplaats van RAZOB*

### 1.3 Projectdoelstelling

Het projectdoel is tweeledig. Ten eerste zal worden vastgesteld in hoeverre er processen denkbaar zijn die de stabiliteit van de sol-gel aantasten. Ten tweede zal aan de hand van onderzoek op een oud proefveld worden vastgesteld in hoeverre de oorspronkelijke lage doorlatendheid van Hydrostab is behouden en er uitloging heeft plaatsgevonden van aanwezige stoffen in Hydrostab.

Het onderzocht proefveld betreft een experiment waarin Hydrostab de enige afdichtende laag vormt en dus bloot heeft gestaan aan mogelijke cyclisch uitdroging en herbevochtiging.



## 2 Materiaal en methoden

### 2.1 Bemonstering en inspectie

Het proefveld Boeldershoek te Hengelo is aangelegd in het kader van de Tenderprocedure T2000 Immobilisatie 1993, door een samenwerkingsverband bestaande uit Verhoeve Milieu te Hummelo, Samenwerkingsverband Twente te Hengelo, AKZO-PQ Silica te Amersfoort en het ministerie van VROM, Den Haag (BKB, 1995a, b; Siedek en Kügler, 1995). NOVEM heeft het onderzoek begeleid en deels gefinancierd. BKB-Reststoffen Management heeft het onderzoek opgezet, begeleid en gecoördineerd.

Op dit proefveld zijn in 2004 op drie plekken (aan de voet, midden en aan de top van een helling) profielkuilen gegraven voor beschrijving van de profielopbouw, het visueel inspecteren van de laag Hydrostab op het voorkomen van verhardingen, en voor het nemen van monsters voor de bepaling van het vochtgehalte, volumegewicht en doorlatendheid. Tevens zijn monsters genomen voor de chemische analyse van het poriewater in de lagen 0,25 m boven de Hydrostab laag, het bovenste en onderste deel van de Hydrostab laag, en in de lagen 0 – 0,25, 0,25 – 0,50; 0,50 – 0,75 en 0,75 – 1,00 m onder de Hydrostab laag, voorzover het geen afval betrof. Van de situatie zijn foto's gemaakt.

Bemonsteringen:

1. Afdeklaag: per kuil twee gestoord mengmonster in de laag boven Hydrostab
2. analyse porievocht op: pH, EC, Cl, Ca, Mg, Na, K, Fe. Al, P, S, TOC, DOC
3. HYDROSTAB: per kuil en per laag van 0,25 m: twee gestoorde monsters
4. Analyse porievocht op: pH, EC, Cl, Ca, Mg, Na, K, Fe. Al, P, S, Si, TOC,
5. DOC;
6. HYDROSTAB: per kuil 3 ongeroerde monsters tbv doorlatendheidsmeting en 4 ongeroerde monsters tbv. bepaling droog volume gewicht;
7. Steunlaag: 2 mengmonster uit eerste laag van 0,25 m onder HYDROSTAB; Analyse porievocht: pH, EC, Cl, Ca, Mg, Na, K, Fe. Al, P, S, Si, TOC, DOC;
8. Steunlaag: per kuil en per laag van 0,25 m vanaf 0,25 m onder de
9. HYDROSTAB laag: twee gestoorde monsters.
10. Analyse porievocht: pH, EC en Cl.

### 2.2 Doorlatendheidsmeting

Uit de laag Hydrostab zijn ongestoorde monsters genomen voor meting van de doorlatendheid onder laboratoriumomstandigheden. Daarbij is een kolom uitgegprepareerd en met een stalen snijring op de gewenste diameter gebracht. Rond de uitgegprepareerde kolom is een monsterring geplaatst. De ruimte tussen de Hydrostab kolom en monsterring (ca. 1 cm) is opgevuld met droge bentonietpoeder. De monsters zijn ingebouwd in een opstelling voor meting van de doorlatendheid

volgens de ‘falling head’ methode. In deze opstelling wordt een monster opgesloten in een starre cilinder tussen twee filters. De vloeistof wordt aangevoerd vanuit een stijgbuis met een schaalverdeling. Gekozen is voor een opwaartse stroming om luchtinsluiting tijdens de verzadiging van het monster te voorkomen. Afvoer van de vloeistof vindt plaats aan de bovenzijde van het monster op een vaste uitstroomhoogte. Gedurende de meting daalt het niveau van de vloeistof in de stijgbuis. Het volume dat door het monster stroomt is evenredig met deze daling. Het vloeistofniveau is tevens een maat voor het drukverval over het monster. De doorlatendheid wordt berekend uit het verschil in de drukhoogte op twee opeenvolgende tijdstippen volgens:

$$K_{sat} = - \frac{l}{\Delta T} \frac{a_{buis}}{A_{monster}} \text{Ln} \left( \frac{h(T + \Delta T)}{h(T)} \right)$$

Hierin is

|                    |   |
|--------------------|---|
| $K_{sat}$          | doorlatendheid (m/s)  |
| $\Delta T$         | tijdsverschil tussen twee opeenvolgende waarnemingen (s)                        |
| $a_{buis}$         | oppervlak dwars doorsnede stijgbuis (0,0000283 m <sup>2</sup> )                 |
| $A_{monster}$      | oppervlak dwarsdoorsnede monster (0,00785 m <sup>2</sup> )                      |
| $h(T)$             | niveau vloeistof in stijgbuis t.o.v uitstroomniveau op tijdstip T<br>(max. 1 m) |
| $\text{Ln}(\dots)$ | natuurlijke logaritme (grondtal e)  |

Metingen worden zolang voortgezet tot de doorlatendheid niet meer verandert.

## 2.3 Droogvolumegewicht

Tijdens de installatie van de meetopstelling zijn monsters van 100 cc inhoud gestoken voor de bepaling van het droogvolumegewicht. Het droogvolume-gewicht en het vochtgehalte is bepaald door de monsters gedurende 24 uur te drogen bij een temperatuur van 105°C. Uit het verschil in gewicht vooraf en na de droging wordt de vochtinhoud gevonden en uit het verschil in gewicht van de ring plus gedroogd monster en het gewicht van de monsterring is het gewicht van het grondmonster verkregen. Deling van dit gewichtsverschil door het volume van de monsterring, levert het droogvolumegewicht.

## 2.4 Chemische analyse

Voor de bepaling van de chemische samenstelling van het poriewater in de monsters, zijn de monsters min of meer verzadigd (25% van de droge massa) en na incubatie gecentrifugeerd. Van het eluaat is ca. 4 gram verdund (factor 5 – 10). In deze vloeistof is naast de pH, EC en Cl, de concentratie van de macroparameters, Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, P, S, TOC en DOC gemeten met behulp van ICP ((Thermo Jarrell Ash).



## 2.5 Uitloging Hydrostab;

In Hydrostab komen oplosbare, conservatieve stoffen voor die mogelijk kunnen uitspoelen. De aanwezigheid en concentratie van die stoffen in het poriewater van de bodemlaag onder Hydrostab is onderzocht. Uit de aangetroffen concentraties kan de uitloging worden herleid, maar ook het totaal lekverlies vanaf het moment van aanleg tot en met het moment van onderzoek. Daartoe is in lagen van 0,25 m de verdeling van de chloride- en sulfaatconcentratie boven, in en onder Hydrostab bepaald.

## 2.6 Beoordeling levensduur Hydrostab.

### 2.6.1 Methodiek

De functionaliteit van Hydrostab kan in principe verminderen door:

1. Breukvorming bij alzijdige rek ten gevolge van onregelmatige zettingen van het afvallichaam;
2. Toename effectieve porositeit door vochtverlies (uitdroging), waarbij de gelstructuur irreversibel wordt aangetast;
3. Verdwijnen van de gelstructuren door chemische reacties waarbij silica-gelen overgaan in kwarts, waardoor de gelstructuur verdwijnt en de effectieve porositeit toeneemt.

Van de twee eerste oorzaken is aangetoond dat onder condities die bij de Nederlandse stortplaatsen worden aangetroffen, het niet aannemelijk is dat ze de functionaliteit van Hydrostab nadelig zullen beïnvloeden.

De laatste oorzaak is echter aanwezig. Direct na het aanbrengen van Hydrostab komen een aantal reacties op gang waarbij vanuit het waterglas eerst een silica-sol wordt gevormd, die daarna onder invloed van aanwezige kationen, oxiden van ijzer en (alcoholgroepen van de) organische stof, overgaat in diverse silica-gelen met een hoog poriënvolume. Daardoor neemt de effectieve porositeit (“capillaire poriëruimte”) voor transport van vloeistoffen af (= afdichting).

De silica-gelen bevinden zich in een zogenaamde metastabiele fase, die afhankelijk van omgevingsfactoren overgaan in kwarts en hun structuur daarbij verliezen. De omzetting van een silica-gel naar uiteindelijk kwarts, verloopt via de vorming van Opal CT (CT= Christoballiet-Tridymiet) en is een traag proces.

De methodiek voor de benadering van de levensduur van Hydrostab bestaat uit het berekenen van de snelheid waarmee de soort gelen silica-gelen wordt omgezet in kwarts. In datzelfde proces neemt ook de effectieve porositeit toe, hetgeen gevolgen heeft voor de doorlatendheid. Een grenswaarde voor die effectieve porositeit is afgeleid, zodat ook het moment bepaald kan worden waarop Hydrostab naar verwachting juist niet meer aan de eisen van het Stortbesluit voldoet.

### 2.6.2 Geochemische modellering

Voor de omzetting van silica-gelen in kwarts, is een geochemisch model ontwikkeld waarmee het verloop van de chemische, en kristallijne toestand van het porievocht benaderd wordt. Voor berekeningsdoeleinden (bepaling van de speciaties) is de concentratie van de macroparameters (Ca, Mg, Na, K, S, Al, Cl, Si, P, C-an, DOC, EC en pH) in het porievocht van de laag boven, in en onder de Hydrostab gemeten. Wegens de afhankelijkheid van de sorptiecapaciteit van silicaat -  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  van fosfaat, C-anorganisch en C-organisch, zijn deze parameters eveneens gemeten.

Uitgaande van uitwisseling van opgeloste stoffen in het poriewater in Hydrostab en de steunlaag door diffusie, is de verandering van de samenstelling van het porievocht benaderd. De daarmee samenhangende (en eventuele veranderende) micro-kristallijne structuur in de silica-gel wordt bepaald. De functionaliteit van Hydrostab blijft bewaard zolang die microstructuur niet veranderd. Hierbij is aangenomen dat Hydrostab niet uitdroogt, hetgeen in eerder onderzoek aannemelijk is gemaakt.

### 3 Resultaten veldonderzoek

#### 3.1 Profielbeschrijving

Op drie plaatsen, te weten de voet, midden en boven op de helling zijn profielkuilen gegraven. De beschrijving van de profielen is in de tabellen 1 t/m 3 weergegeven. Foto's van de profielkuilen en profielen zijn in bijlage 1 e 2 afgebeeld.

*Tabel 1 Beschrijving profiel 1, voet van de helling*

| Laag (cm – mv) | Omschrijving                                       | Opmerking                |
|----------------|--|--------------------------|
| 0 – 45         | Humeus zand, bijmenging met<br>puur humusloos zand |                          |
| 45 – 55        | Hydrostab bovenlaag                                |                          |
| 55 – 55        | Geotextiel   |                          |
| 55 – 75        | Hydrostab onderlaag                                |                          |
| 75 – 110       | Mengsel zand (~140 µm) +<br>leem (~10%)            | monster in laag 85 - 110 |
| 110 – 135      | idem   | monster                  |
| 135 – 165      | idem   | monster                  |

*Tabel 2 Beschrijving profiel 2, midden op de helling*

| Laag (cm –mv) | Omschrijving                             | Opmerking |
|---------------|--|-----------|
| 0 – 35        | Grof zand (humusarm)                     |           |
| 35 – 55       | Hydrostab, bovenste laag                 |           |
| 55 – 55       | Geotextiel                               |           |
| 55 – 65       | Hydrostab, onderste laag                 |           |
| 65 – 80       | Zwarte grond, ~10%<br>organische stof    |           |
| 80 – 100      | Bruin zand + bijmenging met<br>geel zand | monster   |
| 100 – 130     | Geel zand                                | monster   |
| 130 – 160     | Bruin zand met bijmenging geel<br>zand   | monster   |
| 160 – 180     | Grijs zand                               | monster   |

Tabel 3 Beschrijving profiel 3, kruin

| Laag (cm – mv) | Omschrijving     | Opmerking   |
|----------------|------------------|---|
| 0 - 68         | Puur wit zand    | Bewortelingsdiepte < 20 cm.<br>Zand is waterverzadigd op overgang naar Hydrostab. |
| 68 - 98        | Hydrostab        |   |
| 98 - 100       | Klei tussen laag |   |
| 100 - 120      | zand             | monster   |
| 120 – 140      | zand             | monster   |
| 140 –165       | zand             | monster   |
| 165 – 195      | zand             | monster   |

De bewortelingsdiepte van de begroeiing is beperkt en reikt zeker niet tot in de Hydrostab laag. De toplagen, maar ook de steunlagen zijn duidelijk geroerd. In de laag Hydrostab zijn geen bijzonderheden opgemerkt. Op de kruin bleek de onderzijde van de afdeklaag die op Hydrostab ligt, volledig met water verzadigd te zijn. Zand en water stroomde de profielkuil in.

### 3.2 Volume gewicht en vochtgehalte.

In tabel 4 zijn de gemeten vochtgehalten van de laag Hydrostab en het droogvolume gewicht weergegeven.

Tabel 4 Vochtgehalte en droog volumegewicht van Hydrostab in 2004, vergeleken met metingen in 1996

| Locatie | Profiel | laag  | Vochtgehalte<br>(% droge massa) |      | Droog volumegewicht<br>(kg/m <sup>3</sup> ) |      |
|---------|---------|-------|---------------------------------|------|---|------|
|         |         |       | 1996                            | 2004 | 1996  | 2004 |
| Voet    | 1       | boven | 39,8 – 41,9                     | 40.2 | 1057 - 1078                                 | 1202 |
| Voet    | 1       | boven |                                 | 51.1 |   | 1069 |
| Voet    | 1       | onder |                                 | 40.1 |   | 1194 |
| Voet    | 1       | onder |                                 | 42.9 |   | 1137 |
| Helling | 2       | boven | 29,8 – 38,4                     | 37.3 | 1235  | 1240 |
| Helling | 2       | boven |                                 | 35.4 |   | 1282 |
| Helling | 2       | onder |                                 | 22.8 |   | 1346 |
| Helling | 2       | onder |                                 | 27.2 |   | 1335 |
| Top     | 3       | boven | 36,7 – 43,5                     | 32.9 | 1129  | 1277 |
| Top     | 3       | boven |                                 | 34.0 |   | 1291 |
| Top     | 3       | onder |                                 | 36.7 |   | 1250 |
| Top     | 3       | onder |                                 | 34.9 |   | 1274 |

Uit deze tabel blijkt dat het vochtgehalte van Hydrostab op de top / kruin van de helling in 2004 gemiddeld lager lijkt dan in 1996, terwijl het vochtgehalte midden op de helling min of meer ongewijzigd is gebleven, en het vochtgehalte in de teen in 2004 hoger is dan in 1996. Daarentegen is de vochtinhoud (= vochtfractie x droogvolume gewicht, kg water per m<sup>3</sup>) op de top en midden op de helling niet significant gewijzigd, maar de vochtinhoud van Hydrostab in de voet is echter wel toegenomen. Geconcludeerd kan worden dat na ca 8 jaar geen significante vochtverandering vastgesteld kan worden in Hydrostab.

Het droogvolumegegewicht daarentegen is in 2004 groter dan in 1996, hetgeen op enige consolidatie duidt.

### 3.3 Doorlatendheid

In tabel 5 zijn de resultaten van de doorlatendheidsmeting weergegeven. Enkele metingen leverden geen betrouwbare waarden op omdat puinresten in de monsters een randeffect veroorzaakten, die bij de gebruikte methode niet afzonderlijk kan worden gemeten. Ook werd in enkele monsters gasontwikkeling waargenomen, waardoor de testvloeistof terugstroomde in plaats van door de monsters te stromen. Deze metingen zijn buiten beschouwing gelaten.

Tabel 5, Resultaten doorlatendheidsmeting.

| locatie | Profiel | laag  | Volume gewicht<br>(kg/m <sup>3</sup> ) doorl. h.<br>monsters , 2004 | Doorlatendheid (x 10 <sup>-10</sup> m/s) |                   |
|---------|---------|-------|---|--|-------------------|
|         |         |       |   | 1996                                     | 2004              |
| voet    | 1       | boven | 994   | 1.4 - 3.0                                | verstoorde meting |
| voet    | 1       | boven |   |  |                   |
| voet    | 1       | onder | 1144  |  | 2.22              |
| voet    | 1       | onder | 1124  |  | 1.24              |
| helling | 2       | boven | 1196  | 0.7 - 1.4                                | 3.40              |
| helling | 2       | boven |   |  |                   |
| helling | 2       | onder | 1259  |  | gasvorming        |
| helling | 2       | onder | 1278  |  | 1.08              |
| top     | 3       | boven | 1272  | 3.9 - 6.4                                | 1.74              |
| top     | 3       | boven |   |  |                   |
| top     | 3       | onder | 1185  |  | 3.73              |
| top     | 3       | onder | 1199  |  | 1.47              |

Verstoorde meting: puinresten veroorzaakten randeffecten bij doorlatendheidsmeting  
Gasvorming: tgv. gasontwikkeling is geen betrouwbare meting mogelijk.

Uit tabel 5 blijkt dat de spreiding in de doorlatendheid in 1996 relatief groot was: van  $0,7 - 6,4 \times 10^{-10}$  (gemiddeld  $2,8 \times 10^{-10}$ ) m/s. In 2004 bleken de metingen te variëren van  $1,08 - 3,73 \times 10^{-10}$  (gemiddeld  $2,1 \times 10^{-10}$ ) m/s. Op grond van deze spreiding en het gemiddelde kan worden geconcludeerd dat de doorlatendheid van Hydrostab in de afgelopen 8 jaar niet is gewijzigd. Daarnaast kan worden geconcludeerd dat deze lager is dan  $3,9 \times 10^{-10}$  m/s die voor een laag van 0,5 m vereist wordt om aan de eisen van het Stortbesluit te voldoen.

### 3.4 Schatting feitelijk lekverlies

Het vermoedelijk werkelijk lekverlies door de afdichtinglaag kan ook worden berekend uit een reconstructie van de uitspoeling van oplosbare stoffen uit de afdichtinglaag. Daarbij is uitgegaan van een gemiddeld constant vochtgehalte in elk

onderscheiden laag en een gemiddelde constante flux (lekverlies). Ook is aangenomen dat er in de lagen een perfecte menging plaats vindt en adsorptie-, desorptieprocessen, oplossing en neerslag een rol spelen. De berekeningen zijn daarom uitgevoerd voor chloride en opgeloste zwavel (overwegend sulfaat). Het onderstaand rekenschema is gebruikt.

$$c_t = (c_0 - c_i)e^{-\frac{t}{T}}$$

Hierin is:

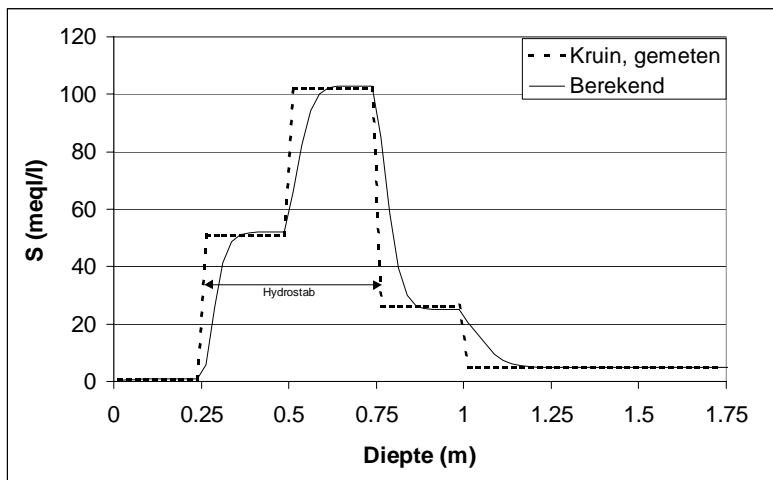
|          |  |
|----------|--|
| $c_t$    | concentratie op tijdstip $t$                                 |
| $c_0$    | concentratie op tijdstip $t=0$                               |
| $c_i$    | concentratie van de inkomende flux                           |
| $T$      | verblijftijd $\left\{ = \frac{f}{\theta d} \right\}$ (dagen) |
| $f$      | lekverlies (m/d)   |
| $d$      | laagdikte (m)  |
| $\theta$ | volumevochtgehalte ( $m^3 \cdot m^{-3}$ )                    |

De gemiddelde concentratie van de flux die het rekenlaagje verlaat en voor de ontvangende laag fungeert als  $c_i$ , is:

$$\bar{c} = c_i + (c_0 - c_i) \frac{T}{t} \left( 1 - e^{-\frac{t}{T}} \right)$$

De rekenprocedure houdt in dat een profiel wordt opgedeeld in een aantal dunne lagen. Van elk laagje wordt het vochtgehalte en dikte opgegeven. Een schatting wordt gemaakt van de initiële concentratie verdeling in het profiel van de conservatieve stof. Ook wordt een schatting gemaakt van de concentratie van de eerste binnen komende flux. Vervolgens wordt voor een periode van 8 jaar de verandering van concentratieverdeling berekend en vergeleken met de gemeten waarden (gemiddelden in lagen van 0,25 m). Het lekverlies en de initiële schatting van de concentratieverdeling worden zolang en zodanig aangepast, tot de berekende verdeling na 8 jaar vrijwel overeen komt met de gemeten verdeling. Op dat moment is een goede schatting verkregen van het gemiddeld lekverlies (zie figuur 2)

Uit de berekeningen van de uitspoeling van zowel chloride als zwavel, blijkt dat het feitelijk lekverlies in de voet en midden van de helling minder is geweest dan 1 mm per jaar. Op de kruin werd een lekverlies van ca. 1 mm per jaar afgeleid. De zeer geringe infiltratie moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan de snelle afvoer van overtollige neerslag door de zandige afdeklaag.



Figuur 2 Berekende verdeling van de S-concentratie en de gemeten concentratie 8 jaar na aanleg van het proefveld. Het lekverlies is kleiner dan 1 mm/jaar





## 4 Samenstelling en chemische reacties

### 4.1 Samenstelling Hydrostab

Hydrostab is een afdichtend materiaal dat uit reststoffen is ontwikkeld. De samenstelling en fabricage van Hydrostab is gepatenteerd. Bij de samenstelling van Hydrostab wordt gebruik gemaakt van de verkittende werking van waterglas. De samenstelling van Hydrostab is globaal (Huybrechts en Dijkmans, 2000, Afval Overleg Orgaan, 2002):

1. 40-50 % (vervuilde) grond of zeefzand (42.5 %)
2. ongeveer 10 % vliegias (11 %)
3. 40-45 % zuiveringsslib (42.5 %)
4. 1-5 % waterglas (4 %).

Hierbij zijn de getallen tussen haken de waarden gegeven in (Afval Overleg Orgaan, 2002).

De individuele componenten vervullen gezien vanuit een chemisch perspectief een specifieke rol in het mengsel.

#### *1. Minerale fractie*

De grond (zeefzand) fractie vormt de korrelmatrix en is chemisch inert.

#### *2. Vliegias*

Vliegias levert een aantal chemisch zeer belangrijke eigenschappen aan het mengsel die zeer bepalend zijn voor de levensduur van Hydrostab.

Vliegias bestaat voor een groot deel (60-80 %) uit amorfe, pozzolane minerale stoffen waarbij silicaat glazen (amorfe SiO<sub>2</sub>, amorfe Si-Al-oxiden, Calcium-Silicaatglazen) het hoofdbestanddeel vormen (Fan et al., 1999, Palomo et al., 1999). Daarnaast bevat vliegias veel ijzeroxiden, en veelal ook enig vrije calciumoxide (CaO). Deze laatste component, evenals de calciumsilicaat-glazen, gaat in contact met water een cementvormende reactie aan met de (overige) aanwezige pozzolanen onder vorming van C-S-H-gel (Calcium-Silicaat-Hydraat). C-S-H-gel is een hoofdbestanddeel van beton, en geeft mede aan beton haar karakteristieke eigenschappen (lage doorlatendheid, lage porositeit, duurzaamheid). Tenslotte bevat vliegias calciumsulfaat. Dit calciumsulfaat reageert met water onder vorming van gips (calciumsulfaat-dihydraat). De oplosbaarheid van het gips bepaalt in hoge mate de concentratie calcium in de poriënoplossing.

#### *3. Zuiveringsslib*

De zuiveringsslib bestaat uit organische (colloïdaal) en anorganische stoffen zoals kleimineralen en fijn slib. Dit zorgt voor een verhoogde plasticiteit, een lage doorlatendheid en een sterk verhoogde waterretentie karakteristiek (Huybrechts en

Dijkmans, 2000). De pH van zuiveringsslib is neutraal. De buffercapaciteit is zeer groot, voldoende om pH effecten van de overige ingrediënten te neutraliseren. Zuiveringsslib bevat een zeer grote pool uitwisselbare kationen, die wordt gedomineerd door calcium ionen. Bij toevoeging van waterglas (natrium-silicaat) zal door kationen-uitwisseling een grote hoeveelheid Ca-ionen beschikbaar komen. Deze ionen spelen een belangrijke rol bij de vorming van C-S-H gel. Ook treedt een gelvormende reactie op tussen de aanwezige organische stof en de silicaatcolloïden van het waterglas, waarbij zeer stabiele organo-silicaat-gelstructuren ontstaan (Coradin en Lopez, 2003).

#### 4. Waterglas

Waterglas (een oplossing van natriumsilicaat) reageert in korte tijd met de colloïden van het zuiveringsslib en de Ca-oxide en de pozzolane silicaatglazen in de vliegias onder vorming van (organo-)silica-gel (SiO<sub>2</sub> gel) en C-S-H-gel. De hierbij gevormde gelen blokkeren de poriën zodat transport van water (vrijwel) onmogelijk is.

Het resultaat, Hydrostab, is een materiaal, met een groot waterhoudend vermogen en een geringe doorlatendheid voor water. De plastische deformeerbaarheid is groot, er treedt geen scheurvorming op. Droogte-krimp gevoeligheid is laag omdat uitdroging nauwelijks kan optreden doordat water niet of nauwelijks kan verdampen doordat alle poriën afgesloten zijn.

De stabiliteit van de Hydrostab staat of valt met de stabiliteit van de SiO<sub>2</sub>- en CSH gelen: Indien kristallisatie van de gelen optreedt zal de blokkering van de poriën afnemen. Hierdoor kan meer watertransport plaatsvinden. Ook zal verdamping van water kunnen leiden tot droogte-krimp en scheurvorming. De plasticiteit loopt dan sterk terug (het materiaal wordt “bros”). Uitdroging leidt ook tot een irreversibele ineenstorting van de gel-structuur.

Ten behoeve van dit onderzoek zijn metingen verricht aan de poriënwater-samenstelling in Hydrostab lagen. Belangrijk is te vermelden dat de Hydrostab laag reeds 8 jaar geleden is aangelegd. De resultaten zijn gegeven in tabel 6.

*Tabel 6 Samenstelling poriewater in de laag Hydrostab*

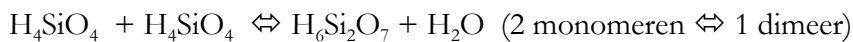
| Diepte<br>cm | code      | %Water | pH   | Ec<br>mS | Cl<br>ppm | Ca<br>ppm | Na<br>ppm | S<br>ppm | Si<br>ppm |
|--------------|-----------|--------|------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 0 - 25       | Voet      | 29.90  | 7.84 | 3.46     | 63.81     | 472.78    | 320.10    | 373.28   | 245.50    |
| 0 - 25       | Midden    | 27.77  | 7.57 | 3.83     | 67.18     | 405.85    | 483.35    | 426.10   | 260.50    |
| 0 - 25       | Top       | 26.98  | 7.30 | 6.50     | 64.16     | 745.50    | 823.85    | 822.19   | 250.00    |
| 25-50        | Voet      | 29.90  | 7.44 | 9.72     | 295.12    | 901.73    | 1655.79   | 1423.14  | 270.50    |
| 25-50        | Midden    | 22.78  | 7.55 | 10.70    | 182.04    | 1431.76   | 1376.38   | 1058.31  | 269.50    |
| 25-50        | Top       | 26.10  | 7.77 | 10.09    | 86.68     | 743.00    | 1785.51   | 1639.83  | 243.00    |
| 0 - 25       | Gemiddeld | 28.22  | 7.57 | 4.59     | 65.05     | 541.38    | 542.43    | 540.52   | 252.00    |
| 25-50        | Gemiddeld | 26.26  | 7.59 | 10.17    | 187.94    | 1025.50   | 1605.90   | 1373.76  | 261.00    |

## 4.2 Chemische processen bij de vorming van Hydrostab.

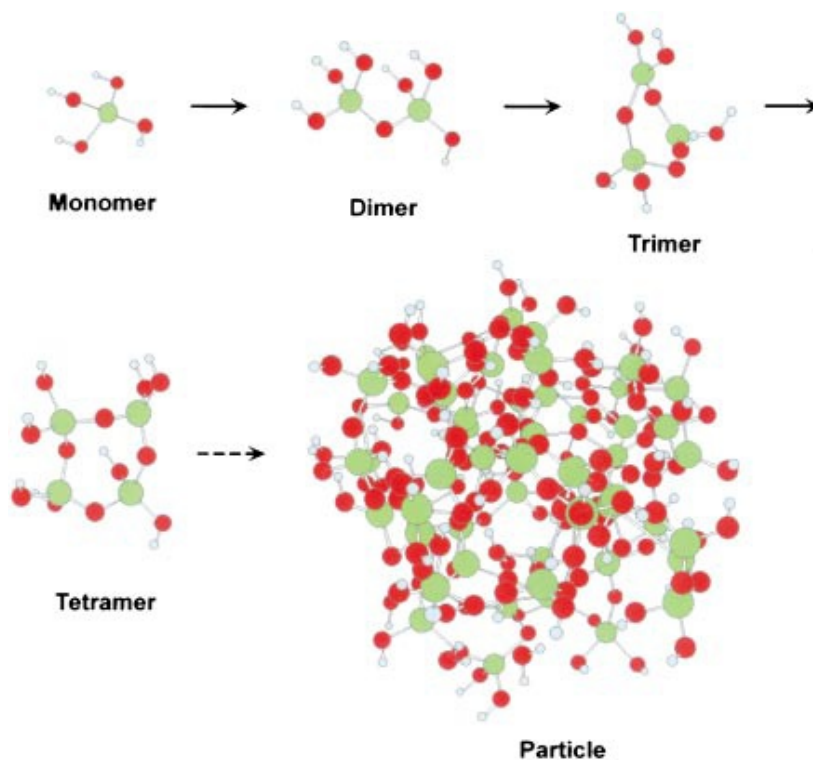
Bij de samenstelling van Hydrostab worden twee belangrijke gellen gevormd: Silica-gel en C-S-H-gel. De reacties die hierbij een belangrijke rol spelen zijn:

### 4.2.1 Polymerisatie van opgelost siliciumdioxide

Het voorkomen van het neutrale monosiliciumzuur  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  in waterige oplossingen is beperkt tot concentraties  $< 100 \text{ mg Si/l}$  ( $100 \text{ ppm Si}$ ) bij kamertemperatuur en in de pH range 2 – 9.5 (Iler, 1979). Boven deze pH range spelen de species  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  en  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  een belangrijke rol. Een toename van de siliciumzuur concentratie leidt tot de volgende nucleofiele substitutiereactie ( $\text{SN}_2$ ) :



Hierbij ontstaat een Si-O-Si (siloxaan) binding. Deze polymerisatiereactie wordt aanmerkelijk versneld indien voldoende Si-O<sup>-</sup> groepen aanwezig zijn, i.e. bij hogere pH waarden. Trimeren, tetrameren en oligomeren kunnen op dezelfde wijze ontstaan. De oligomeren zijn vooral gecondenseerd, 3-dimensionaal verknoopt, en niet zozeer ketens. Hierbij ontstaat een *sol* van colloïdedeeltjes met een diameter van 2-3 nm. Boven pH=7 verloopt de vorming van deze colloïdale deeltjes zeer snel. Schematisch is dit weergegeven in figuur 3 (Coradin en Lopez, 2003).



Figuur 3 Schematische weergave van de vorming van polymeren uit het monomeer  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (naar Coradin en Lopez, 2003)

Vervolgens treedt een proces op dat Ostwald rijping wordt genoemd. De oplosbaarheid van de deeltjes neemt af bij toenemende grootte. Daardoor lossen kleinere deeltjes weer op, en slaan neer op grotere deeltjes totdat het verschil in oplosbaarheid tussen de kleinste en grootste deeltjes verwaarloosbaar is. Hierdoor kan bij pH waarden  $> 7$ , bij kamertemperatuur, en bij afwezigheid van metaalkationen, een stabiel sol ontstaan met deeltjes van 5-10 nm. Deze deeltjes bezitten een negatieve oppervlaktelading waardoor geen verdere interactie optreedt. We hebben dan een stabiel *sol*, waarbij de stabiliteit toeneemt met toenemende pH.

Kationen (Na, polyvalente kationen) beïnvloeden dit proces. Door adsorptie aan de negatief geladen oppervlakken wordt de afstoting van de deeltjes t.ov. elkaar opgeheven en kunnen de deeltjes elkaar voldoende naderen om tot aanhechting te komen. De deeltjes aggregeren waardoor ketens van colloïdale deeltjes ontstaan die wanordelijk de 3-dimensionale ruimte omsluiten en een *gel* doen ontstaan. Dit proces wordt *coagulatie* genoemd. Organische kationische poly-electrolyten hebben hetzelfde effect.

Bij de gelatie treedt niet alleen interactie op tussen de silicaat colloïden, maar ook met de overige bestanddelen van de Hydrostab. Zo is er directe verbinding met oxiden van ijzer, met alcoholgroepen van de organische stof, en met de colloïden en kleimineralen uit de zuiveringslib. De reactie is:



Hierbij staat R voor de vaste stof (oxide, organisch, klei).

Het effect hiervan is dat de Hydrostab als het ware verlijmt wordt, alle vaste deeltjes kitten aan elkaar via silicaat-polymeren. Het uiteindelijke effect is dat de poriënruimte voor een belangrijk deel wordt gevuld met silica-gel, waarbij het aanwezige poriënwater ingekapseld is in de wanordelijke gelstructuur. De volume-fractie van poriën in het silica-gel is groot, en kan oplopen tot 80 % afhankelijk van de ontstaansgeschiedenis van het gel (Silva en Vasconcelos, 1999).

#### 4.2.2 Interactie waterglas en vliegas.

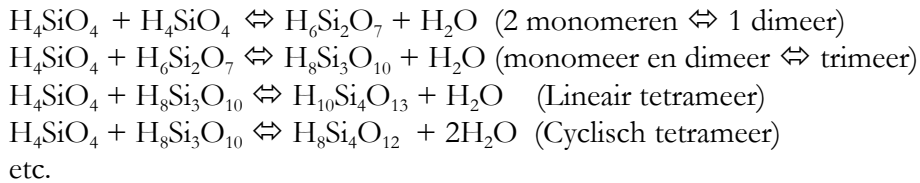
Vliegas bevat een grote hoeveelheid pozzolane stoffen. Deze worden meestal geactiveerd door de vliegas te conditioneren met een basische alkali oplossing. Hiervoor is waterglas, een basische natrium-silicaat oplossing, zeer geschikt. Zonder hier een uitgebreide verhandeling over cement chemie te geven, kan gesteld worden dat door alkali-activering van vliegas een substantie ontstaat die voor een groot deel bestaat uit primair en secundair C-S-H-gel en C-A-H gel (calcium-aluminaat-hydraat) (Fan et al., 1999, Buchwald et al., 2000, Palomo et al., 1999). Zelfs als bij het Hydrostab geen conditionering van de vliegas is toegepast, dan nog zal de vliegas pozzolane reacties aangaan met het toegevoegde waterglas. De werking zal echter langzamer zijn.

Concluderend kan gesteld worden dat  $> 50$  % van de toegevoegde vliegas omgezet wordt in gelen. Deze gelen tezamen met de silica-gel die uit het waterglas ontstaat, bepalen de chemische en fysische eigenschappen van de Hydrostab.

### 4.2.3 Speciatie van silicaten in de bodemoplossing

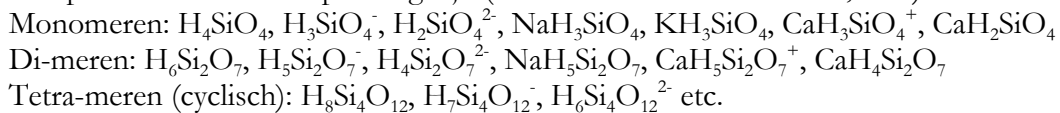
Kiezelzuur ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) is een zwak zuur. De  $\text{pK}_z$  van de eerste dissociatiestap is 9.7, dat wil zeggen dat bij een pH groter dan 9.7 het ion  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  de dominante vorm is, en bij pH waarden lager dan 9.7 het ongedissocieerde zuur.

Bij kiezelzuur speel echter nog een andere reactie een zeer belangrijke rol, namelijk de vorming van langere ketens en cyclische verbindingen door het aaneenketenen van de moleculen onder eliminatie van watermoleculen (polymerisatie):

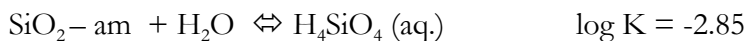


Dit kan doorgaan totdat het molecuul niet meer in oplossing is, maar zich als een afzonderlijke fase gaat gedragen. Er ontstaat dan een silikaat-sol, waarbij de deeltjes colloïdaal zijn. Voor de oplosbaarheid zijn de monomeren, dimeren en tetrameren het meest van belang (Tanaka & Takahashi, 1999, 2001, Pereira et al., 1998)

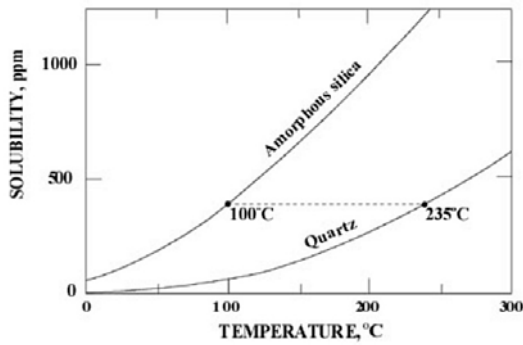
De species in de bodemoplossing zijn (zie ook Tanaka & Takahashi, 1999) :



Het oplosbaarheidsproduct van amorf silica (= silica-gel, ook wel Opal-a genoemd) is bij 10 °C, de gemiddelde temperatuur van de Hydrostab-laag (Rimstidt en Barnes, 1980):

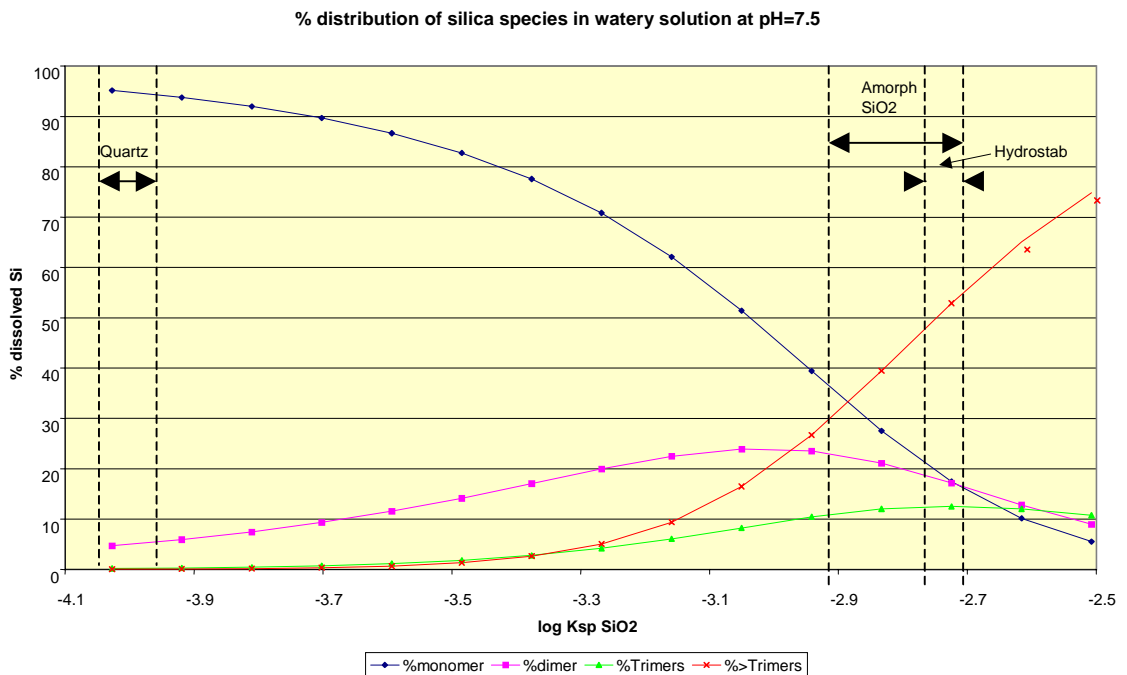


Dit “oplosbaarheidproduct” is echter zeer hypothetisch, en afhankelijk van bijmenging van kationen, mate van regelmatigheid van het amorfe gel, en de grootte van het specifiek oppervlak van het gel. Daarnaast is de waarde ook nog eens sterk afhankelijk van de temperatuur. Figuur 4 toont de temperatuursafhankelijkheid van de oplosbaarheid van silica (Rimstidt en Cole, 1983).



Figuur 4 Oplosbaarheid van kwarts en amorf silica als functie van de temperatuur. (naar: Rimstidt en Cole, 1983)

Met behulp van een chemisch evenwichtsprogramma, is de speciatie in de bodemoplossing berekend als functie van het oplosbaarheidsproduct bij verschillende pH waarden en bij 10 °C. Figuur 5 vertoont de berekende speciatie bij een pH van 7.5, de pH die aangetroffen wordt in de Hydrostab lagen (zie tabel 6).



Figuur 5 Berekende speciatie van amorf silica als functie van oplosbaarheidsproduct bij pH 7,5 en 10 °C

Hieruit kan worden afgeleid dat de speciatie in Hydrostab wordt gedomineerd door colloïden (deeltjes > trimeren). Het monomeer kiezelzuur maakt slechts 20 % van de gevonden concentratie uit. De oplossing lijkt nog oververzadigd met amorf silica (het schijnbare oplosbaarheidsproduct in Hydrostab is  $10^{-2.74}$ ). Hieruit volgt, dat nog steeds actief silica-gel *gevormd* wordt. En dit na 8 jaar na aanbrengen van de Hydrostab laag. De verklaring van dit verschijnsel is dat het CSH-gel dat initieel gevormd is bij de

samenstelling van de Hydrostab, “onderverzadigd” is en langzaam uit elkaar valt in calcium ionen, hydroxide ionen, en amorf colloïdaal silica. De hydroxide ionen vormen met CO<sub>2</sub> het bicarbonaat ion. Dit proces zal doorgaan totdat alle initieel gevormde CSH-gel is omgezet. Zo lang zal nieuwvorming van silicagel blijven doorgaan. Pas wanneer dit proces ten einde loopt, kan mogelijk kristallisatie van silicagel gaan optreden.





## 5 Kristallisatie van silicagel

### 5.1 Algemene modelstructuur

#### 5.1.1 Fysische schematisering

Het ontwikkelde model beschrijft het gedrag van Hydrostab van 50 cm in een 1-dimensionale bodemkolom, geschematiseerd als 10 lagen van 5 cm. Als bovenste randvoorwaarde (de samenstelling van het poriënwater boven de 50 cm Hydrostab laag die berekend wordt) is voor Si een waarde van 1 mmol/l aangehouden.

Het model berekent de ontwikkeling van Hydrostab voor een periode van 1000 jaar met tijdstappen van 3 maanden (4 tijdstappen/jaar). Hierbij wordt de temperatuur seizoensafhankelijk over het jaar gevarieerd: 5 - 10 - 15 - 10 °C.

De gepresenteerde resultaten zijn de gemiddelde waarden zoals berekend voor de "binnenste" 8 lagen van het model.

#### 5.1.2 Mathematische beschrijving van de modelstructuur

Het model dat gebruikt is voor de berekeningen is ontwikkeld vanuit het STRASS (Simulation of Transport and Sorption in Soils) model (Bril en Postma, 1993). Het model beschrijft het gedrag van een 1-dimensionale (bodem)kolom in de tijd.

Het model is een 1-dimensionale numerieke oplossing van de algemene convectie-dispersievergelijking.

Voor elke stof in een 1-dimensionale kolom geldt voor een segment  $i$ , d wet van behoud van massa:

$$(C_i * V_i)_{t+\Delta t} = (C_i * V_i)_t + \Delta t * T + \Delta t * R_i \quad (5.1)$$

waarin:

$C_i$  = Concentratie van een stof in segment  $i$  (mol/m<sup>3</sup>)

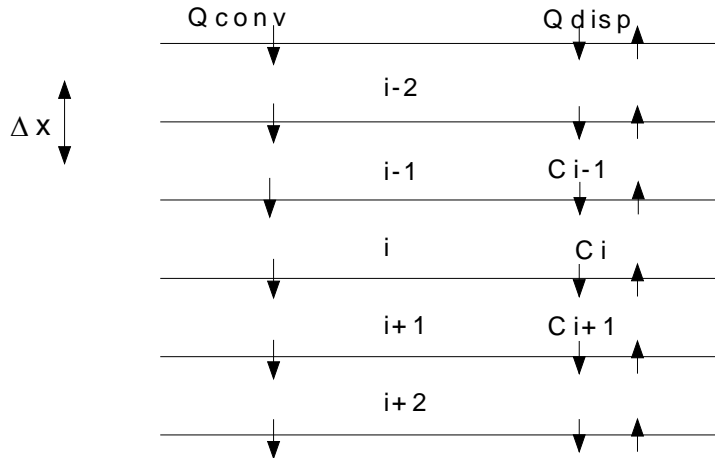
$V_i$  = Volume van segment  $i$ , waarop  $C_i$  betrekking heeft (e.g. water volume) (m<sup>3</sup>)

$t, \Delta t$  = Tijd en tijdstap (seconde, jaren etc.)

$T$  = Verandering door Transport (mol/tijd)

$R_i$  = Verandering door Reacties in  $i$  (mol/tijd)

De volgende figuur geeft de situatie schematisch weer



Figuur 6 Schematische weergave van de opdeling van Hydrostab in lagen van 5 cm

De transport term  $T$  bestaat uit twee termen: Convectie (stroming) en diffusie/dispersie (menging). Transport door diffusie/dispersie kan beschreven worden door een mengvolume voor de grenslaag (interface)  $i-1,i$  te definiëren (gebaseerd op de eerste wet van Fick):

$$Q_{i-1,i} = \frac{D_{i-1,i} * SA_{i-1,i}}{0.5*(\Delta x_{i-1} + \Delta x_i)} \quad (5.2)$$

waarbij

- $Q_{i-1,i}$  = Meng volume ( $m^3$ /tijdseenheid) voor interface  $i-1,i$
- $D_{i-1,i}$  = diffusie/dispersie coëfficiënt voor interface  $i-1,i$ , dimensie  $m^2$ /tijd  
(Deze coëfficiënt kan een functie zijn van waterfractie, temperatuur etc.)
- $SA_{i-1,i}$  = Oppervlakte (Surface Area) van interface  $i-1,i$  ( $m^2$ )
- $\Delta x_i$  = laagdikte van de laag  $i$  (m)

In het huidige model hebben alle lagen dezelfde laagdikte, en dus kan  $0.5*(\Delta x_{i-1} + \Delta x_i)$  vervangen worden door de laagdikte  $\Delta x$ . Het Oppervlak van de interface is altijd gekozen als  $1 m^2$ .

Het transport door diffusie/dispersie ( $T_{dd}$ ) voor segment  $i$  kan worden geschreven als:

$$T_{dd,i} = Q_{i-1,i} * (C_{i-1} - C_i) + Q_{i,i+1} * (C_{i+1} - C_i) \quad (5.3)$$

Stroming (convectie) van  $i-1$  naar  $i$  naar  $i+1$  (neerwaartse stroming) is in het model opgenomen (Frissel & Reiniger, 1974): Aannemende dat de concentratie die vanuit  $i-1$  naar  $i$  stroomt de concentratie op het grensvlak tussen beide segmenten is, dan is deze concentratie  $(C_{i-1} + C_i)/2$ . Vergelijkbaar is de uitstromende concentratie  $(C_i + C_{i+1})/2$ . De

stroming door de grensvlakken is  $v_{i-1,i}$  resp.  $v_{i,i+1}$ . Het transport door stroming kan nu beschreven worden ( $T_{conv}$ ):

$$T_{conv,i} = 0.5 * [v_{i-1,i} * C_{i-1} + (v_{i-1,i} - v_{i,i+1}) * C_i - v_{i,i+1} * C_{i+1}] \quad (5.4)$$

waarbij

$v$  = stroming in  $m^3/tijdseenheid$ .

Deze discretisering van de stroming wordt in de literatuur aangeduid als het “central-difference” schema (Patankar, 1980).

Wanneer we vergelijkingen (1), (3) en (4) combineren krijgen we:

$$\begin{aligned} C_{i,t+\Delta t} = & (C_i * V_i)_t / V_{i,t+\Delta t} \\ & + \Delta t * [(Q_{i-1,i} + 0.5 * v_{i-1,i}) / V_{i,t+\Delta t}] * C_{i-1} \\ & + \Delta t * [-1 * \{Q_{i-1,i} + Q_{i,i+1} + 0.5 * (v_{i,i+1} - v_{i-1,i})\} / V_{i,t+\Delta t}] * C_i \\ & + \Delta t * [(Q_{i,i+1} - 0.5 * v_{i,i+1}) / V_{i,t+\Delta t}] * C_{i+1} \\ & + \Delta t * R_i / V_{i,t+\Delta t} \end{aligned} \quad (5.5)$$

De termen tussen de vierkante haken in vergelijking (5.5) vormen een **tridiagonale** matrix, **A**. In vector notatie kan vergelijking (5.5) herschreven worden als:

$$C_{t+\Delta t} = C_t + \mathbf{A} * C * \Delta t + (R/V) * \Delta t \quad (5.6)$$

waarbij  $C$ ,  $R$  en  $V$  vectoren zijn, en **A** de transport matrix vertegenwoordigt.

Wanneer we definiëren dat alleen nulde en eerste orde reactiekinetiek optreedt:

$$(R/V) = R_0 + R_1 * C \quad (5.7)$$

waarbij  $R_0$  een vector van nulde orde reactiesnelheidscoëfficiënten ( $mol.m^{-3}.tijd^{-1}$ ) en  $R_0 \geq 0$  (uit stabiliteitsoverwegingen) is, en  $R_1$  een vector met eerste orde reactiesnelheidscoëfficiënten ( $tijd^{-1}$ ) is.

Ook definiëren we

$$C = (1-\mathfrak{G}) * C_t + \mathfrak{G} * C_{t+\Delta t} \quad (5.8)$$

waarbij ( $0 \leq \mathfrak{G} \leq 1$ ) de mate van *implicietheid* van de oplossing is. De algemene oplossing van de set vergelijkingen (5.6), (5.7) en (5.8) is:

$$[\mathbf{E} - \mathfrak{G} * \Delta t * (\mathbf{A} + \mathbf{E} * R_1)] * C_{t+\Delta t} = [\mathbf{E} + (1-\mathfrak{G}) * \Delta t * (\mathbf{A} + \mathbf{E} * R_1)] * C_t + \Delta t * R_0 \quad (5.9)$$

waarbij **E** de eenheids-matrix weergeeft.

Als we de waarde van  $\mathfrak{G}$  op 0 zetten krijgen we het *explíciete* oplossingschema:

$$C_{t+\Delta t} = [\mathbf{E} + \Delta t * (\mathbf{A} + \mathbf{E} * R_1)] * C_t + \Delta t * R_0 \quad (5.10)$$

Hierbij worden dus alle veranderingen die optreden in tijdsstap  $\Delta t$  uitgerekend met de concentratie  $C_t$  oftewel de concentratie aan het begin van de tijdsstap.

Voorbeelden van expliciete numerieke modellen zijn o.a. de bodem transportmodellen van Frissel e.a. (1974), en van Van Genuchten e.a. (1975). Expliciete modellen hebben een belangrijk nadeel: Ze zijn niet onconditioneel stabiel. Een discussie van de stabiliteit wordt door Press e.a. (1986) gegeven. In het algemeen geldt dat bij expliciete (transport- en reactie-)modellen de tijdsstap zodanig worden gekozen dat per tijdsstap het transportvolume kleiner moet zijn dan het segmentvolume, indien geen reacties optreden, en aanzienlijk kleiner bij optreden van reacties. Dat maakt een expliciet oplossingschema bijzonder onhandig in een situatie met relatief kleine segmenten en grote transportvolumes, en/of sterke (chemische) reactiekinetiek.

Wanneer we de waarde van  $\vartheta$  vergroten, neemt de modelstabiliteit toe. Alleen de waarde  $\vartheta = 1$  verzekert onconditionele stabiliteit. Het oplossingschema wordt dan volledig *impliciet* genoemd, en wordt gevonden door een matrix-inversie:

$$C_{t+\Delta t} = [\mathbf{E} - \Delta t * (\mathbf{A} + \mathbf{E} * R_1)]^{-1} * (C_t + \Delta t * R_0) \quad (5.11)$$

Dit oplosschema is meestal veel krachtiger dan het expliciete schema omdat ongeacht de grootte van de termen in de te inverteren matrix, een stabiele, niet oscillerende oplossing wordt gevonden. Slechts in het geval van singulariteit van de te inverteren matrix kan geen oplossing gevonden worden. In de praktijk treedt dit echter nooit op. De methode die hier beschreven is, is gebaseerd op het werk van Crank (1975). Het algoritme wordt ook beschreven door Patankar (1980) en Press e.a. (1986).

Vergelijking (5.11) is de basisvergelijking van het hier beschreven model.

## 5.2 Kinetiek van silica precipitatie en oplossing

Silica-gel is een metastabiele fase. Afhankelijk van temperatuur, bodemvochtchemie en tijd zal ze overgaan in kwarts, het kristallijne, stabiele eindlid van de  $\text{SiO}_2$  mineraalgroep. Deze overgang is echter sterk kinetisch geremd. Als tussenfase treedt namelijk een micro-kristallijne fase op, die in de geochemie aangeduid wordt als Opal-CT (CT = Cristoballiet-Tridymiet). De voortschrijding van de kristallisatie verloopt als volgt:

***Silica-Sol (oplossing)  $\Rightarrow$  Silica-Gel  $\approx$  Opal-A  $\Rightarrow$  Opal-CT  $\Rightarrow$  Kwarts***

De omzetting van Opal-A naar kwarts verloopt zeer traag. Temperatuur speelt hierbij een belangrijke rol. De reactiekinetiek van de omzetting van Opal-A via Opal-CT naar kwarts is in de geochemische literatuur bestudeerd voor hydrothermale systemen (Takeno et al., 2000). Voor lage temperatuur systemen (0-30 °C) is geen model in de beschikbare literatuur aangetroffen. Daarom zal hier gebruik gemaakt

worden van het voor hydrothermale systemen ontwikkelde model, waarbij de resultaten naar lagere temperaturen zullen worden geëxtrapoleerd. Het model zoals hier gepresenteerd komt in hoge mate overeen met het model gepresenteerd door Takeno et al.(2000)

De basisvergelijking van het kinetische model is:

$$\partial mH_4SiO_4/\partial t = k_i * A_i * (1 - Q/K_i) / M \quad (5.12)$$

waarin:

- Q = Ion Aktiviteits Produkt (IAP) voor  $SiO_2 = mH_4SiO_4$
- m = molaliteit van vrij kiezelzuur
- t = tijd
- $k_i$  = oplos snelheidsconstante van het i-de silica mineraal
- $A_i$  = oppervlak van het i-de silica mineraal,
- M = de massa van de oplossing
- $K_i$  = het oplosbaarheidsproduct van het i-de silica mineraal.

Dit kinetische model kan in vergelijking (5.11) worden opgenomen via de  $R_0$  en  $R_1$  termen voor segment i:

$$\begin{aligned} R_{0,i} &= k_i * A_i / M_i \\ \text{en} \\ R_{1,i} &= -k_i * A_i / (M_i * K_i) \end{aligned}$$

Voor kwarts is het oplosbaarheidsproduct (Rimstidt, 1997)

$$\text{Log K} = -0.0254 - 1107.12 / T \quad (5.13)$$

Hierin is T de absolute temperatuur in graden Kelvin.

Voor Opal-CT geldt ( $\alpha$ -cristoballiet, Rimstidt en Barnes, 1980)

$$\text{Log K} = -0.0321 - 988.2 / T \quad (5.14)$$

Voor amorf silica (Opal-A) (Rimstidt en Barnes, 1980)

$$\text{Log K} = 0.3380 - 0.0007889 * T - 840.1 / T \quad (5.15)$$

De reactie snelheidsconstanten zijn (Rimstidt, 1997)

$$\text{Log k (qtz)} = -0.7324 - 3705.12 / T \quad (5.16)$$

$$\text{Log k (Opal-CT)} = -0.739 - 3586 / T \quad (5.17)$$

$$\text{Log } k (\text{amorf silica}) = -0.369 - 0.000789 * T - 3438 / T \quad (5.18)$$

Tot hier is er geen onderscheid met het model van Takeno et al. (2000).

De constanten in deze vergelijkingen zijn nader onderzocht. In 2004 is een uitgebreid rapport van de US. Geological Survey verschenen met evaluatie van de reactiekinetiek van mineraal precipitatie en oplossing (Palandri en Kharaka, 2004). Op grond van dit rapport kan geconcludeerd worden dat voor kwarts de constanten moeten zijn:

$$\text{Log } k (\text{qtz}) = -0.75 - 3855 \pm 100 / T \quad (5.16a)$$

En voor amorf silica:

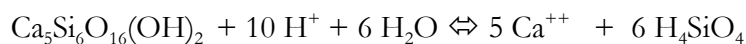
$$\text{Log } k (\text{amorf silica}) = -0.475 - 0.000789 * T - 3438 / T \quad (5.18a)$$

In het Hydrostab systeem bevindt zich CSH gel. Voor dit gel zijn geen kinetische vergelijkingen gevonden in de beschikbare literatuur. Daarom wordt hier aangenomen dat uit de Hydrostab data zoals gegeven in tabel 6 de benodigde kinetische relatie kan worden herleid. De eerste aanname die daarvoor nodig is is dat de CSH in de Hydrostab de samenstelling van Tobermoriet heeft ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ). Uit de metingen van (Chen et al., 2002) kan dan een “oplosbaarheidsproduct” voor deze verbinding worden afgeleid. Als vervolgens wordt aangenomen dat het oplossen van CSH-gel kan worden beschreven met de kinetische vergelijking:

$$\partial \text{H}_4\text{SiO}_4 / \partial t = k_{\text{CSH}} * A_{\text{CSH}} (1 - \text{IAP}/K_{\text{sp}}) / M \quad (5.19)$$

Dan kan met behulp van de metingen van tabel 1 de waarde van  $k_{\text{CSH}}$  worden berekend als wordt aangenomen dat relatie (5.15) en (5.18) het gedrag van amorf silica bepalen en andere fasen geen invloed hebben.

De log  $K_{\text{sp}}$  gevonden uit de data van Chen et al. (2002) volgens de reactie:



$$\text{Log } K_{\text{sp}} = \log \{ [(\text{Ca}^{++})^5 * (\text{H}_4\text{SiO}_4)^6] / (\text{H}^+)^{10} \} = 57.5 \pm 2.5$$

En de log IAP in de Hydrostab metingen van tabel 1 is  $47.5 \pm 1.7$

Dit betekent dat de term  $(1 - \text{IAP}/K_{\text{sp}})$  gelijk is aan 1 ( $= 1 - 10^{-10}$ ), de maximale oplosnelheid. Door nu te stellen dat steady state bestaat tussen amorf silica precipitatie en CSH oplossing, en voor het gemak aan te nemen dat  $A_{\text{CSH}} = A_{\text{opal-A}}$ , en  $T = 283 \text{ K}$  kan berekend worden dat  $\log k_{\text{CSH}} = -13.4$

## 5.3 Overige modelvergelijkingen

### 5.3.1 De diffusie vergelijking

Op basis van het werk van Garboczi en Bentz (1992) is gekozen voor een vergelijking die is ontwikkeld voor op cement gebaseerde systemen:

$$D/D_0 = 0.0025 + 0.07 * \phi^2 + H(X) * 1.8 * (\phi - 0.18)^2 \quad (5.20)$$

En

$$\phi - 0.18 < 0 \Rightarrow H(X) = 0$$

$$\phi - 0.18 > 0 \Rightarrow H(X) = 1$$

D = Actuele diffusie coëfficiënt

D<sub>0</sub> = Diffusie coëfficiënt in water

ϕ = Capillaire poriënruimte als fractie van totale volume

De capillaire poriënruimte is de totale poriënruimte minus de gel-gevulde poriënruimte. Wanneer de capillaire poriënruimte onder de 0.18 komt, zijn er geen continue poriën meer, en moet alle diffusie op enigerlei wijze via de gel-porieren verlopen. Boven 0.18 zijn er wel continue poriën, zodat de diffusie voornamelijk door deze “waterkanalen” verloopt (Grattoni et al., 2001).

De constante 0.0025 is de door Garboczi en Bentz (1992) geadviseerde waarde voor beton waaraan amorf silica (“silica fume”) is toegevoegd.

De aangenomen waarde van D<sub>0</sub> is 1.9 \* 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s, wat aan de bovenkant van in de literatuur (Bentz et al., 2000) vermelde waarden is.

### 5.3.2 Specifieke oppervlak minerale fasen

Het specifiek oppervlak van de verschillende verbindingen is moeilijk te definiëren. Op grond van gegevens van Jennings (2000) voor CSH en Lenza en Vasconcelos (2001) voor silicagel zijn de volgende waarden geselecteerd:

|                     |                         |
|---------------------|-------------------------|
| Silica-gel (Opal-A) | = 500 m <sup>2</sup> /g |
| CSH-gel             | = 500 m <sup>2</sup> /g |
| Opal-CT             | = 5 m <sup>2</sup> /g   |
| Kwarts              | = 0.5 m <sup>2</sup> /g |

### 5.3.3 Het molaire gel-volume

Voor CSH-gel is de gel-poriënruimte 50 % van het volume (Garboczi en Bentz, 1992) en op basis van data van Bentz et al. (2000) is gekozen voor een molair volume van 101.8 cm<sup>3</sup> / mol SiO<sub>2</sub>. Voor amorf silica zijn veel verschillende waarden voor de porositeit van het gel in de literatuur aanwezig. Waarden tussen 50 en 90 % komen voor bij Silva en Vasconcelos (1999). Een meting (Paulose, 2001) leidt tot een gel-

porositeit van 82 %. Hayrapetyan (2004) geeft porositeiten als functie van gel specifiek oppervlak. Uit deze gegevens kan worden berekend dat voor een specifiek oppervlak van 500 m<sup>2</sup>/g, de porositeit van silica gel ontstaan in een waterig medium ongeveer 73 % bedraagt. Op grond van deze waarden is gekozen voor een gelporositeit van 75 %. Dit leidt tot een molair volume van 240.0 cm<sup>3</sup> /mol SiO<sub>2</sub>.

#### **5.3.4 De initiële samenstelling van de Hydrostab laag**

De initiële samenstelling die is aangenomen voor de Hydrostab laag is:

600 g kwarts (zand) / kg Hydrostab (60 %)  
30 g CSH-gel / kg Hydrostab (3 %)  
30 g amorf silica / kg Hydrostab (3 %)  
6 g (1 % van kwarts) Opal-CT / kg Hydrostab

De waarde van Opal-CT is arbitrair op 1 % van de hoeveelheid kwarts gekozen. De hoeveelheid gel (3 % CSH-gel en 3 % silica-gel) is een minimale inschatting op basis van het gegeven dat 11 % vliegas en daarnaast nog eens 4 % waterglasoplossing (30 % SiO<sub>2</sub>) is toegediend. Volgens deze aanname is “slechts” < 45 % van de vliegas geactiveerd. In de literatuur worden veelal waarden > 60% pozzolane stoffen in vliegas gegeven.

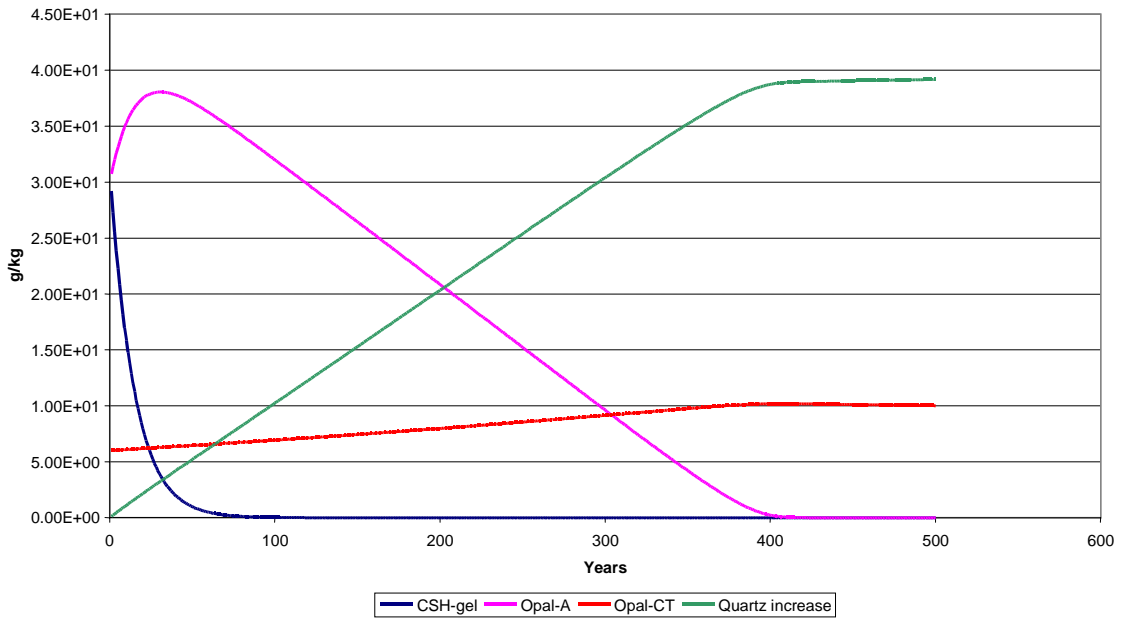


## 6 Berekening duurzaamheid Hydrostab

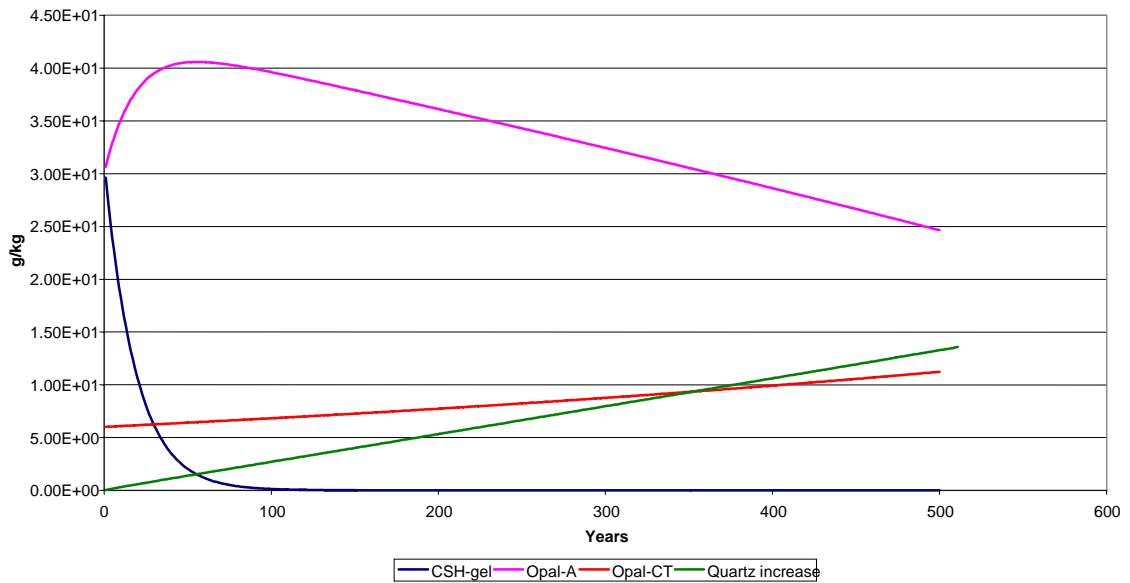
### 6.1 Rekenproces en resultaten

Het rekenmodel omvat een aantal tijdstappen van elk drie maanden (totaal 1000 jaar). Per tijdstap wordt in elk laagje van 5 cm de verandering van de CSH-gel, Opal-A gel, Opal CT gel en de hoeveelheid gevormde kwarts berekend. Die verandering ontstaat door enerzijds de chemische reacties zoals beschreven, anderzijds door transport van opgeloste stoffen naar aangrenzende laagjes via diffusie. Van elke gel-component wordt vervolgens het ingenomen volume berekend. Daarnaast wordt berekend welk deel van de totale poriënruimte in Hydrostab niet is gevuld met gelen (fractie “vrije” of capillaire poriënruimte). Uit onderzoek van Grattoni et al., 2001 en Garboczi en Bentz, 1992, blijkt dat in cement-achtige structuren (dus ook in Hydrostab) er geen doorgaande poriën worden aangetroffen (doorlatendheid  $\sim$  nihil) wanneer de capillaire poriënruimte kleiner wordt dan 0,18 – 0,20. In dat geval vindt transport van stoffen allen plaats door de gel-ruimtes. Bij een groter poriënfractie wordt wel een stelsel van doorgaande poriën aangetroffen en wordt de doorlatendheid  $> 0$ , terwijl ook de diffusiecoëfficiënt toeneemt. Om te beoordelen wanneer Hydrostab z'n functionele eigenschappen verliest, is aangenomen dat dat het geval is zodra de vrije poriënfractie groter wordt dan 0,18. Dat is derhalve een conservatieve benadering. De berekeningen met het ontwikkeld model zijn uitgevoerd voor de reactiesnelheden zoals gegeven door Rimstidt (1997) en voor de reactiesnelheden, afgeleid uit de data van US.Geological Survey (Palandri & Kharaka, 2004) (aangeduid met USG). Figuur 7 (Rimstidt) en 8 (USG) tonen de berekende ontwikkeling van de gel-samenstelling het poriewater van Hydrostab in de tijd. Duidelijk is dat de kinetiek van scenario Rimstidt tot een snellere afname van de hoeveelheid gelen leidt dan het scenario USG.

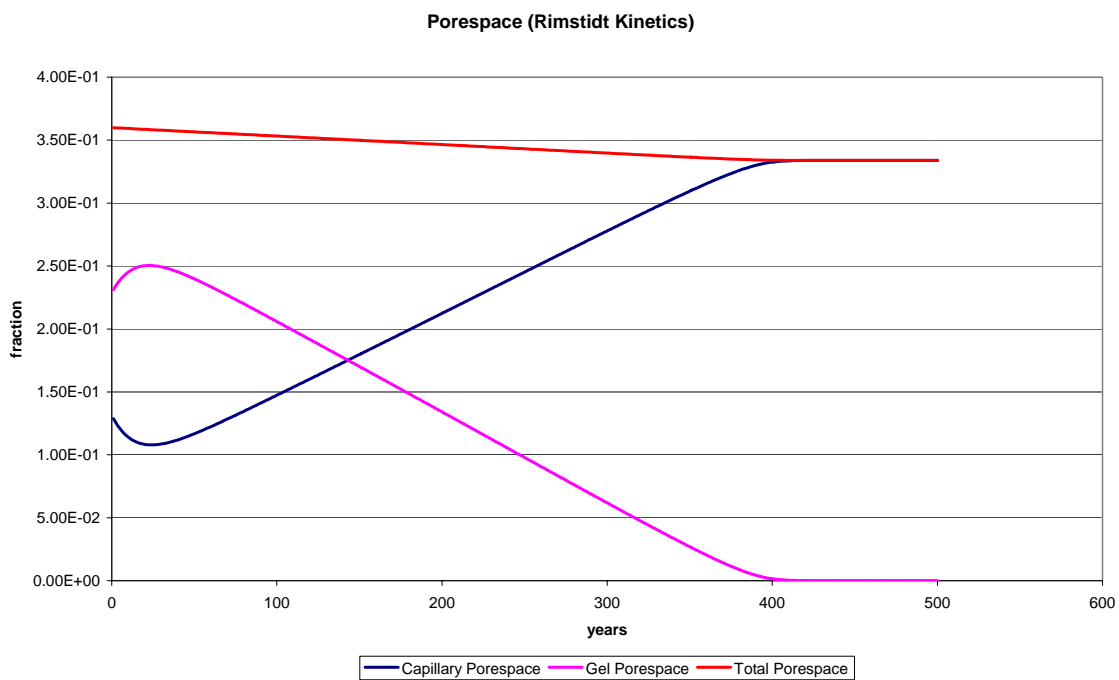
Uit de berekeningen blijkt dat zolang CSH-gel aanwezig is, de hoeveelheid silica-gel in de poriënruimte toeneemt. De toename in silica-gel is niet gelijk aan de afname in CSH-gel, omdat deze naast silica ook calcium en water bevat. Het silica-gel bevat echter wel meer gel-poriënruimte dan het CSH-gel, waardoor per saldo de capillaire poriënruimte aanvankelijk afneemt (zie ook figuren 9 en 10). Pas wanneer de CSH-gel verbruikt is, neemt de hoeveelheid silica-gel af en neemt de capillaire poriënruimte toe (figuur 9 en 10). De berekende afnamesnelheid is dus sterk afhankelijk van de gekozen reactiesnelheden. Op grond van de gegevens van US. Geological Survey (2004) kan worden aangenomen dat de kinetische parameters gegeven door Rimstidt een maximale reactiesnelheid vertegenwoordigen. Hieruit kan geconcludeerd worden dat het Rimstidt-scenario een “worst-case” vertegenwoordigt, terwijl het USG scenario een meer realistisch beeld geeft.



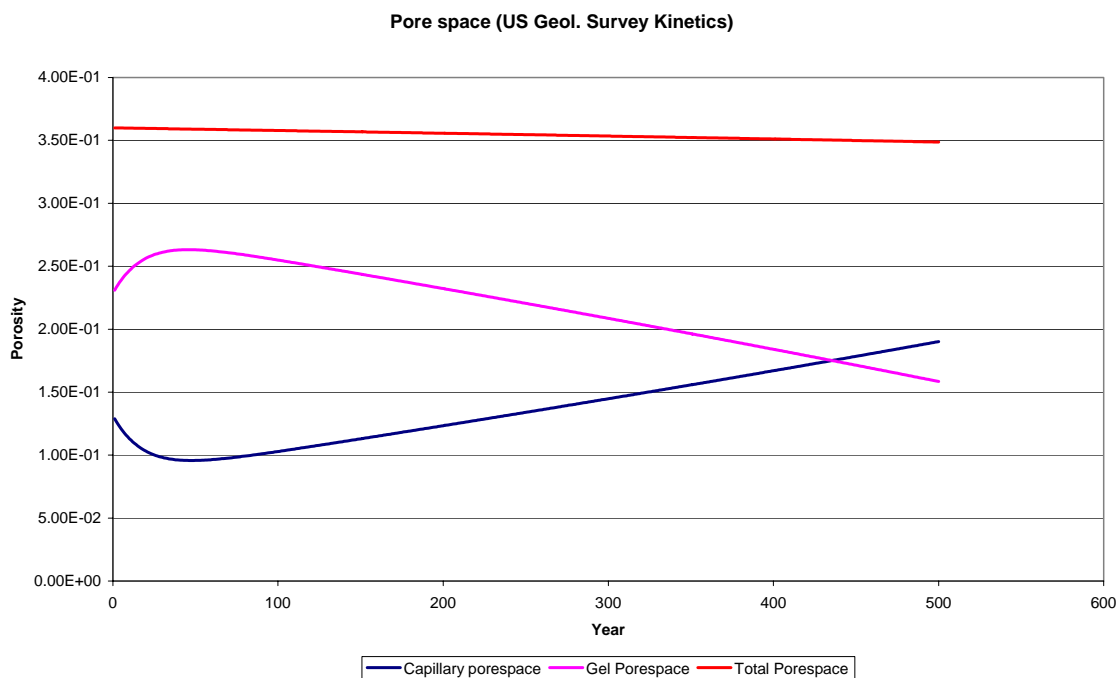
Figuur 7 Berekening van het verloop van de hoeveelheden CSH-gel, Opal-A, Opal CT en de toename van kwarts in Hydrostab (vgl. kinetiek van Rimstidt)



Figuur 8 Berekening van het verloop van de hoeveelheden CSH-gel, Opal-A, Opal CT en de toename van kwarts in Hydrostab (vgl. kinetiek US Geol. Survey)



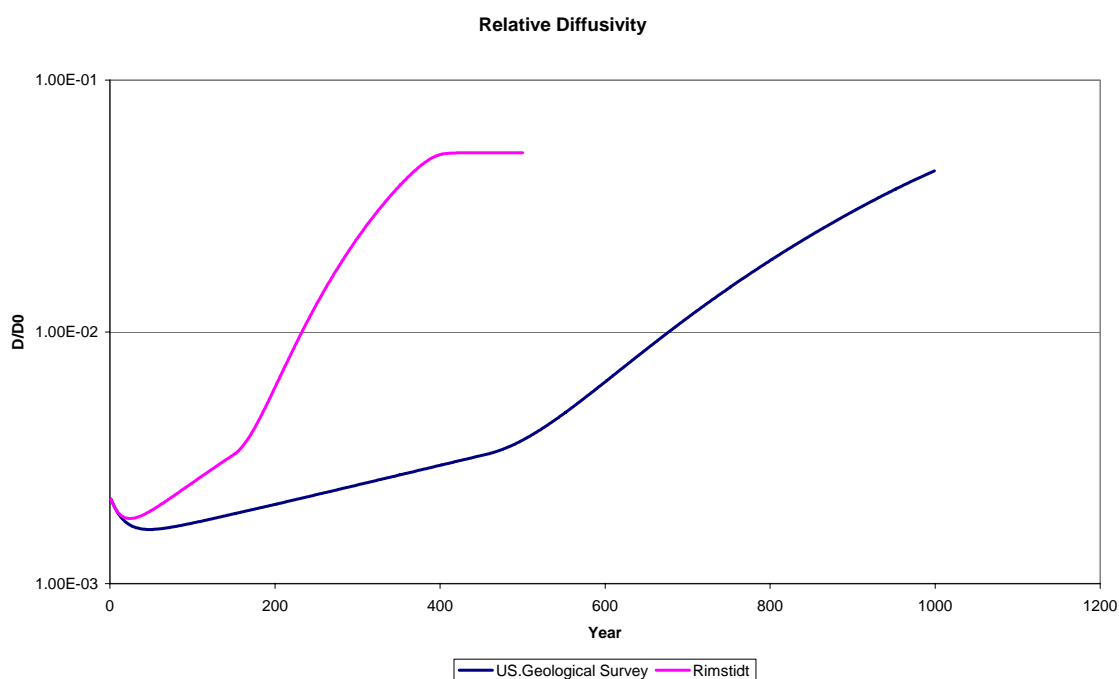
Figuur 9 Verloop van de totale poriënruimte, de ruimte ingenomen door de gellen en de vrij of capillaire poriënruimte, berekend met reactiesnelheden volgens Rimstidt



Figuur 10 Verloop van de totale poriënruimte, de ruimte ingenomen door de gellen en de vrij of capillaire poriënruimte, berekend met reactiesnelheden volgens US Geol. Survey.

De figuren 9 (Rimstidt) en 10 (USG) geven de ontwikkeling van de poriënruimte in de tijd, waarbij onderscheid wordt gemaakt tussen totale poriënruimte, gel-gevulde poriën en capillaire poriën (watergevuld). De afname van de totale porositeit is het gevolg van precipitatie van kwarts en Opal-CT in de capillaire poriënruimte. Ook hier zien we het effect van het verschil tussen de kinetiek volgens Rimstidt en het USG scenario.

Figuur 11 tenslotte toont de ontwikkeling van de relatieve diffusiviteit ( $D/D_0$ ) in de Hydrostab-laag. Hieruit blijkt dat het “kritieke punt” (capillaire poriënruimte  $> 0.18$ ) bij het Rimstidt scenario na ongeveer 180 jaar wordt bereikt, terwijl dit punt bij het USG scenario pas na 500 jaar optreedt. Hieruit kan worden geconcludeerd dat de Hydrostab laag met gegeven samenstelling tenminste 180 jaar een dusdanig lage diffusiviteit heeft dat stoftransport door diffusie vrijwel niet optreedt. Het is waarschijnlijk dat het 500 jaar duurt voordat stoftransport van enige betekenis optreedt. In het Rimstidt scenario zijn alle gelen na 400 jaar verdwenen, waardoor we dan alleen nog maar een bodemlaag met een porositeit van 0.34 over hebben. Bij het USG scenario ligt dit punt meer dan 1000 jaar in de toekomst.



Figuur 11 Ontwikkeling van relatieve diffusiviteit ( $D/D_0$ ) in de Hydrostab-laag

## 6.2 Conclusies

Op basis van de aangenomen samenstelling van Hydrostab, en de kinetische modellering van de precipitatie/oplossing van verschillende minerale stoffen, kan geconcludeerd worden dat Hydrostab ten minste 180 jaar chemisch stabiel is en tot dat moment een doorlatendheid zal hebben die nog gelijk is aan de aanvankelijke doorlatendheid. Waarschijnlijker is dat Hydrostab pas na 500 jaar minder stabiel

begint te worden. In het “worst case” scenario is de isolerende werking van de Hydrostab laag na 400 jaar geheel verdwenen. In het meer waarschijnlijke scenario ligt dit moment meer dan 1000 jaar in de toekomst.

Uit de analyse van de fysisch-chemische processen blijkt duidelijk dat componenten van vliegas een belangrijke bijdrage leveren aan de levensduur van Hydrostab. Daarom wordt aanbevolen om de minerale samenstelling van de Hydrostab laag te onderzoeken, met name op aanwezigheid en hoeveelheid CSH-gel (calcium-silicaat-hydraat).

Tenslotte is het van belang de samenstelling en pozzolane eigenschappen van het gebruikte vliegas beter te onderzoeken, omdat dit een uitermate belangrijke invloed uitoefent op de stabiliteit van de Hydrostab laag en dus de levensduur voor een belangrijk deel bepaald.



## Literatuur

- Afval Overleg Orgaan, 2002. Milieueffectrapport Landelijk Afvalbeheerplan, Achtergronddocument A25, Uitwerking "AVI-vliegas". Afval Overleg Orgaan, 2002, pp. 87.
- D.P. Bentz, O.M. Jensen, A.M. Coats, F.P. Glasser 2000. Influence of Silica Fume on diffusivity in cement-based materials: I: Experimental and computer modeling studies on cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30 (6), 953-962
- Belouschek, P., R. Novotny, 1989. Zur Chemie von pulverförmigen Wasserglas und seinen Folgeprodukten: Kieselsäuresole und -gele in Wasser als Ausgangsmaterial für die Herstellung einer hochwertigen mineralischen Abdichtungsschicht aus bindiger Böden. *Müll und Abfall*. 12: 636-643
- BKB, 1995a. 'Toepassing van afvalstoffen in een waterdichte, niet uitlogende, afdeklaag bovenop een vuilstort, ter vervanging van de zand-bentoniet en HDPE-folie afdeklaag'. Dalfsen, BKB-Reststoffenmanagement.
- BKB, 1995b. 'Toepassing van afvalstoffen in een waterdichte, niet uitlogende, afdeklaag bovenop een vuilstort, ter vervanging van de zand-bentoniet en HDPE-folie afdeklaag; Deelrapport 1'. Dalfsen, BKB-Reststoffen Management.
- Boels, D. en J. Beuving, 1996. Afdichtende functie van met waterglas-geïmmobiliseerde afvalstoffen. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 482, 27 blz.; 4 fig.; 3 tab.; 9 ref.; 1 bijl.
- Boels, D., 1993. 'Studie naar onderafdichtingsconstructies voor afval en reststofbergingen'. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 247.
- Boels, D., E.P.W. Koenis en E.M. Looovers, 1993. 'Geschiktheid van tertiaire kleien en waterglas voor de afdichting van afval- en reststofbergingen'. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 291.
- Bril, J., L. Postma, 1993. A management model to assess the extent of movement of chemicals through soils. Proc. 1st Int. Conf. on Delayed Effects of Chemicals in Soils and Sediments, ed. G.R.B. ter Meulen, W.M. Stigliani, W. Salomons, E.M. Bridges and A.C. Imeson, Publ. Stichting Mondiaal Alternatief, Hoofddorp, Netherlands, pp. 181-194
- Buchwald, A., Ch. Kaps, M. Hohmann, 2000. Alkali-Activated binders and pozzolan cement binders - Compete binder reaction or two sides of the same story? <http://www.uni-weimar.de/Bauing/bauchemie/Downloads/Bu-Ka-Ho-Manuscript-ICCC.pdf>
- Chen. J.J., J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings, 2002. Solubility and structure of Calcium-Silicate-Hydrate. Submitted to: *Cement and Concrete Research*. <http://www.civil.northwestern.edu/people/thomas/pdf/JJTpubs.htm>
- Coradin, T. and P.J Lopez, 2003. Biogenic Silica Patterning: Simple Chemistry or Subtle Biology? *ChemBioChem*, 2003, 3, pp 1-9
- Crank, J., 1975. *The mathematics of diffusion*, 2nd edition. Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford (UK)
- Fan, Y., S. Yin, Z. Wen, J. Zhong, 1999. Activation of Fly Ash and its effects on cement properties. *Cement and Concrete Research*, 29 (4), 467-472

- Frissel, M.J. and P. Reiniger, 1974. Simulation of accumulation and leaching in soils Centre Agric. Publ. and Documentation (PUDOC), Wageningen (the Netherlands)
- Garboczi, E.J. and D.P. Bentz, 1992. Computer Simulation of the diffusivity of cement-based materials. *Journal of Material Science*, 27, 2083-2092  
<http://ciks.cbt.nist.gov/garbocz/paper24/paper24.html>
- Grattoni, C. A., A. D. Jing and R.W. Zimmerman, 2001. Disproportionate permeability reduction when Silicat gel is formed in situ to control water production. Argentina, Buenos Aires, SPE Latin American and Carribean Petroleum Engineering Cxonference, 25 – 28 March 2001.
- Hayrapetyan, S.S., H.G. Khachatyan, 2004. Problems with the gelling of emulsified colloidal silica. *Acta Chromatographica*, 14, p. 49-59.
- Huybrechts, D. en R. Dijkmans, 2000. Beste Beschikbare Technieken voor de verwerking van RWZI- en gelijkwaardig industrieel afvalwaterzuiveringslib. Vlaams Kenniscentrum voor Best Beschikbare Technieken (BBT). Vito - 2000/IMS/R, rapport 001383, pp. 277.
- Iler, R. 1979. The chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. John Wiley and Sons. New York. 866 pp.
- Jennings, H.M., 2000. A model for the microstructure of Calcium-Silicate-Hydrate in Cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30 (1), 102-115
- Lenza, R.F.S. and W.L. Vasconcelos, 2001. Preparation of Silica by Sol-Gel Method Using Formaldehyde. *Materials Research*, 4 (3), p. 189-194
- Palandri, J.L., Y.K. Kharaka, 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. U.S. Geological Survey Open File Report 2004-1068, pp. 64  
[http://water.usgs.gov/pubs/of/2004/1068/pdf/OFR\\_2004\\_1068.pdf](http://water.usgs.gov/pubs/of/2004/1068/pdf/OFR_2004_1068.pdf)
- Palomo A., M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, 1999. Alkali-Activated Fly Ashes. A Cement for the Future. *Cement and Concrete Research*, 29 (8), 1313-1321
- Patankar, S.V., 1980. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. Hemisphere Publishing Corp., New York (USA)
- Paulose, P.I., Gin Jose, Vinoy Thomas, Gijo Jose, N.V. Unnikrishnan and M.K.R. Warriar, 2002. Spectroscopic studies of Cu<sup>2+</sup> ions in sol-gel derived silica matrix. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25, No. 1, February 2002, pp. 69–74.
- Pereira J.C.G., C.R.A Catlow, D.G. Price, 1998. Silica Condensation Reaction: an ab-initio study. *Chem. Commun.*, 1998, 1387-1388
- Press, W.H., B.P. Flannery, S.A. Teukolsky & W.T. Vetterling, 1986. Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, Cambridge (UK)
- Rimstidt, J.D., 1997. Quartz Solubility at Low Temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (1), p. 77-85
- Rimstidt, J.D., H.L. Barnes, 1980. The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1683-1699.
- Rimstidt, J.D. and D. R. Cole, 1983. Geothermal mineralization I: The mechanism of formation of the Beowawe, Nevada siliceous sinter deposit. *American Journal of Science*, 283, 861-875.

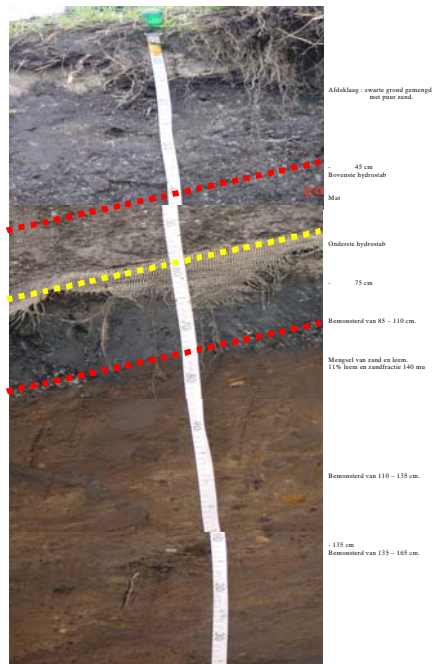


- Silva, R.F. and W.L.Vasconcelos, 1999. Influence of processing variables on the pore structure of silica gels obtained with tetraethylorthosilicate. *Materials Research*, 2 (3), p. 197-200
- Siedek, H. en J.U. Kügler, 1995. ‚Proefvelden op de stortplaats Twente; Oppervlakteafdichting op basis van waterglasverrijkte residuenmengsels, met actieve scheurbeveiliging; Grondmechanische aspecten'. Duitsland, Essen, Institut für Umweltforschung Schlieben e.V. Rapport nr. 94.02.14.
- Takeno, N., T. Ishido, J.W. Pritchett, 2000. Dissolution, Transport and Precipitation of Silica in Geothermal Systems. *Proc. World Geothermal Congress 2000*, Kyushu-Tohoku, Japan, p. 2943-2948
- Tanaka, M., K. Takahashi, 1999. The Identification of Chemical Species of Silica in Sodium Hydroxide, Potassium Hydroxide and Sodium Chloride Solutions by FAB-MS. *Analytical Sciences*, 15, 1241-1250
- Van Genuchten, M. Th. and P.J. Wierenga, 1975. Simulation of One-Dimensional Solute Transfer in Porous Media. New Mexico State University, Bulletin Office, Las Cruces (NM 88003, USA)



## Bijlage 1 Foto's profielen

Vulkaan Hengelo profiel 1



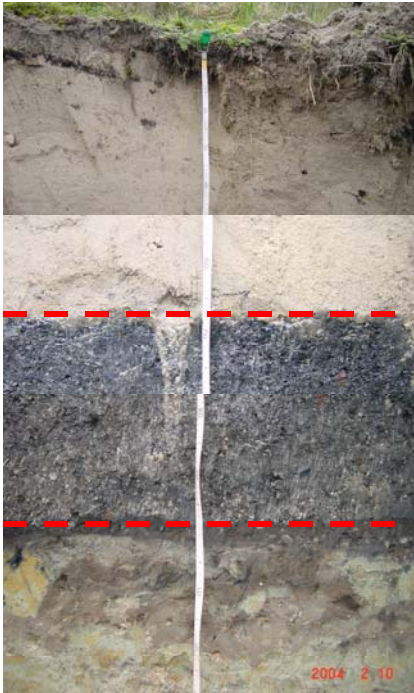
Profiel 1 Hengelo Boeldershoek  
(voet van de helling)

| Volume gewicht<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Doorlatendheid (x 10 <sup>-10</sup> m/s) |                   |
|--|--|-------------------|
|  | 1996                                     | 2004              |
| 994                                    | 1.4 - 3.0                                | verstoorde meting |
| 1144                                   |  | 2.22              |
| 1124                                   |  | 1.24              |



Profiel 2 Hengelo Boeldershoek  
(halverwege de helling)

| Volume gewicht<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Doorlatendheid (x 10 <sup>-10</sup> m/s) |            |
|--|--|------------|
|  | 1996                                     | 2004       |
| 1196                                   | 0,7 - 1,4                                | 3,4        |
| 1259                                   |  | gasvorming |
| 1278                                   |  | 1.08       |



### Profiel 3 Hengelo Boeldershoek (kruin helling)

| Volume gewicht<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Doorlatendheid (x 10 <sup>-10</sup> m/s) |      |
|--|--|------|
|  | 1996                                     | 2004 |
| 1272                                   | 3,9 - 6,4                                | 1,74 |
| 1185                                   |  | 3,73 |
| 1199                                   |  | 1,47 |

## Bijlage 2 Overzicht foto's profiel kuilen

Profielkuil voet  
van de helling



Profielkuil halverwege helling



Profielkuil kruin helling

