ALTERRA
WAGENINGEN UR

Onderbouwing kwaliteitsborging HYDROSTAB; aanvullend veld-, laboratorium- en modelonderzoek

D. Boels
J. Bril





Alterra-rapport 1374, ISSN 1566-7197



Onderbouwing kwaliteitsborging HYDROSTAB; aanvullend veld-, laboratorium- en modelonderzoek

In opdracht van BKB Reststoffenmanagement, Dalfsen

Onderbouwing kwaliteitsborging HYDROSTAB; aanvullend veld-, laboratorium- en modelonderzoek

D. Boels
J. Bril (GeQuiMa)

Alterra-Rapport 1374

Alterra, Wageningen, 2006

REFERAAT

Boels, D en J. Bril (GeQuiMa), 2006. *Onderbouwing kwaliteitsborging HYDROSTAB; aanvullend veld-, laboratorium- en modelonderzoek*. Wageningen, Alterra, Alterra-Rapport 1374. 85 blz.; 19 fig.; 13 tab.; 12 ref.

Hydrostab bestaat uit reststoffen en waterglas voor de afdichting van stortplaatsen. Vrije CaO uit bijgemengde vliegassen reageren met puzzolane stoffen tot CSH-gel. Hydrostab gaat minstens 100 jaar mee als initieel minstens 20 g CSH per kg ds ontstaat. Simpele methoden zijn ontwikkeld voor vaststelling van geschiktheid van vlieg-assen en het CSH-gehalte. Hydrostab tast HDPE niet aan en is zelf ongevoelig voor de chemische samenstelling van aangrenzende lagen. De gerealiseerde kwaliteit van Hydrostab te Nuenen, Schijndel en Antwerpen blijkt gelijk aan die op het (oud) proefveld te Hengelo. Aanvullende eisen t.a.v. grondstoffen en mengsels zijn geformuleerd. Een levensduur van 100 jaar onder een systeem van sluitende kwaliteitsborging blijkt mogelijk.

Trefwoorden: Afdichting, reststoffen, waterglas, stortplaats, vliegas, CaO, CSH-gel, HDPE, levensduur, kwaliteitsborging

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door € 30,- over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-Rapport 1374. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2006 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 verveelvoudigd 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 9

1 Inleiding 15

2 De samenstelling, opbouw en kwaliteitborging van Hydrostab 17
2.1 Werking van HYDROSTAB 17
2.2 Samenstelling HYDROSTAB 18
2.3 Opbouw HYDROSTAB 19
2.4 Kwaliteitborging HYDROSTAB 20

3 Onderzoek 21
3.1 Protocol voor bepaling chemische eigenschappen van Vliegas, inclusief puzzolane kwaliteit 22
3.1.1 Bepaling van gips gehalte en gloeiverlies (LOI). 23
3.1.2 Bepaling van totaal gehalten oxiden in vliegas (en Hydrostab) 23
3.1.3 Bepaling reactieve siliciumoxyden 24
Uitvoering 24
3.1.4 Bepaling titratiecurve vliegas en Hydrostab 25
3.1.5 Bepaling titratiecurve Hydrostab 26
3.1.6 EDTA - extractie 27
3.2 Dichtheid en doorlatendheid 27
3.3 Maximale uitloging, bronsterkte 27

4 Resultaten 29
4.1 Puzzollane eigenschappen vliegassen 29
4.1.1 Waterbindend vermogen, Gips gehalte en gloeiverlies van de assen 29
4.1.2 Aqua Regia destructie resultaten 30
4.1.3 EDTA extractie resultaten 30
4.1.4 Titratie: Zuur bindend vermogen 31
4.1.5 Totaal gehalten oxiden en vliegas classificatie 31
4.1.6 Relatie tussen AR-destructie CaO en waterbindend vermogen 32
4.1.7 Zuur bindend vermogen vliegassen 33
4.2 pH bufferend vermogen HYDROSTAB mengsels 35
4.2.1 Protocol par. 3.1.4 35
4.2.2 Protocol par. 3.1.5 36
4.3 Doorlatendheid, dichtheid en vochtgehalte van Hydrostab 44
4.4 Uitloogbaarheid HYDROSTAB (bronsterkte) 46
4.5 Veroudering PE-kunststoffen (Dr. J. Breen, TNO-Industrie) 47

5 Calcium silicaat hydraat gehalte van Hydrostab in relatie tot levensduur 51
5.1 Methode 51
5.2 Resultaten 51

6 Aandachtspunten 55

7 Conclusies 61

Literatuur 65

Bijlage 1 Ligging monsterplekken 67
Bijlage 2 Dichtheid, vochtgehalte, doorlatendheid en uitloging 69
Bijlage 3 Titratie Hydrostab 71
Bijlage 4 Brief IPO werkgroep AF4a 73
Bijlage 5 Verslag bespreking d.d. 14 dec. 2005 77
Bijlage 6 Titratie vliegas, bepaling CaO gehalte 79
Bijlage 7 Titratie Hydrostab, bepaling CSH-gehalte 83

Woord vooraf

Het voorliggend rapport betreft de verdere uitwerking van het eerder gepubliceerd Alterra rapport 1118 naar aanleiding van opmerkingen van de IPO-werkgroep Bentin. Om de opgeworpen vragen te beantwoorden zijn aanvullend veldonderzoek en modelberekeningen uitgevoerd. Methoden zijn ontwikkeld ter ondersteuning van aanvullende kwaliteitsborging van HYDROSTAB.

Aan dit rapport is bijgedragen door GeQuiMa, Lissabon, Portugal (Drs. J. Bril, protocolontwikkeling en geochemische modellering), Ingenieursbüro J.U. Kügler, Essen (dichtheid, doorlatendheid), INTRON Laboratorium, Sittard (uitlooggedrag), TNO-Industrie en Techniek, Eindhoven (Dr. J. Breen, veroudering HDPE), Katholieke Universiteit Leuven (Dr. T. van Gerven, laboratoriumtechnieken en analyses), Wageningen Universiteit, laboratorium Vakgroep Bodemkwaliteit (J. Nelemans, chemische analyses) en Ceritcon Kwaliteitskeuringen BV, Veenendaal (bemonstering stortplaatsen).

Samenvatting

Aanleiding en onderzoek
HYDROSTAB is een mengsel van reststoffen dat met waterglas (een oplossing van natrium-silicaat) is gebonden tot een blijvend plastische laag voor de afdichting van afval- en reststofbergingen. De samenstelling en fabricage van HYDROSTAB is gepatenteerd. In eerder onderzoek op een oud proefveld op de stortplaats Boeldershoek te Hengelo is aangetoond dat het standaard materiaal minstens 180 jaar en zeer waarschijnlijk 500 jaar blijft voldoen aan de eisen die het Stortbesluit stelt aan de afdichtende werking van minerale afdichtinglagen. Die eisen betreffen ondermeer dat onder standaard condities het lekverlies op afval- en reststofbergingen (stortplaatsen) via de minerale afdichtinglaag, minder dan 20 mm per jaar bedraagt.

Tot dusver gaat men bij de bepaling van de kosten van de nazorg van afgesloten stortplaatsen voor HYDROSTAB afdichtingen uit van een functionele levensduur van 50 jaar. Of te wel 50 jaar na de aanleg van HYDROSTAB is deze aan vervanging toe.
De producent heeft op grond van voornoemd onderzoek de IPO werkgroep AF4a verzocht om uit te gaan van een levensduur van 180 jaar.

Voor deze werkgroep dit verzoek, al dan niet geamendeerd, wil honoreren, dienen nog enkele vragen te worden beantwoord:
1. een analyse van eventuele factoren, die de levensduur van de afdichtingconstructie kunnen beïnvloeden en worden bepaald door de eigenschappen van HYDROSTAB, dan wel externe factoren die de kwaliteit van HYDROSTAB kunnen aantasten;
2. nader onderzoek om de eigenschappen van vliegassen te karakteriseren en eisen te formuleren ten aanzien van de toeslag van vliegas aan HYDROSTAB;
3. onderzoek van de kwaliteit (en levensduur verwachting) van reeds aangelegde HYDROSTAB afdichtingen;
4. voorstellen voor aanvulling van de aanlegprotocollen van HYDROSTAB ter versterking van de kwaliteitsborging van de afdichtingconstructie;
5. inzicht in de mate waarin bij voorgaande beschouwingen aannamen zijn gedaan.

Omschrijving van HYDROSTAB
Het mengsel voor HYDROSTAB bevat ondermeer minerale materialen (zand, zeefzand), slib, vliegas en waterglas, en wordt op het werk gemaakt. Waterglas vormt een silicagel dat het poriënsysteem van de minerale en organische delen vult waardoor de effectieve porositeit sterk afneemt. Daardoor is de doorlatendheid voor water uiterst gering. Deze silicagel gaat op termijn via enkele tussenstappen over in kwarts. Het aanvankelijk volume neemt dan aanzienlijk af, terwijl de effectieve porositeit (en dus ook de doorlatendheid) gelijktijdig toeneemt. Toegevoegde vliegas bevat puzzolane stoffen (grondstoffen voor cement) en afhankelijk van het type vliegas, ook vrije CaO (ongebluste kalk). Deze laatste stof kan in een waterhoudende omgeving een reactie aangaan met de puzzollane stoffen en vormt ondermeer een

CSH-gel. De chemische compositie van die gelen is niet strikt gedefinieerd, maar is vrijwel identiek aan het mineraal tobermoriet. Na verloop van tijd valt de *CSH-gel* uiteen waarbij silicagel vrij komt. Daardoor wordt de hoeveelheid silicagel aangevuld, waarvan steeds een fractie in kwarts over gaat, tot de hoeveelheid CSH-gel is verbruikt. De toegevoegde vliegas verlengt als het ware de levensduur van HYDROSTAB. CSH-gelen verlenen beton z'n hardheid en kunnen afhankelijk van de aanwezige hoeveelheid, de plasticiteit van mengsels HYDROSTAB verminderen of er zelfs een betonachtige structuur aan geven. Daarom moet de hoeveelheid CSH-gel die kan ontstaan begrensd zijn. En aangezien die hoeveelheid wordt gestuurd door de hoeveelheid CaO (ongebluste kalk), dient de hoeveelheid toe te voegen vliegas te worden afgestemd op het CaO gehalte. Het is dus schipperen tussen verlengen van de functionele levensduur (minimum hoeveelheid), en de plasticiteit van HYDROSTAB (maximum hoeveelheid), die ook relevant is voor de blijvende functionaliteit en dus de levensduur.

HYDROSTAB wordt in twee varianten aangeboden:
1. de 'klassieke' HYDROSTAB, die is opgebouwd uit twee lagen, gescheiden door een geotextiel en,
2. een zelfde opbouw, maar aangevuld met een derde laag, die fungeert als steunlaag en wordt aangeduid als HYDROSTAB+.

Chemische samenstelling vliegassen (classificatie)
De samenstelling van verschillende typen vliegassen (poederkolenvliegas, AVI-vliegas, wervelbedkolenas en slibas) is bepaald door extractie met Aqua Regia (AR-extractie, koningswater) en de mildere EDTH-extractie. Op basis van deze extractie is een indeling gemaakt in geschikte en niet geschikte vliegassen. Geschikt zijn vliegassen die in klasse C vallen van de classificatie van ASTM C618. Vliegassen in die klasse bevatten 50-70% SiO2+Al2O3+Fe2O3 en 20-30% CaO (= totaal calcium op basis van CaO, niet te verwarren met calcium oxide (ongebluste kalk of te wel vrije CaO) (AR-extractie). Poederkolenas valt in deze categorie.
De gehaltes van deze elementen, maar dan op basis van de EDTA-extractie bedragen ca. 25% van de gehaltes op basis van AR-extractie. De AR-extractie wordt dan ook aanbevolen, ook al omdat deze een gangbaar is voor analyse van (secundaire) bouwstoffen.
Van de onderzochte vliegassen, blijkt slib-as geen, de als AVI-as aangeduide vliegassen zeer beperkt en poederkolenvliegassen significante hoeveelheden CaO te bevatten.

Waterbindend vermogen vliegassen
Het waterbindend vermogen dat een goede maat is voor de hoeveelheid vrije CaO, wordt verkregen door het totaal water bindend vermogen te verminderen met de hoeveelheid water die bij de vorming van gips werd gebruikt. De relatie tussen het (netto) waterbindend vermogen en het CaO gehalte, bepaald volgens de AR-extractie, blijkt vrijwel lineair te zijn. Een zelfde relatie is vastgesteld op basis van EDTA-extractie. Deze relatie blijkt een machtsfunctie, met een afnemend onderscheidingsvermogen bij hogere CaO-gehaltes.

Het waterbindend vermogen is een eenvoudige methode om vliegassen te karakteriseren. Gelet op de vrij lange duur (ruim 4 x 24 uur), is deze methode minder geschikt voor ingangscontrole van vliegassen op het werk.

Titratiecurve vliegas/ bepaling vrije CaO
Uit de titratie-curve van de vliegassen blijkt dat de pH-buffering vrijwel geheel moet worden toegeschreven aan de fractie actieve CaO. Uit de titratie-curve is op eenvoudige manier het CaO-gehalte af te leiden. Gebleken is dat slib-as nauwelijks CaO bevat, AVI-vliegas een beperkte hoeveelheid, terwijl poederkolenvliegas substantiële hoeveelheden bevat. Titratie is een goede methode om de (vrije) CaO-gehaltes van vliegassen te bepalen. De analyse- en rekenmethode is verder aangepast resp. vereenvoudigd (zie Bijlage 6). Het CaO gehalte valt in ca. 24 uur te bepalen. Deze methode is daarom geschikt voor het vooronderzoek en ingangscontrole.

Titratiecurve / afleiding CSH gehalte HYDROSTAB
De pH-buffering van Hydrostab wordt bepaald door een reeks van verbindingen, met ieder hun karakteristieke pH-buffering. Een van de verbindingen is CSH (calcium-slicicaat-hydraat). De belangrijkste chemische component is tobermoriet. De hoeveelheid CSH-gel in HYDROSTAB is uit de titratiecurve afgeleid. Op de stortplaats RAZOB werd gemiddeld 18 g/kg CSH aangetroffen, met een minimum van 0 en maximum van 37 g/kg d.s. Op de stortplaats Vlagheide is de gemiddelde hoeveelheid 21 g/kg CSH met een minimum van 10 en een maximum van 40 g/kg. Deze verschillen zijn toe te schrijven aan de gebruikte vliegassen: AVI- en slib-vliegas op RAZOB; verschillende vliegassen waaronder poederkolenvliegas op Vlagheide. Voor het proefveld Boeldershoek, werd op basis van andere chemische analyses een gehalte van ca. 30 g/kg CSH aangehouden.

Betekenis CSH voor levensduur HYDROSTAB
Wanneer 1 gram *CSH* uiteenvalt, wordt ca. 0,8 g silicagel gevormd. Dat betekent dat gedurende de periode waarin de *CSH* uiteenvalt er afhankelijk van de oorspronkelijk gevormde hoeveelheid *CSH*, een hoeveelheid van gemiddeld 15 g/kg silicagel wordt geproduceerd. In HYDROSTAB wordt aanvankelijk ca. 30 g/kg waterglas toegevoegd. Dit illustreert een significante invloed van *CSH* op de levensduur. Uit modelberekeningen blijkt dat de levensduur van Hydrostab met 44-115 jaar toeneemt als het initieel CSH-gehalte van gerede Hydrostab met 1% toeneemt. Om een levensduur van meer dan 100 jaar te garanderen, dient het initieel CSH-gehalte 2% te bedragen (i.c. 20 g CSH per kg ds Hydrostab).

Doorlatendheid, dichtheid, vochtgehalte
De doorlatendheid is gemeten van 'oude' HYDROSTAB lagen op de stortplaatsen Vlagheide te Schijndel en RAZOB te Nuenen. De gemiddelde doorlatendheid bedraagt 4.9x10-11 m/s en ligt in het 90% betrouwbaarheidsinterval van $1.3x10^{11}$ m/s (ondergrens) tot $18.9x10^{-11}$ m/s (bovengrens). Daarmee wordt ruim voldaan aan de eis volgens het Stortbesluit: $38.6x10^{-11}$ m/s.
De dichtheid van HYDROSTAB (volumegewicht droge massa) is gemiddeld 1180 kg/m^3 en ligt tussen nauwe grenzen (1100-1285 kg/m^3). Daarmee wordt ruimschoots voldaan aan de eisen in 'Protocollen HYDROSTAB®; Programma van

aanleg voor Hydrostab®-afdichtinglagen. 3de versie d.d. 12-02-2001 (i.c. > 1000 kg/ m^3) .

Het vochtgehalte hangt samen met het volume gewicht en bedraagt gemiddeld 40%. De gemeten gehalten komen vrijwel overeen met het verzadigd vochtgehalte. Daaruit blijkt dat Hydrostab geen vocht verliest, de ruimtelijke structuur van de silicagel voorkomt kennelijk dat het vochtgehalte afneemt, waardoor het de afdichtende werking behoudt.
Bovenstaande metingen wijken niet significant af van de metingen die eerder op het proefveld Boeldershoek waren gedaan. Het proefveld was derhalve representatief voor de praktijksituatie, ondanks dat daar een folie ontbrak.

Interactie HYDROSTAB en geotextiel
HYDROSTAB wordt toegepast in combinatie met een geomembraan en een wapening. Deze laatste bevindt zich ongeveer midden in de afdichtinglaag. De wapening is oorspronkelijk aanbevolen toen nog onvoldoende inzicht bestond in het plastisch gedrag van HYDROSTAB en men daarmee eventuele rekspanningen die bij bepaalde ongelijkmatige zettingen kan optreden, wilde opvangen. De grootste zettingsverschillen treden meestal op gedurende 5-10 jaar na de eindafwerking, zodat de functie van de wapening na die periode zeker overbodig is geworden. De levensduur van de wapening is derhalve niet bepalend voor de functionele levensduur van HYDROSTAB.

Interactie HYDROSTAB en HDPE
Op de HYDROSTAB afdichtinglaag wordt een HDPE van 2 mm aangelegd. Dat materiaal veroudert door oxidatie. Oxidatie wordt tegen gegaan door anti-oxidanten, waarvan de voorraad in omstandigheden waarin deze folie wordt toegepast, in ca. 200 jaar uitgeput raakt. Daarna volgt een periode van ca. 30 jaar waarin de oxidatie wordt geïnitieerd, maar de kwaliteit niet meetbaar afneemt. Daarna neemt de kwaliteit van HDPE in ca. 300 jaar af tot 50% van de oorspronkelijke waarden. Het verouderingsproces wordt niet beïnvloed door een hoge of lage pH, dan wel opgeloste anorganische of organische stoffen. Overigens kan de aanwezigheid van spanning reeds bij een geringe verweking (i.c. opname van organische verbindingen) oorzaak zijn van versnelde kruip, scheurvorming en scheurgroei. Geconstateerd is dat HYDROSTAB geen nadelige invloed uitoefent op de folie en dat de functionele levensduur van HDPE-folies in combinatie met HYDROSTAB gelijk is aan die in combinatie met andere minerale afdichting materialen.

Interactie HYDROSTAB en steunlaag of perkolaat
Andere effecten op de levensduur van HYDROSTAB zou de chemische samenstelling kunnen zijn van de lagen waarmee HYDROSTAB in direct contact staat. Gelet op de reacties die relevant zijn voor de levensduur van HYDROSTAB, is het niet waarschijnlijk dat opgeloste stoffen in het poriewater van aangrenzende lagen enige invloed zou kunnen hebben. Invloed van macroparameters, zoals die zich bij bentoniet-houdende afdichtingen manifesteert, is bij Hydrostab geheel afwezig.

Milieu-effecten HYDROSTAB

De milieurisico's van HYDROSTAB zijn beoordeeld volgens het CUR-rapport 2000-4. Een potentieel milieu risico is de emissie via diffusie van opgeloste verontreinigingen in Hydrostab via scheuren en gaten in de folie (HDPE) naar de drainagelaag. De berekende immissie in de drainagelaag van als milieukritisch beschouwde parameters (i.c. Cu. Zn en Cl) blijkt de grenswaarden volgens het Bouwstoffenbesluit niet te overschreden.

Aanbevelingen

1. Voor de samenstelling van Hydrostab zijn vulstoffen nodig. Hiervoor wordt aanbevolen om vliegassen te gebruiken die minstens een CaO gehalte hebben van 2%.
2. De hoeveelheid CaO die met de vulstof aan Hydrostab wordt toegevoegd dient zodanig te zijn dat daardoor 20-40 g/kg CHS ontstaat in de gerede laag Hydrostab. Een vuistregel om de toeslag te bepalen is gegeven in hoofdstuk 6.
3. Om een bepaalde levensduur onder kwaliteitsborging te realiseren, wordt aanbevolen om de 'Protocollen…', 3de versie, d.d. 12 feb. 2001 en het protocol Hydrostab+ d.d. 02-12-2003, aan te passen conform de omschrijvingen in hoofdstuk 5, en bijlagen 6 (bepaling CaO in vliegassen) en Bijlage 7 (bepaling CSH in gerede Hydrostab). Deze aanpassingen betreffen eisen t.a.v. vulstoffen (vliegas: > 2% CaO), vooronderzoek (CSH-gehalte HYDROSTAB), ingangscontrole (vliegassen) en afnamecontrole (gerede Hydrostab).

Slotconclusie

Op grond van dit vervolgonderzoek kan worden geconcludeerd dat een HYDROSTAB-afdichting kan worden aangelegd met een levensduur van minstens 100 jaar onder een systeem van sluitende kwaliteitsborging.

1 Inleiding

HYDROSTAB is een mengsel van reststoffen dat met waterglas (een oplossing van natrium-silikaat) is gebonden tot een blijvend plastische laag voor de afdichting van afval- en reststofbergingen. De samenstelling en fabricage van HYDROSTAB is gepatenteerd. In eerder onderzoek is aangetoond dat het standaard materiaal minstens 180 jaar en zeer waarschijnlijk ca. 500 jaar blijft voldoen aan de eisen die het Stortbesluit stelt aan de afdichtende werking van minerale afdichtinglagen (Boels *et al.*, 2005) .

Op dit moment wordt voor de berekening van de kosten van nazorg van stortplaatsen die zijn afgedicht met HYDROSTAB, uitgegaan van een functionele levensduur van 50 jaar. Gelet op voornoemde onderzoekresultaten heeft de producent van HYDROSTAB de IPO werkgroep AF4a verzocht om uit te gaan van een levensduur van 180 jaar.

In de brief van 18 juli, 2005, kenmerk DGWM/2005/5854-2 (Bijlage 4), geeft voornoemde werkgroep bij monde van haar voorzitter, Ing. E. R. Foppen, een reactie op het onderzoek, waarop de producent van HYDROSTAB zich baseert. De volgende opmerkingen worden gemaakt:

- In de rapportage wordt niet ingegaan op mogelijke chemische verontreinigingen (i.c. uitlooggedrag);
- De representativiteit van de conclusies in Alterra report 1218, gelet op de mogelijke verschillende recepturen van HYDROSTAB;
- Monsters die in voornoemde Alterra rapport zijn geanalyseerd, zijn afkomstig van een proefveld. Niet duidelijk is of dat proefveld overeenkomt met praktijksituaties;
- In HYDROSTAB wordt een geotextiel gebruikt. De Alterra rapportage ging niet in op de mogelijke invloed van de mengselsamenstelling van HYDROSTAB op de duurzaamheid van dit geotextiel

In de bespreking van het Alterra-rapport 1118 met vertegenwoordigers van voornoemde IPO-werkgroep op 11 aug. 2005 is uiteengezet dat de werkgroep het verzoek van een langere levensduur nog niet wil honoreren wegens enkele onduidelijkheden. Om dat verzoek beter te onderbouwen worden enkele vervolgstappen aanbevolen:

1. Beschrijven van andere mogelijke invloedsfactoren (i.c. verontreinigende stoffen, diffusie vanuit steunlaag, stoffen die door uitloging van stortmateriaal vrijkomen) (Bijlage 5), met daarvan gemotiveerd toelichten dat die op basis van beschikbare kennis als niet relevant kunnen worden aangemerkt.
2. Nader onderzoek uitvoeren naar (bijlage brief van IPO werkgroep AF4a aan BKB Reststoffenmanagement, d.d. 27 oktober 2005, kenmerk DGWM/ 2005/5854/3):
   2.1 het maximaal vochtgehalte in HYDROSTAB, dit door het nemen van een representatief aantal monsters uit praktijksituaties;

2.2 eisen voor mengselsamenstelling t.a.v. percentage effectieve vliegas en te stellen eisen aan in te zetten slib (pH-buffer);
2.3 analyseren monsters uit praktijksituaties ter vergelijking met monsters uit proefveld;
2.4 aanbeveling in Alterra-rapport 1118: onderzoek CSH-gel in gerede mengsels (praktijksituatie) opvolgen;
2.5 puzzolane eigenschappen van vliegassen kwantificeren;
2.6 delen van de bovenafdichting;
2.7 effecten op andere onderdelen van de bovenafdichting.

3. Formuleren nadere eisen voor het protocol HYDROSTAB (minimum en maximumpercentage effectieve vliegsas, vooronderzoek, ingangscontrole tijdens uitvoering van het werk, oplevercontrole van gerede laag t.a.v. levensduur-verwachting).

Het voorliggend rapport betreft het aanbevolen nader onderzoek voor (verdere) onderbouwing van de kwaliteitsborging van HYDROSTAB. Hoofdstuk 2 geeft een omschrijving van de samenstelling en chemie van Hydrostab plus de stand van zaken ten aanzien van de kwaliteitsborging. Hoofdstuk 3 beschrijft de werkwijze bij het onderzoek en de diverse onderzoekprotocollen. Resultaten van het onderzoek worden in hoofdstuk 4 gerepresenteerd. Het gaat om fysische grootheden (verdichting, vochtgehalte, doorlatendheid), CaO-gehaltes van verschillende vliegassen, het CSH-gehalte van gerede Hydrostab, uitloogbaarheid en immissie van enkele milieukritische stoffen vanuit Hydrostab in de drainagelaag en een beschouwing over de interactie van Hydrostab met steunlaag, perkolaat, HDPE-folie. In hoofdstuk 5 wordt de berekende relatie tussen het initieel CSH-gehalte van Hydrostab en de levensduur gepresenteerd. Hoofdstuk 6 gaat specifiek in op opmerkingen, vragen en bedenkingen van de IPO werkgroep AF4a. In het laatste hoofdstuk worden de conclusies gepresenteerd.

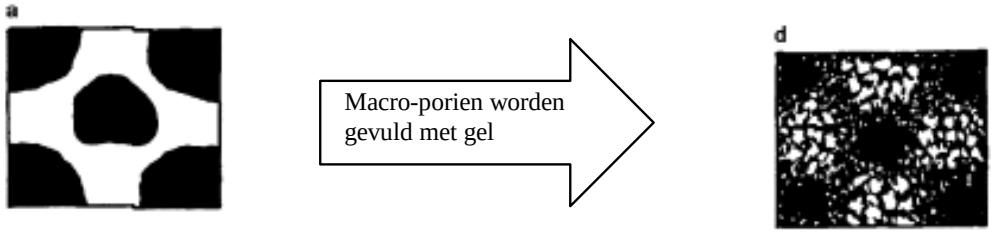
Het onderzoek betreft een laboratorium- en een bureauonderzoek. Een bureaustudie is uitgevoerd door TNO-Industrie & techniek van de mogelijke invloed van stoffen in HYDROSTAB op de levensduur van HDPE-folie. Het uitlooggedrag van koper, zink en chloride is uitgevoerd door INTRON, Sittard; de meting van de waterdoorlatendheid is uitgevoerd door 'Ingenieurbüro J.U. Kügler', het chemisch onderzoek van monsters van verschillende soorten vliegas en het gerede mengsel van HYDROSTAB, is uitgevoerd door de Katholieke Universiteit van Leuven en Wageningen Universiteit. De bemonstering is uitgevoerd door Certicon, Veenendaal op oudere Hydrostab afdichtingen: de stortplaatsen van Razob te Nuenen en Vlagheide, Schijndel, en een pas aangelegde stortplaats, De Hoge Maey te Antwerpen.

2 De samenstelling, opbouw en kwaliteitborging van Hydrostab

Hydrostab is een uit reststoffen ontwikkeld afdichtend materiaal. De samenstelling en fabricage is gepatenteerd. Bij de samenstelling van Hydrostab wordt gebruik gemaakt van de verkittende werking van waterglas, een oplossing van natrium-silicaat.

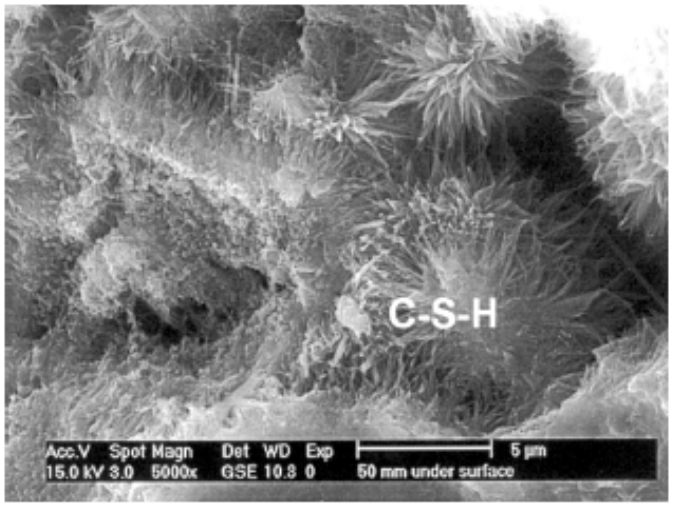
2.1 Werking van HYDROSTAB

De afdichtende werking berust op de aanwezigheid van een zeer geringe effectief poriënvolume dat ontstond door de vorming van silica-gel in het poriënsysteem. De silica-gel ontstaat uit waterglas en gaat langzaam over in een kristallijnen vorm, waarbij kwarts wordt gevormd, het volume afneemt en het effectief poriënvolume (en de doorlatendheid) toeneemt (fig. 1).



Figuur 1. Schematische weergave werking van silicagel. (a) de matrixstructuur, bestaande uit minerale materialen; (d) het poriënsysteem opgevuld met een ijle gel-structuur.

Uit de toegevoegde vliegas ontstaan CSH- en CAH-gelen die uiteen vallen in onder-meer silicagelen. Door dat proces wordt het silica-gel dat werd omgezet in kwarts, weer aangevuld en blijft het effectief poriënvolume langdurig zeer gering (en dus ook de doorlatendheid). Met name de hoeveelheid CSH-gel die gevormd kan worden, bepaalt de levensduur van HYDROSTAB.



Figuur. 2. Elektronen microscopische opname van CSH *gel in cement (bron: Janz, M. & S. E. Johansson, 2002).*

Wanneer deze hoeveelheid echter te groot wordt, gaat HYDROSTAB over van een plastisch naar een harde laag. Dat laatste moet worden voorkomen omdat ook de afdichtende werking moet blijven behouden bij vervorming door ongelijkmatige zetting van het stortlichaam. Een harde laag zou dan breken en de afdichtende werking verliezen.

2.2 Samenstelling HYDROSTAB

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% vliegas (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 rol van de individuele componenten gezien vanuit een chemisch perspectief in het mengsel zijn:
1. *De grond* (zeefzand) fractie vormt de korrelmatrix en is chemisch inert.
2. *Vliegas* levert een aantal chemisch zeer belangrijke eigenschappen aan het mengsel:
   De vliegas bestaat voor een groot deel (60-80%) uit amorfe, puzzolane minerale stoffen waarbij silicaat glazen (am. SiO2, amorfe Si-Al-oxiden, Calcium-Silicaatglazen) het hoofdbestanddeel vormen (Fan *et al.*, 1999, Palomo *et al.*, 1999). Daarnaast bevat vliegas 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 puzzolanen onder vorming van CSH-gel (Calcium-Silicaat-Hydraat).

CSH-gel is een hoofdbestanddeel van beton, en geeft mede aan beton haar karakteristieke eigenschappen (lage doorlatendheid, lage porositeit, duurzaamheid). Tenslotte bevat vliegas 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. *De zuiveringsslib* bestaat uit organische stof (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. Tenslotte: zuiveringsslib bevat een zeer grote hoeveelheid 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 *CSH* 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* (een oplossing van natriumsilicaat) reageert in korte tijd met de colloïden van het zuiveringsslib en de Ca-oxide en de puzzolane silicaatglazen in de vliegas onder vorming van (organo-)silica-gel (SiO2 gel) en *CSH-gel*. De hierbij gevormde gelen blokkeren alle poriën zodat transport van water (vrijwel) onmogelijk is.

Het resultaat, Hydrostab, is een zeer slecht waterdoorlatend materiaal, met een groot waterhoudend vermogen. De plastische deformeerbaarheid is groot, er treedt geen scheurvorming op. Droogte-krimp komt niet voor omdat uitdroging nauwelijks kan optreden; alle poriën zijn afgesloten en water kan niet of nauwelijks verdampen.
De stabiliteit van de Hydrostab staat of valt met de stabiliteit van de SiO_2- en CSH gelen: Indien kristallisatie van de gelen optreedt zal de blokkering van de poriën afnemen en kan meer watertransport plaatsvinden. Ook zal dan 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.

2.3 Opbouw HYDROSTAB

HYDROSTAB vervult de functie van minerale afdichtinglaag in de (boven) afdichting van stortplaatsen waarop het Stortbesluit van toepassing is.
De laagopbouw van de eindafwerking is van boven naar beneden (bovenafdichting):

- Leeflaag (wortelzone);
- Drainagelaag of -mat;
- Folie (~2 mm HDPE);
- HYDROSTAB-bovenlaag (15-25 cm);
- Wapeningsweefsel (geotextiel);
- HYDROSTAB-onderlaag (35-25 cm);
- Steunlaag (+ eventueel nog een gasdrainage);
- Afval.

Een variant is HYDROSTAB^{+}, waarbij de steunlaag een integrerend onderdeel is van HYDROSTAB.

De wapening heeft in het algemeen geen functie als zettingen in het afvallichaam redelijk gelijkmatig zijn en er vrijwel alleen stuik (afname hypothetische lengtes van lichamen) optreedt. Deze wapening heeft een hoge verhouding treksterkte-rek en is bedoeld om eventuele grote inwendige spanningen op te vangen die in HYDROSTAB zouden kunnen optreden bij alzijdige rek (> 10%, t.g.v. grote ongelijkmatige zetting). Aangezien de grootste zettingen in de eerste 5-10 jaar na afdichting optreden, vervalt na die periode de beveiligingsfunctie van de wapening.

2.4 Kwaliteitborging HYDROSTAB

In Noord Brabant zijn in de jaren 1998-1999 enkele bestekken uitgevoerd waarbij HYDROSTAB is aangebracht. Daartoe verscheen in juli, 1997 de eerste versie van de 'Protocollen Hydrostab® - Programma van aanleg voor Hydrostab® - afdichtingslagen'.
Door het bevoegd gezag werden enkele onduidelijkheden geconstateerd betreffende:

- de wijze van controle van de samenstelling van de verschillende samenstellende minerale componenten;
- de mate van zekerheid vooraf of het eindproduct achteraf wel aan de uitloogeisen zou kunnen voldoen;
- de wijze waarop de uitloging vastgesteld diende te worden;
- de wijze van uitvoering n.a.v. geconstateerde significante problemen (wijze van verdichting, menging, opslag, tussenopslag).

In opdracht van BKB is nader onderzoek uitgevoerd door CUR (2000) dat is vertaald in een compleet vernieuwde versie van de Protocollen Hydrostab: Protocollen Hydrostab , 3e versie d.d. 12-01-2001. Volgens de provincie Noord-Brabant (mededeling Ditters), boden die, behoudens de duurzaamheidsaspecten waarin later inzicht werd verkregen, een volledig toetsingskader en bevatten de aspecten die kwaliteit 'garandeerden'.
GS Brabant heeft ingestemd met deze protocollen en heeft de aanleg van HYDROSTAB geaccepteerd, mits in het bestek was aangegeven dat voorbereiding, uitvoering en controle zouden plaats vinden volgens de nieuwe protocollen.
Voor het project Razob (provincie Noord-Brabant) werd daarna een licht gewijzigde protocol gemaakt: versie d.d. 25-06-2002.
Naar aanleiding van latere ontwikkeling van Hydrostab, waarbij de steunlaag geïntegreerd werd in de afdichtinglaag, aangeduid als HDROSTAB^{+}, werd voor projecten in de provincies Friesland en Groningen een aangepaste Protocol Hydrostab+, d.d. 02-12-2003 gemaakt.

3 Onderzoek

Dit onderzoek beoogt een verdere onderbouwing te geven van de kwaliteitsborging van HYDROSTAB ten aanzien van de functionele levensduur.
De doelstelling van dit onderzoek is:

1. beoordelen van effect van verontreinigende stoffen in Hydrostab, diffusie van stoffen vanuit de steunlaag, het vrijkomen van stoffen bij uitloging van stortmateriaal;
2. bepalen van maximaal vochtgehalte van HYDROSTAB, gebaseerd op praktijksituaties;
3. beoordeling functionele levensduur wapeningsweefsel in HYDROSTAB;
4. formuleren van eisen t.a.v. mengselsamenstelling i.c. fractie effectieve vliegsas, eisen t.a.v. in te zetten slib;
5. onderzoek functionaliteit praktijkmonsters;
6. onderzoek voorkomen en variatie in *CSH-gel* gehalte van praktijkmonsters;
7. kwantificeren puzzolane eigenschappen vliegassen;
8. formuleren nadere eisen voor de Protocollen Hydrostab (vooronderzoek, ingangscontrole, oplevercontrole t.a.v. aspecten van levensduur).

Het onderzoek betreft:

a. Bepaling van de puzzollane eigenschappen van de toeslagmaterialen poederkolenvliegas, AVI-vliegas, wervelbedkolenas en slibas op basis van meting van pH-buffering (titratie);
b. Ontwikkeling van een indicator voor puzzolane eigenschappen van vliegassen op basis van waterbindend vermogen t.b.v. ingangscontrole tijdens aanleg van HYDROSTAB;
c. Bepaling van minimum en maximum toeslag van vliegas aan HYDROSTAB op grond van berekeningen van de samenhang tussen functionele levensduur en gehalte CSH-gel in de gerede HYDROSTAB;
d. Ontwikkeling van methodiek voor bepaling van CSH-gel in gerede HYDROSTAB op basis van het pH-bufferend vermogen (titratie), t.b.v. oplevercontrole van gerede laag;
e. Dichtheid en doorlatendheid van enkele oudere HYDROSTAB afdichtinglagen;
f. Bepaling van de bronsterkte en verwachte immissie van oude HYDROSTAB mengsels t.a.v. elementen koper, zink en chloride, welke als meest milieubedreigend zijn aangemerkt;
g. Bureaustudie van invloed verontreinigingen in HYDROSTAB en percolaat op de duurzaamheid kunststoffen in HYDROSTAB.

De bemonstering van de stortplaatsen is uitgevoerd door Certicon, 2006.
Op de stortplaats Vlagheide te Schijndel, zijn monsters op drie plekken genomen in de lagen 0.0-0.15, 0.10-0.30 en 0.30-0.50 m t.o.v. de bovenzijde van HYDROSTAB. Op stortplaats van RAZOB te Nuenen, zijn monsters op de zelfde dieptes genomen, maar dan op vier plekken (zie Bijlage 1).

Het onderzoek sub a t/m d is uitgevoerd door Alterra in samenwerking met GeQuiMa, Lissabon, Portugal.
Onderzoek sub e (doorlatendheid en dichtheid) is uitgevoerd door 'Ingenieurbüro J.U. Kügler' te Essen (D) op monsters van de stortplaats 'Vlagheide'. De afmeting van de ongestoorde monsters is: hoogte, 5 cm; diameter 9,5 cm; en de aangehouden hydraulische gradiënt bedraagt 30.

Het onderzoek sub f (bronsterkte Cu, Zn en Cl) is door INTRON Laboratorium te Sittard uitgevoerd aan monsters van de stortplaatsen RAZOB te Nuenen en Vlagheide te Schijndel.

De bureaustudie sub g, is uitgevoerd door TNO-Industrie, Dr. J. Breen.

3.1 Protocol voor bepaling chemische eigenschappen van Vliegas, inclusief puzzolane kwaliteit

In dit protocol is een werkwijze omschreven waarmee de puzzolane eigenschappen van vliegas worden bepaald. Een puzzolane stof is gedefinieerd als[1]:

'A siliceous or siliceous and aluminous material that possesses little or no cementitious value. In a finely divided form and in the presence of moisture, however, pozzolan reacts chemically with ***calcium hydroxide*** *to form compounds possessing cementitious properties.'*

Vliegas bevat veel glasachtig materiaal dat puzzolane reacties kan aangaan. Aan Hydrostab wordt geen andere bron van calcium hydroxide toegevoegd, zodat het vrije, beschikbare calcium (hydr)oxide-gehalte van de vliegas van doorslaggevend belang is voor het optreden van puzzolane reacties:

$CaO + H_2O \Rightarrow Ca(OH)_2$
$Ca(OH)_2$ + puzzolane stoffen + $H_2O \Rightarrow$ CSH (calcium silicaat hydraat)

Naast de bepaling van de puzzolane kwaliteit wordt ook het gips-gehalte, C-gehalte, zuur bindend vermogen en het totale oxide gehalte (SiO_2/Al_2O_3) bepaald. Tezamen karakteriseert dit de vliegas.

Uitgegaan wordt van 4 verschillende vliegas-monsters (i.c. 2 kolenas monsters, een slibas (van verbrand zuiveringslib) en een AVI-as).

Daarnaast zijn monsters van gerede Hydrostab, afkomstig van de stortplaatsen De Hoge Maey te Antwerpen, RAZOB te Nuenen, en Vlagheid te Schijndel, in onderzoek genomen. Van deze monsters is de titratiecurve bepaald, maar dan met een bijgestelde protocol (3.1.5).

[1] (http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/e0170.htm)

3.1.1 Bepaling van gips gehalte en gloeiverlies (LOI).

Het onderstaande schema is gebaseerd op de fase-overgang tussen gips en anhydriet. De bedoeling is om door een stapsgewijze temperatuursverhoging het gipsgehalte eenvoudig (zonder chemische analyse) te bepalen.

Start met 10.0 g 'verse' vliegas. Voeg hieraan 5 ml water toe. Zorg dat het monster goed gemengd is. Meer water is geen groot probleem, omdat dit toch wel verdampt.

Droog vervolgens 24 uur bij 50 graden Celcius (verdamping overtollig water + reactietijd). Voer daarna de temperatuur op tot 65 ^{o}C. Houd deze temperatuur 24 uur aan. Bepaal gewicht => Water bindend vermogen (gips, daarnaast vorming van portlandiet uit CaO). Nu is alle $CaSO_4$ omgezet in gips ($CaSO_4 . 2H_2O$), en alle CaO in $Ca(OH)_2$.

Verhit daarna tot 200 ^{o}C. De gips verliest al haar water tussen 80 en 180 graden Celcius en gaat over in anhydriet ($CaSO_4$).
Bepaal na 24 uur op 200 ^{o}C het gewichtsverlies => geeft het gehalte gips.

Bepaal daarna LOI (Loss On Ignition) door 24 uur bij 430 ^{o}C (niet boven 450 ^{o}C) in een moffeloven te plaatsen en gewichtsverlies te bepalen. Dit geeft restant koolstof (onverbrande koolresten). Boven 450 graden gaan andere dehydratie reacties een rol spelen, zoals het uiteenvallen van portlandiet ($Ca(OH)_2$) in CaO plus water.

Schema:
1. 10.0 g Vliegas + 5 ml water: Droog 24 uur bij 50 ^{o}C + 24 uur bij 65 ^{o}C => water bindend vermogen
2. Resultaat van (1): 24 uur bij 200 ^{o}C => gips gehalte
3. Resultaat van (2): 24 uur bij 430 ^{o}C => Loss On Ignition (vnl. rest kool)

De metingen zijn uitgevoerd door het Laboratorium voor Toegepaste Fysische Chemie en Milieu technologie, Katholiek Universiteit Leuven (supervisie Dr. T. van Gerven).

De volgende extracties zijn om de chemische basiseigenschappen van de vliegas te bepalen.

3.1.2 Bepaling van totaal gehalten oxiden in vliegas (en Hydrostab)

Hiervoor wordt een Aqua Regia (AR) destructie uitgevoerd. Rest = indicatie %SiO_2, oplossing Al, Fe, Ca, Mg.

De metingen zijn uitgevoerd door het Laboratorium voor Toegepaste Fysische Chemie en Milieu technologie, Katholiek Universiteit Leuven (supervisie Dr. T. van Gerven).

3.1.3 Bepaling reactieve siliciumoxyden

Deze bepaling is opgezet om na te gaan of bepaling van de hoeveelheid reactieve siliciumoxiden aanvullende informatie verschaft omtrent puzzolane eigenschappen van vliegas. Daarbij is van belang om het tijdstip vanaf het begin van de ingezette reactie te bepalen waarop de chemische samenstelling zou moeten worden vastgesteld. Tegelijkertijd zou dat reactiecurven voor amorfe glazen kunnen genereren.

Het volgende experiment moet in 5-voud worden opgezet. Het experiment is tijdsafhankelijk en dient daarom op gezette tijden te worden afgebroken, zodat een tijdscurve kunnen worden gegenereerd. Deze tijdscurve zijn essentieel voor het verdere verloop van de studie, en voor het uiteindelijk te genereren protocol. Naast de vliegas monsters moet ook een monster zuivere amorfe SiO_2 poeder (microsilica of 'silica fume' of een vergelijkbaar product) met ten minste een specifiek oppervlak (BET) van 20 m^2/g en een goed gedefinieerde deeltjesgrootte (kleiner dan 50 micron) mee genomen worden. Het mag geen kristallijn SiO_2 monster zijn (dus geen kwarts of een andere kristallijnen vorm van SiO_2)! Gewone silica-gel zoals gebruikt in chromatografie is zeker bruikbaar.

Uitvoering

Weeg 5.0 g vliegas of am. SiO_2 in afsluitbare plastic buizen (elke plastic is goed, sporenelementen spelen hierbij geen rol, omdat we alleen in macro-elementen geïnteresseerd zijn), voeg 100 ml 2 N NaOH toe, sluit de buizen goed af, schudt goed om. Dit experiment niet in glaswerk uitvoeren!
De reactie wordt bij kamertemperatuur uitgevoerd (20 °C).
Na 2 uur wordt de eerste buis van ieder monster gecentrifugeerd, waarna in de vloeistof Si, Al en Fe wordt bepaald (Al en Fe alleen voor de vliegas monsters).
Herhaal dit na 7 uur, 24 uur (1 dag), 72 uur (3 dagen) en 240 uur (10 dagen).
De precieze tijdstippen kunnen i.v.m. werktijden wat bijgesteld worden, echter de tijd moet 'nauwkeurig' worden bijgehouden.
Met dit experiment wordt gepoogd de tijdsafhankelijkheid van de puzzolane reacties te simuleren (en versnellen), en dit te vergelijken met een 100% puzzolaan materiaal (de zuivere amorfe SiO_2).

Door de zuivere amorfe SiO_2 mee te nemen (= 100% puzzolaan) kan de vliegas vervolgens geschaald worden als % puzzolaan t.o.v. een zuivere puzzolaan. Door hiervoor een gestandaardiseerd, laboratorium-gespecificeerd silica-gel te nemen ontstaat een reproduceerbare ijklijn.
Uiteindelijk kan uit de resultaten van dit experiment een experiment worden gedefinieerd waarmee met 1 meting de puzzolane 'kwaliteit' kan worden vastgesteld van vliegas.

Opmerking:
Dit experiment is niet erg geschikt voor Hydrostab monsters, omdat de sterke base de organische stof in oplossing brengt, waardoor ICP analyses gestoord kunnen worden.

Wel kan na vaststelling van het uiteindelijke procédé het procédé getest worden op enkele Hydrostab monsters, om te zien of hiermee ook de puzzolane kwaliteit (amorfe Si-oxyden) in Hydrostab bepaald kan worden.

De metingen zijn uitgevoerd door het Laboratorium voor Toegepaste Fysische Chemie en Milieu technologie, Katholiek Universiteit Leuven (supervisie Dr. T. van Gerven).

3.1.4 Bepaling titratiecurve vliegas en Hydrostab

Het doel van deze titratie is om puzzolane eigenschappen van vliegas te bepalen en voorts om het CSH-gehalte van gerede HYDROSTAB vast te stellen.

Prepareer 0.5 M NaOH en 0.5 M HNO_3 oplossingen, en 0.5 M $NaNO_3$ oplossing. De natriumnitraat oplossing dient er voor om in alle buizen eenzelfde ionsterkte te realiseren, zodat het effect van een wisselende ionsterkte niet hoeft te worden verdisconteerd.

Voer per te analyseren monster het volgende schema uit:

Weeg in 15 afsluitbare buizen 1.0 g van het te analyseren monster af.

Nummer de buizen 1 t/m 15
Voeg toe:
Buis 1: 10 ml 0.5 M NaOH
Buis 2: 8 ml 0.5 M NaOH en 2 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 3: 6 ml 0.5 M NaOH en 4 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 4: 4 ml 0.5 M NaOH en 6 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 5: 3 ml 0.5 M NaOH en 7 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 6: 2 ml 0.5 M NaOH en 8 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 7: 1 ml 0.5 M NaOH en 9 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 8: 10 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 9: 1 ml 0.5 M HNO_3 en 9 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 10: 2 ml 0.5 M HNO_3 en 8 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 11: 3 ml 0.5 M HNO_3 en 7 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 12: 4 ml 0.5 M HNO_3 en 6 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 13: 6 ml 0.5 M HNO_3 en 4 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 14: 8 ml 0.5 M HNO_3 en 2 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 15: 10 ml 0.5 M HNO_3

Schud de buizen 24 uur.
Meet de pH in de vloeistoffen.

De reden om de titratiecurven op deze wijze te maken is dat de vaste stoffen de neiging hebben langzaam te reageren, dus het maken van een 'gewone' titratiecurve leidt tot het continu verlopen van de pH meting (er wordt niet snel een nieuw evenwicht bereikt na toevoeging van zuur/base).

De metingen zijn uitgevoerd door het Laboratorium voor Toegepaste Fysische Chemie en Milieu technologie, Katholiek Universiteit Leuven (supervisie Dr. T. van Gerven).

3.1.5 Bepaling titratiecurve Hydrostab

De titratie methode die in paragraaf 3.1.4 is gebruikt voor de bepaling van het CSH-gehalte van Hydrostab, bleek te moeten worden verfijnd. Met dit aangepaste protocol is de tritatiecurve bepaald van monsters gerede Hydrostab van de stortplaatsen RAZOB, Vlagheide en Hoge Maey. Daaruit is het CSH-gehalte van HYDROSTAB berekend.

Prepareer 0.3 M NaOH en 0.3 M HNO_3 oplossingen, en 0.3 M $NaNO_3$ oplossing.

Voer per te analyseren monster het volgende schema uit:

Weeg in 20 afsluitbare buizen 2.0 g van het te analyseren (veldvochtig) monster af. Weegnauwkeurigheid: ± 0.02 gram.

Nummer de buizen 1 t/m 20
Voeg toe:

Buis 1:	3	ml 0.3 M NaOH en 17	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=0.45 eq OH-/kg)
Buis 2:	2	ml 0.3 M NaOH en 18	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=0.30 eq OH-/kg)
Buis 3:	1	ml 0.3 M NaOH en 19	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=0.15 eq OH-/kg)
Buis 4:	0.5	ml 0.3 M NaOH en 19.5	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=0.075 eq OH-/kg)
Buis 5:	20	ml 0.3 M $NaNO_3$		
Buis 6:	1	ml 0.3 M HNO_3 en 19	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=0.15 eq H+/kg)
Buis 7:	2	ml 0.3 M HNO_3 en 18	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=0.30 eq H+/kg)
Buis 8:	3	ml 0.3 M HNO_3 en 17	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=0.45 eq H+/kg)
Buis 9:	4	ml 0.3 M HNO_3 en 16	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=0.60 eq H+/kg)
Buis 10:	5	ml 0.3 M HNO_3 en 15	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=0.75 eq H+/kg)
Buis 11:	6	ml 0.3 M HNO_3 en 14	ml 0.3 M Na NO_3	(=0.90 eq H+/kg)
Buis 12:	7	ml 0.3 M HNO_3 en 13	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=1.05 eq H+/kg)
Buis 13:	8	ml 0.3 M HNO_3 en 12	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=1.20 eq H+/kg)
Buis 14:	10	ml 0.3 M HNO_3 en 10	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=1.50 eq H+/kg)
Buis 15:	12	ml 0.3 M HNO_3 en 8	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=1.80 eq H+/kg)
Buis 16:	14	ml 0.3 M HNO_3 en 6	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=2.10 eq H+/kg)
Buis 17:	16	ml 0.3 M HNO_3 en 4	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=2.40 eq H+/kg)
Buis 18:	18	ml 0.3 M HNO_3 en 2	ml 0.3 M $NaNO_3$	(=2.70 eq H+/kg)
Buis 19:	20	ml 0.3 M HNO_3		(=3.00 eq H+/kg)
Buis 20:	24	ml 0.3 M HNO_3		(=3.60 eq H+/kg)

Schud de buizen 24 uur.

Meet de pH in de vloeistoffen.

De reden om de titratiecurven op deze wijze te maken is dat de vaste stoffen de neiging hebben langzaam te reageren, dus het maken van een 'gewone' titratiecurve leidt tot het continu verlopen van de pH meting (er wordt niet snel een nieuw evenwicht bereikt na toevoeging van zuur/base).
Dit schema is NIET bruikbaar voor vliegassen.

Deze metingen zijn uitgevoerd door het Chemisch Biologisch Laboratorium Bodem van Wageningen Universiteit (Jaap Nelemans).

3.1.6 EDTA - extractie

Voorschrift EDTA-extractie.

Benodigd:
Di-Natrium-EDTA zout, $C_{10}H_{14}O8N_2Na_2$. 2 H_2O , MW 372.24
1 N NaOH oplossing

Preparatie reagens:
Weeg 18.6 g Di-Natrium-EDTA af, voeg 900 ml water toe, vervolgens 35 ml 1 N NaOH, daarna aanvullen tot 1 Liter
Deze oplossing bevat 0.05 M EDTA, en de pH is 6.3-6.6 (**METEN**!) Indien de pH hoger is dan 6.6, stellen met 1 N HCl, lager dan 6.3 => stellen met 1 N NaOH

Procedure:
Procedure uitvoeren bij kamertemperatuur.
Weeg 1 g van het te analyseren monster in een centrifugebuis van 100 ml
Voeg 20 ml van de EDTA-oplossing toe.
Laat 4 uur reageren (end-over-end shaker?) maakt niet zoveel uit, moet wel gemengd worden.
Centrifugeer
Bepaal in de vloeistof Ca, Mg, Al en Fe (met ICP) en de pH

De metingen zijn uitgevoerd door het Laboratorium voor Toegepaste Fysische Chemie en Milieu technologie, Katholiek Universiteit Leuven (supervisie Dr. T. van Gerven).

3.2 Dichtheid en doorlatendheid

Het droogvolumegewicht, de hoeveelheid droge stof en de doorlatendheid (constante gradiënt van 30, flexibele wand, netto steundruk 25 kPa) is gemeten door het 'Ingenieurbüro J.U. Kügler' te Essen (D).

3.3 Maximale uitloging, bronsterkte

De uitloging is bepaald op basis van CEN-test NEN-EN 1245-2 (schudtest, L/S=10) voor de elementen koper (Cu_, zink (Zn) en chloride(Cl) door 'INTRON Laboratorium' te Sittard.

4 Resultaten

4.1 Puzzollane eigenschappen vliegassen

De experimenten zijn uitgevoerd met de volgende assen:
1. Zemcon Radbod 13.07.05 poederkolenas (in de tabellen afgekort als ZR1);
2. Zemcon Radbod 13.07.05 poederkolenas (duplo, wel verschillend monster, afkorting ZR2);
3. AVI Vliegas (afgekort AVI);
4. WSA-K1 (wervelbed kolenas, afkorting WSA);
5. Slibas.

Daarnaast zijn twee Hydrostab monsters geanalyseerd als eerste aanzet tot de ontwikkeling van de meest geschikte titratiemethodiek:
1. Een 'vers' Hydrostab monster, afkomstig van de stortplaats De Hoge Maey (nabij Antwerpen), laag 2, vak 12, afkorting UP2.
2. Een 8 jaar oud Hydrostab monster, afkomstig van RAZOB (gat 2, 0.1-0.3 m) te Nuenen (afkorting RAZ).

4.1.1 Waterbindend vermogen, Gips gehalte en gloeiverlies van de assen

In Tabel 1 zijn de resultaten van de bepaling van het Water Bindend Vermogen (WBV), het Gips gehalte en het gloeiverlies (LOI) in % van het uitgangsgewicht weergegeven.

Tabel 1.

	WBV %	H_2O-gips %	Gips %	LOI %
ZR1	7.47	0.88	4.19	0.05
ZR2	7.29	0.88	4.21	6.43
AVI	3.25	0.98	4.68	1.85
WSA	9.54	0.50	2.39	10.55
Slibas	0.15	0.17	0.81	0.13

De slibas bezit vrijwel geen waterbindend vermogen, hetgeen duidt op zeer geringe hoeveelheden vrije CaO. Daarnaast is het LOI gehalte van de WSA as erg hoog, hetgeen duidt op onverbrande koolresten. De ZR monsters lijken wat betreft het water bindend vermogen en het gips (calciumsulfaat) gehalte identiek, echter er is een duidelijk verschil in LOI.

4.1.2 Aqua Regia destructie resultaten

De resultaten van de destructie met Aqua Regia destructie staan vermeld in Tabel 2.

Tabel 2.

	MgO %	Al_2O_3 %	CaO %	Fe_2O_3 %
ZR1	1.80	7.00	29.00	8.40
ZR2	1.70	6.50	26.40	7.70
AVI	1.80	6.30	17.00	1.70
WSA	1.10	5.80	29.10	5.20
Slibas	1.80	6.40	7.00	12.80
UP2	0.70	1.90	5.20	5.50
RAZ	0.50	1.60	7.80	1.70

4.1.3 EDTA extractie resultaten

De resultaten van de EDTA extractie staan vermeld in Tabel 3.

Tabel 3.

	MgO %	Al_2O_3 %	CaO %	Fe_2O_3 %
ZR1	0.70	2.80	11.60	3.40
ZR2	0.70	2.60	10.60	3.10
AVI	0.70	2.50	6.80	0.70
WSA	0.40	2.30	11.70	2.10
Slibas	0.70	2.60	2.80	5.10
UP2	0.30	0.80	2.00	2.20
RAZ	0.20	0.60	3.10	0.70

De EDTA-extractie is een 'mildere' extractie. De gehaltes die er mee worden bepaald, zijn ca. 25% van de gehaltes die met Aqua Regia-extractie worden bepaald.

4.1.4 Titratie: Zuur bindend vermogen

Tabel 4. geeft de gemeten titratiecurven voor de verschillende monsters.

Tabel 4.

Delta H+ eq/kg	ZR1 pH	ZR2 pH	AVI pH	WSA pH	Slibas pH	UP2, Antwerpen pH	RAZOB (gat 2, 0.1-0.3) pH
0.0	12.95	12.93	12.35	12.75	9.21	8.21	7.90
0.5	12.88	12.91	11.27	12.62	5.83	6.33	7.34
1.0	12.87	12.86	11.04	12.82	4.46	6.43	6.40
1.5	12.81	12.88	10.48	12.73	2.85	5.96	6.3
2.0	12.83	12.78	8.3	12.59	2.59	4.52	5.88
3.0	12.73	12.70	6.62	12.48	2.30	2.39	2.87
4.0	12.66	12.61	5.84	12.39	1.93	1.44	2.50
5.0	11.86	11.88	4.04	11.84	1.16	1.01	0.98

4.1.5 Totaal gehalten oxiden en vliegas classificatie

Uit de gips-gehalten kunnen de SO_3-gehaltes berekend worden. Indien de som van de oxiden gemeten met de AR destructie wordt genomen, en daar SO_3 en LOI bijgeteld wordt, dan is de rest behoudens enige sporenelementen en Na_2O en K_2O (de som van deze componenten is ongeveer 3%), een indicatie voor het totaalgehalte SiO_2. Deze wordt dan echter wel overschat, omdat m.n. de Al_2O_3 bepaald met de AR destructie niet alle Al_2O_3 weergeeft. Voor de classificatie van de vliegas volgen ASTM C618 is dit echter geen probleem: Klasse C (van Cementitious) heeft 50-70% SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3 en 20-30% CaO, klasse F heeft >70% SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3 , en < 20% CaO. De resultaten van ons onderzoek staan in Tabel 5:

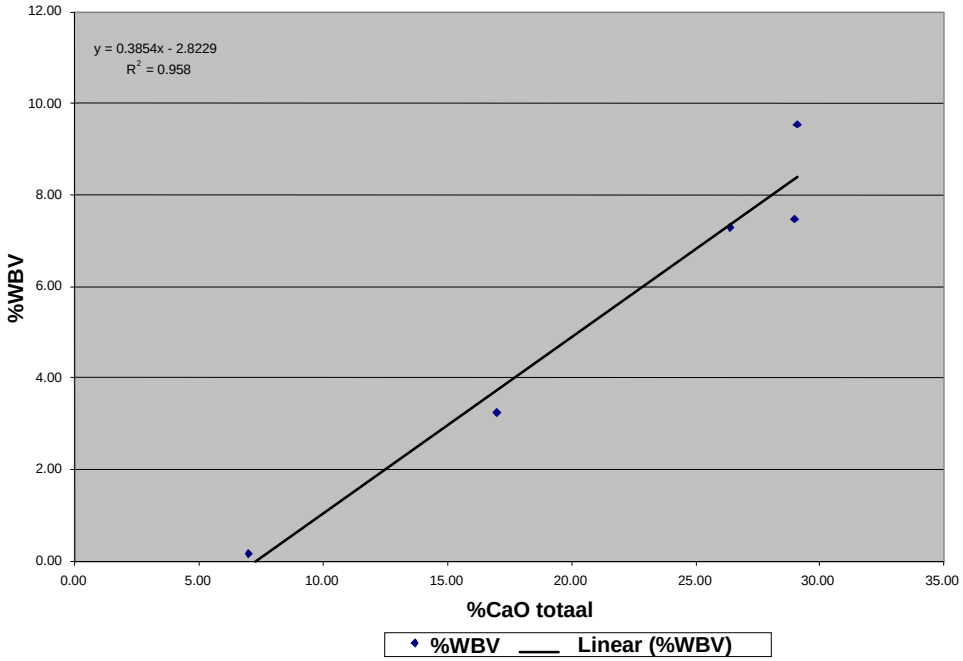
Tabel 5.

	LOI %	SO_3 %	Rest %	SiO_2-rest %	Som oxiden Si+Al+Fe	C/F type
ZR1	0.05	1.95	51.80	49.00	64.40	C
ZR2	6.43	1.96	49.31	46.71	60.91	C
AVI	1.85	2.18	69.17	66.37	74.37	F
WSA	10.55	1.11	47.14	44.19	55.19	C
Slibas	0.13	0.38	71.49	68.54	87.74	n.v.t.

De slibas kan niet worden geclassificeerd, omdat ze geen ***vliegas*** is. Indien ze wel een vliegas was, zou ze in klasse F vallen.
Klasse F vliegas kan wat betreft haar puzzolane eigenschappen alleen worden toegepast in combinatie met Portland Cement, omdat ze geen/niet voldoende vrije CaO bevat. Klasse C vliegas heeft zelf-cementerende waarde, de hoeveelheid vrije CaO is voldoende om zelf puzzolane reacties op gang te brengen.

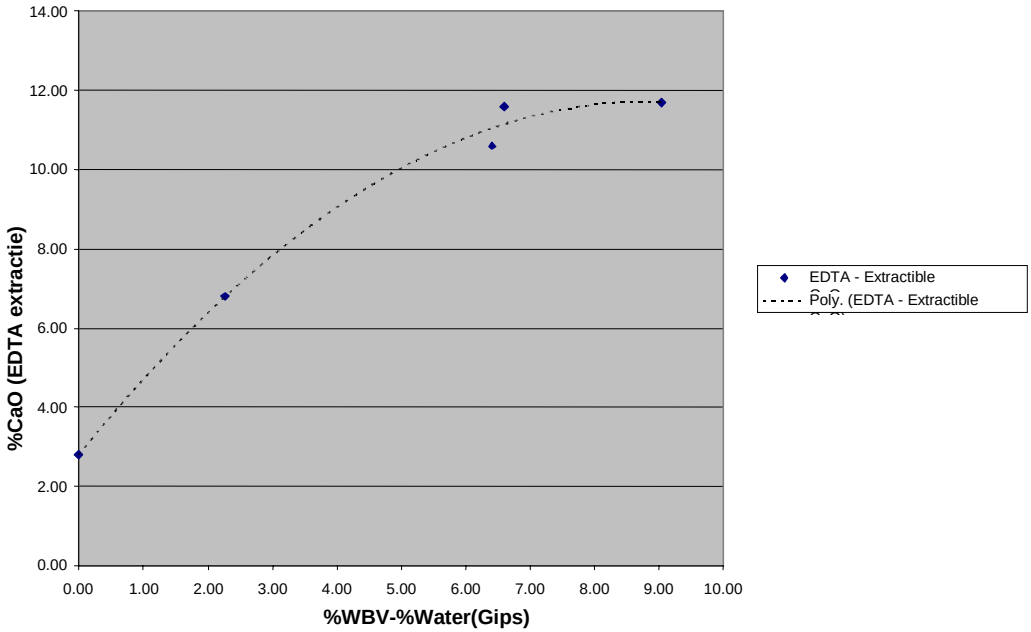
4.1.6 Relatie tussen AR-destructie CaO en waterbindend vermogen

De hoeveelheid CaO, die met de AR-destructie is bepaald, is een indicatie voor de chemische beschikbaarheid van Ca. Er blijkt een eenduidig verband te bestaan tussen het water bindend vermogen van de (vlieg)assen, en het AR-destructie CaO gehalte. Zie Figuur 1.



Figuur 1. Relatie tussen CaO-gehalte (AR-extractie) en Water Bindend Vermogen.

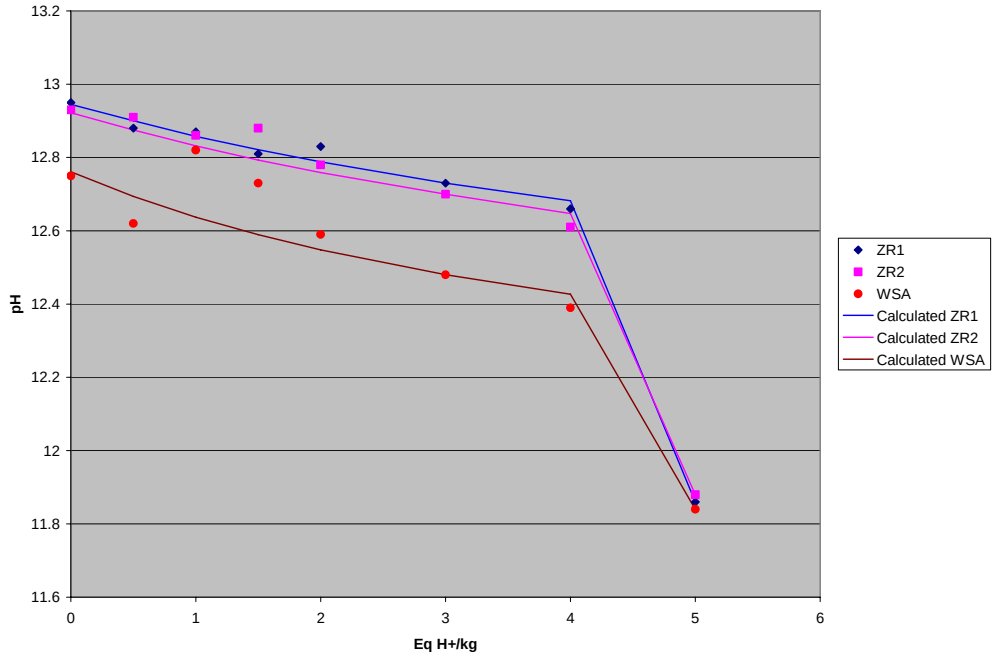
Eveneens bestaat een relatie tussen de hoeveelheid CaO, bepaald met de EDTA-extractie en het percentage Water Bindend Vermogen minus het water dat in gips wordt gebonden (Figuur 2).



Figuur 2. WaterBindendVermogen in relatie tot CaO-gehalte op basis van EDTH-extractie.

4.1.7 Zuur bindend vermogen vliegassen

In Figuur 3 is het zuurbindend vermogen weergegeven van de klasse C vliegassen die in deze experimenten gebruikt zijn.



Figuur 3. Gemeten en berekende titratiecurven van drie actieve, klasse C, 'vliegassen'.

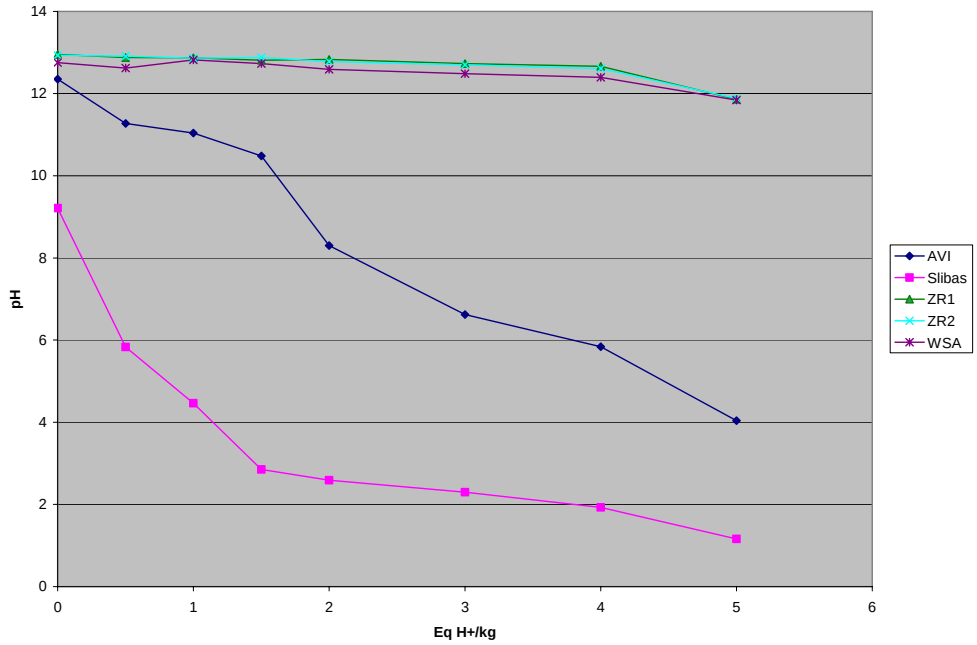
Gebleken is dat toevoeging van base, zoals was ontworpen in het protocol (par. 3.1.4), slechts in een zeer geringe toename van de pH resulteert en geen zinvolle bijdrage levert aan de analyse van vliegas. Het protocol is daarom aangepast (Bijlage 6). De pH-berekeningen zijn gedaan met de voor de hand liggende aanname dat er hierbij sprake is van een titratie van alleen CaO. Op grond van die berekeningen kunnen de volgende parameters vastgesteld worden (Tabel 6).

Tabel 6. Berekende parameters uit de titratiecurven van drie klasse-C 'vliegassen'.

	-log Ksp Ca(OH)2	CaO %
ZR1	4.08	14.60
ZR2	4.15	14.63
WSA	4.60	14.57

De conclusie is dat hoewel de berekende hoeveelheid CaO in alle klasse C vliegassen in dit experiment vrijwel gelijk is, de stabiliteit van de CaO echter behoorlijk verschillend is. Dit kan met veel factoren samenhangen waarover op grond van de uitgevoerde metingen geen uitspraak kan worden gedaan.

De andere twee assen (AVI en slibas) hebben, gelet op de beperkte pH-buffering nauwelijks of geen CaO (zie Figuur 4.).



Figuur 4. Titratiecurve van de onderzochte vliegassen. Vliegassen met een relatief hoog CaO-gehalte bezitten een forse buffer, de andere vliegassen (slibas en 'AVI') daarentegen ontberen deze.

Uit deze data blijkt dat de onderzochte AVI vliegas ongeveer 0.12% vrije CaO bevat, terwijl slibas 0% vrije CaO bevat. Het bufferniveau dat bij AVI-vliegas wordt aangetroffen tussen pH=11.5 en pH=10.5 kan voornamelijk worden toegeschreven aan van MgO of bv. C2S (C2S = Ca_2Si-oxide). Het is echter duidelijk dat deze AVI

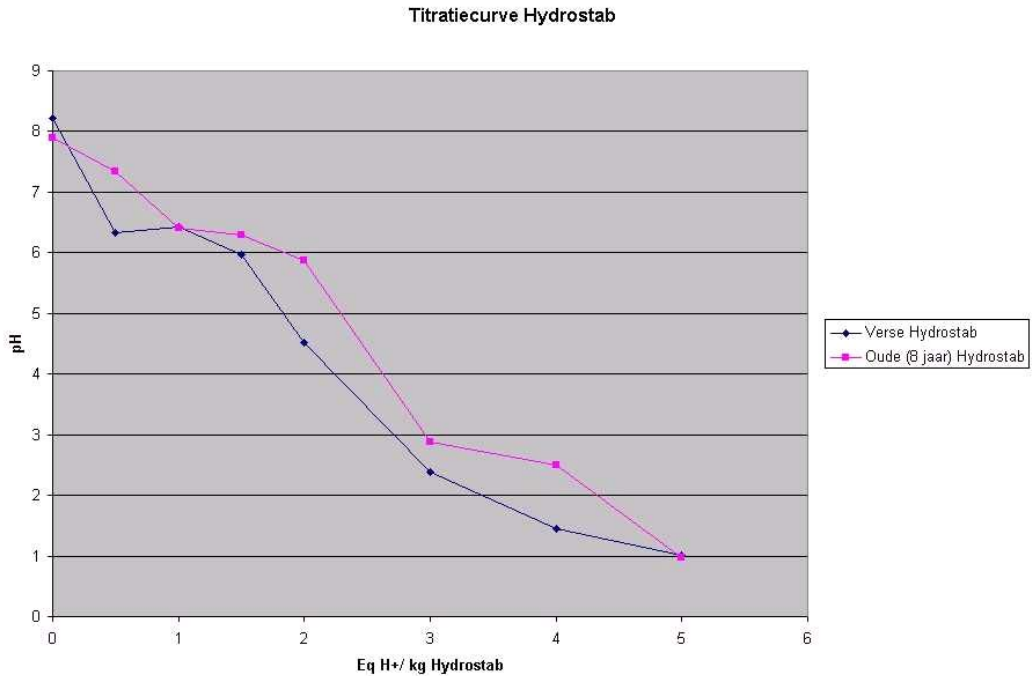
vliegas niet voldoende vrije CaO bevat om puzzolane reacties op gang te brengen. Slibas heeft nauwelijks bufferende werking, geen CaO en is dan ook ongeschikt voor bijdragen aan de levensduur van Hydrostab. Overigens kan toevoeging van slibas in bepaalde gevallen wenselijk zijn om bijvoorbeeld de korrelgrootte verdeling en porositeit te sturen.

4.2 pH bufferend vermogen HYDROSTAB mengsels

4.2.1 Protocol par. 3.1.4

Het zuurbindend vermogen van HYDROSTAB is gemeten (Figuur 5). Uit deze figuur blijkt dat het punt bij pH = 7.4 bij de oude Hydrostab zeer opmerkelijk is. Het bufferniveau in het traject pH 6-6.5 wordt bepaald door calciumcarbonaat, en is bij beide Hydrostab's nagenoeg gelijk (=dezelfde hoeveelheid). Vervolgens wordt de buffer tussen pH=6 en pH=3.5 bepaald door de kationuitwisselcapaciteit (CEC) van de Hydrostab. En ook deze is ongeveer hetzelfde voor beide monsters. Het verschil in niveau is dus volledig bepaald door de buffer bij pH=7.4 in het oude monster, in vergelijking met het 'nieuwe' monster.

We mogen aannemen dat dat verschil wordt veroorzaakt door de buffer van CSH. Uitgaande van de chemische samenstelling van tobermoriet (belangrijkste component in CSH) kan worden afgeleid dat ca. 40 g CSH / kg Hydrostab aanwezig is. In onze eerdere berekeningen (Boels *et al.*, 2005) was een hoeveelheid CSH 30 g/kg aangenomen, hetgeen dus een redelijke benadering lijkt van de werkelijkheid.



Figuur 5. Titratiecurve van vers (De Hoge Maey, Antwerpen) en ouder (Razob, Nuenen) Hydrostab.

Overige parameters die uit deze titraties kunnen worden afgeleid:
1. $CaCO_3$ gehalte Hydrostab is ongeveer 1.5 eq H+/kg = 7.5% $CaCO_3$
2. CEC van Hydrostab is 500 - 750 meq/kg = 50 - 75 meq / 100 g = 50-75 ceq/kg

4.2.2 Protocol par. 3.1.5

In het voorgaande paragraaf werd opgemerkt dat een ouder HYDROSTAB monster (Razob) een extra bufferniveau heeft boven pH=7. Dit bufferniveau werd geassocieerd met de aanwezigheid van CSH-gel. Ook werd opgemerkt dat in een ander Hydrostab monster (De Hoge Maey, Antwerpen) dit bufferniveau niet aanwezig is.
Om een beter inzicht te krijgen in de aanwezigheid van dit bufferniveau, en de daarmee samenhangende (mogelijke) aanwezigheid van CSH-gel is het titratieprotocol aangepast en is de titratie op 22 verschillende HYDROSTAB monsters uitgevoerd. De resultaten van dit onderzoek zijn in Bijlage 3 weergegeven.

Rekenschema
Om het CSH-gehalte uit de titraties af te leiden, is uitgegaan van het alkaliniteitsprincipe. Voor zwakke zuren geldt de dissociatie reactie:

$$\boldsymbol{HA \Leftrightarrow H^+ + A^- \quad pKz = X}$$

dus:

$$10^{-pKz} = (H^+) * (A^-) / (HA) \qquad (1)$$

Verder kennen we de massabalans van de vergelijking van A-totaal:

$$A\text{-}total = A^- + HA \qquad (2)$$

Combineren we (1) en (2):

$$A\text{-}total = (A^-) * [1 + 10^{-pKz} * (H^+)] \qquad (3)$$

Derhalve is:

$$(A^-) = A\text{-}total / [1 + 10^{-pKz} * (H^+)] \qquad (4)$$

We definiëren de alkaliniteitsfunctie inclusief een aantal andere zwakke zuren HB, HC etc.:

$$Alk = (A^-) + (B^-) + (C^-) + \ldots + (OH^-) - (H^+) \qquad (5)$$

Die gecombineerd met vgl. 4 resulteert in:

$$Alk = A\text{-}total * F_A + B\text{-}total * F_B + C\text{-}total * F_C + \ldots + (OH^-) - (H^+) \qquad (6)$$

En

$$F_A = 1 / [1 + 10^{pKz(A)} * (H^+)] \text{ etc.} \qquad (7)$$

Door toevoeging van een zuur of base, verandert de pH, waardoor de waarde van de functies F verandert (vgl.7). De hoeveelheid toegevoegde zuur of base is bekend (zie protocol) en wordt aangeduid met Acbas (waarde positief voor een base, waarde negatief voor een zuur). We krijgen nu de volgende relatie:

$$Acbas - (OH^-) + (H^+) = - Alk + A\text{-}total * F_A + B\text{-}total * F_B + C\text{-}total * F_C + . \qquad (8)$$

Deze vergelijking (vgl. 8) kan worden opgelost zolang het aantal titraties met verschillende toevoegingen gelijk of groter is dan het aantal zwakke zuren + 1. Zodra dit aantal titraties groter is, bijvoorbeeld minstens 2 * (n+1), en de pH range ruim toereikend is, kunnen we dit systeem oplossen met een multipele lineaire regressie. Daarmee wordt naast de hoeveelheden (i.c. A-total etc.) ook de nauwkeurigheid (standaarddeviatie) verkregen van elk individueel zwak zuur.
Normaal is dit schema van toepassing voor opgeloste stoffen. Het blijkt echter ook uitstekend te werken voor de karakterisering van HYDROSTAB.
Om de titratiecurven van HYDROSTAB te verklaren zijn de volgende pKz waarden gebruikt:

1. pKz = 3.0 Dit komt ruwweg overeen met ijzer(3)oxiden.
2. pKz = 4.5 Hiervoor wordt aangenomen dat dit de CEC (organische stof) beschrijft.
   Ook de aanwezige (amorfe) Al-oxiden worden hierin meegenomen.
3. pKz = 6.0 Dit is de calciumcarbonaat ($CaCO_3$) in de Hydrostab. De pKz waarde komt goed overeen met de CO_2/HCO_3 evenwichtsconstante (=6.2).
4. pKz = 8.0 Hiervan wordt aangenomen dat dit de CSH (~tobermoriet) voldoende beschrijft.
5. pKz = 11.5 ? Dit kan van alles zijn, er is een bufferniveau boven pH=11 nodig om de titratiecurven (m.n. dat deel waarbij OH- is toegevoegd) te beschrijven.

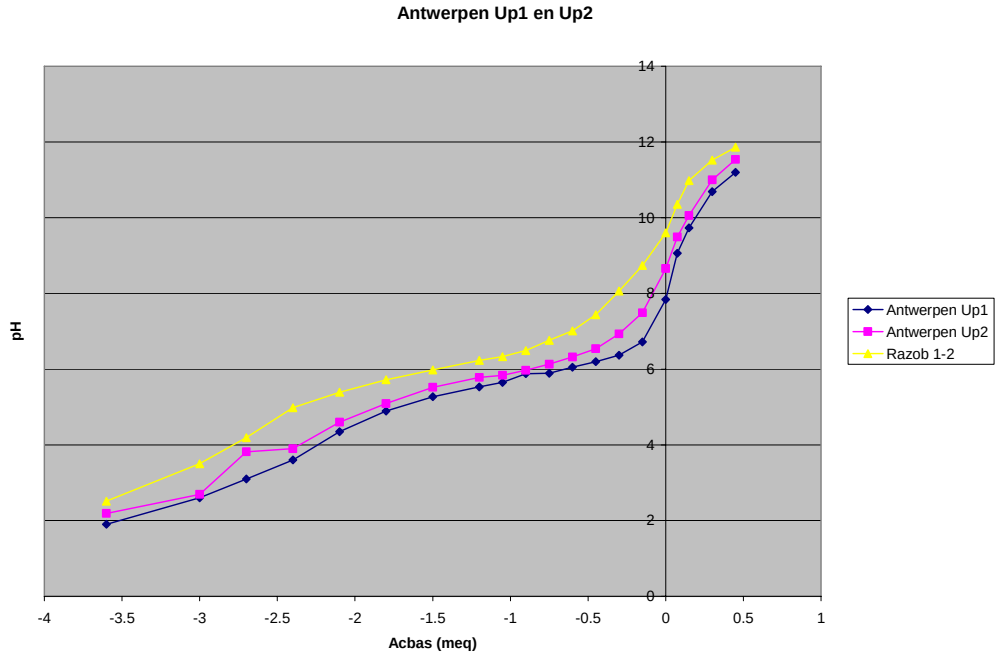
De gebruikte waarden zijn niet verder geoptimaliseerd: De fit van de data is altijd erg goed ($R^2 > 0.99$) en de karakterisering is toch slechts operationeel gedefinieerd.

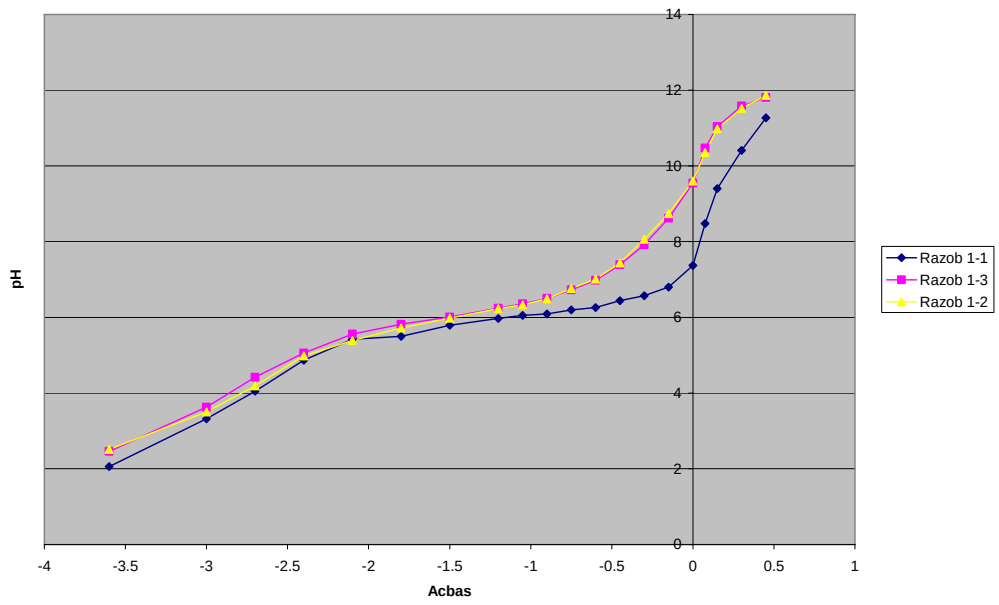
De resultaten zijn in een aantal grafieken weergegeven waarin de codering is gebruikt volgens onderstaande Tabel 7.

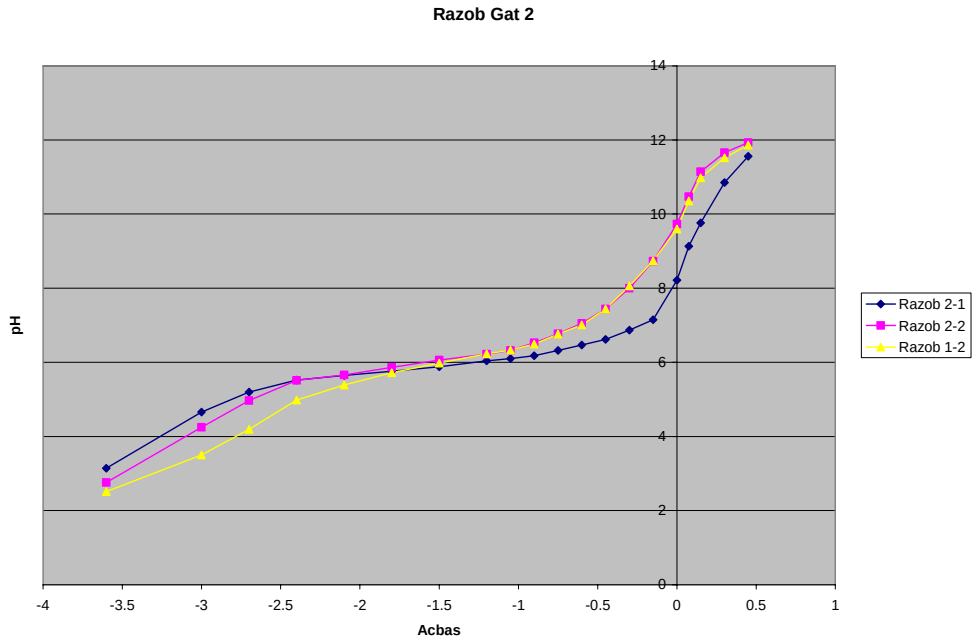
Tabel 7. Codering monsters

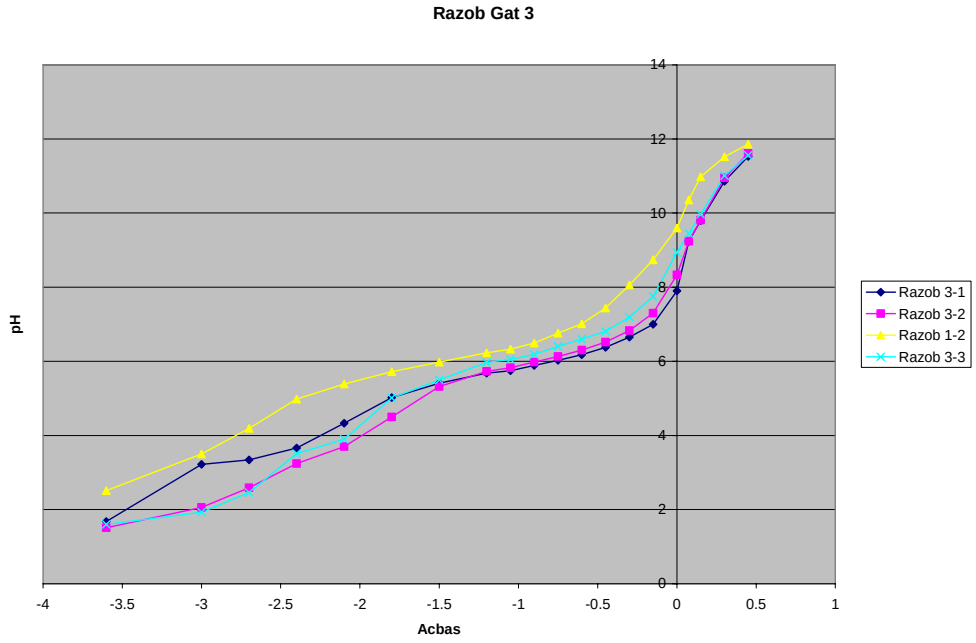
Monster	Locatie	Gat	Diepte(cm)	Code
1	Antwerpen			Up1
2				Up2
3	RAZOB	1	0 - 10	(Razob 1-1)
4			15 - 30	(Razob 1-2)
5			30 - 50	(Razob 1-3)
6		2	5 - 15	(Razob 2-1)
7			30 - 50	(Razob 2-2)
8		3	5 - 15	(Razob 3-1)
9			15 - 30	(Razob 3-2)
10			30 - 50	(Razob 3-3)
11		4	10 - 15	(Razob 4-1)
12			15 - 30	(Razob 4-2)
13			40 - 50	(Razob 4-3)
14	Vlagheide	1	0 - 10	(Vlagheide 1-1)
15			10 - 30	(Vlagheide 1-2)
16			30 - 50	(Vlagheide 1-3)
17		2	0- 10	(Vlagheide 2-1)
18			10 - 30	(Vlagheide 2-2)
19			30 - 50	(Vlagheide 2-3)
20		3	0 - 10	(Vlagheide 3-1)
21			10 - 30	(Vlagheide 3-2)
22			30 - 50	(Vlagheide 3-3)

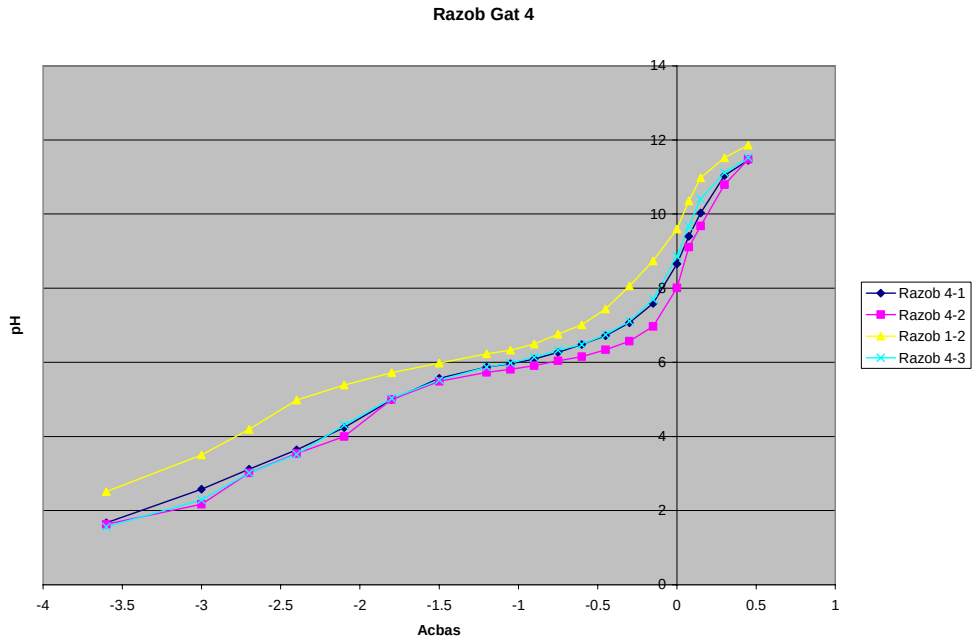
Op de X-as is de toegevoegde H^+/OH^- uitgezet (H^+ = negatief, OH^- = positief). In alle gepresenteerde grafieken wordt ook het resultaat van Razob 1-2 opgenomen die als een soort 'referentie' kan worden aangemerkt.

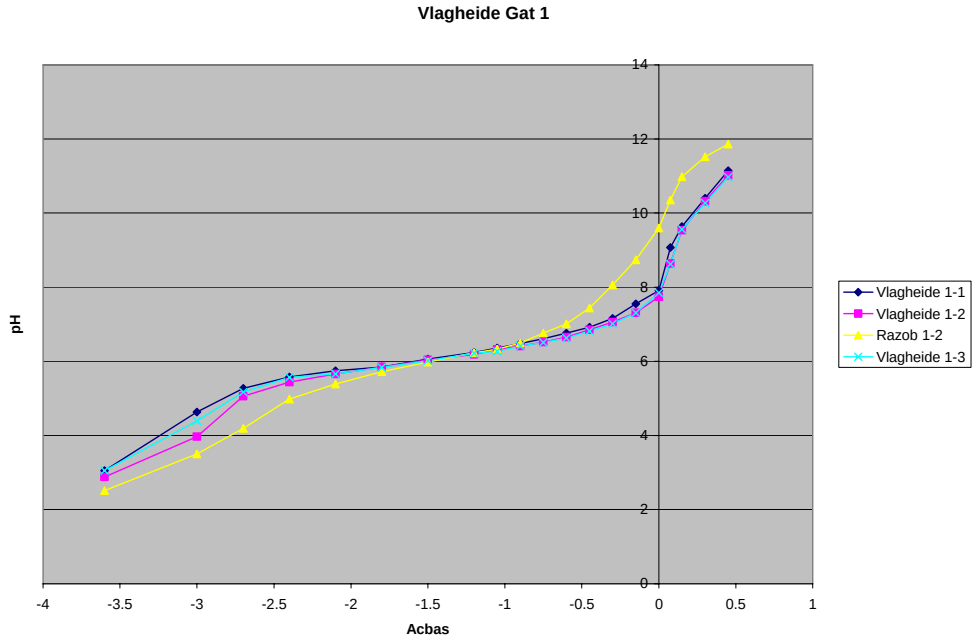

Antwerpen Up1 en Up2
pH
Acbas (meq)
Antwerpen Up1
Antwerpen Up2
Razob 1-2

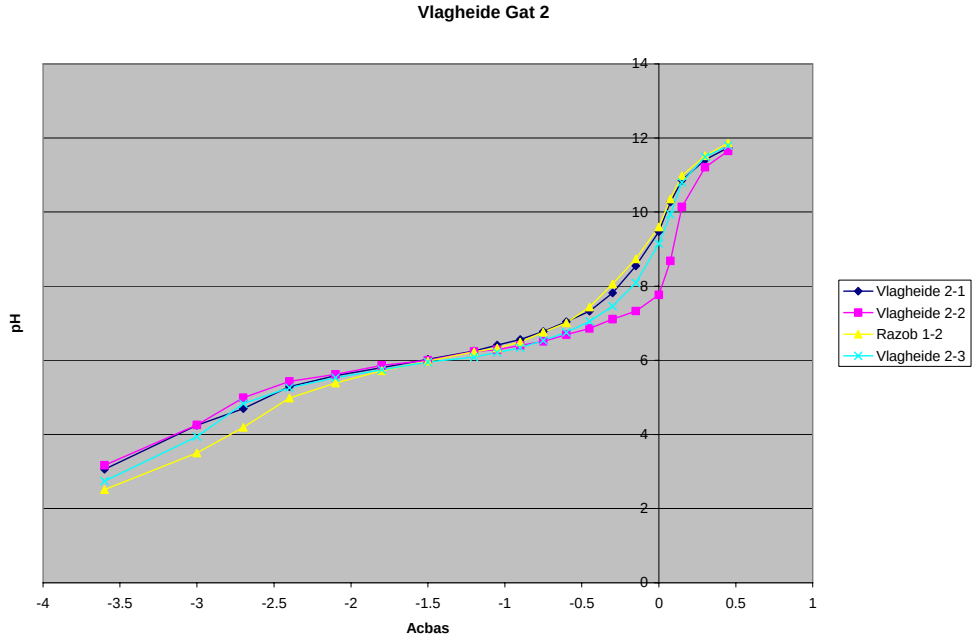

Razob Gat 1
pH
Acbas
Razob 1-1
Razob 1-3
Razob 1-2

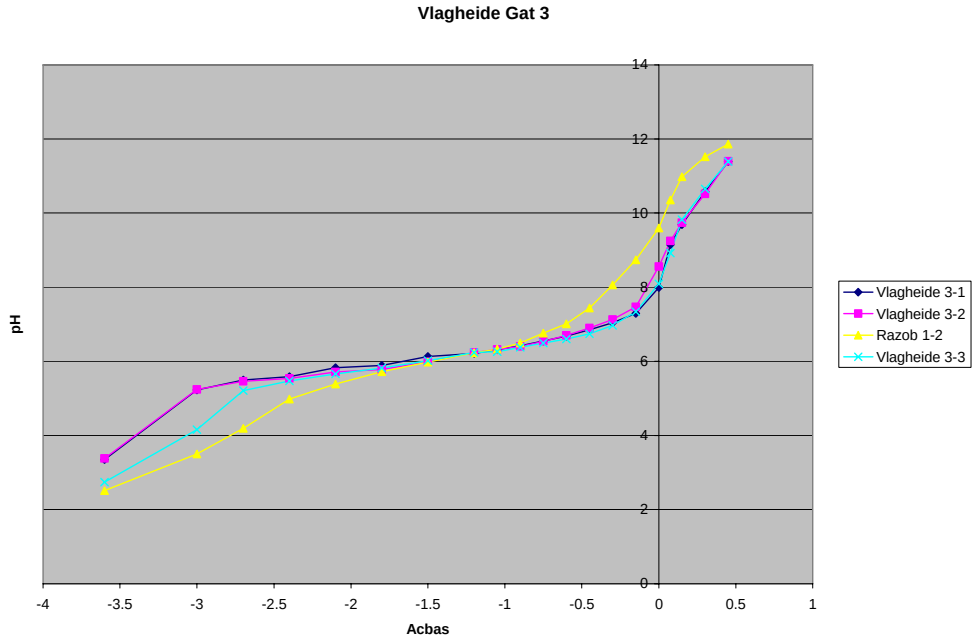

Razob Gat 2
pH
Acbas
Razob 2-1
Razob 2-2
Razob 1-2


Razob Gat 3
pH
Acbas
Razob 3-1
Razob 3-2
Razob 1-2
Razob 3-3


Razob Gat 4
pH
Acbas
Razob 4-1
Razob 4-2
Razob 1-2
Razob 4-3


Vlagheide Gat 1
pH
Acbas
Vlagheide 1-1
Vlagheide 1-2
Razob 1-2
Vlagheide 1-3


Vlagheide Gat 2
pH
Acbas
Vlagheide 2-1
Vlagheide 2-2
Razob 1-2
Vlagheide 2-3


Vlagheide Gat 3
pH
Acbas
Vlagheide 3-1
Vlagheide 3-2
Razob 1-2
Vlagheide 3-3

De samenstelling van de HYDROSTAB mengsels is uit de titratiecurven berekend en in Tabel 8 weergegeven. De chemische samenstelling van CSH is gelijkgesteld aan die van Tobermoriet ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$. 8 H_2O).

Tabel 8. Samenstelling van HYDROSTAB, afgeleid uit de titratiecurven.

	R2 -fit	CSH g/kg	Calciet g/kg	CEC+Al-hydr ceq/kg
Antwerpen Up1	0.995	0.0	87.4	84.3
Antwerpen Up2	0.994	13.6	86.6	86.4
Razob 1-1	0.991	0.0	123.4	74.1
Razob 1-2	0.993	36.8	96.4	78.7
Razob 1-3	0.993	36.4	96.6	77.9
Razob 2-1	0.991	0.0	145.8	73.3
Razob 2-2	0.995	30.3	112.9	70.2
Razob 3-1	0.991	6.5	79.5	91.0
Razob 3-2	0.997	16.7	74.4	39.4
Razob 3-3	0.997	28.6	76.6	26.3
Razob 4-1	0.998	21.3	76.2	45.8
Razob 4-2	0.995	0.0	88.3	44.7
Razob 4-3	0.998	21.6	75.1	48.1
Vlagheide 1-1	0.997	26.4	144.2	48.6
Vlagheide 1-2	0.994	22.4	141.2	44.4
Vlagheide 1-3	0.996	18.6	146.2	49.1
Vlagheide 2-1	0.997	39.6	102.7	97.0
Vlagheide 2-2	0.996	22.6	135.7	62.8
Vlagheide 2-3	0.995	21.8	115.9	85.4
Vlagheide 3-1	0.997	10.5	170.4	21.3
Vlagheide 3-2	0.991	13.4	157.0	46.5
Vlagheide 3-3	0.995	14.1	147.2	42.0

Een aantal HYDROSTAB monsters bevat geen buffer bij pKz = 8, hetgeen betekent dat CSH-gehalte zeer gering is. Deze Hydrostab monsters zijn waarschijnlijk gemaakt met vliegas dat geen vrij CaO bevatte. Verder valt op dat voor Razob de bovenste laag bij gat 1, 2 en 3 geen of zeer weinig Tobermoriet bevat, terwijl in de diepere lagen > 20 g/kg aanwezig is. Een rare uitzondering is Razob gat 4, waarbij het middelste monster geen Tobermoriet bevat, terwijl zowel de bovenste als ook de onderste laag 1.5% Tobermoriet bevatten.
De oorzaak ervan is niet te achterhalen en moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan variatie in samenstelling van de toegevoegde vliegassen.
Vlagheide bevat in alle monsters enig Tobermoriet, waarbij Gat 3 echter wel lage waarden heeft. Verder valt op dat met name Vlagheide zeer rijk is aan $CaCO_3$. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de samenstelling van het gebruikte zuiveringsslib, maar heeft geen invloed op de processen die de levensduur van HYDROSTAB bepalen.

De gemiddelde hoeveelheid CSH in de lagen HYDROSTAB op de stortplaats RAZOB bedraagt 18 g/kg (0-37 g/kg) en op de stortplaats Vlagheide 21.1 g/kg (11-40 g/kg).

Op RAZOB is AVI-vliegas en slib-vliegas gebruikt, terwijl op Vlagheide verschillende vliegassen zijn gebruikt, waaronder kolenvliegas.

Uit dit onderzoek kan worden geconcludeerd, dat als gevolg van het type vliegas (m.n. het vrije CaO-gehalte) de hoeveelheid CSH varieert. Dat zou betekenen dat de functionele levensduur ook varieert. Deze variatie kan worden beperkt door een constante kwaliteit vliegas toe te voegen.

4.3 Doorlatendheid, dichtheid en vochtgehalte van Hydrostab

De doorlatendheid is gemeten bij een gradiënt van 30 in een opstelling met een flexibele wand en een bovenbelasting van 25 kPa. De resultaten na ca 65 dagen meten zijn samengevat in Tabel 9.

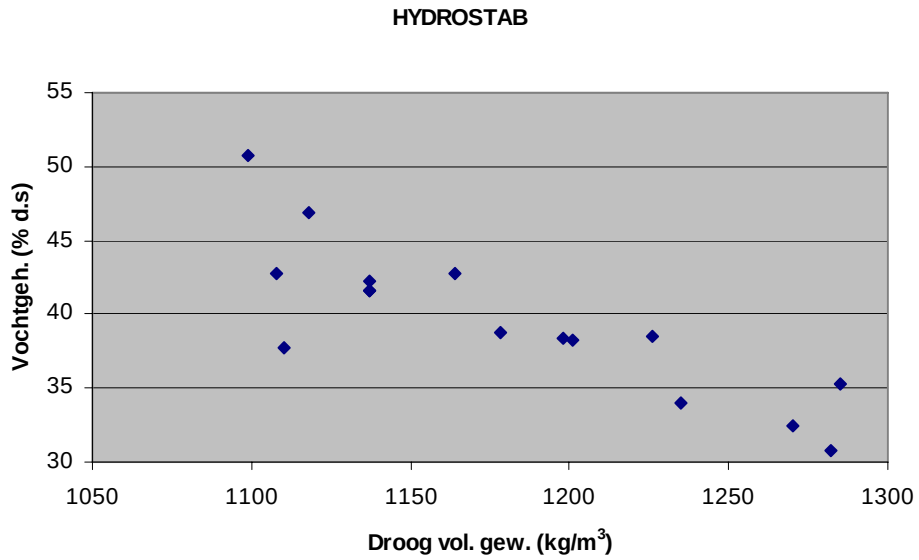
Tabel 9. Samenvatting gemeten dichtheid en doorlatendheid van ongestoorde HYDROSTAB monsters van de stortplaatsen Vlagheide en RAZOB.

Stortplaats	Code	Diepte	Volume gewicht (kg/m^3)		Doorlatendheid (x 10^{-11} m/s)	
			Nat	droog	20 graden	10 graden
Vlagheide	UP 1a	15 - 25 cm	1618	1137	7.33	5.13
	UP 2a	15 - 25 cm	1529	1110	12.20	8.54
	UP 3a	15 - 25 cm	1610	1137	1.56	1.09
Gemiddeld			1586	1128	5.19	3.63
Razob	UP 1a	15 - 25 cm	1635	1178	8.45	5.92
	UP 2a	15 - 25 cm	1661	1201	7.55	5.29
	UP 3a	15 - 25 cm	1655	1235	12.20	8.54
	UP 4a	15 - 25 cm	1677	1282	7.26	5.08
Gemiddeld			1657	1224	8.67	6.07

Uit Tabel 9 blijkt dat het droogvolume gewicht vrij weinig varieert. Deze voldoet overigens ruimschoots aan de eisen van de 'Protocollen,…', versie 3, d.d. 12 feb. 2001, p 16. De waterdoorlatendheid van een HYDROSTAB afdichting van 0,5 m dient minstens 38,6 x 10^{-11} m/s te zijn om aan de eisen van het Stortbesluit te voldoen. Uit de metingen is de gemiddelde doorlatendheid bij 10 ^{0}C en het 90%-betrouwbaarheidsinterval bepaald conform CUR-Aanbeveling 33. De betrouwbaarheidsinterval is gebaseerd op de 'Students t-toest' bij 6 vrijheidsgraden (=n-1):

Gemiddeld : 4.87 x 10^{-11} m/s
Bovengrens: 18.85 x 10^{-11} m/s
Ondergrens: 1.26 x 10^{-11} m/s

De doorlatendheid van HYDROSTAB voldoet dus nog ruim aan de eisen en is binnen de aangetroffen verdichtingreeks niet erg gevoelig voor enige variatie in de verdichtinggraad.



Figuur 6. Samenhang droog-volumegewicht, en vochtgehalte.

Het nat- en droogvolumegewicht is van een groot aantal monsters bepaald (zie Bijlage 2).
Hieruit is het aangetroffen vochtgehalte afgeleid (fig. 6.). De gemiddelde dichtheid van HYDROSTAB bedraagt 1180 kg/m^3 en ligt tussen nauwe grenzen (1100-1285 kg/m^3). Het vochtgehalte hangt samen met het volume gewicht en bedraagt gemiddeld 40%. Daaruit blijkt dat er geen uitdroging is opgetreden.

Bij aanleg van HYDROSTAB dient het vochtgehalte van het mengsel dat op de vereiste verdichting is gebracht, minder te zijn dan het verzadigde vochtgehalte.
In Tabel 10 zijn indicaties van het theoretisch maximum vochtgehalte weergegeven.

Tabel 10. Theoretisch maximum vochtgehalte gerede mengsel (% van de d.s.).

Dr. Vol. gew.	Organische stof (% d.s.)		
(kg/m^3)	15	20	25
1100	45.4	43.7	42.0
1150	41.6	39.9	38.2
1250	34.8	33.1	31.4
1300	31.8	30.1	28.5

Aangezien de aard van de minerale delen en de organische stof nog enigszins kan variëren, kan bovenstaande tabel niet in absolute zin worden gehanteerd. In de 'Protocollen….', d.d. 12 feb. 2001, is dan ook voorgeschreven om de combinatie dichtheid - vochtgehalte te toetsen met een punt-proctorbepaling. Daarbij dient bedacht te worden dat het vochtgehalte zo hoog mogelijk dient te zijn, echter onder voorwaarde dat de minimale verdichting (> 1000 kg/m^3) wordt gerealiseerd.

4.4 Uitloogbaarheid HYDROSTAB (bronsterkte)

Hydrostab wordt op het afvallichaam aangebracht en afgedekt met een geomembraan (HDPE folie). Verontreinigingen in HYDROSTAB kunnen via diffusie of uitspoeling uit deze laag verdwijnen. Emissie naar afval levert geen meetbaar milieuproblemen, echter emissie naar een drainagelaag via eventuele scheuren in de folie, kan de kwaliteit van het drainagewater dat via de drainlaag over de folie wordt afgevoerd, nadelig beïnvloeden.

De milieurisico's van HYDROSTAB worden beoordeeld conform het CUR-rapport 2000-4. De benadering van de (maximale) emmissie naar de drainagelaag wordt uitgevoerd met:

$$I = 2 * n * f_A * f_T * d * U * \sqrt{\frac{D}{\pi} * t}$$

waarin:

I	berekende emmissie naar drainagelaag (mg/m^2)
n	aantal jaren (=100 voor metalen, 1 voor anionen)
f_A	fractie scheuroppervlak in folie van totaal oppervlak (-/-) (=0.0001)
f_T	temperatuurcorrectie (omrekening van laboratorium- naar veldcondities) (=0.7)
d	droogvolume gewicht Hydrostab (kg/m^3)
U	maximale beschikbaarheid voor uitloging (mg/kg)
D	effectieve diffusiecoëfficiënt (m^2/s)
t	periode droog (=165 dagen, ~1.43 x 10^7 s)

Bovenstaande formule is een benadering en sluit wegens een inherente theoretische fout niet uit dat de berekende emissie groter kan zijn dan de beschikbare hoeveelheid. Die fout treedt op wanneer na 64 dagen meer dan 22% van de beschikbare hoeveelheid uit het monster is verdwenen.
De effectieve diffusiecoëfficiënt is stofafhankelijk, omdat in die coëfficiënt ook de effecten van partitie-relaties en het effectief porievolume zijn verdisconteerd. Hierbij dient men tevens te bedenken dat wanneer deze coëfficiënt wordt afgeleid uit NEN 7347 (diffusie / uitloging) de gevonden waarde van de werkelijkheid kan afwijken wegens de systeemfout in de rekenmethode. De diffusiecoëfficiënt voor de metalen is 1 - 5 x 10^{-11} m^2/s, die voor chloride in de orde van 1 x 10^{-10} m^2/s.

De beschikbaarheid kan op verschillende manieren worden bepaald. Bepaling op basis van extractie met aqua regia (koningswater) overschat de beschikbaarheid omdat ook de stoffen worden meegerekend die deel uit maken van kristalstructuren of van verbindingen die niet in water dissociëren en dus nooit zullen uitlogen. Om de potentiële milieubelasting realistisch te benaderen, is een methode gekozen die het best de werkelijke maximale hoeveelheid benadert die kan uitlogen of via diffusie naar buiten kan treden. Zo'n methode is de schudtest bij L/S=10 ('Liquid / Solid ratio'). Aangezien de elementen koper, zink en chloride als meest milieukritisch worden beoordeeld, zijn die elementen geanalyseerd. De resultaten zijn in Bijlage 2

weergegeven. Tabel 11 geeft de samenvatting voor de verschillende lagen in HYDROSTAB.

Tabel 11. Maximale beschikbaarheid mg/kg d.s. (L/S=10, n=7).

		0.0 - 0.10 cm	0.10 - 0.30	0.30 - 0.50
Koper	Min	0.18	0.09	0.05
	Max	11.00	45.00	33.00
	Gem.	3.55	15.84	12.74
Zink	Min	1.10	0.91	0.15
	Max	5.10	10.00	15.00
	Gem.	2.03	3.09	3.11
Chloride	Min	2000	2200	2000
	Max	11000	8700	11000
	Gem.	4517	4457	4814

De maximale 'immisiewaarden' van koper en zink zijn volgens het Bouwstoffenbesluit, Bijlage 2, in 100 jaar respectievelijk 540, 2100 mg/m^2. Voor chloride is de immissie maximaal 30.000 mg/m^2. Berekende immissiewaarden voor de drainagelaag zijn in Tabel 12 weergegeven. Er is in tegenstelling tot het CUR-rapport 2000-4, uitgegaan van een scheuroppervlak van 10 m^2 per ha i.p.v. 1 m^2/ha in de folie. Ook onder deze condities worden de maximale immissie waarden niet overschreden.

Tabel 12. Berekende immissiewaarden drainagelaag voor Cu, Zn en Cl. BsB maximum geeft maximale waarden volgens Bouwstoffenbesluit (BsB).

	Koper (Cu)	Zink (Zn)	Chloride (Cl)
Beschikbaarheid			
Gemiddeld	10.7	2.7	4600
Maximum	45	15	11000
Parameters			
Diffusiecoëfficiënt (m^2/s)	5.00 10^{-11}	5.00 10^{-11}	10.00 10^{-11}
Tijd (sec.)	1.43 10^{+7}	1.43 10^{+7}	1.43 10^{+7}
Dichtheid Hydrostab (kg/m^3)	1285	1285	1285
Ft (temperatuurcorrectie)	0.7	0.7	0.7
Fractie scheuroppervlak folie (10 m^2/ha)	0.001	0.001	0.001
Aantal jaren	100	100	1
Immisie (mg/m^2)			
Gemiddeld	29	7.5	177
Maximum	122	40.7	422
BsB maximum	***540***	***2100***	***30000***

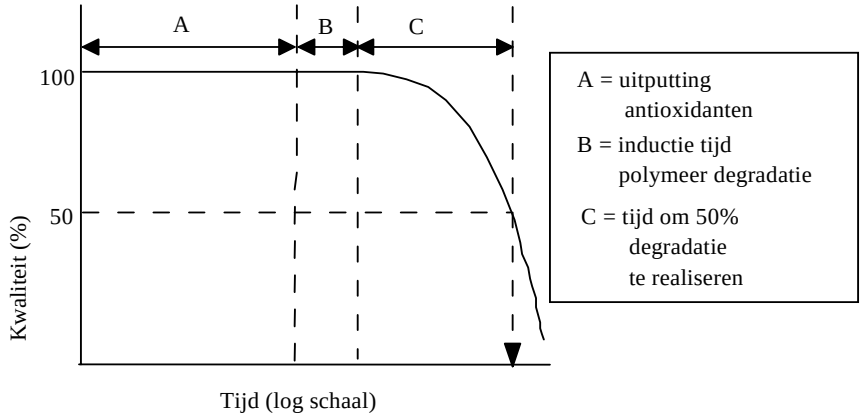
4.5 Veroudering PE-kunststoffen (Dr. J. Breen, TNO-Industrie)

Oxidatie

HDPE-kunststoffen zijn onderhevig aan verouderingsprocessen, die kunnen worden herleid tot een zogenaamde thermo-oxidatieve degeneratie (veroudering t.g.v. temperatuurinvloed) en een foto-oxidatieve degeneratie (veroudering onder invloed van UV-licht). De kunststoffen verouderen, degenereren, door oxidatie. Blootstelling

aan UV-licht en/of zuurstof zet oxidatie in gang. Oxidatieremmers zijn aan de kunststoffen toegevoegd om dat proces te vertragen. De verouderingssnelheid is te herleiden tot de snelheid waarmee deze anti-oxidanten via diffusie uit de folie kunnen verdwijnen en de snelheid waarmee zuurstofmoleculen in de folie kunnen diffunderen. Folies die in constructie zijn omgeven met grondlagen, verouderen (aanzienlijk) langzamer dan wanneer ze aan UV licht of zuurstof zijn blootgesteld.

Tarnowski *et al.* (2005) beschrijven het verouderingsproces als een drie-fasen proces (Figuur 7.). In fase A, verdwijnen de anti-oxidanten door diffusie naar aangrenzende media en deels in het oxidatie-proces. De duur van deze fase wordt geschat op 200 jaar wanneer de kunststoffen met grondachtig materiaal zijn omgeven. Na die periode is de hoeveelheid anti-oxidant uitgeput en zal de oxidatie op gang komen (fase B). In deze fase veranderd de kwaliteit niet of nauwelijks en deze duurt ca. 30 jaar. Dan begint de oxidatie op gang te komen en duurt het nog ruim 300 jaar voor de kwaliteit gehalveerd is.
Scheurvorming wordt overigens wel versneld wanneer het materiaal langdurig onder spanning staat.



Figuur 7. Onderscheiden stadia van het verouderingsproces van HDPE-geomembraan (bron: Tarnowski et al., 2005).

Oplosbare anorganische stoffen
PE materiaal wordt niet direct aangetast door in water opgeloste ionen. De meeste ionen hebben in het geheel geen interactie met PE. De meerwaardige metaalionen (o.a. ijzer, koper, molybdeen, chroom) kunnen de oxidatiereactie in PE katalyseren. Echter deze ionen dienen dan zonder hydratatieschil in de PE matrix aanwezig te zijn. De kans dat deze ionen uit het HYDROSTAB migreren en in de PE diffunderen is onder normaal gebruik, waarbij HYDROSTAB onder de folie ligt en geen waterstroom door de HYDROSTAB naar de bovenliggende PE folie plaatsvindt, uitgesloten. Bovendien hebben ionen geen enkele affiniteit om in de PE matrix te diffunderen. De PE folie zal daarom onder normaal gebruik geen enkele interactie hebben met de ionen uit HYDROSTAB. Aangezien de pH in Hydrostab relatief hoog is, was de vraag of dat een nadelige invloed zou kunnen hebben op de kwaliteitsverloop van kunststoffen. OH^- ionen reageren niet met PE materiaal en migreren niet in de PE matrix. PE verpakkingen worden zelfs toegepast bij pH

waarden van 14. Ammoniak gas diffundeert wel in de PE matrix maar reageert niet met PE. De opname van ammoniak door PE is zeer gering. Een basisch milieu met pH waarde van 10 of 11 vermindert de duurzaamheid van de PE folie niet.
Ook zeer lage pH waarden, zoals bijvoorbeeld in jarosietbekkens voorkomen (Tarnowski *et al.*, 2005), tasten PE-materialen niet aan.

Organische stoffen
Het Hydrostab bevat een aantal organische stoffen, die kunnen migreren naar de grenslaag met de PE folie en kunnen verdampen. Door diffusie kunnen deze stoffen worden opgenomen door de PE folie en doorgelaten naar de bovenliggende leeflaag.
De volgende concentratie kunnen in HYDROSTAB aanwezig zijn:

Minerale olie:	2000 mg/kg droge stof
PAKs:	100 mg/kg droge stof
Fenol:	20 mg/kg droge stof
EOCl:	0 mg/kg droge stof
Tolueen:	50 mg/kg droge stof
Benzeen:	< 3 mg/kg droge stof
Ethylbenzeen:	< 3 mg/kg droge stof

Een aantal van deze concentraties ligt boven de concentratie als verzadigde damp of boven de verzadigingsconcentratie in water. Als een stuk PE folie samen met een hoeveelheid HYDROSTAB in een gesloten pot wordt geplaatst gedurende 1 jaar, zal de PE folie na dit jaar een gedeelte van de organische stoffen uit HYDROSTAB hebben opgenomen. Met uitzondering van fenol dat nagenoeg niet wordt opgenomen door PE, neemt PE bij onderdompeling in de pure vloeistof een aanzienlijke hoeveelheid van deze stof op.
De migratiesnelheid van de organische stoffen uit de HYDROSTAB naar de PE folie is lager dan die van deze stoffen door de PE folie. De opname van organische stoffen uit HYDROSTAB zal daarom minder zijn dan 5%. Er zal geen significante verweking van de PE folie plaatsvinden tijdens de migratie van de genoemde organische stoffen en blijft de levensduur van een onbelaste PE folie onaangetast.

Overigens kan de aanwezigheid van spanning al bij een geringe verweking versnelde kruip, versnelde scheurvorming en scheurgroei tot gevolg hebben.

Samenvattend kan worden gesteld dat de levensduur van kunststoffen in combinatie-afdichtingen met HYDROSTAB, niet afwijkt van de verwachte levensduur in combinatieafdichtingen met andere minerale afdichtingmaterialen. Bij toepassingen zoals bij stortplaatsen, kan worden uitgegaan van een levensduur van folies van meer dan 100 jaar.

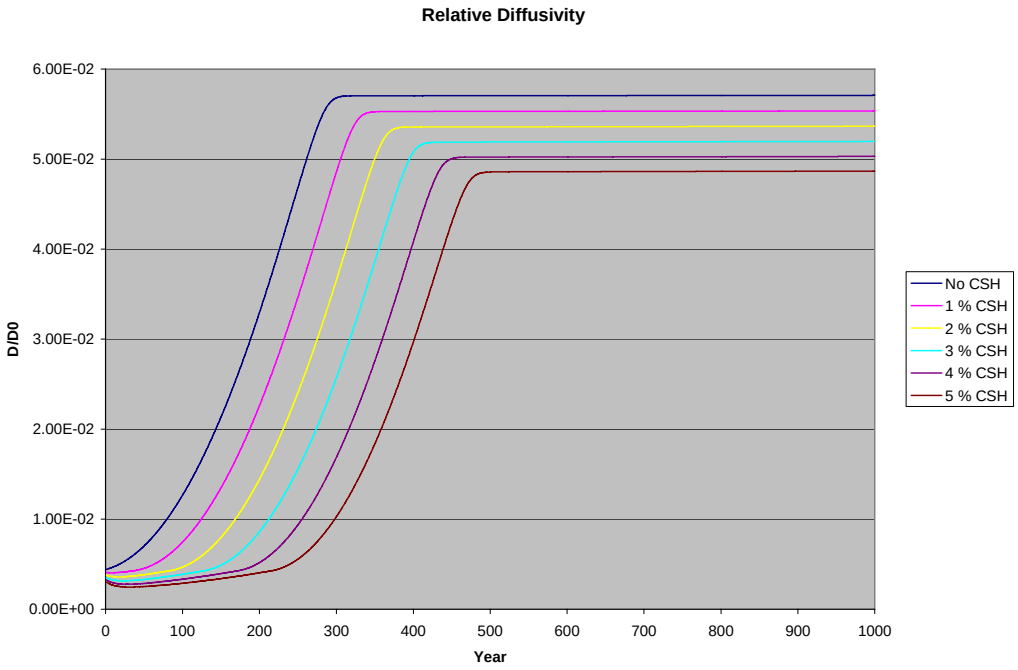
5 Calcium silicaat hydraat gehalte van Hydrostab in relatie tot levensduur

5.1 Methode

Het model dat is beschreven door Boels and Bril, 2005, is enigszins aangepast. Aanvankelijk werd als waarde voor het molair volume van amorfe silicagel 240 cm^3/mol SiO_2 aangehouden. Echter uitgaande van Paulose (2001), lijkt een dichtheid van 1.3 kg/dm^3 voor vers gevormde silicagel in een waterig milieu meer voor de hand te liggen. Het daar bijbehorend molair volume bedraagt 220 cm^3/mol SiO_2 met een gel porositeit van 82%. De levensduur die wordt berekend wanneer de laatste waarde wordt gebruikt zal enigszins geringer zijn dan wanneer de oorspronkelijke waarde wordt gebruikt. Waarschijnlijk zijn deze volumes in de praktijk groter door de vorming van organische stof - silicagel, maar gegevens hiervan werden niet in de literatuur aangetroffen.
De berekening van de functionele levensduur is uitgevoerd voor HYDROSTAB met verschillende initiële CSH-gehaltes (0 tot 5%) en twee waarden voor de kinetiek, resp. die volgens Rimstidt, 1997, en US Geological Survey (UGS) (Palandri & Kharaka, 2004) (zie ook Boels en Bril, 2005).

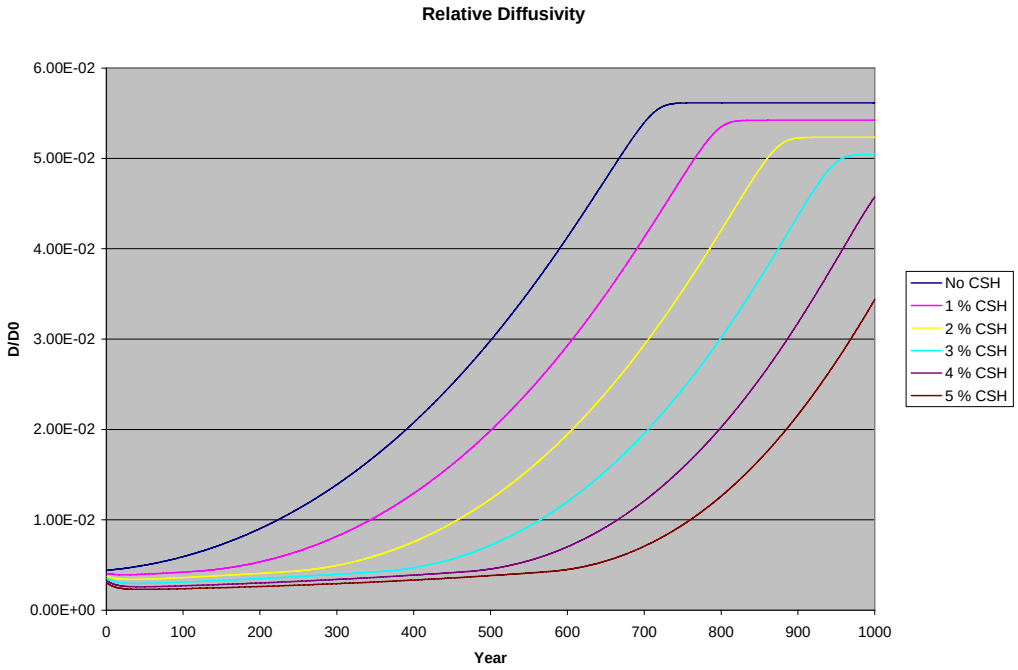
5.2 Resultaten

Als maat voor de toelaatbare doorlatendheid wordt een zekere relatieve diffusiecoëfficiënt van Si aangehouden. De diffusiecoëfficiënt in water (~100% poriën) bedraagt ca. 1.9×10^{-9} m^2/s. In Figuur 8 is het verloop van de relatieve diffusie coëfficiënt (= effectieve diffusiecoëfficiënt / diffusiecoëfficiënt in water) weergegeven. In dit geval is de kinetiek volgens Rimstidt gebruikt. Het verloop, maar dan onder toepassing van de kinetiek volgens UGS, is in Figuur 9 weergegeven.
Uit de Figuren 8 en 9 kan de functionele levensduur worden afgelezen. Het einde van de functionele levensduur wordt gemarkeerd door een zekere grenswaarde van de diffusiecoëfficiënt. Zodra de relatieve diffusiecoëfficiënt groter wordt dan 0.00525, is de porositeit juist groter geworden dan de porositeit waarbij de doorlatendheid nog juist aan de eisen van het Stortbesluit voldoet (zie Boels en Bril, 2005). Dat punt wordt min of meer gemarkeerd door een in de tijd versnelde toename van de relatieve diffusiecoëfficiënt. De berekende functionele levensduur voor de verschillende initiële CSH-gehalten van Hydrostab en verschillende waarden van de kinetiek, is in Tabel 13 weergegeven.



Figuur 8. Relatieve diffusie coëfficiënt als functie van CSH-gehalte in Hydrostab (kinetiek vlg. Rimstidt).

Figuur 9 laat dezelfde resultaten zien, maar nu berekend met de kinetiek volgens de UGS.



Figuur 9. Relatieve diffusiecoëfficiënt als functie van CSH-gehalte in Hydrostab (kinetiek vlg. UGS).

Tabel 13. Berekende functionele levensduur (jaren) in afhankelijkheid van het initieel CSH-gehalte van Hydrostab, voor twee verschillende waarden van de kinetiek.

% CSH	Kinetiek volgens Rimstidt (jaar)	Kinetiek volgens USG (jaar)
0	24	68
1	69	196
2	114	318
3	158	433
4	202	541
5	245	643

Tabel 13 laat zien dat de functionele levensduur beperkt is wanneer er vliegas zou worden gebruikt met een uiterst gering CaO-gehalte. Gebruik van andere vliegassen met hogere gehaltes vrije CaO, resulteert in aanvankelijk hogere CSH-gehaltes en navenant grotere levensduur. Afhankelijk van de gebruikte waarden voor de kinetiek, levert elke procent extra CSH in Hydrostab een levensduurverlenging op van 44 tot 115 jaar.
Om een levensduur van minstens 100 jaar te garanderen, zal volgens een 'worst case' benadering het CSH-gehalte van Hydrostab na aanleg ca. 2% moeten bedragen (i.c. 20 g CSH per kg Hydrostab).

6 Aandachtspunten

Door de IPO-werkgroep Af4a waren enkele opmerkingen geplaatst bij het voorgaand onderzoek, op grond waarvan een vervolg onderzoek is ingesteld. In dit hoofdstuk zullen de bedenkingen en opmerkingen worden behandeld.

1. *In het Alterra rapport 1118 is niet ingegaan op mogelijke chemische verontreinigingen (i.c. uitlooggedrag).*
   Het uitlooggedrag van HYDROSTAB is onderzocht voor de meest milieu-kritisch geachte stoffen (Cu, Zn en Cl) conform de CEN-NEN-EN 1245-2 methodiek. Immissie via scheuren in de folie in de drainagelaag blijven onder de grenswaarden volgens het Bouwstoffen Besluit.

2. *De representativiteit van de conclusies in Alterra report 1218, gelet op de mogelijke verschillende recepturen van HYDROSTAB.*
   Deze conclusie betreft de verwachte levensduur van minstens 180 jaar, uitgaande van HYDROSTAB met een CSH-gehalte van ca. 30 g/kg. In dit onderzoek zijn op drie verschillende locaties totaal 22 monsters HYDROSATB genomen, waarvan het CSH-gehalte is bepaald. Gebleken is dat het gemiddeld gehalte ca. 20 g/kg is, met een spreiding van 0 tot 40 g/kg. Deze spreiding is toegeschreven aan het (vrije) CaO gehalte van de verschillende toegediende vliegassen. De spreiding in het CSH-gehalte neemt af door de hoeveelheid vrije CaO die met de vliegas in HYDROSTAB wordt bijgemengd, op grond van de nieuwe inzichten te begrenzen (i.c. een minimum en maximum).

3. *Monsters die in voornoemde Alterra rapport 1118 zijn geanalyseerd, zijn afkomstig van een proefveld. Niet duidelijk is of dat proefveld overeenkomt met praktijk situaties.*
   Op het proefveld was HYDROSTAB aangelegd zonder een folie. Om te toetsen in hoeverre de resultaten van het proefveld overeenkomen met de praktijk, waarin wel folies worden toegepast, is onderzoek gedaan op twee oudere stortplaatsen (Nuenen en Schijndel) en een recente (Antwerpen). Daarbij is de dichtheid, vochtgehalte (zie punt 6.1), doorlatendheid en het CSH-gehalte (zie punt 2.) onderzocht. Geconcludeerd is dat de praktijk overeenkomt met de resultaten van het proefveld. De dichtheid ligt ruim boven de vereiste 1000 k/m^3, de bovengrens van het 90%-betrouwbaarheidsgebied van de doorlatendheid ligt ruim onder de eis volgens het Stortbesluit ($19x10^{-11}$ m/s resp. $39x10^{-11}$ m/s).

4. *In HYDROSTAB wordt een geotextiel gebruikt. De Alterra rapportage ging niet in op de mogelijke invloed van de mengselsamenstelling van HYDROSTAB op de duurzaamheid van dit geotextiel.*
   HYDROSTAB wordt toegepast in combinatie met een geomembraan en een wapening. Deze laatste bevindt zich ongeveer midden in de afdichtinglaag. De wapening is oorspronkelijk aanbevolen toen nog onvoldoende inzicht bestond in het plastisch gedrag van HYDROSTAB en men daarmee eventuele rekspanningen die bij bepaalde ongelijkmatige zettingen kan optreden, wilde

opvangen. De grootste zettingsverschillen treden meestal op in de eerste 5-10 jaar na de eindafwerking. De functie van de wapening is na die periode overbodig geworden. De levensduur van de wapening is derhalve niet bepalend voor de functionele levensduur van HYDROSTAB.

5. *Beschrijven van andere mogelijke invloedsfactoren (i.c. verontreinigende stoffen, diffusie vanuit steunlaag, stoffen die door uitloging van stortmateriaal vrijkomen) (Bijlage 5), met daarvan gemotiveerd toelichten dat die op basis van beschikbare kennis als niet relevant kunnen worden aangemerkt.*

   Interactie steunlaag – HYDROSTAB

   HYDROSTAB was aanvankelijk ontwikkeld als een methode om verontreinigingen in grondachtige materialen te immobiliseren. Anorganische verontreinigingen (zware metalen) hebben geen invloed op de vorming van de silicagel die een ruimtelijke structuur in een waterige omgeving vormt en daardoor talloze verbindingen inkapselt, poriën opvult en diffusie / uitloging verhindert. Alkalimetalen (Na, K, Ca, Mg) en in het algemeen hoge zoutgehaltes, die bentoniethoudende afdichtingen nadelig kunnen beïnvloeden, zijn nodig voor de vorming van CSH (en silicagel) in HYDROSTAB.

   Organische stoffen, die via het slib worden ingebracht, gaan met de silicium verbindingen aan die bijdragen aan de afdichtende werking van HYDROSTAB. Eventuele organische verontreinigingen in steunlagen of anderszins (percolaat), zullen hooguit door de slibfractie worden geadsorbeerd, maar zullen geen nadelige invloed uitoefenen op de afdichtende werking van HYDROSTAB.

6. *Nader onderzoek uitvoeren naar :*

   6.1 het maximaal vochtgehalte in HYDROSTAB, dit door het nemen van een representatief aantal monsters uit praktijksituaties.

   Het vochtgehalte van HYDROSTAB is van groot belang voor de afdichtende werking. De silicagel vormt immers een ijle structuur in een waterige omgeving. De aanwezige poriën worden maximaal opgevuld door deze gel, wanneer het vochtgehalte op het verzadigingspunt ligt. Het vochtgehalte van HYDROSTAB is op oudere stortplaatsen onderzocht. Gebleken is dat het gemiddeld vochtgehalte ca. 40% bedraagt, met enige variatie die is toe te schrijven aan de variatie in het droogvolumegewicht. Het vochtgehalte ligt in de buurt van de verzadigingsgraad. Dit betekent dat het vochtgehalte nog nagenoeg gelijk is aan het nagestreefde gehalte tijdens de aanleg en dat die hoeveelheid zodanig is ingekapseld, dat geen stroming naar buiten (steunlaag, afval lichaam) heeft plaatsgevonden.

   6.2 eisen voor mengselsamenstelling t.a.v. percentage effectieve vliegas en te stellen eisen aan in te zetten slib (pH-buffer).

   Het uitgangspunt is om het CSH-gehalte in HYDROSTAB op ca. 20 g/kg te brengen (hoofdstuk 5). De hoeveelheid vrije CaO die via vliegas zou moeten worden toegediend, is af te leiden uit de reacties:

   $CaO + H_2O \Rightarrow Ca(OH)_2$

   $Ca(OH)_2 + H_2O$ + puzzolane stoffen => CSH

   CSH => 6 silicagel + overige verbindingen

De molmassa van CSH (als tobermoriet) bedraagt 802, dat van silicagel 108 en van CaO, 44. Dus uit 1 gram CSH ontstaat ca. 0.8 g silicagel en daarvoor is 0.055 g CaO nodig. Aangezien er ook andere reactie dan de vorming van CSH zullen plaats vinden, wordt aangenomen dat ca. 50% van de vrije CaO wordt verbruikt voor de vorming van CSH. Dat betekent dat voor de vorming van 10 gram CSH, 1.1 g vrije CaO nodig is. Uitgaande van bijvoorbeeld poederkoolvliegas (productinformatie Vliegasunie), dat minstens 2,5% vrije CaO bevat, zou HYDROSTAB per kg droge massa hooguit 44 gram (droge) poederkoolvliegas per 10 g/kg CSH moeten bevatten.
De werkelijke hoeveelheid vliegas dient dus te zijn gebaseerd op het werkelijk gehalte CaO.

6.3 analyseren monsters uit praktijksituaties ter vergelijking met monsters uit proefveld.
Vergelijking van het droogvolumegewicht en vochtgehalte van HYDROSTAB op het proefveld en de onderzochte oudere stortplaatsen, leert dat de doorlatendheid in dezelfde range ligt op het proefveld (gemiddeld 21x10-11 m/s, en iets hoger dan op de onderzochte stortplaatsen), evenals het droogvolumegewicht (gemiddeld 1185 kg/m^3 op het proefveld en 1180 kg/m^3 op de onderzochte stortplaatsen). Het vochtgehalte van HYDROSTAB op het proefveld hangt samen met het droogvolumegewicht. Het vochtgehalte bij de gemiddelde dichtheid bedraagt ca. 40%, hetgeen overeenkomt met de waarden die op de stortplaatsen is aangetroffen. De CSH-gehaltes van HYDROSTAB op het proefveld waren niet bepaald, maar aangenomen was een gemiddelde van 30 g/kg. Op de stortplaatsen varieert dit gehalte (zie punt 2). Geconcludeerd kan worden dat de metingen op het proefveld, behoudens de CSH-gehaltes, representatief zijn voor de praktijksituatie.

6.4 aanbeveling in Alterra-rapport 1118 (Boels et al., 2005): onderzoek CSH-gel in gerede mengsels (praktijk situatie) opvolgen.
Deze aanbevelingen betroffen (1) een onderzoek in te stellen van in de praktijk voorkomende gehaltes van CSH in HYDROSTAB en (2) de samenstelling en puzzolane eigenschappen van vliegas beter te bestuderen. Hieraan is door middel van het in dit rapport gepresenteerd onderzoek, gevolg gegeven.

6.5 puzzolane eigenschappen van vliegassen kwantificeren.
Met vliegas wordt een hoeveelheid vrije CaO in HYDROSTAB bijgemengd, waardoor puzzolane reacties opgang komen en uiteindelijk een hoeveelheid CSH wordt gevormd. Een methodiek is ontwikkeld, gebaseerd op een titratie, waarmee het vrije CaO-gehalte in ca. 24 uur kan worden bepaald. De rekentechniek om dit gehalte te bepalen is op grond van de opgedane ervaring sterk vereenvoudigd, zodat deze geschikt is voor praktijktoepassing. Het waterbindend vermogen van vliegas is overigens een zeer goede indicator voor dit gehalte, maar wordt niet aanbevolen omdat de bepaling meer dan 4 x 24 uur duurt.

6.6 effecten op de andere onderdelen van de bovenafdichting.

Interactie HDPE-folie - HYDROSTAB

Op de HYDROSTAB afdichtinglaag wordt een HDPE van 2 mm aangelegd. Dat materiaal veroudert door oxidatie. Oxidatie wordt tegengegaan door anti-oxidanten, waarvan de voorraad in omstandigheden waarin deze folie wordt toegepast, in ca. 200 jaar uitgeput raakt. Het verouderingsproces wordt niet beïnvloed door een hoge of lage pH, opgeloste anorganische of organische stoffen. Overigens kan de aanwezigheid van spanning reeds bij een geringe verweking (i.c. opname van organische verbindingen) resulteren in versnelde kruip en een versnelde scheurvorming en scheurgroei. Geconstateerd is dat HYDROSTAB geen nadelige invloed uitoefent op de folie en dat de functionele levensduur van HDPE-folies in combinatie met HYDROSTAB gelijk is aan die in combinatie met andere minerale afdichting materialen.

7. *Formuleren nadere eisen voor het protocol HYDROSTAB (minimum en maximum percentage effectieve vliegsas, vooronderzoek, ingangscontrole tijdens uitvoering van het werk, oplevercontrole van gerede laag t.a.v. levensduur verwachting).*

De 'Protocollen HYDROSTAB®; Programma van aanleg voor Hydrostab® - afdichtingslagen, 3de versie', d.d. 12 feb. 2001, en de protocollen HYDROSTAB+® , d.d. 02-12-2003, dienen te worden aangevuld:

a. par. 4.4. Vulstoffen

Toevoegen par. 4.4.5. CaO gehalte

Het CaO gehalte, bepaald volgens methode in Bijlage 6, dient minstens 2.0% te zijn

b. par. 5.2 Werkwijze bij de bepaling van de mengselsamenstelling

Toevoegen:

De vulstoffractie dient te bestaan uit vliegassen waarvan (de variatie van) het CaO gehalte is bepaald conform methodiek in Bijlage 6 van dit rapport. De hoeveelheid vulstof (% ds) in het gerede mengsel wordt berekend met:

$$\%vulstof = \frac{22}{\%CaO(in vulstof)}$$

c. par. 5.3 Eigenschappen van het mengsel

Toevoegen par. 5.3.9 CSH-gehalte

Het CSH-gehalte van het mengsel, bepaald volgens de methodiek in Bijlage H, dient 20-40 g/kg te bedragen.

d. par. 7.1 Ingangscontrole grondstoffen

Toevoegen onderaan par. 7.1

- (indien van toepassing) % vrije CaO

Bij voorkeur zou vliegas onder productcertificaat moeten worden aangekocht. Indien de leverancier van de vulstof (vliegas) geen (betrouwbare) opgave doet: per 100 ton bepaling van het CaO gehalte volgens Bijlage G van een represen-

tatief mengmonster (monstername conform bepalingen Bouwstoffen Besluit). In het ander geval kan worden volstaan met één bepaling per 500 ton.

e. par. 7.4 Afnamecontrole en eisen aan de gerede laag
Toevoegen par. 7.4.6 CSH-gehalte
- Het CSH-gehalte, bepaald volgens Bijlage H, dient 20-40 g/kg (ds) te zijn.

f. par. 8.4 Vulstoffen
Toevoegen: par. 8.4.5 CaO gehalte
Keuringscriterium
Het CaO gehalte dient te voldoen aan de in par. 4.4.5. gestelde eis.

Methode van onderzoek
Het CaO gehalte dient volgens Bijlage G (= Bijlage 6 van dit rapport) te worden bepaald.

Aantal bepalingen
Vooronderzoek: één maal
Proefveld: één maal
Ingangscontrole (indien leverancier geen opgaaf doet): één maal per 100 ton.

g. par. 8.7 Het gerede mengsel
Toevoegen: par. 8.7.9. CSH-gehalte

Keuringscriterium
Het gehalte CSH dient te voldoen aan de eisen volgens par. 5.3.9

Methode van onderzoek
Het CSH-gehalte dient te worden bepaald volgens Bijlage H (= Bijlage 7 van dit rapport)

Aantal bepalingen
Vooronderzoek: één maal
Proefveld: één maal

h. par. 8.8 De gerede laag (afnamecontrole)
Toevoegen: par. 8.8.4 CSH-gehalte

Keuringscriterium
Het gehalte CSH dient te voldoen aan de eisen volgens par. 5.3.9

Methode van onderzoek
Het CSH-gehalte dient te worden bepaald volgens Bijlage H (bevat Bijlage 7 van dit rapport)

Aantal bepalingen
Eenmaal per 2000 m^2

7 Conclusies

Bij de beoordeling van de functionele levensduur van HYDROSTAB gaat het niet alleen om de minerale laag, maar ook om de gehele constructie en eventuele milieueffecten. Primair dient de afdichtende werking van de minerale laag aan de eisen van het Stortbesluit te voldoen (maximaal lekverlies onder standaardcondities) en de milieuprestatie, bepaald volgens de methodiek van het CUR-rapport 2000-4 voldoet aan de eisen van het Bouwstoffenbesluit.

Invloed geotextiel
In dit rapport is aangegeven dat de wapening die extreme rek van HYDROSTAB bij ongelijkmatige zetting zou moeten voorkomen, in het algemeen geen functie heeft en bij meer dan 10% rek hooguit een tijdelijke functie heeft (geschat 5-10 jaar). Daarna vervalt die functie. De levensduur van HYDROSTAB wordt dus niet bepaald door de levensduur van de wapening (geotextiel).

Interactie Hydrostab vs. HDPE
Van HDPE folies in contact met HYDROSTAB mag een levensduur worden verwacht die groter is dan 100 jaar. Deze wijkt niet af van de verwachte levensduur in combinaties met andere minerale afdichtinglagen.

Immissie schadelijke stoffen vanuit Hydrostab in drainagelaag
Milieueffecten, i.c. immissie in de drainagelaag, ten gevolge van diffusie van stoffen vanuit HYDROSTAB via gaten en scheuren in de folie, beoordeeld conform het CUR-rapport 2000-4 (basis BsB), zijn volgens criteria van het Bouwstoffen Besluit niet aanwezig.
Gelet op de type reacties in Hydrostab wordt niet verwacht dat de gangbare opgeloste stoffen in aangrenzende minerale lagen of percolaat in het afval een nadelige invloed uitoefenen.

Aanbevolen gehalte CSH in Hydrostab
Om een voldoende lange levensduur van HYDROSTAB te bewerkstelligen, dienen eisen te worden gesteld aan de samenstelling. Daartoe dient in HYDROSTAB, in combinatie met de toegevoegde waterglas, een zekere hoeveelheid CSH-gel te worden gevormd voor de nalevering van silicagel. Op grond van eerder onderzoek (proefveld Boeldershoek) is afgeleid dat een hoeveelheid CSH-gel van 30 g/kg HYDROSTAB een levensduur garandeert van 180-500 jaar. Hydrostab is daarbij nog steeds plastisch. In het onderzoek werd een range van 0-40 g/kg CSH gevonden. Aanvullende berekeningen laten zien dat een levensduur van meer dan 100 jaar verwacht mag worden wanneer het CSH-gehalte ca. 20 g/kg bedraagt. Vooralsnog kan geen bovengrens worden aangegeven waarbij een harde en broze laag zou ontstaan. Om enerzijds het ontstaan van een harde laag Hydrostab te vermijden, en anderzijds een voldoende levenduur (> 100 jaar) te garanderen, dient de hoeveelheid CSH in Hydrostab 20-40 g/kg (d.s.) te bedragen.

Als vuistregel voor de hoeveelheid vulstof (vliegas) in Hydrostab, kan daarom worden aangehouden:

$$\%vulstof = \frac{22}{\%CaO(in\,vulstof)}$$

Bruikbaarheid vliegassen als vulstof in Hydrostab
CSH ontstaat uit een reactie tussen CaO, water en puzzolane stoffen. Deze stoffen worden via vliegas ingebracht. De benodigde puzzolane stoffen , ic. o.a. Si+Al+Fe-oxiden, die als 'glazen' (silicium-verbindingen) aanwezig zijn, zijn in vrijwel alle vliegassen toereikend. De hoeveelheid vrije CaO bepaalt puzzolane reacties in Hydrostab, aangenomen dat er geen cement of andere vormen van vrije CaO wordt toegevoegd. Zolang vaststaat dat het om vliegassen gaat, is de hoeveelheid CaO bepalend voor de geschiktheid voor HYDROSTAB.
Vliegassen die voor de productie van Hydrostab worden gebruikt, dienen minstens 2% vrije CaO te bevatten. Van de onderzochte vliegassen voldoen alleen de poeder-koolvliegassen aan dit criterium. De onderzochte poederkoolassen assen bevatten ca. 15% CaO.

Doorlatendheid, dichtheid en vochtgehalte HYDROSTAB
De aangetroffen dichtheid van HYDROSTAB voldoet ruimschoots aan de eisen. Het gemeten vochtgehalte bleek samen te hangen met de gemeten dichtheid en is vrijwel gelijk aan het verzadigde vochtgehalte. Daaruit blijkt dat Hydrostab geen vocht verliest. De ruimtelijke structuur van de silicagel voorkomt kennelijk dat het vochtgehalte afneemt, waardoor de afdichtende werking behouden blijft. De doorlatendheid is lager dan de eisen: de 90%-betrouwbaarheidsbovengrens ligt ruim onder de eis volgens het Stortbesluit. Daarmee wijken de metingen niet significant af van de metingen die eerder op het proefveld Boeldershoek waren gedaan. Het proefveld was derhalve representatief voor de praktijksituatie, ondanks dat daar een folie ontbrak.

Aanpassen 'Protocollen …' 3de versie, d.d. 12 feb. 2001 en Hydrostab+, d.d. 02-12-2003
Om een lange levensduur van HYDROSTAB te realiseren, dient het mengsel naast andere eisen die in bovenstaande protocollen staan genoemd, ook te voldoen aan de samenstellingseisen t.a.v. het CSH-gehalte. Al in het vooronderzoek dient van de vulstof (vliegas) het CaO gehalte te worden bepaald, evenals het daarmee gerealiseerde CSH-gehalte van het gerede mengsel. Tijdens de aanleg van HYDROSTAB, dient controle (meting) plaats te vinden van het CaO gehalte van de vulstof (ingangscontrole) en steekproefsgewijze van het CSH-gehalte van de gerede laag. Voor beide zijn protocollen ontwikkeld op basis van het in dit rapport gepresenteerd onderzoek (bijlagen 6 resp. 7). De ingangscontrole van het CaO gehalte van vliegassen kan vervallen indien de leverancier deze onder certificaat levert.
Voorstellen voor aanpassing van bovengenoemde protocollen zijn in hoofdstuk 5 geformuleerd.

Overige conclusies

Gelet op de huidige inzichten kan de samenstelling van HYDROSTAB nog wellicht nog verder worden geoptimaliseerd voor de verhouding waterglas- en (effectieve) vliegas gehaltes.

Tot slot kan worden geconcludeerd dat met HYDROSTAB een afdichting te realiseren is onder een systeem van sluitende kwaliteitborging met een levensduur van meer dan 100 jaar.

Literatuur

Boels, D., J. Bril, E. Hummelink & O. Boersma, 2005a. Durability of HYDROSTAB; a field investigation and prognosis. Wagenigen, Alterra, Report 1218.

Boels, D., J. Bril, E. Hummelink & O. Boersma, 2005b. Duurzaamheid Hydrostab; een veldonderzoek en een prognose. Wagenigen, Alterra, Rapport 1118.

Certicon, 2006. Rapportage keuringen BKB Reststoffen management BV. Veenendaal, Certicon Kwaliteitskeuringen B.V., rapportnummer 2005-0212.

Coradin, T. & P.J. Lopez, 2003. Biogenic Silica Patterning: Simple Chemistry or Subtle Biology? ChemBioChem, 2003, 3, pp 1-9.

CUR, 2000. 'Top liners containing waterglass for landfill sites; Methodology for Environmental Assessment'. Gouda, CUR-report 2000-4, December 2000.

Janz, M. & S.E. Johansson, 2002. Olika bindemedels funktion vid djupstabilisering. Linköping, Swedish Deep stabilisation centre, Report 9E.

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.

Huybrechts, D. & R. Dijkmans, 2000. Beste Beschikbare Technieken voor de verwerking van RWZI- en gelijkwaardig industrieel afvalwaterzuiveringsslib.
Vlaams Kenniscentrum voor Best Beschikbare Technieken (BBT). Vito - 2000/IMS/R, rapport 001383, pp. 277.

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.

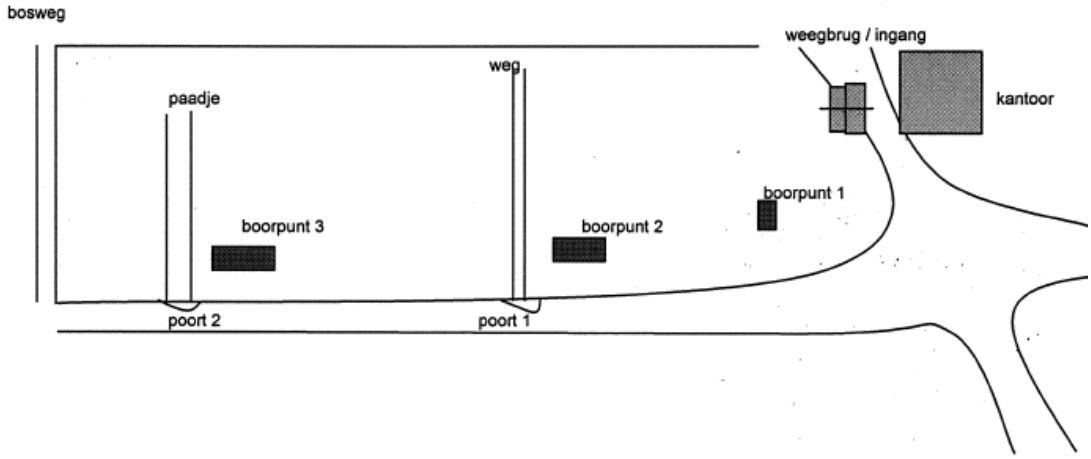
Palomo, A., M.W. Grutzeck & M.T. Blanco, 1999. Alkali-Activated Fly Ashes. A Cement for the Future. Cement and Concrete Research, 29 (8), 1313-1321.

Rimstidt, J. D., 1997. Quartz Solubility at Low Temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta, 59 (1), p. 77-85.

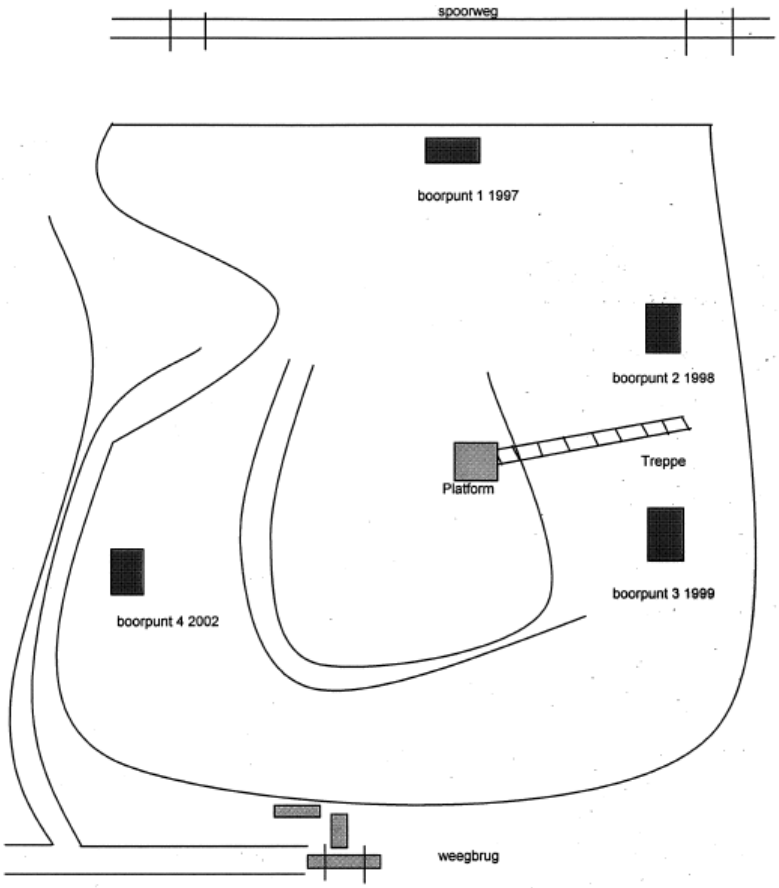
Tarnowski, C., S. Baldauf & S. Sost, 2005. 'Assessment of the durability of HDPE-geomembranes in landfills practical approach under consideration of material examination performed during service life. Proceedings Sardiniaa 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 3-7 October 2005.

Bijlage 1 Ligging monsterplekken

Situatieschets monsterpunten Vlagheide



Situatieschets monsterpunten RAZOB



Bijlage 2 Dichtheid, vochtgehalte, doorlatendheid en uitloging

Tabel 1 Onderzoekresultaten HYDROSTAB

Herkomst	Gatnr.	Laag	Code	Droge stof (kg/m^3)	Vocht (% droge massa)	Doorl. h.(10 ^{0}C) x 10^{-11} m/s	Uitloging vgl. NEN-EN 12457-2 (mg/kg d.s)		
							Koper (Cu)	Zink (Zn)	Chloride (Cl)
Antwerpen	Up1	laag 2, vak 12	AU1L2						
	Up2	laag2, vak 12	AU2L2	1118	46.9				
	Up3	laag2, vak 12	AU3L2	1099	50.8				
Razob	Gat 1	0 - 10	R1 0.0 - 0.1				0.350	5.10	4800
		15 - 30	R1 0.1 - 0.3				45.000	10.00	5000
		30 - 50	R1 0.3 - 0.5				19.000	15.00	5500
		Up1	RU1D	1198 (1178)	38.40(38.3)	5.92			
	Gat 2	5 - 15	R2 0.0 - 0.1				4.000	1.90	3300
			R2 (0.3)				31.000	2.70	3600
		30 - 50	R2 0.3 - 0.5				33.000	2.10	3100
		Up 2	RU2D	1226(1201)	38.50(38.3)	5.29			
	Gat 3	5 - 15	R3 0.0 - 0.1				0.580	1.10	
		15 - 30	R3 0.1 - 0.3				1.100	4.40	5400
		30 - 50	R3 0.3 0.5				<0.05	0.15	3900
		Up3	RU3D	1285(1235)	35.3(34.0)	8.54			
	Gat 4	10 - 15	R4 0.0 - 0.1				8.400	2.00	11000
		15 - 30	R4 0.1 - 0.3				17.000	1.00	8700
		40 - 50	R4 0.3 0.5				19.000	1.40	11000
		Up 4	RU4D	1270(1282)	32.4(30.8)	5.08			
Vlagheide	Gat 1	0 - 10	V1 0.0 - 0.1				0.370	1.10	2000
		10 - 30	V1 0.1 - 0.3				0.093	0.93	2300
		30 - 50	V1 0.3 - 0.5				<0.05	0.33	2000
		UP1 10 - 30	VU1D	1164 (1137)	42.7 (42.3)	5.11			
	Gat 2	0 - 10	V2 0.0 - 0.1				11.000	1.70	2200
		10 - 30	V2 0.1 - 0.3				16.000	0.91	2200
		30 - 50	V2 0.3 - 0.5				18.000	2.50	4100
		UP2 10-30	VU2D	1108 (1110)	42.7(39.8)	8.54			
	Gat 3	0 - 10	V3 0.0 - 0.1				0.180	1.30	3800
		10 - 30	V3 0.1 - 0.3				0.690	1.70	4000
		30 - 50	V3 0.3 - 0.5				0.075	0.32	4100
		UP3 10 - 30	RU3D	(1137)	(41.6)	1.12			

Bijlage 3 Titratie Hydrostab

Herkomst	Plek	Laag	Code	Titratie Hydrostab, pH																	
				buis 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Antwerpen	Up1	nr 2, vak 12	AU1L2	11.20	10.69	9.73	9.06	7.84	6.72	6.37	6.20	6.05	5.89	5.88	5.65	5.53	5.27	4.89	4.35	3.60	3.10	2.60	1.90
	Up2	nr 2, vak 12	AU2L2	11.54	11.00	10.06	9.49	8.66	7.49	6.93	6.54	6.32	6.13	5.97	5.84	5.78	5.52	5.09	4.60	3.90	3.82	2.69	2.19
	Up3	nr 2, vak 12	AU3L2																				
Razob	Gat 1	0 - 10	R1 0.0 - 0.1	11.27	10.41	9.40	8.48	7.37	6.80	6.57	6.44	6.26	6.20	6.09	6.05	5.97	5.79	5.56	5.42	4.87	4.05	3.32	2.06
		15 - 30	R1 0.1 - 0.3	11.86	11.52	10.98	10.35	9.60	8.74	8.06	7.44	7.01	6.76	6.49	6.33	6.23	5.98	5.72	5.39	4.98	4.19	3.50	2.51
		30 - 50	R1 0.3 - 0.5	11.81	11.58	11.04	10.47	9.55	8.62	7.92	7.39	6.98	6.73	6.50	6.36	6.24	6.01	5.82	5.56	5.06	4.42	3.63	2.46
		Up1	RU1D																				
	Gat 2	5 - 15	R2 0.0 - 0.1	11.56	10.85	9.76	9.13	8.22	7.15	6.87	6.62	6.47	6.32	6.18	6.10	6.04	5.88	5.76	5.65	5.52	5.20	4.66	3.14
			R2 (0.3)																				
		30 - 50	R2 0.3 - 0.5	11.93	11.66	11.14	10.47	9.73	8.73	8.00	7.44	7.05	6.77	6.53	6.32	6.22	6.06	5.86	5.66	5.51	4.97	4.25	2.76
		Up 2	RU2D																				
	Gat 3	5 - 15	R3 0.0 - 0.1	11.53	10.86	9.80	8.24	7.90	7.00	6.65	6.38	6.18	6.03	5.89	5.75	5.68	5.41	5.02	4.33	3.66	3.34	3.22	1.68
		15 - 30	R3 0.1 - 0.3	11.61	10.95	9.81	9.24	8.33	7.30	6.83	6.52	6.30	6.13	5.98	5.83	5.73	5.32	4.50	3.70	3.24	2.59	2.06	1.51
		30 - 50	R3 0.3 0.5	11.56	11.01	9.97	9.45	8.94	7.75	7.19	6.81	6.60	6.40	6.19	6.05	5.97	5.50	5.01	3.90	3.51	2.46	1.93	1.60
		Up3	RU3D																				
	Gat 4	10 - 15	R4 0.0 - 0.1	11.45	11.04	10.03	9.40	8.66	7.59	7.07	6.72	6.48	6.27	6.09	5.96	5.87	5.57	4.99	4.24	3.64	3.12	2.58	1.67
		15 - 30	R4 0.1 - 0.3	11.48	10.79	9.68	9.11	8.01	6.97	6.57	6.34	6.15	6.04	5.91	5.81	5.73	5.49	5.00	4.00	3.54	3.02	2.17	1.63
		40 - 50	R4 0.3 0.5	11.53	11.12	10.41	9.67	8.86	7.70	7.11	6.74	6.48	6.33	6.14	5.98	5.87	5.52	5.03	4.31	3.52	3.02	2.29	1.56
		Up 4	RU4D																				
Vlagheide	Gat 1	0 - 10	V1 0.0 - 0.1	11.14	10.40	9.64	9.07	7.91	7.55	7.16	6.92	6.76	6.61	6.48	6.36	6.24	6.06	5.85	5.75	5.58	5.27	4.63	3.05
		10 - 30	V1 0.1 - 0.3	11.02	10.32	9.54	8.64	7.74	7.31	7.06	6.85	6.65	6.52	6.41	6.32	6.19	6.04	5.85	5.66	5.44	5.06	3.97	2.88
		30 - 50	V1 0.3 - 0.5	10.97	10.27	9.56	8.62	7.85	7.31	7.01	6.82	6.63	6.51	6.41	6.27	6.22	6.02	5.84	5.66	5.57	5.17	4.39	3.05
		UP1 10 - 30	VU1D																				
	Gat 2	0 - 10	V2 0.0 - 0.1	11.74	11.41	10.86	10.27	9.47	8.55	7.82	7.33	7.04	6.78	6.56	6.41	6.25	6.03	5.80	5.59	5.29	4.70	4.25	3.06
		10 - 30	V2 0.1 - 0.3	11.65	11.21	10.41	8.68	7.77	7.33	7.11	6.86	6.69	6.51	6.40	6.29	6.24	6.00	5.86	5.62	5.43	4.99	4.26	3.17
		30 - 50	V2 0.3 - 0.5	11.79	11.49	10.80	9.94	9.15	8.09	7.46	7.05	6.75	6.54	6.34	6.21	6.09	5.95	5.75	5.53	5.26	4.83	3.94	2.74
		UP2 10-30	VU2D																				
	Gat 3	0 - 10	V3 0.0 - 0.1	11.39	10.58	9.69	9.15	7.99	7.29	7.04	6.85	6.68	6.55	6.42	6.31	6.21	6.13	5.89	5.83	5.59	5.50	5.23	3.35
		10 - 30	V3 0.1 - 0.3	11.40	10.52	9.74	9.25	8.56	7.47	7.13	6.90	6.70	6.54	6.40	6.32	6.24	5.99	5.78	5.71	5.54	5.46	5.24	3.38
		30 - 50	V3 0.3 - 0.5	11.39	10.65	9.82	8.92	8.09	7.34	6.97	6.74	6.60	6.49	6.38	6.26	6.24	6.02	5.82	5.66	5.47	5.21	4.16	2.74
		UP3 10 - 30	RU3D																				

Bijlage 4 Brief IPO werkgroep AF4a

Directie Groen, Water en Milieu
afdeling Vergunningen

Contactpersoon
ing. E.R. Foppen
Doorkiesnummer
070 - 441 64 85
E-mail
foppen@pzh.nl

Provinciehuis
Zuid-Hollandplein 1
Postbus 90602
2509 LP Den Haag

Telefoon
070 - 441 66 11
Fax
070 - 441 79 20
Website
www.zuid-holland.nl

BKB Reststoffen management
t.a.v. de heer ing. H.B. Beukema
Van Ittersumstraat 38
7721 DL Dalfsen

Ons kenmerk	Uw kenmerk	Bijlagen	Datum
DGWM/2005/5854-2	-	-	18 juli 2005

Onderwerp
Duurzaamheid Hydrostab

Geachte heer Beukema,

Naar aanleiding van het door u aan de interprovinciale werkgroep nazorg, AF4a, bij brief van 14 april 2005 toegestuurde rapport "Duurzaamheid Hydrostab; een veldonderzoek en een prognose, Alterra-rapport 1118, 2005", berichten wij u als volgt.

Het rapport is op 11 juli 2005 door vertegenwoordigers van de werkgroep AF4a, de adviesgroep Bentin, besproken. Onderstaand treft u onze reactie aan. Daarin beperken wij ons tot de hoofdzaken.

De rapportage geeft ons aanleiding tot het maken van de volgende drie hoofdopmerkingen:

1. Het rapport gaat uit van een bepaalde samenstelling van het hydrostab mengsel. Niet wordt ingegaan op de mate van chemische verontreinigingen die in de diverse te mengen minerale materialen aanwezig (kunnen) zijn. Vanuit de praktijk is inmiddels genoegzaam bekend dat er sprake is van een aanzienlijke variatie in recepturen van toegepaste minerale materialen en evenzeer van een aanzienlijke spreiding van de daarin aanwezige concentraties verontreinigende stoffen. Het rapport gaat daar niet op in. Onduidelijk blijft derhalve in hoeverre de in het rapport opgenomen prognose van de functionele levensduur wel representatief is, gegeven de veelheid aan de in de praktijk ingezette mengsels. Sterker nog, wij vragen ons af of er gegeven de in de praktijk voorkomende spreiding als hiervoor bedoeld, überhaupt wel een eenduidige prognose kan worden gegeven, dan wel dat dit niet per definitie mengsel gerelateerd is.

2. De in het rapport opgenomen prognose is gebaseerd op een aantal data. Deze zijn ontleend aan literatuur- en laboratoriaonderzoek en aan resultaten die zijn verkregen bij

Tram 9 en
bus 65 en 88 stoppen
bij het provinciehuis.
Vanaf station Den Haag CS
is het tien minuten lopen.
De parkeerruimte voor
auto's is beperkt.

metingen aan een aangelegd proefveld. Er is echter geen inzicht gegeven in de vraag in hoeverre deze data vanuit praktijkervaringen op grootschalige uitgevoerde werken en daarop gebaseerde langjarige (meet-)ervaringen zijn gevalideerd en derhalve als representatief zijn aan te merken. Tevens is niet gemotiveerd waarom met de nu beschikbare data een voldoende onderbouwde prognose voor de lange(re) termijn kan worden gedaan.

3. Onderdeel van de hydrostabconstructie, zoals die in een bovenafdichting wordt aangebracht, is een geotextiel. De effectieve werking daarvan is mede bepalend voor de functionaliteit van de hydrostabconstructie. Het rapport beperkt zich tot de minerale bestanddelen van hydrostab. In hoeverre bijvoorbeeld mengselsamenstelling, de chemische verontreinigingen die in de diverse te mengen minerale materialen aanwezig (kunnen) zijn en de uitvoeringswijze overeenkomstig het protocol hydrostab van 25 juni 2002 van invloed zijn op de prognose van de functionele levensduur van de totale hydrostabconstructie (dus inclusief geotextiel) is niet in het rapport opgenomen en beschouwd. In dit verband wijzen wij u op het rapport "Functionele levensduur van minerale afdichtingsmaterialen en kunststoffen in vloeistofdichte eindafwerkingen van stortplaatsen, Alterra rapport 290, 2001" waarin al is vastgesteld dat de eisen in de huidige protocollen en beoordelingsrichtlijnen (gedoeld wordt op de protocollen die van toepassing zijn op geotextielen) een levensduur van 35 jaar beogen. De in het rapport gedane aanbevelingen, die protocollen aanscherpen en representatieve duurzaamheidseisen voor geotextielen opstellen, hebben wij destijds overgenomen. Voor zover ons bekend is deze aanbeveling echter tot op heden niet uitgevoerd. Ook ten behoeve van de beoordeling van de functionele levensduur van een hydrostabmengsel achten wij dit een wezenlijk aandachtspunt.

Wij geven u in overweging het rapport op bovenstaande punten aan te vullen. Daarna zijn wij gaarne bereid om daarover wederom onze mening te geven.

Met het oog op de naar ons oordeel te nemen vervolgstappen zijn wij gaarne bereid om daaraan voorafgaand met u en uw adviseurs een gesprek aan te gaan.

Gespreksonderwerpen zouden daarbij kunnen zijn:
- onze bovenstaande reactie;
- gerichte sturing te geven aan de door ons bedoelde vervolgstappen.

Zoals door de heer Foppen op 13 juli 2005 telefonisch met u besproken zullen wij hiervoor binnenkort een afspraak maken met de heer Boels van Alterra.

Overigens merken wij, ter voorkoming van misverstanden, tot slot nog het volgende op.

De bovenafdichting op een stortplaats bestaat uit een samengestelde constructie.
Elk van de samenstellende lagen (steunlaag, minerale laag, folie, drainagelaag, afdeklaag) bestaat uit afwijkende materialen die ieder ook hun eigen materiaaleigenschappen, duurzaamheidskarakteristieken en kwaliteitseisen hebben.

provincie ZUID HOLLAND

Datum
18 juli 2005
Ons kenmerk
DGWM/2005/5854-2
Pagina 3/3

Bij de beoordeling van de duurzaamheid van een constructie zal het bevoegd gezag uiteraard het totale samenstel van de constructie in beschouwing nemen en haar oordeel dus niet baseren op een op zichzelf staand onderdeel van die constructie.

Een kopie van deze brief hebben wij verstuurd naar de heer Boels.

Hoogachtend,

De IPO werkgroep AF4a
namens deze de voorzitter van de adviesgroep Bentin

ing. E.R Foppen

Bijlage 5 Verslag bespreking d.d. 14 dec. 2005

Kort verslag van de bespreking op 14 december 2005 tussen IPO vertegenwoordigers (J. Ditters (NB) en T. Hillebregt (Gld) met de heer H. Beukema (BKB Reststoffenmanagement) en de D. Boels (Alterra, in zijn hoedanigheid als adviseur van BKB Reststoffenmanagement) mbt een programma-voorstel voor het uitvoeren van nader onderzoek nav het rapport "duurzaamheid Hydrostab, een veldonderzoek en een prognose" (Alterra-rapport 1118, 2005).

De heer Beukema deelt mede dat hij aan Alterra (de heer Boels) opdracht heeft gegeven tot het uitvoeren van vervolgonderzoek nav het rapport "duurzaamheid Hydrostab, een veldonderzoek en een prognose" (Alterra-rapport1118, 2005).
Dit vervolgonderzoek komt voort uit:

- De brief van het IPO van 18 juli 2005;
- Het verslag van de bespreking op 11 augustus 2005 tussen IPO vertegenwoordigers, J. Ditters (NB), T. Hillebregt (Gld) en H. van Leent-Smit (ZH) met de heer D. Boels (Alterra) m.b.t. het rapport "duurzaamheid Hydrostab, een veldonderzoek en een prognose";
- De brief van het IPO van 27 oktober 2005.

De heer Beukema deelt voorts mede dat:

- er al een programmavoorstel door de heer Boels is opgesteld;
- de heer Boels op basis daarvan opdracht heeft gekregen dat voorstel uit te voeren;
- het onderzoek mbt vliegas (het percentage "effectieve" vliegas, in casu de hoeveelheid pozzolane stoffen in het mengsel) inmiddels is ingezet;
- het onderzoek naar het maximaal vochtgehalte in hydrostab op korte termijn zal worden gestart.

Vanuit IPO wordt aangeven dat, gelet op de nu verstrekte informatie, het doel van het gesprek dan zal zijn om na te gaan of het aanvullende onderzoekstraject aansluit bij de randvoorwaarden zoals door het IPO aangegeven in de voornoemde documenten.

De volgende afspraken worden gemaakt:

1. Het in gang gezette onderzoek naar de diverse typen vliegas is akkoord
2. Wel dient aanvullend de vraag te worden beantwoord of de samenstelling van de nu te onderzoeken vliegassen representatief zijn. Daartoe dient hun samenstelling te worden vergeleken met informatie die aan bestaande literatuur kan worden ontleend. Het onderzoek zal aldus door de heer Boels worden uitgevoerd en gerapporteerd;
3. Het resultaat van het aan de vliegassen uit te voeren onderzoek dient te worden vertaald naar randvoorwaarden die aan het vooronderzoek van de mengselsamenstelling dienen te worden gesteld;
4. Om een duidelijke bevestiging van de gedane aannames te krijgen dienen er aanvullend voldoende en representatieve hydrostabmonsters genomen te worden van locaties die onder praktijkomstandigheden zijn aangelegd. BKB geeft aan daartoe bereid te zijn, uiteraard onder voorbehoud dat exploitanten daartoe medewerking willen verlenen. Ditters biedt aan daar eventueel ondersteuning bij te willen verlenen als het Brabantse locaties betreft
   Bij de monstername rekening houden met:
   - monsters nemen van meerdere locaties (bv Razob en Vlagheide);
   - spreiden over de diverse jaren van aanleg (1996 tot 2004);

- de toegepaste mengselsamenstellingen;
- de wijze waarop het werk is uitgevoerd in relatie tot eisen uit de diverse door de jaren heen gehanteerde protocollen;
- monsters te nemen over de gehele dikte (op 5 cm, 30 cm en 50 cm onder het oppervlak);
- herstel van de folie na monstername, dit onder toezicht van een gecertificeerde instantie die daarvan ook een rapportage dient te overleggen;

De monsters dienen minimaal op de volgende gegevens te worden onderzocht:

- verdichting;
- vochtgehalte;
- pozzolane eigenschappen van de vliegas;
- pH-buffer.

- Los van het onderzoek mbt duurzaamheid dient ook uitloogonderzoek plaats te vinden om inzicht te krijgen naar het uitlooggedrag van hydrostab meerdere jaren na aanleg. Het onderzoek zal aldus door of via de heer Boels worden uitgevoerd en gerapporteerd;

5 Mbt de betrouwbaarheidseis kan worden aangesloten bij bijlage A van de CUR 33: 90%;

6 De duurzaamheidsaspecten van het in hydrostab aanwezige geotextiel dienen eveneens inzichtelijk te worden. De heer Beukema geeft aan bereid te zijn daarvoor opdracht te verlenen aan TNO. Aldus wordt dit afgesproken. Op voorhand is al zeker dat er geen langjarige metingen mbt duurzaamheid beschikbaar zijn, dus de beoordeling dient plaats te vinden op basis van expert-judgement (het IPO verwijst naar de aanpak uit het Alterra rapport 290 van 1990). De rapportage van dit onderdeel zal worden geïntegreerd in het eindrapport;

7 Aandacht dient te worden besteed aan de mogelijke inwerking op hydrostab (en dus de duurzaamheid daarvan) van onder- of bovenliggende lagen cq vise versa. Aldus wordt afgesproken;

8 Er dient een beschouwing te worden gegeven over de invloed van andere elementen (dan die genoemd in het rapport 1118 van 2005)) op de duurzaamheid. Te denken valt aan:

- de omvang van in de samenstellende grondstoffen aanwezige verontreinigende stoffen;
- de inwerking vanwege diffusie vanuit de steunlaag in de hydrostab;
- de vanwege uitloging vanuit het stortmateriaal in het hydrostab vrijkomende verontreinigende stoffen.

Aldus wordt afgesproken;

9 Er dient nader inzicht te komen in de betrouwbaarheid van de gedane aannames inzake de coëfficiënten van een enkel omzettingsproces: deze is afgeleid van een omzettingscoëfficiënt die bij een hoge temperatuur is bepaald en op theoretische gronden geëxtrapoleerd naar een lage temperatuur die in hydrostab wordt aangetroffen.
Aldus wordt afgesproken.

Nadat dit traject is afgerond en de rapportage daarover beschikbaar is, dient een vervolgoverleg plaats te vinden.
Op basis van de dan te trekken conclusies dient daarna:

- (indien noodzakelijk) aanpassing te volgen van het protocol hydrostab;
- de kwaliteitsborging te worden verbeterd (dit kan overigens nu al worden gezet, uitgaande van de leveranciers van de reststoffen).

's-Hertogenbosch
16 december 2005
Jan Ditters

Bijlage 6 Titratie vliegas, bepaling CaO gehalte

Doel van deze titratie is de bepaling van het CaO gehalte van vliegas.

Inleiding

Voor het gebruik van vliegas in Hydrostab is het CaO gehalte van de vliegas belangrijk:

- Indien CaO aanwezig is treden in de vliegas onder invloed van water puzzolane reacties (reacties tussen CaO en Si/Al oxyde glazen) op, waarbij **CSH**-gel (**C**alcium-**S**ilicaat-**H**ydraat)gevormd wordt. Dit gel draagt bij aan de isolerende werking van de Hydrostab.
- Indien geen CaO in de vliegas aanwezig is, treden deze reacties niet op, daar geen andere bron van CaO aan het Hydrostab mengsel wordt toegevoegd. De methode werkt voor vliegassen met een vrij CaO percentage van 0-20% .

Methode

a) Calibratie pH electrode

Er moeten pH waarden boven 12 met enige nauwkeurigheid gemeten worden, in een medium met een ionsterkte (I) = 0.5
Daarom is het noodzakelijk de calibratie van de pH electrode uit te voeren op (1) de standaard buffer van pH=7 en (2) een hier gedefinieerde pH=13 buffer.

pH 13 buffer:

Prepareer 1 M oplossing NaOH en 0.4 M oplossing NaNO3.
Voeg aan 85 ml 0.4 M NaNO3 oplossing 15 ml 1 M NaOH toe.
De oplossing die ontstaat heeft een pH van 13.0 bij 20-25 ^{o}C en de ionsterkte is 0.5.

b) Uitvoering

Prepareer 0.5 M HNO_3 oplossingen, en 0.5 M $NaNO_3$ oplossing.

Voer per te analyseren monster het volgende schema uit:

Weeg in 16 afsluitbare buizen 1.00 g van het te analyseren monster af.

Nummer de buizen 0 t/m 15

Voeg toe:
Buis 0: 15 ml 0.5 M $NaNO_3$
Buis 1: 14 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 1 ml 0.5 M HNO_3
Buis 2: 13 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 2 ml 0.5 M HNO_3
Buis 3: 12 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 3 ml 0.5 M HNO_3
Buis 4: 11 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 4 ml 0.5 M HNO_3
Buis 5: 10 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 5 ml 0.5 M HNO_3
Buis 6: 9 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 6 ml 0.5 M HNO_3
Buis 7: 8 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 7 ml 0.5 M HNO_3
Buis 8: 7 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 8 ml 0.5 M HNO_3
Buis 9: 6 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 9 ml 0.5 M HNO_3
Buis 10: 5 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 10 ml 0.5 M HNO_3
Buis 11: 4 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 11 ml 0.5 M HNO_3
Buis 12: 3 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 12 ml 0.5 M HNO_3
Buis 13: 2 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 13 ml 0.5 M HNO_3
Buis 14: 1 ml 0.5 M $NaNO_3$ en 14 ml 0.5 M HNO_3
Buis 15: 15 ml 0.5 M HNO_3

Schud de buizen 24 uur.
Meet de pH in de vloeistoffen.

Interpretatie resultaten

Het buisnummer komt overeen met de hoeveelheid toegevoegd HNO3.

- Indien de **pH in buis 0** lager dan 11.4 is, bevat de vliegas **geen** vrije CaO (<0.2%).

- Indien de **pH in buis 0** hoger is dan **11.4** maar lager dan **12.25**, dan bevat de vliegas zeer weinig CaO. De hoeveelheid in %CaO kan worden berekend met de vergelijking: (A = 12.25 – pH)

  $\%CaO = 1.4 - 2.7 * A + 1.55 * A^2$

  Bijvoorbeeld: pH = 11.8 => %CaO = 0.50

- Is de **pH in buis 0** hoger dan 12.25, bepaal vervolgens het laagste buisnummer waarbij de pH **onder 12** komt (buisnummer = **X**, pH van deze buis = pH(X)).

  Het gehalte CaO is: ($B = 12 - pH(X)$, $B \leq 1$)

  $\%CaO = 1.4 * \mathbf{X} + (0.84 - 0.84 * B)$

  Voorbeeld 1: pH (buis 7) = 12.43
  pH (buis 8) = 11.79

  Dan: $\%CaO = 1.4 * (8) + (0.84 - 0.84 * 0.21) = 11.86\%$

Voorbeeld 2: pH (buis 0) = 12.32
pH (buis 1) = 11.35

%CaO = 1.4 * (1) +(0.84 – 0.84 * 0.65) = 1.69%

Voorbeeld 3: pH (buis 15) = 12.30

Dan %CaO > 1.4 *(15) dus groter dan 21%

Bijlage 7 Titratie Hydrostab, bepaling CSH-gehalte

Voorbereiding
Prepareer per monster ca. 10 ml 0.3 M NaOH en 160 ml 0.3 M HNO3 oplossingen, en 260 ml 0.3 M NaNO3 oplossing.

2. Uitvoering

a) Calibratie pH electrode
Er moeten pH waarden boven 12 met enige nauwkeurigheid gemeten worden, in een medium met een ionsterkte (I) = 0.5
Daarom is het noodzakelijk de calibratie van de pH electrode uit te voeren op (1) de standaard buffer van pH=7 en (2) een hier gedefinieerde pH=13 buffer.

pH 13 buffer:
Prepareer 1 M oplossing NaOH en 0.4 M oplossing NaNO3.
Voeg aan 85 ml 0.4 M NaNO3 oplossing 15 ml 1 M NaOH toe.
De oplossing die ontstaat heeft een pH van 13.0 bij 20-25 ^{o}C en de ionsterkte is 0.5.

Voer per te analyseren monster het volgende schema uit:

2.1 Afwegen monstermateriaal

Meng het verkregen monstermateriaal grondig. Eventueel zeven over 2 mm zeef.
Weeg in 20 afsluitbare buizen **2.0** g van het te analyseren (veldvochtig) monster af.
Weegnauwkerigheid: ± 0.02 gram

Nummer de buizen 1 tm. 20

2.2 Toediening zuur en base

Voeg toe:

Buis 1: 3 ml 0.3 M NaOH en 17 ml 0.3 M NaNO3	(=0.45 eq OH-/kg)
Buis 2: 2 ml 0.3 M NaOH en 18 ml 0.3 M NaNO3	(=0.30 eq OH-/kg)
Buis 3: 1 ml 0.3 M NaOH en 19 ml 0.3 M NaNO3	(=0.15 eq OH-/kg)
Buis 4: 0.5 ml 0.3 M NaOH en 19.5 ml 0.3 M NaNO3	(=0.075 eq OH-/kg)
Buis 5: 20 ml 0.3 M NaNO3	
Buis 6: 1 ml 0.3 M HNO3 en 19 ml 0.3 M NaNO3	(=0.15 eq H+/kg)
Buis 7: 2 ml 0.3 M HNO3 en 18 ml 0.3 M NaNO3	(=0.30 eq H+/kg)
Buis 8: 3 ml 0.3 M HNO3 en 17 ml 0.3 M NaNO3	(=0.45 eq H+/kg)
Buis 9: 4 ml 0.3 M HNO3 en 16 ml 0.3 M NaNO3	(=0.60 eq H+/kg)
Buis 10: 5 ml 0.3 M HNO3 en 15 ml 0.3 M NaNO3	(=0.75 eq H+/kg)
Buis 11: 6 ml 0.3 M HNO3 en 14 ml 0.3 M NaNO3	(=0.90 eq H+/kg)

Buis 12: 7 ml 0.3 M HNO3 en 13 ml 0.3 M NaNO3 (=1.05 eq H+/kg)
Buis 13: 8 ml 0.3 M HNO3 en 12 ml 0.3 M NaNO3 (=1.20 eq H+/kg)
Buis 14: 10 ml 0.3 M HNO3 en 10 ml 0.3 M NaNO3 (=1.50 eq H+/kg)
Buis 15: 12 ml 0.3 M HNO3 en 8 ml 0.3 M NaNO3 (=1.80 eq H+/kg)
Buis 16: 14 ml 0.3 M HNO3 en 6 ml 0.3 M NaNO3 (=2.10 eq H+/kg)
Buis 17: 16 ml 0.3 M HNO3 en 4 ml 0.3 M NaNO3 (=2.40 eq H+/kg)
Buis 18: 18 ml 0.3 M HNO3 en 2 ml 0.3 M NaNO3 (=2.70 eq H+/kg)
Buis 19: 20 ml 0.3 M HNO3 (=3.00 eq H+/kg)
Buis 20: 24 ml 0.3 M HNO3 (=3.60 eq H+/kg)

2.3 Behandeling buizen

Schudt de buizen 24 uur.

2.4 Metingen

Meet de pH in de vloeistoffen.
Noteer: (a) monsternummer, omschrijving monstermateriaal, datum
(b) buisnummer + pH
En na berekening van CSH-gehalte volgens schema onder het kopje ***Rekenschema***:
(c) noteer CSH-gehalte

Rekenschema

De berekeningen dienen door een deskundige te worden uitgevoerd

De resultaten van de titraties worden geanalyseerd met behulp van onderstaand rekenschema, uitgaande van het alkaliniteitsprincipe:

Voor zwakke zuren geldt de dissociatie reactie:

$$HA \Leftrightarrow H^+ + A^- \quad ; pKz = X$$

dus: $10^{-pKz} = (H^+) * (A^-) / (HA)$ *(1)*

Verder kennen we de massabalans van de vergelijking van A-totaal:

$A\text{-}total = A^- + HA$ *(2)*

Combinerene we (1) en (2):

$A\text{-}total = (A^-) * [1 + 10^{pKz} * (H^+)]$ *(3)*

Derhalve is:

$(A^-) = A\text{-}total / [1 + 10^{pKz} * (H^+)]$ *(4)*

We definiëren de alkaliniteitsfunctie inclusief een aantal andere zwakke zuren HB, HC etc.:

$$Alk = (A^-) + (B^-) + (C^-) + \ldots + (OH^-) - (H^+) \quad (5)$$

Die gecombineerd met vgl. 4 resulteert in:

$$Alk = A\text{-}total * F_A + B\text{-}total * F_B + C\text{-}total * F_C + \ldots + (OH^-) - (H^+) \quad (6)$$

En

$$F_A = 1 / [1 + 10^{pKz(A)} * (H^+)] \text{ etc.} \quad (7)$$

Door toevoeging van een zuur of base, verandert de pH, waardoor de waarde van de functies F verandert (vgl.7). De hoeveelheid toegevoegde zuur of base is bekend (zie bovenstaande schema) en wordt aangeduid met Acbas (waarde positief voor een base, waarde negatief voor een zuur). We krijgen nu de volgende relatie:

$$Acbas - (OH^-) + (H^+) = - Alk + A\text{-}total * F_A + B\text{-}total * F_B + C\text{-}total * F_C + \ldots \quad (8)$$

Deze vergelijking (vgl. 8) kan worden opgelost zolang het aantal titraties met verschillende toevoegingen gelijk of groter is dan het aantal zwakke zuren + 1. Zodra dit aantal titraties groter is, bijvoorbeeld minstens 2 * (n+1), en de pH range ruim toereikend is, kunnen we dit systeem oplossen met een multipele lineaire regressie. Daarmee wordt naast de hoeveelheden (i.c. A-total etc.) ook de nauwkeurigheid (standaarddeviatie) verkregen van elk individueel zwak zuur.
Om de titratiecurven van HYDROSTAB te verklaren gebruik de volgende pKz waarden:

1. pKz = 3.0 Dit komt ruwweg overeen met ijzer(3)oxiden.
2. pKz = 4.5 Hiervoor wordt aangenomen dat dit de CEC (organische stof) beschrijft.
   Ook de aanwezige (amorfe) Al-oxiden worden hierin meegenomen.
3. pKz = 6.0 Dit is de calciumcarbonaat (CaCO3) in de Hydrostab. De pKz waarde komt goed overeen met de CO_2/HCO_3 evenwichtsconstante (=6.2).
4. pKz = 8.0 Hiervan wordt aangenomen dat dit de CSH (~tobermoriet) voldoende beschrijft.
5. pKz = 11.5 Dit kan van alles zijn, er is een bufferniveau boven pH=11 nodig om de titratiecurven (m.n. dat deel waarbij OH- is toegevoegd) te beschrijven.

De gebruikte waarden zijn niet verder geoptimaliseerd: De fit van de data is altijd erg goed ($R^2 > 0.99$) en de karakterisering is toch slechts operationeel gedefinieerd.

Het gehalte CSH- wordt uit de titratiecurven berekend waarbij voor de chemische samenstelling van CSH moet worden uitgegaan van Tobermoriet ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 . 8\ H_2O$).
Tevens dient daarbij de verklaarde variantie (R^2) te worden bepaald.