

AUGUSTUS 1995



Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

RIZA Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling

ECN-CX--95-013  
VERTROUWELIJK



# MILIEUCHEMISCHE EFFEKTEN BIJ HET GEBRUIK VAN STAALSLAK IN OEVERBESCHERMING: LABORATORIUM VOORSPELLINGEN EN PRAKTIJKWAARNEMINGEN

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



MILIEUCHEMISCHE EFFEKTEN BIJ  
HET GEBRUIK VAN STAALSLAK IN  
OEVERBESCHERMING:  
LABORATORIUM VOORSPELLINGEN  
EN PRAKTIJKWAARNEMINGEN

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

1. Rapport nr.	7. Archief nr.	
2. Titel en subtitel Rapport Milieuchemische effecten bij het gebruik van staalslak in oeverbeschermingen: laboratoriumvoorspellingen en praktijkwaarnemingen	8. Datum Publikatie maart 1995	
	9. Rapport nr. Instituut ECN-CX-95-013	
3. Schrijver(s) R.N.J. Comans, H.A. van der Sloot, D. Hoede, P. Bonouvrie	10. Tijdschrijf nr.	
4. Uitvoerend Instituut, Naam, Adres Energieonderzoek Centrum Nederland Postbus 1 1755 ZG Petten	11. Opdracht nr. DB-535	
	12. Rapporttype en periode Verslag onderzoek uitloging staalslak op laboratorium-, semi-praktijk- en praktijkschaal 1990 - 1991	
5. Opdrachtgevers Rijkswaterstaat, RIZA Postbus 17 8200 AA Lelystad Contactpersoon: P.J.C. Kuiper		
5. Titel onderzoeksproject Emissies uit oeverbeschermingsmaterialen als diffuse bron van oppervlaktewaterverontreiniging		
13. Samenvatting		
<p>Het rapport geeft verkennend onderzoek naar de uitloging van staalslak weer dat is uitgevoerd op laboratorium-, semi-praktijk-, en praktijkschaal. Doel van het onderzoek is na te gaan of een mogelijk verband kan worden gelegd tussen uitlooggegevens verkregen uit een laboratorium diffusie-proef (ook wel standtest genoemd) en praktijksituaties. Het onderzoek is uitgevoerd met LD-staalslakken. Deze slakken vertonen reducerende eigenschappen, die van invloed zijn op het uitlooggedrag.</p> <p>Uit het onderzoek blijkt dat er onderin het slakkenpakket een reducerende zone ontstaat als gevolg van onvoldoende toevoer van zuurstofrijk water. Calcium en barium kunnen in deze gereduceerde zone veel beter uitlogen dan in een geoxideerd milieu. Deze twee elementen blijken echter nabij het grensvlak reducerend/oxiderend te precipiteren als calciumcarbonaat en bariumsulfaat. Het calciumgehalte in de staalslak was veel te hoog, waardoor de LD slakken uiteenvielen. Een goede controle op de bestendigheid van de slak is daarom van groot belang.</p> <p>Vanadium blijkt in het "geoxideerde" gedeelte van het slakkenpakket goed uit te logen. Hoewel diffusie naar het gereduceerde gedeelte plaatsvindt, en ook adsorptie aan ijzerhydroxide mag worden verwacht, wordt in de omgeving van het slakkenpakket een licht verhoogde concentratie aan vanadium aangetroffen in het oppervlaktewater.</p> <p>Ten aanzien van de uitvoering van de laboratoriumtesten worden aanbevelingen gedaan. Omdat zowel reducerende als oxiderende omstandigheden blijken op te treden, dient voor beide situaties de uitloging te worden bepaald. Dergelijke testomstandigheden zijn nog niet gestandaardiseerd. Voorstellen hiertoe zijn in summiere vorm in het rapport besproken.</p> <p>Bij het onderhavige onderzoek bleek er tijdens de semi-praktijkproef ongeveer een 10 keer zo hoge emissie in mg/m<sup>2</sup> in 64 dagen op te treden als tijdens de standtest (voor barium ten opzichte van de reducerende stand-testgegevens en voor vanadium ten opzichte van de oxiderende stand-testgegevens). Het milieu in het semi-praktijk-onderzoek en het praktijkonderzoek blijken goed met elkaar overeen te komen, zodat ook voor de vertaling van laboratoriumuitloging naar de praktijk een factor 10 geldt voor de eerste 64 dagen.</p> <p>In het rapport zijn op basis van deze emissies de theoretische concentraties in het aangrenzende oppervlaktewater berekend en vergeleken met de gemeten werkelijke gehalten. Het werkelijke gehalte blijkt steeds lager te liggen dan het voorspelde gehalte, hetgeen wijst op een mogelijk grotere verversing van het aangrenzende oppervlaktewater (aangenomen is een verversing van 1 keer per week) en/of een verwijdering uit het water door precipitatie.</p>		
14. Begeleiding A.B. van Luin (RIZA) P. Vermij (RIZA) S.J. Hoornstra (RIZA, thans gedetacheerd te Brussel) E.J. Wolf (DWW, thans Gerechtelijk Laboratorium te Rijswijk) W.J. Bak (DWW) F.H.M. Wissink (DWW)	15. Bijbehorende rapporten geen	
	---	17. Prijs

Dit onderzoek is verricht in opdracht van Rijkswaterstaat - Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA).  
Projectnr.: 0939. Opdrachtnr.: DB-535

Distributie van de genummerde oplage

Ing. P.J.C. Kuiper	RIZA	1 t/m 50
Prof. Dr. Ir. H.A. van den Kroonenberg	ECN	51
Dr. C.A.M. van der Klein	ECN	52
Dr. J. Slanina	ECN	53
Hr. J.S. Dits	WBB	54
Ing. Ph. J. van der Eijk	WBB	55
Ing. F. Wissink	RWS-DWW	56
Dr. R.N.J. Comans	ECN	57
Dr. H.A. van der Sloot	ECN	58
Dr. G.J. de Groot	ECN	59
Drs. Ing. P.A.J.P. Cnubben	ECN	60
Mw. P.A. Bonouvrie	ECN	61
Hr. D. Hoede	ECN	62
Archief	ECN	63 t/m 99
Centraal Archief	ECN	100





# INHOUD

SAMENVATTING	7
1. INLEIDING	9
2. MATERIALEN EN METHODEN	11
2.1 Staalslak	11
2.2 Laboratorium onderzoek	11
2.3 Experimenten op semi-praktijkschaal	14
2.4 Praktijkonderzoek	15
2.4.1 Interstitieel water	15
2.4.2 Oppervlaktewater	15
3. RESULTATEN EN DISCUSSIE	17
3.1 Samenstelling	17
3.2 Experimenten op laboratoriumschaal:	18
3.3 Semi-praktijk experiment	21
3.4 Oppervlaktewater	23
3.5 Interstitieel water in de oeverstort	24
3.6 Vergelijking laboratorium/semi-praktijk/praktijk	25
4. ALGEMENE DISCUSSIE	29
4.1 Redox condities	29
4.2 Kwaliteit van de staalslak	30
4.3 Beoordeling	31
5. LITERATUUR	33
FIGUREN	35
BIJLAGE I. KWALITEITSCONTROLE STAALSLAK	77
BIJLAGE II. SAMENSTELLING EN BESCHIKBAARHEID STAALSLAK	79
BIJLAGE III. RESULTATEN STANDTEST	83
BIJLAGE IV. SAMENVATTING BEOORDELINGSRICHTLIJN	87



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

## SAMENVATTING

Dit rapport beschrijft de resultaten van een laboratorium-, semi-praktijk-, en veldstudie naar de milieuchemische effecten van het gebruik van staalslak als oeverbeschermingsmateriaal. Het laboratoriumonderzoek bestaat uit standaard uitloogtesten aan monsters van de gebruikte staalslak. Met een 1 m<sup>3</sup> (semi-praktijk) tank experiment en praktijk waarnemingen in het poriënwater van de oeverbescherming is getracht om niet alleen een beter beeld te schetsen van de milieuchemische effecten, maar tevens de relatie tussen standaard laboratorium uitloogtesten en de situatie in de praktijk te onderzoeken. Als veldlocatie is gekozen voor een oeverbeschermingswerk met staalslak in de Brabantse Biesbosch.

Op alle drie de schalen van het onderzoek is geconstateerd dat het reducerende en alkalische karakter van de staalslak volledig het chemisch gedrag van de componenten beheerst. In zowel de standtest op laboratorium schaal, de semi-praktijk tankopstelling, en in de oeverbescherming zelf zijn reducerende condities en een hoge pH aangetroffen. In de laatste twee situaties manifesteerde zich een duidelijke discontinuïteit, met in de kern van het staalslak pakket alkalische en reducerende condities en aan de rand, nabij het contact met het oppervlaktewater, een neutrale pH en oxiderende condities.

Drie van de bestudeerde elementen uit de staalslak vertoonden een zeer uitgesproken gedrag op dit grensvlak: Calcium, Barium en Vanadium. De eerste twee elementen blijken mobiel te zijn en hoge concentraties te bereiken onder het redox/pH grensvlak, in het alkalische/reducerende milieu, terwijl vanadium juist boven het grensvlak, bij oxiderende omstandigheden, werd uitgeloozd. De emissie van calcium vanuit de alkalische/reducerende zone wordt echter sterk beperkt doordat op het grensvlak met het neutrale/oxiderende oppervlaktewater, calcië (CaCO<sub>3</sub>) neerslaat door de reactie met opgelost CO<sub>2</sub>. De barium emissie wordt in dezelfde zone sterk gelimiteerd doordat barië (BaSO<sub>4</sub>) wordt gevormd door de reactie met sulfaat uit het oppervlaktewater. Voor beide elementen werden dan ook nabij de oeverstort geen verhoogde concentraties gemeten in het oppervlaktewater. Vanadium bereikt juist hoge concentraties in het oxiderende gedeelte van het staalslak pakket en wordt deels in zijn emissie beperkt door een diffusie over het redox/pH grensvlak naar het reducerende milieu waar het minder mobiel is en uit de oplossing wordt verwijderd. Daarnaast kan vanadium adsorberen aan gevormde ijzer(hydr)oxiden in het oxiderende milieu. Toch lijken vanadium metingen in het oppervlaktewater nabij de oeverstort een meetbare netto emissie uit het staalslak pakket aan te geven.

In het rapport wordt nader ingegaan op de implicaties van het ontstaan van het redox/pH grensvlak in toepassings situaties in de praktijk, hetgeen niet alleen van belang is voor staalslak maar voor industriële slakken in het algemeen. Ook bij de uitvoering van laboratorium uitloogtesten dient rekening te worden gehouden met de ontwikkeling van reducerende condities. De interpretatie van de gemeten uitloging en de netto emissie naar het milieu hangt sterk af van de toepassingsconditie van de slakken in de praktijk.



# DECLARATION

I, the undersigned, do hereby certify that the information furnished in this report is true and correct to the best of my knowledge and belief, and that I am a duly qualified and licensed professional engineer in the State of California.

I further certify that I am a duly qualified and licensed professional engineer in the State of California, and that I am duly qualified and licensed to perform the services herein described.

I am duly qualified and licensed to perform the services herein described, and I am duly qualified and licensed to perform the services herein described, and I am duly qualified and licensed to perform the services herein described.

I am duly qualified and licensed to perform the services herein described, and I am duly qualified and licensed to perform the services herein described, and I am duly qualified and licensed to perform the services herein described.

I am duly qualified and licensed to perform the services herein described, and I am duly qualified and licensed to perform the services herein described, and I am duly qualified and licensed to perform the services herein described.

# 1. INLEIDING

Beperking van de hoeveelheid te storten reststoffen wordt in belangrijke mate nagestreefd door te zoeken naar mogelijkheden om deze materialen in verschillende bouwkundige projecten toe te passen. Dit verlaagt tevens het beslag op natuurlijke grondstoffen. Naast het testen van de bouwkundige eigenschappen van deze alternatieve materialen wordt hierbij aandacht besteed aan de milieuhygiënische consequenties van deze toepassingen. Voor dit laatste aspect worden, na voorbereiding door de Studiegroep Ontwikkeling Standaarduitloogtesten Verbrandingsresiduen (SOSUV), nu door het Nederlands Normalisatie Instituut (NNI) een aantal gestandaardiseerde testmethoden op laboratoriumschaal uitgebracht [1-3]. Het is op dit moment echter nog steeds moeilijk om op basis van laboratorium testresultaten een betrouwbare voorspelling te geven van de milieueffekten in de praktijk.

Het hier beschreven onderzoek is voortgevloeid uit de aanbevelingen van een DBW/RIZA notitie betreffende de stand van zaken op het gebied van de toepassing van alternatieve materialen in de waterbouw [4]. Als één van de belangrijkste hiaten in de bestaande kennis werd de vertaling van laboratorium voorspellingen naar situaties in de praktijk aangemerkt.

Het doel van het huidige onderzoek is bij te dragen aan de totstandkoming van een procedure om de milieuhygiënische effecten van de toepassing van alternatieve materialen in de waterbouw te kunnen beoordelen. Hierbij is gekozen voor een combinatie van laboratorium onderzoek, semi-praktijk onderzoek en veldonderzoek aan een oeverbeschermingswerk. In overleg met DBW/RIZA is het onderzoek afgestemd op een oeverbeschermingswerk met staalslak in de Brabantse Biesbosch.

In het onderzoek is door omstandigheden (keuze van het projekt in de Biesbosch) gekozen voor staalslak. De vertaling van laboratorium voorspellingen naar situaties in de praktijk, doelstelling van dit onderzoek, is echter toepasbaar op slakken in het algemeen. Daarbij zijn alleen verschillen ten aanzien van specifieke componenten in de verschillende slaktypen van belang. Het door de uitloging van zwavel-species opleggen van reducerende condities aan het direkt omringende watermilieu, een algemene karakteristiek van slakken, vormt wellicht de belangrijkste faktor die uitloging van componenten uit deze materialen controleert.



[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

## 2. MATERIALEN EN METHODEN

### 2.1 Staalslak

Als oeverbeschermingsmateriaal in de Biesbosch is gebruik gemaakt van staalslakken welke vrijkomen bij de productie van staal volgens het Lintz Donawitz proces, de zogenaamde LD-slakken. Voor het betreffende werk is gebruik gemaakt van de sortering 40-160mm. De geleverde LD-slakken zijn afkomstig van een Duitse firma. De totale levering aan het Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch omvatte ca. 4000 ton. De kwaliteitskontrolle van de slakken, na levering van de partij, is verricht door de Dienst Weg- en Waterbouwkunde van Rijkswaterstaat en gericht op de korrelgrootte verdeling, de bestandheid tegen vocht, de dynamische verbrijzelingswaarde en het gehalte aan ingesloten delen vrij ijzer. De resultaten van het onderzoek zijn weergegeven in bijlage I.

### 2.2 Laboratorium onderzoek

Het laboratorium onderzoek aan de staalslak omvatte een totaalanalyse, beschikbaarheidstest en standtest. De elementkeuze in dit onderzoek is gebaseerd op milieuhygiënische overwegingen en op basis van de relevantie voor het uitlooggedrag van de slakken. Dit laatste aspect betreft met name de hoofdcomponenten Ca, Mg, Al, Si en  $SO_4$ .

Totaalanalyse van de monsters bestaat uit een totale destructie of ontsluiting van het monster gevolgd door een totaal element analyse van het destruaat. Hierbij is gebruik gemaakt van de volgende analyse technieken (tussen haken detektielimiet in mg/kg):

*Ontsluiting in  $LiBO_2$ -smelt, gevolgd door vlam Atomaire Absorptie Spectrometrie (AAS):*

Na (40)  
K (18)  
Pb (10-21)  
Cu (0.5-2)  
Cd (0.2-2)

*Ontsluiting in  $LiBO_2$ -smelt, gevolgd door Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP):*

Si (2000-10000)  
Al (40-50)  
Fe (5-900)  
Mn (5-70)  
Ca (100-500)  
Mg (21-30)  
Ba (1)  
Zn (0.5-1)  
Ni (0.5-2)  
Cr (2-18)



*Ontsluiting in HNO<sub>3</sub>/HF/HClO<sub>4</sub> bom, gevolgd door hydride AAS:*

As (0.1)  
Se (0.1)  
Sb (0.1)

*Ontsluiting in HNO<sub>3</sub>/HF/HClO<sub>4</sub> bom, gevolgd door koude damp AAS:*

Hg (0.05)

*Ontsluiting in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-smelt, gevolgd door Ion Chromatografie:*

SO<sub>4</sub>  
NO<sub>3</sub>  
Cl  
PO<sub>4</sub>  
F

*Direkte analyse m.b.v. Instrumentele Neutronen Activerings Analyse (INAA):*

Ti  
V

In het kader van de werkzaamheden van NNI Commissie 39011 is bij de uitloging van materialen onderscheid gemaakt tussen granulaire reststoffen en reststofprodukten/monolieten (NEN 7340; [1]). Voor eerstgenoemde materialen worden kolom- en cascadetesten voorgeschreven, terwijl m.b.t. laatstgenoemde materialen voor de zgn. standtest gekozen werd. Als uitgangspunt voor de standtest geldt dat het materiaal een zekere duurzaamheid dient te bezitten. Aangezien het hier om een materiaal gaat dat als oeverbeschermingsmateriaal wordt toegepast vormt deze eis een dwingende voorwaarde voor toepassing. Indien het materiaal uit elkaar valt, moet het als een granulaire reststof beoordeeld worden.

De voor uitloging beschikbare fractie van de totale concentratie van een element in de staalslak is bepaald met de door het NNI voorgeschreven beschikbaarheidstest. Met deze test wordt beoogd de hoeveelheid van een element te bepalen die onder praktijkcondities maximaal uitloogbaar is. Het materiaal wordt hierbij verkleind tot < 125 µm (> 95%) en met demiwater gedurende 4 uur uitgeloozd bij pH = 4 (gestuurd m.b.v. een pH-stat) bij een vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding van 100 l/kg. De beschikbaarheidstest is in meer detail beschreven in NEN 7341 [2].

In de standtest wordt een staalslakmonster zonder verdere behandeling zodanig ondersteund in een kunststof bak, dat het alzijdig omgeven is door het uitloogmedium. Hiervoor wordt een 10-voudig volume (t.o.v. het staalslak monster) demiwater van pH = 4 gebruikt. De oplossing wordt op regelmatige tijdstippen verversd. NEN 7345 [3] beschrijft de procedure in meer detail. Chemische analyse van de oplossing kan informatie verstrekken omtrent het mechanisme van uitloging. Zo kan uit de afgifte van een inerte component als Na onderscheid gemaakt worden tussen fysische retardatie in het materiaal (tortuositeit) en chemische retentie, rekening houdend met deze tortuositeit en de vrije mobiliteit van de betreffende component. De volgende uitloogmechanismen zijn te onderscheiden: *oplossen*, *afspoelen* en *diffusie*.

Uitlogingsprocessen worden in het algemeen overwegend gecontroleerd door *diffusie*. *Oplossen* van componenten kan optreden wanneer een materiaal een

zodanige oplosbaarheid heeft dat oplossing vanaf het oppervlak sneller verloopt dan diffusie door de poriën van het materiaal. Dit verschijnsel doet zich onder meer voor bij materialen met een hoog gehalte aan gips. *Afspoeling* treedt op wanneer het materiaal (tijdens het ontstaansproces) is voorzien van een relatief gemakkelijk uitloogbaar oppervlaktelaagje. Bij aanvang van het uitloogproces lost dit laagje binnen 1-2 verversingscycli op, waarna over het algemeen diffusie-gecontroleerde afgifte optreedt. Dit mechanisme kan zich voordoen bij slakken waarbij door uitzouten concentratie verhogingen aan het oppervlak ontstaan.

In de loop van het onderzoek is gebleken dat de staalslak net als andere industriestlakken, zoals hoogoven- en fosforstlak, reducerende eigenschappen vertoont die van grote invloed zijn op het uitlooggedrag. Daarom zijn in de loop van het onderzoek uitloogtesten onder zuurstofarme condities opgezet om aldus inzicht te krijgen in het verschil in uitloging onder normale condities (open contact met de atmosfeer) en onder uitsluiting van zuurstof. Deze conditie zal zich in de praktijk in een groot deel van het pakket voordoen. Dit aspect van uitloging is nog maar zeer recent onderkend, hetgeen zijn weerslag heeft op mate van controle over de testomstandigheden.

De staalslakmonsters die met behulp van de standtest zijn onderzocht zijn geselecteerd op basis van een visuele inspectie. De staalslak was duidelijk in twee visueel verschillende vormen te onderscheiden: een massieve vorm (code "Biesmass" of BM) en een poreuze, grovere vorm (code "Biesgrof" of BG). Er zijn bij de aanleg van de stort vier verschillende ladingen aangevoerd. Zowel uit de eerste ("0") als uit de derde ("2") lading is van beide vormen een monster gekozen. Voor de testen onder oxiderende conditie zijn de volgende monstercodes gebruikt: *biesgrof 0 (BG0)*; *biesmass 0 (BM0)*; *biesmass 2 (BM2)*; *biesgrof 2 (BG2)*. Voor de test onder reducerende condities is de code *Biesred (BRED)* gebruikt.

De uitloogextracten van zowel beschikbaarheids- als standtest zijn geanalyseerd op de volgende elementen m.b.v. de aangegeven technieken (tussen haken detectielimiet in  $\mu\text{g/l}$ ):

*Vlam Atomaire Absorptie Spectrometrie (AAS):*

Na (10)

K (20)

*Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP):*

Si (30-350)

Al (10-25)

Fe (3)

Mn (0.4-4)

Ca (5-500)

Mg (30-60)

Ba (0.2-1)

Cr (7)

Ni (5-10)

V (3)



*Anodic Stripping Voltametry:*

Cu (1)  
Pb (0.3)  
Zn (1)  
Cd (0.05)

*Hydride AAS:*

As (0.05)  
Se (0.05)  
Sb (0.1)

*Koude damp AAS:*

Hg (0.05)

*Ion Chromatografie:*

SO<sub>4</sub> (50)  
NO<sub>3</sub> (50)  
Cl (50)  
PO<sub>4</sub> (100)  
F (5)

## 2.3 Experimenten op semi-praktijkschaal

Als intermediair tussen de kleinschalige laboratoriumexperimenten (één tot enkele liters) en de situatie rondom een oeverstort in de praktijk, is gekozen voor een "semi-praktijk" benadering om de emissie van potentieel schadelijke elementen uit staalslak in een zoetwater milieu te bepalen. Hierbij is gekozen voor twee opstellingen bestaande uit een vierkant 1000 liter polyethyleen vat (ca. 1x1x1 meter) waarin aan de voorzijde op verschillende diepten een vijftal kranen zijn aangebracht (Fig. 1). De tank wordt volledig gevuld met water en vervolgens tot net onder de eerste kraan (tot ca. 80 cm hoogte) volgestort met staalslakken (LD slakken). Uit de hoeveelheid water die wordt verplaatst kan een schatting worden gemaakt van het totale volume van de slak. Aan zowel de voor- als de achterzijde van de tank zijn bovenin over de volledige breedte (ca. 1 m) horizontaal vijf kranen aangebracht waardoor continu water laminair over het staalslakpakket geleid wordt. De stroomsnelheid kan hierbij gevarieerd worden. Met de vijf vertikaal geplaatste kranen kan interstitieel water van verschillende diepten uit het pakket worden bemonsterd. De bovenste kraan wordt gebruikt voor bemonstering van het uitstromende water. Het instromende water wordt eveneens bemonsterd.

De eerste opstelling bestond uit een vat gevuld met 900 liter gefiltreerd oppervlaktewater uit het Noordhollands Kanaal. Dit water wordt via een pijpleiding continu aangepompt op het ECN terrein t.b.v. koeling van de Hoge Flux Reactor (HFR). Om deze praktische reden is dit experiment uitgevoerd in het pompgebouw van de HFR. De tank werd gevuld met 1350 kg staalslak (384 liter water verplaatst) waarmee het experiment gestart werd op 16-08-1989. Het oppervlaktewater werd gefiltreerd door een keramisch filter en vervolgens met een stroomsnelheid van 60-120 liter/dag continu over het staalslak pakket geleid. De gehele tank was overtrokken met zwart folie om algengroei te voorkomen.

Het experiment in de tweede opstelling werd gestart op 12-07-1989 door een tank te vullen met 900 liter leidingwater en vervolgens met 1350 kg staalslak (372 liter water verplaatst). Leidingwater werd continu met een stroomsnelheid van ca. 240 liter/dag over het pakket geleid. Ook deze tank werd geheel overtrokken met zwart folie. Uit beide opstellingen werden regelmatig monsters genomen van het interstitiële water en het in- en uitstromende water. Na 0.45  $\mu\text{m}$  filtratie werden deze monsters volgens bovenvermelde procedures geanalyseerd op hoofd- en sporenelementen.

## 2.4 Praktijkonderzoek

### 2.4.1 Interstitieel water

Met het oog op het praktijkonderzoek is gekozen voor een lokatie op het terrein van het Waterwinningbedrijf Brabantsche Biesbosch (WBB). Direct ten noorden van het bekken "De Gijster" is de oever aan de noordzijde ("Polder Turfzakken") van de kreek "Keesjes Killeke" op twee lokaties over ca. 1 km beschermd met de onderzochte staalslak (Fig. 2). De gestorte laagdikte was ca. 20-25 cm. Er is ca. 1 ton per strekkende meter gestort. Direct na het stortten van de staalslak zijn op beide lokaties twee teflon (fabrikaat TIMCO; PTFE) filterbuizen (B1-B4) in de oeverbescherming aangebracht (Fig. 2-3). De buizen zijn geplaatst tot een diepte van ca. 1.5 meter in een hoek tussen ca. 45° en vrijwel 90°. De afstand tot het oppervlaktewater is ca. een halve meter. Het aanbrengen van de kwetsbare teflon filterbuizen heeft als volgt plaatsgevonden: tijdens het stortten van de staalslak zijn roestvrij-stalen buizen van voldoende diameter en lengte op de vooraf gewenste lokaties aangebracht. Circa één maand later zijn de filterbuizen geplaatst door deze te laten zakken in de RVS buizen en deze laatsten vervolgens verticaal te verwijderen. De bemonstering van het interstitiële water in de filterbuizen vond plaats m.b.v. een speciale kogelklep-monsternemer van teflon (PFA; fabrikaat TIMCO) en werd 2 weken na de plaatsing gestart. Gedurende de eerste twee maanden werd tweewekelijks bemonsterd. De frequentie werd daarna teruggebracht tot 1x per maand. Bemonstering, filtratie van de monsters door een 0.45  $\mu\text{m}$  membraanfilter en analyse van pH en opgelost zuurstof werden verricht door WBB. Analyses van hoofd- en sporenelementen werden verricht door ECN volgens bovenvermelde procedures.

### 2.4.2 Oppervlaktewater

Bemonstering van oppervlaktewater vond plaats op drie lokaties aangegeven in Figuur 2. Eén lokatie (W3) nabij, maar buiten de invloedssfeer van de staalslak stort in de kreek "Gat van de Turfzak", werd gebruikt als referentiepunt. De overige twee monsters (W1, W2) werden genomen ter plaatse van de beide stortlokaties op ca. 1-2 meter uit de wal. Gedurende de eerste twee maanden werd tweewekelijks bemonsterd. De frequentie werd daarna teruggebracht tot 1x per maand. Bemonstering, filtratie van de monsters door een 0.45  $\mu\text{m}$  membraanfilter en analyse van pH en opgelost zuurstof werden wederom verricht door WBB. Analyses van hoofd- en sporenelementen werden verricht door ECN volgens bovenvermelde procedures.



De milieueffecten van het gebruik van staalslak in oeverbescherming zijn onderzocht. Het onderzoek is gericht op de effecten van staalslak op de bodem en de waterkwaliteit. De resultaten van het onderzoek zijn als volgt:

1. De bodemkwaliteit wordt beïnvloed door het gebruik van staalslak. De bodem wordt verzuren en de bodemorganische stof wordt afgebroken. Dit kan leiden tot een toename van de bodemorganische stof en een afname van de bodemorganische stof.

2. De waterkwaliteit wordt beïnvloed door het gebruik van staalslak. De waterkwaliteit wordt verbeterd door het gebruik van staalslak. De waterkwaliteit wordt verbeterd door het gebruik van staalslak. De waterkwaliteit wordt verbeterd door het gebruik van staalslak.

3. Het gebruik van staalslak kan leiden tot een toename van de bodemorganische stof en een afname van de bodemorganische stof. Dit kan leiden tot een toename van de bodemorganische stof en een afname van de bodemorganische stof.



### 3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

#### 3.1 Samenstelling

De samenstellingsgegevens van de vier onderzochte partijen staalslak zijn weergegeven in Bijlage I. De variatie in de samenstelling van de verschillende partijen blijkt beperkt. In Tabel 1 wordt de samenstelling van de slak uit dit onderzoek vergeleken met gegevens uit de literatuur [5]. De samenstelling van staalslak blijkt een relatief geringe bandbreedte te vertonen. Op basis van de samenstelling zijn de elementen Ba, Cr, F, Mn, Pb en V van belang.

Tabel 1. *Vergelijking samenstelling van de onderzochte staalslak met literatuurgegevens*

Element	Dit onderzoek [mg/kg]	Literatuur [5] bereik [mg/kg]	Literatuur [5] gemiddeld [mg/kg]
Si	44100-60000	241000-345700	289000
Al	2940-9970	169600-281000	220000
Fe	169600-281000		
Ca	241600-345700	44100-60000	52100
Mg	4407-15750		
Na	29-70 <sup>a</sup>	2900-9800	5400
K	26-47 <sup>a</sup>	4400-15750	8700
SO <sub>4</sub>	2790-7222	25-6035	3616
As	0.5-0.9	0.2-2.7	1.12
Ba	45-156	33.5-640	134
Cd	1-2	0.037-1.00	0.66
Cl	717-1460		372
Cr	1633-2893	370-3700	1111
Cu	2-24	1-100	15.68
F	95-356	18.63-3144	223
Mn	19000-23480		
Ni	0.50-3.2	0.5-415	151
Pb	40-64	0.5-30	11.86
Sb	0.1-0.2	0.2-2.0	0.28
Se	0.1	0.26-20.0	0.97
V	2045-3977	425-5662	2485
Zn	1.2-18	9.69-105	32

<sup>a</sup>waarden waarschijnlijk een factor 100 te laag vanwege verdunningsfout

### 3.2 Experimenten op laboratoriumschaal: beschikbaarheidstest & standtest

Tabel 2 geeft een overzicht van de belangrijkste resultaten van de uitloogtesten voor ieder van de vier staalslak partijen. De volledige sets beschikbaarheids- en standtest-gegevens staan vermeld in respectievelijk Bijlagen II en III. Uit de verkregen uitloogparameters zijn gegevens afgeleid met betrekking tot de gemiddelde afgifte onder oxiderende en onder reducerende condities. Er is nagegaan in hoeverre van uitloging door diffusie sprake is, omdat uit eerder onderzoek al is gebleken, dat slakken veelal oppervlakte afgifte vertonen. Tabel 3 geeft een overzicht van uitloogmechanismen voor een aantal relevante elementen.

In monster BG2 blijken zich tijdens de standtest reducerende condities te ontwikkelen (zie  $E_H$  metingen aan extracten van de standtest in Bijlage III). Dit heeft tot gevolg dat de uitloging van V sterk afneemt, terwijl de uitloging van Ba in de laatste uitloogcycli sterk toeneemt. Kwalitatief komt dit goed overeen met de waargenomen processen in het semi-praktijk experiment, waarvan de resultaten hieronder beschreven worden. In het geval van V gaat een diffusie-gecontroleerde afgifte onder licht geoxideerde condities over in een veel tragere afgifte onder reducerende condities. In het geval van Ba neemt de trage diffusie-gecontroleerde afgifte onder reducerende condities sterk toe tot waarschijnlijk weer diffusie-gecontroleerde condities op een hoger afgifte niveau. Om dit vast te kunnen stellen zou langer doorgemeten moeten worden dan in het kader van dit project was voorzien. In Figuur 4 is dit verloop in de afgifte schematisch weergegeven.

Natrium, kalium en sulfaat vertonen overwegend een afspoel effect. Fluor vertoont een overwegend diffusie-gecontroleerd gedrag. Een consequentie hiervan is dat de afgifte van natrium (als inerte component) niet gebruikt kan worden voor berekening van de fysische retardatie. In het kader van de doelstellingen van dit onderzoek is hiervoor echter geen noodzaak. De noodzakelijke emissie-berekeningen worden gebaseerd op de beschikbaarheid en effectieve diffusiecoëfficiënt.

Uit de  $E_H$  gegevens kan niet afdoende bepaald worden welk redox niveau zich in de standtest voordoet. Het is door het reducerend karakter van de slak niet onmogelijk dat de standtest, uitgevoerd zonder voorzieningen om zuurstof uit de lucht uit te sluiten, licht reducerende condities veroorzaakt, die van invloed zijn op het uitloogresultaat. Bovendien is het onderzoek uitgevoerd aan reeds langere tijd aan de lucht blootgestelde slak. Dit heeft tot een zekere oppervlakte-oxidatie geleid, die van invloed is op de hoeveelheid sulfaat aan het oppervlak van de slak. De sulfaat concentraties in de standtest onder reducerende condities blijken beduidend hoger dan in de eerder uitgevoerde metingen. Bovendien blijkt zich een vrij sterke oppervlakte-afspoeling voor te doen. Bij een dermate hoog sulfaat niveau wordt de Ba uitloging geremd, hetgeen een verklaring vormt voor de tragere afgifte van Ba dan onder reducerende condities verwacht zou worden en in grootschaliger opstellingen ook gevonden wordt.



Tabel 2. *Samenvatting van de belangrijkste parameters uit de laboratorium testen*

Element	Code	Totaal [mg/kg]	BSH [mg/kg]	pDe [m <sup>2</sup> /s]	Emissie 64 dagen [mg/m <sup>2</sup> ]
Ca	BM0	285600	51400	14.1	20600
	BG0	345700	82600	14.7	11300
	BG2	246200	80900	12.7	142700
	BM2	241600	53670	13.7	34500
	BRED	279800	67200	14.2	25200
V	BM0	2045	3.1	9.7	193
	BG0	2878	14.8	10.9	180
	BG2	2570	67	13.5	24
	BM2	3980	4	10.6	100
	BRED	2870	22	12.2	63
Ba	BM0	45	1.2	12.9	3
	BG0	156	15	14.5	3
	BG2	96	3.1	11.6	9
	BM2	148	7.8	13.7	5
	BRED	133	6.9	13.4	6
F	BM0	196	2.8	12.2	10
	BG0	356	7.2	12.3	17
	BG2	285	6.7	12.4	17
	BM2	95	3.3	12.6	7
	BRED	280	5	11.8	31
SO <sub>4</sub>	BM0	7200	224	13.5	171
	BG0	5780	174	12.8	232
	BG2	4700	163	12.7	100
	BM2	2790	173	13.5	123
	BRED	5900	183	12.6	440
K	BM0	47 <sup>(*)</sup>	87	13.9	42
	BG0	34 <sup>(*)</sup>	68	13.2	80
	BG2	26 <sup>(*)</sup>	52	13.4	70
	BM2	30 <sup>(*)</sup>	137	13.7	45
	BRED	30 <sup>(*)</sup>	86	12.8	170
Na	BM0	29 <sup>(*)</sup>	47	12.0	200
	BG0	67 <sup>(*)</sup>	64	12.2	150
	BG2	70 <sup>(*)</sup>	67	12.0	270
	BM2	60 <sup>(*)</sup>	40	12.3	180
	BRED	66 <sup>(*)</sup>	55	12.2	200

BSH = beschikbaarheid; pDe =  $-\log(\text{De})$  (effektieve diffusiecoëfficiënt);  
Codes worden verklaard in de Materialen en Methoden sectie.  
(\*) concentraties door verdunningsfout waarschijnlijk een factor 100 te laag

Het opleggen van volledig geoxideerde condities door zuurstof (lucht) door te leiden lijkt noodzakelijk om uitloging onder gegarandeerd oxiderende condities te bepalen. Anderzijds heeft het experiment met N<sub>2</sub>-doorleiding niet



onmiddelijk tot reducerende condities geleid. Hier geldt dat al vanaf het begin echt reducerende condities opgelegd moeten worden.

Tabel 3. *Uitloogmechanismen van elementen uit staalslak*

Element	Materiaal				
	BM0	BG0	BG2	BM2	BRED
Ca	D	D	O	D	D
Na	A/D	A/D	A	A	A/D
K	A/D	A/D	A	D	A/D
F	D	D	D	D	A/D
V	D/L	O	D/A (red)	D	D
Ba	O/D	D	D/O (red)	D	D
SO <sub>4</sub>	A/D	D	A	A	A/D

A = afspoeling; D = diffusie; L = trage initiële afgifte; O = oplossen van het oppervlak

De hoge uitloging van Ca uit slak BG2 (Tabel 2) valt onmiddelijk op en hangt waarschijnlijk samen met een onvoldoende menging van de in het proces toegevoegde kalk. Door hydratatie neemt het volume van de Ca verbindingen toe, waardoor de slak door interne spanningen uit elkaar valt. In de standtest is dit na een contacttijd van ca. 30 dagen ook geconstateerd. Opvallend is de uitloging van de redox gevoelige elementen V en Ba. Monster BG2 leidt in de eindfase van de uitloging tot de meest reducerende condities, waardoor Ba de hoogste mobiliteit vertoont en de mobiliteit van V erg laag is. In BM0 en BG0 zijn de condities kennelijk meer geoxideerd aangezien de V uitloging verhoogd, en de Ba uitloging juist verlaagd is.

Tenslotte dient opgemerkt te worden dat de *concentraties* van hoofd- en sporenelementen zoals gemeten in de laboratoriumtesten, niet vergeleken dienen te worden met de Drinkwater of Oppervlaktewater kwaliteitsnormen. Deze waarden zijn conditioneel vanwege de sterke afhankelijkheid van de vloeistof/vaste stof (L/S) verhouding. Alleen via de gemeten *emissie* kan de concentratie van de betreffende elementen onder de gewenste (L/S) condities uitgerekend worden en een zinvolle vergelijking met normen plaatsvinden.

### 3.3 Semi-praktijk experiment

Figuur 5 geeft de samenstelling weer van het interstitiële water op verschillende diepte in het staalslak pakket. In Figuur 6 zijn de belangrijkste parameters ( $E_H$ , pH, Ca, Ba en V) 3-dimensionaal weergegeven als functie van tijd en diepte in het pakket. Binnen een dag vinden er al duidelijke veranderingen plaats in zuurgraad (pH) en redoxpotentiaal ( $E_H$ ). Er zet een verschuiving in naar een basisch en enigszins gereduceerd milieu. Na vijf dagen worden er onder in het pakket, op ca. 75 cm diepte reeds waarden dicht bij pH = 12 gemeten bij  $E_H$  waarden onder de 0 mV. Voorts begint er zich in de leidingwater tank een scherpe discontinuïteit af te tekenen op ca. 35 cm diepte. De eerste 35 cm blijven oxiderend bij een pH van 9-10; daaronder is sprake van gereduceerde condities bij een zeer hoge pH. Deze discontinuïteit blijft stabiel over de gehele periode van 210 dagen die het experiment duurt. De pH en  $E_H$  waarden onder deze grens stabiliseren bij pH = 12.5 tot 13 en  $E_H$  = -150 tot -230 mV. Kennelijk is het overstromende en beluchte water bij een stroomsnelheid van 240 liter/dag in staat om slechts de eerste 35 cm van het staalslakpakket geoxideerd te houden. In de kanaalwater tank, waar de stroomsnelheid lager is t.g.v. de filtratie stap (60-120 liter/dag), kwam deze  $E_H$ /pH grens al na ca. 2 weken helemaal bovenin het pakket te liggen en was nog uitsluitend het overstromende water geoxideerd. Onder deze condities blijkt de beluchting van het pakket te gering om een gedeelte geoxideerd te houden.

De pH/ $E_H$  veranderingen in het interstitiële water hebben een duidelijke weerslag op de watersamenstelling. Van de hoofdelementen vertoont calcium een zeer sterke toename die parallel loopt met de pH/ $E_H$  veranderingen. In het geoxideerde gedeelte van het pakket blijven de concentraties constant op ca. 90 mg/l, maar in het gereduceerde deel worden na enkele weken waarden boven de 1000 mg/l gemeten. Oplosbaarheidsberekeningen met het geochemische speciatiemodel MINTQA2 [6-7] tonen aan dat boven de pH/ $E_H$  interface precipitatie van calciëet ( $CaCO_3$ ) de oplosbaarheid van Ca controleert, wanneer aangenomen wordt dat het systeem in evenwicht is met atmosferisch- $CO_2(g)$ . Na afloop van het experiment is calciëet inderdaad m.b.v. Röntgendiffractie analyse geïdentificeerd. Het mineraal werd in relatief grote hoeveelheden aangetroffen bovenin de tank als een kristallijne "coating" op de staalslak (Fig. 7) en op de wand van de tank zelf. Wanneer we aannemen dat alle in het instromende leidingwater aanwezige carbonaat met Ca als calciëet precipiteert, bovenin de tank die verder afgesloten is van de atmosfeer, dan komt dit neer op:

- ca. 240 liter/dag gedurende 210 dagen → ca. 50000 liter
- totaal carbonaat ( $C_T$ ) concentratie bij pH = 8, in evenwicht met de atmosfeer ≈ 0.5 mM
- 25 mol  $CaCO_3$ , ofwel 2.5 kg

Deze hoeveelheid is niet onrealistisch in het licht van de geobserveerde calciëet neerslag in de tank. Dit suggereert dat atmosferisch- $CO_2$  (vrijwel) volledig en al in het geoxideerde deel van het staalslakpakket "weggevangen" wordt door het Ca dat in grote hoeveelheden uitgelooft wordt. Volgens deze



berekening lijkt het dus zeer onwaarschijnlijk dat het pakket onder de  $\text{pH}/E_{\text{H}}$  grens in evenwicht is met atmosferisch  $\text{CO}_2$ .

MINTEQ berekeningen voor het onderste, gereduceerde, gedeelte van het staalslakpakket geven aan dat de oplosbaarheid van Ca bij de heersende hoge pH-waarden gecontroleerd wordt door portlandiet ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Na afloop van het tankexperiment zijn dieper in de tank plaatvormige witte kristallen op de staalslak aangetroffen (Fig. 7), die m.b.v. Röntgendiffractie analyse inderdaad als portlandiet konden worden geïdentificeerd.

De hoge uitgeloopte Ca concentraties hangen samen met het hoge gehalte (ca. 3%) en de grote beschikbaarheid (ca. 20–30%) van Ca in de staalslak. Calcium wordt tijdens het produktieproces van staal aan het erts toegevoegd. Evenals in de standtest experimenten bleek na afloop van het semi-praktijk experiment dat een belangrijk deel van de slakken geheel uit elkaar is gevallen. Ook hier lijkt sprake van een relatie met de hoge Ca emissie. Het is duidelijk dat een partij staalslak die in deze mate uiteenvalt, op grond van de technische specificaties wordt afgekeurd (zie Bijlage I).

De concentratie van **Magnesium** in het interstitiële water wordt niet verhoogd t.o.v. het instromende leidingwater, maar Magnesium wordt dieper in het pakket juist uit de oplossing verwijderd. Dit element vertoont een sterke daling op het  $\text{pH}/E_{\text{H}}$  grensvlak. Onder het grensvlak verdwijnt vrijwel alle Mg uit de oplossing. Oplosbaarheidsberekeningen tonen aan dat Mg boven ca.  $\text{pH} \approx 10$  volledig gecontroleerd wordt door de oplosbaarheid van bruciet ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). De veranderende redox potentiaal is voor Mg nauwelijks van belang.

**Natrium, kalium en chloride** gedragen zich volledig conservatief. De concentraties van deze elementen worden niet of slechts in verwaarloosbare mate verhoogd t.o.v. het instromende water en vertonen geen relatie met de  $\text{pH}/E_{\text{H}}$  veranderingen.

**Sulfaat** speelt in het staalslak/water milieu een belangrijke rol, vooral omdat het de oplosbaarheid van het sporenelement **barium** controleert, dat in relatief hoge concentraties (50–150 mg/kg) in de slak voorkomt. In de bovenste, geoxideerde, 35 cm van het pakket worden sulfaat concentraties van rond de 100 mg/l gemeten, niet afwijkend van die in het instromende leidingwater. Dit beperkt de concentraties van uitgeloopt Ba, in evenwicht met bariet ( $\text{BaSO}_4$ ), tot slechts enkele tientallen  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Onder de scherpe  $\text{pH}/E_{\text{H}}$  grens loopt de sulfaat concentratie, waarschijnlijk door reductie tot sulfide, sterk terug. Hiermee gaat een zeer sterke verhoging van de uitgeloopte Ba concentratie gepaard, waarbij niveaus tot ruim 2000  $\mu\text{g}/\text{l}$  bereikt worden. Ook in dit gedeelte van de tank controleert bariet de Ba concentraties in oplossing. Het lijkt er echter op dat de uitloging van Ba relatief traag verloopt en enigzins achter loopt bij de sterke daling van de sulfaat niveaus (en de  $E_{\text{H}}$ ), die zich al na enkele dagen inzet.

**Fluoride** wordt al na enkele uren dieper in het pakket, onder de zich instellende  $\text{pH}/E_{\text{H}}$  grens, ca. 1.5x verhoogd t.o.v. het leidingwater. Dit hangt samen met de pH die ter plaatse al snel waarden van 9.5–10 bereikt, terwijl de redox potentiaal nog vrij hoog is. Wanneer de  $E_{\text{H}}$  onderin het pakket echter na ca. 5 dagen onder de 0 mV zakt worden de F concentraties sterk verlaagd, uiteindelijk tot waarden onder die van het instromende water.



**Vanadium** speelt, naast Ba, van de sporenelementen de belangrijkste rol. Dit element is in hoge (2000–4000 mg/kg) concentraties in de staalslak aanwezig. Het uitloog patroon in de tank vertoont een aanvankelijke piek tot ca. 400  $\mu\text{g/l}$  die zich over de eerste 25 dagen van het experiment uitstrekt. Daarna zakken de concentraties in oplossing terug tot enkele tientallen  $\mu\text{g/l}$  in het geoxideerde gedeelte van de tank en tot onder de detectielimiet (1–3  $\mu\text{g/l}$ ) in het gereduceerde deel. Er lijkt dus sprake van twee typen processen: (1) een initieel hoge mate van uitloging onder oxiderende omstandigheden die na enkele weken sterk afneemt en stabiliseert op een aanzienlijk lager niveau. De V concentraties in oplossing in het geoxideerde deel van het pakket zijn ten minste één orde van grootte hoger dan die in het instromende leidingwater en geven aan dat uitloging van V zich ook op langere termijn voortzet. (2) Onder de  $\text{pH}/E_{\text{H}}$  grens verdwijnt V vrijwel geheel uit de oplossing en lijkt er van enige uitloging geen sprake meer te zijn (Fig. 5, 6). De lage mobiliteit onder reducerende condities hangt mogelijk samen met de sterke adsorptie van V(IV) aan oxide-mineralen [8], die in ruime mate aanwezig zijn in staalslak.

De overige gemeten elementen spelen geen rol van betekenis. De uitschieters in de aluminium concentraties lijken grotendeels samen te hangen met analytische problemen, getuige de eveneens hoge concentraties in het instromende leidingwater ( $t = 60$  dagen). Er lijkt echter een trend waarneembaar naar hogere concentraties onder de  $\text{pH}/E_{\text{H}}$  grens. Silicium lijkt in geringe mate uitgeloofd te worden bij hoge pH, maar verdwijnt vrijwel volledig uit het interstitiële water wanneer de redox potentiaal lage  $E_{\text{H}}$  waarden bereikt. Voorts blijkt dat enkele al in het instromende leidingwater aanwezige sporenmatalen, met name onder de  $\text{pH}/E_{\text{H}}$  grens, in het staalslak/water milieu uit de oplossing verdwijnen (b.v. Cu, As).

### 3.4 Oppervlaktewater

Het verloop van de concentraties van hoofd- en sporenelementen in het oppervlaktewater ter plaatse van de oeverbescherming met staalslak, is weergegeven in Figuur 8. Deze figuur toont de concentraties vlak vóór het aanleggen van de oeverbescherming en gedurende de periode tot ca. een jaar na de aanleg. Voorts geeft Figuur 8 het concentratieverloop over dezelfde periode op een referentiepunt (W3) nabij, maar buiten de invloedssfeer van, de stort.

Geen van de gemeten elementen vertoont een systematische verhoging t.o.v. de waarden gemeten op het referentiepunt. De uitschieters bij Pb (lokatie W2, 2 dagen) en Zn (lokatie W1, 18 dagen) worden toegeschreven aan analyse fouten; dergelijke concentraties worden zelfs in de standtest experimenten maar net gehaald. Ook Ba en V, die zeer hoge concentraties bereiken in het interstitiële water in zowel de semi-praktijk experimenten als in de oeverstort, worden niet in een verhoogde mate in het oppervlaktewater aangetroffen. De gemeten V concentraties in het oppervlaktewater liggen echter rond de detectielimiet van 1–3  $\mu\text{g/l}$ . Vanwege het belang van V zijn daarom een aantal monsters in de tijd met een veel gevoeliger methode, gebaseerd op adsorptie aan actieve kool en analyse m.b.v. Instrumentele Neutronen Activeringanalyse (INAA), opnieuw geanalyseerd. De resultaten daarvan worden besproken in paragraaf 3.6.



De onderscheidbare trends in de tijd zijn consistent voor alle drie de lokaties en hangen samen met effecten als de instroom uit de Amer, zoals gemeten door het Waterwinningsbedrijf Brabantse Biesbosch (b.v. Ca, Mg, Na, K, Cl, SO<sub>4</sub>) en algenbloei (pH, O<sub>2</sub>, mogelijk Fe, Mn, Si). De sporenelementen liggen op een laag niveau en vertonen geen duidelijke trends.

### 3.5 Interstitieel water in de oeverstort

De samenstelling van het interstitiële water in de filterbuizen, aangebracht in de oeverstort, komt sterk overeen met die van het interstitiële water in het semi-praktijk experiment. Concentraties van hoofd- en sporenelementen als functie van de tijd zijn weergegeven in Figuur 9. De E<sub>H</sub> is hier niet gemeten, maar de ontwikkeling van de pH tot waarden van ca. pH = 13 geeft aan dat zich ook hier condities ontwikkeld hebben die vergelijkbaar zijn met die onder de pH/E<sub>H</sub> grens in het semi-praktijkexperiment. Hierbij is echter duidelijk dat in de filterbuizen I en III continu een lagere pH gemeten is dan in de buizen II en IV. Na ca. 3 maanden liggen de pH-waarden voor alle vier de buizen weliswaar dicht bij elkaar, maar daarna wordt in de eerstgenoemde buizen weer een sterke daling waargenomen tot waarden van ca. 8-9. De reden hiervan is niet geheel duidelijk, hoewel buis I relatief horizontaal en vrij ondiep in het pakket aangebracht was. Mogelijk stonden deze buizen dus in meer direct contact met het oppervlaktewater of ligt de redox grens op deze lokatie dieper in het pakket.

In de filterbuizen spelen zich voorts een aantal pH (en E<sub>H</sub>) afhankelijke processen af die eveneens zijn waargenomen in het semi-praktijk experiment:

- Ca concentraties lopen op tot hoge waarden van ca. 600-700 mg/l (t.o.v. 50-100 mg/l in het oppervlaktewater). De hoogste waarden worden aangetroffen in de buizen met de hoogste pH (en waarschijnlijk laagste E<sub>H</sub>; II en IV). Tijdens de verwijdering van de filterbuizen na ca. 1 jaar bleken alle vier de buizen, vooral aan de buizenzijde en over vrijwel de gehele lengte "gecoat" te zijn met calciëet (CaCO<sub>3</sub>; Fig. 10).
- Mg wordt in de buizen II en IV vrijwel volledig uit het water verwijderd, zeer waarschijnlijk door precipitatie van bruciet (Mg(OH)<sub>2</sub>). In de overige twee buizen liggen de Mg concentraties exact gelijk aan die in het oppervlaktewater (5-10 mg/l); precipitatie van bruciet speelt, zoals ook geobserveerd in het semi-praktijk experiment, bij pH-waarden van 8 tot 9 nog geen rol.
- Ba bereikt in de buizen II en IV hoge concentraties van ca. 100-500 µg/l (t.o.v. 20-200 in het oppervlaktewater). Hoewel de sulfaat concentraties in buis IV systematisch lager liggen dan die in de overige buizen, wijken de concentraties in buis II nauwelijks van die in I en III af. Over de gehele lijn liggen de condities in buis IV het dichtst bij die in het semi-praktijk experiment.
- SO<sub>4</sub> concentraties liggen alleen in buis IV systematisch lager dan die in het oppervlaktewater, hoewel de verschillen gering zijn.
- V bereikt hoge concentraties tot ca. 150 µg/l, met name in de buizen I en III. Ook hier worden de hoogste concentraties voornamelijk in de beginfase gemeten. In de buizen met een hoge pH (en een lage E<sub>H</sub>; met name buis IV) worden slechts enkele µg/l gemeten. Ook in het semi-praktijk experiment werd waargenomen dat V bij een hoge pH/lage E<sub>H</sub> uit de



- oplossing verdween. Tijdens verwijdering van de buizen na ca. 1 jaar, is ruim 1500 mg/kg V aangetroffen in slib afkomstig van de bodem van buis 1. Gezien de eveneens hoge Fe en Cr concentraties betreft het hier waarschijnlijk staalslakgruis dat een hoog V-gehalte heeft.
- F concentraties zijn over het algemeen identiek aan die in het oppervlaktewater. In buis IV liggen de concentraties echter duidelijk lager en lijkt fluor uit de oplossing verwijderd te worden. Mogelijk hangt dit samen met de hoge Ca concentraties in deze buis.

### 3.6 Vergelijking laboratorium/semi-praktijk/praktijk waarnemingen

Indien de emissie afgeleid uit de standtest resultaten wordt gerelateerd aan de emissie, die gemeten is in de semi-praktijk opstelling blijkt dat er een goede kwalitatieve overeenstemming bestaat (Tabel 4). De absolute emissieniveau's sluiten echter niet geheel op elkaar aan. Het feit dat het effectief oppervlak van de slak in de semi-praktijk tank hoger is dan het geometrisch oppervlak van de 1 m<sup>3</sup> tank kan hier ten dele een verklaring voor geven.

Tabel 4. *Vergelijking uitloging laboratorium schaal met semi-praktijk experiment (kanaalwater) in ca. 60 dagen (mg/m<sup>2</sup>).*

Element	lab. schaal	semi-praktijk schaal	verhouding
Ca	11000-142000	3500000	300-24
F	7-30	380	54-13
Ba	3-10	2600	860-260
V	24-190	300	12-1.6

De grootste discrepantie zit in de Ba data. Wanneer de emissie van Ba uit de standtesten geschat wordt na het echt reducerend worden van de tank geeft de emissiewaarde na 60 dagen van ca. 400 mg/m<sup>2</sup> echter een realistische schatting. Dit zou betekenen dat er nog maar een verschil van een faktor 6 bestaat tussen lab en semi-praktijk. De veel hogere Ca emissie waarden in de praktijk kunnen ook veroorzaakt worden door het uiteenvallen van een deel van de slak. Door optimalisatie van de redoxcondities en voorbereiding van de slak door b.v. afspoeling van de op het slakoppervlak aanwezige sulfaat, kan het verschil tussen lab en semi-praktijk verder teruggebracht worden. Overigens dient er ook rekening gehouden te worden met het feit dat de standtest data verkregen worden onder stationaire condities, terwijl de tank doorgespoeld werd. Tenslotte kunnen ook temperatuursverschillen een rol gespeeld hebben.

Tabel 5 geeft een globale vergelijking van de concentratie niveaus gemeten in het interstitiële water in het semi-praktijk experiment en in de oeverstort. Hoewel in het eerstgenoemde experiment de hoogste concentraties bereikt worden, kan uit het bovenstaande en uit de tabel geconcludeerd worden dat de processen die in de praktijk een rol blijken te spelen, in het semi-praktijk experiment zeer goed opgemerkt en gevolgd konden worden.



Tabel 5. *Vergelijking concentratie niveaus intersitueel water semi-praktijk experiment/oeverstort*

	pH	[Ca] mg/l	[Mg] mg/l	[Ba] µg/l	[V] µg/l
semi-praktijk experiment	8	60-70	15-20	25-30	
	10	75-100	5-15	20-25	10-400
	12	400-600	0.03-0.1	150-300	
	13	900-1100	0.01-0.1	400- 2300	1-5
oever- bescherming	8	70	5-10	20-40	
	10	45-70	0.5-10	5-30	5-150
	12	150-300	0.05-1	150-300	
	13	400-650	0.04-0.1	250-500	1-13

Voor de twee belangrijke sporenelementen Ba en V, die beide in aanzienlijke mate uitgeloozd worden, kunnen we op basis van de gemeten emissies in het semi-praktijk experiment een schatting maken van de te verwachten Ba en V niveaus in het oppervlaktewater grenzend aan de oeverbescherming. We gaan hierbij uit van de volgende aannamen:

- lengte oeverbescherming totaal = 2 km
- hoogte oeverbescherming = 2 m
- breedte van de aangrenzende kreek = 30 m
- diepte van de aangrenzende kreek = 2 m
- verversingssnelheid water in kreek = 1x/week ?

Het totale oppervlak van de oeverstort komt hiermee op  $2000 \times 2 = 4000 \text{ m}^2$ , het totale aangrenzende watervolume  $\approx 2000 \times 30 \times 2 = 120000 \text{ m}^3$ .

Voor vanadium, met een gemeten emissie (in 60 dagen) van  $300 \text{ mg/m}^2$ , komt dit neer op een totale uitgeloozde massa van  $300 \times 4000 = 1200000 \text{ mg}$ . Indien de aangrenzende watermassa stagnant zou zijn, zou dit de vanadium concentratie in oplossing verhogen met  $1200000/120000 \text{ mg/m}^3 (= \mu\text{g/l}) = 10 \mu\text{g/l}$ . Indien de watermassa 1x per week (8x per 60 dagen) verversst wordt verlaagt deze waarde tot  $1.3 \mu\text{g/l}$ . De m.b.v. ICP gemeten V concentraties in het oppervlaktewater liggen echter rond de detectielimiet van  $1-3 \mu\text{g/l}$ . Een aantal monsters is na preconcentratie op actieve kool overgemeten m.b.v. Instrumentele Neutronen Aktiveringsanalyse (INAA). Gemiddeld over vijf monsters uit de periode van vlak na de stort tot ruim een jaar erna, is op lokatie W1  $1.15 \pm 0.37 \mu\text{g/l}$  gemeten, op W2  $0.82 \pm 0.63 \mu\text{g/l}$  en op W3  $0.68 \pm 0.19 \mu\text{g/l}$  (gemiddelde  $\pm$  stand. dev.). Hoewel lokatie W2 nabij de stort een grote spreiding laat zien, zijn de concentraties op lokatie W1 nabij de stort systematisch hoger dan die op het referentiepunt W3. Gemiddeld bedraagt de verhoging ca.  $0.5 \mu\text{g/l}$ , ca. 2-3x lager dan voorspeld

met een verversingssnelheid van 1x per week. Naast een hogere verversingssnelheid kan dit duiden op een verwijdering van vanadium uit de waterkolom door b.v. adsorptie aan zwevend slib.

De gemeten barium emissie is ca. 10x hoger dan die van vanadium. In stagnant water zou dit dus neerkomen op een verhoging van 100  $\mu\text{g/l}$ . Met een verversingssnelheid van 1x per week zou de verhoging ca. 13  $\mu\text{g/l}$  bedragen. Zelfs deze laatste waarde lijkt hoog in vergelijking tot de gemeten maximale verschillen in opgelost Ba tussen het oppervlaktewater nabij de stort en het referentiemonster. Er lijkt daarom sprake van een additionele verwijdering van Ba.

Tenslotte is het zinvol de berekening voor calcium uit te voeren. De gemeten Ca emissie in het semi-praktijkexperiment bedraagt 3.5  $\text{kg/m}^2$ . Dit zou volgens bovenstaande berekening, en met een verversing van 1x per week, neerkomen op een verhoging van ca. 15  $\text{mg/l}$ . Figuur 8 geeft hiervoor echter geen enkele aanwijzing. Ook Ca lijkt onderhevig aan een verdere verwijdering uit de oplossing.





## 4. ALGEMENE DISCUSSIE

### 4.1 Redox condities

Eén van de belangrijkste eigenschappen van de staalslak, naast het sterk basische karakter, blijkt het reducerend vermogen te zijn. Er ontstaan zowel op laboratorium-, semi-praktijk- en praktijkschaal sterk alkalische en reducerende condities die sterk van invloed zijn op het gedrag van componenten uit de staalslak en die daarmee verregaande consequenties hebben voor zowel de opzet en interpretatie van laboratorium-testmethoden als voor de effecten die kunnen optreden bij toepassing van staalslak in de waterbouw. De belangrijkste componenten voor uitloging blijken Ca, Ba en V te zijn, waarvan de eerste twee onder reducerende/alkalische omstandigheden hoge concentraties bereiken, terwijl vanadium juist onder oxiderende condities uitgelooft wordt.

De praktijkwaarnemingen in de oeverstort hebben uitgewezen dat in het interstitiële water in het staalslakpakket inderdaad reducerende condities ontstaan. Voor een juiste voorspelling van de emissies uit een dergelijke oeverstort dient men daarom, voor componenten die bij een lage redoxpotentiaal mobiel zijn, testmethoden toe te passen onder reducerende condities. Dit kan hetzij gebeuren in een afgesloten systeem onder een  $N_2$ -atmosfeer, hetzij met zuurstof-vrij DEMI water onder een  $N_2$ -atmosfeer, m.b.v. een (uitloog)oplossing die al reducerende eigenschappen bezit, of door uitloging in een  $H_2$ -atmosfeer. Getuige de resultaten samengevat in Tabel 2 blijkt uitloging in een  $N_2$ -atmosfeer niet afdoende om binnen de gebruikelijke looptijd van een standtest voldoende reducerende condities te ontwikkelen. Voorbehandeling van het slakoppervlak door afspoeling van sulfaat, ofwel gebruikmaking van een reducerend percolaat kunnen hier wellicht uitkomst bieden.

In het semi-praktijkexperiment is waargenomen dat er zich in het staalslakpakket een scherpe grens vormt tussen oxiderende/neutrale en reducerende/alkalische condities. Op deze grens spelen zich een aantal processen af met belangrijke consequenties voor de emissie van redox-gevoelige componenten als Ca, Ba en V, die worden geïllustreerd in Figuur 11.

Calcium wordt vanuit het reducerende deel van het pakket door diffusie over het grensvlak getransporteerd. In het oxiderende milieu wordt Ca voor een belangrijk deel uit de oplossing verwijderd door de vorming van calciumcarbonaat, dat zowel op de wanden bovenin de tank als op de filterbuizen in de Biesbosch aangetroffen is. Daarbij wordt waarschijnlijk nagenoeg alle uit het overstromende water aangevoerde bicarbonaat al in het oxiderende gedeelte van het pakket opgebruikt. Dit mechanisme lijkt daarmee verantwoordelijk voor de beperking van de Ca-emissie, zoals blijkt uit vergelijking van de voorspelde emissie met concentratiemetingen nabij de oeverbescherming in de praktijk.

Barium ondergaat waarschijnlijk een vergelijkbaar proces waarbij het, na transport vanuit het reducerende milieu, in het oxiderende deel van het staalslak pakket met het daar aanwezige sulfaat het slecht oplosbare bariet ( $BaSO_4$ ) vormt. Hoewel dit mineraal niet in de tank of filterbuizen aange-



toond kon worden (Ba is dan ook een spoorelement), maken de concentratieprofielen in Figuur 5 en 9 en de MINTEQA2 berekeningen het zeer waarschijnlijk dat dit proces zich afspeelt.

Vanadium bereikt juist hoge concentraties in het oxiderende deel van het staalslak pakket en ondergaat daardoor waarschijnlijk deels diffusie over het grensvlak naar het reducerende milieu waar het uit de oplossing verwijderd wordt. Daarnaast kan V adsorberen/coprecipiteren met ijzer(hydr)oxiden die op de staalslak bovenin de tank aangetroffen zijn. De praktijkwaarnemingen in de Biesbosch lijken aan te geven dat er niettemin een significant deel van het V in het oppervlaktewater terecht komt.

De diepte van de redox-grens in het staalslak pakket is vanwege de beschreven retentie-mechanismen van belang voor de netto emissie naar het oppervlaktewater. Testexperimenten met de kanaalwater tank hebben uitgewezen dat deze diepte afhankelijk is van de stroomsnelheid van het overstromende water. In de praktijk zal deze diepte waarschijnlijk verstoord worden door stroming en golfslag. De diepte van de redox-grens, ofwel de mate waarin het interstitiële water reducerend of oxiderend is, is waarschijnlijk het meest van belang voor de emissie van V. Blijft het water grotendeels reducerend, dan zal de V-emissie beperkt zijn. Wordt het interstitiële water in het staalslak pakket regelmatig ververst, b.v. bij toepassingen langs grotere rivieren met veel stroming en golfslag, dan kan dit een relatief hoge V-emissie met zich meebrengen. In vele gevallen zal echter tegelijkertijd de verversingssnelheid van het langsstromende water hoog zijn en de opbouw van de uiteindelijke V concentratie in het oppervlaktewater beperken. Op het moment van uitkomen van dit rapport verricht ECN samen met het Waterloopkundig Laboratorium (WL) onderzoek naar de lange-termijn emissie van Vanadium uit staalslak onder oxiderende omstandigheden.

Vanuit een grotendeels reducerend pakket zullen uiteraard juist Ca en Ba vrijkomen, maar de hierboven beschreven retentie-mechanismen voor deze elementen zullen waarschijnlijk al op de grens met het oppervlaktewater en in de directe omgeving van het pakket een zodanig belangrijke rol spelen dat deze elementen grotendeels uit de waterfase verwijderd worden. Wanneer staalslak echter toegepast zou worden als oeverbescherming in een (continu of seizoens-afhankelijk) reducerend milieu, dan moet echter rekening gehouden worden met een grote emissie van Ba en Ca. Zoals hierboven echter aangegeven zullen op de overgang naar oxiderende omstandigheden calciumcarbonaat en bariumsulfaat precipiteren en de concentraties van deze elementen in oplossing sterk beperken.

## 4.2 Kwaliteit van de staalslak

De kwaliteit van de gebruikte staalslak is niet optimaal geweest. Tijdens de laboratorium-standtest bleek één van de vier monsters (BM2) binnen enkele weken volledig tot gruis uit elkaar te vallen. Na afloop van het semi-praktijkexperiment bleek het onderste gedeelte van het pakket vrijwel geheel uit gruis te bestaan. Circa een kwart van het materiaal lijkt uit elkaar gevallen te zijn. De slechte kwaliteit van de slak hangt mogelijk samen met het hoge Ca-gehalte (ca. 30%). Hoewel het Ca-gehalte van monster BM2 niet significant afwijkt van dat van de overige monsters, vertoont dit monster een

ruim 5-10 maal hogere Ca-emissie (Tabel 2). Ook de beschikbaarheid van Ca is in dit monster duidelijk hoger (ruim 30%) dan in de overige drie monsters (ca. 20%).

Naast het feit dat een slecht-waterbestendige staalslak vanzelfsprekend ongewenst is als oeverbeschermingsmateriaal, vergroot het uit elkaar vallen van de slak het reactief oppervlak, hetgeen de uitloging van componenten kan vergroten. Vanuit dat oogpunt bezien en ten opzichte van mogelijk beter waterbestendige staalslak zijn de in deze studie gemeten emissies mogelijk een "worse case" situatie. Het lijkt daarom zeer van belang te testen op de waterbestendigheid van staalslak en aandacht te besteden aan de mogelijke relatie met het Ca-gehalte. Wellicht is het bepalen van de Ca-beschikbaarheid in dit verband van belang.

### 4.3 Beoordeling

Bijlage IV geeft een eerste aanzet tot een beoordelingsrichtlijn voor de toepasbaarheid van (staal)slak in de waterbouw. Vaststelling van kritische parameters, bandbreedte en spreiding door het testen van meerdere soorten staalslak is hierbij van belang.



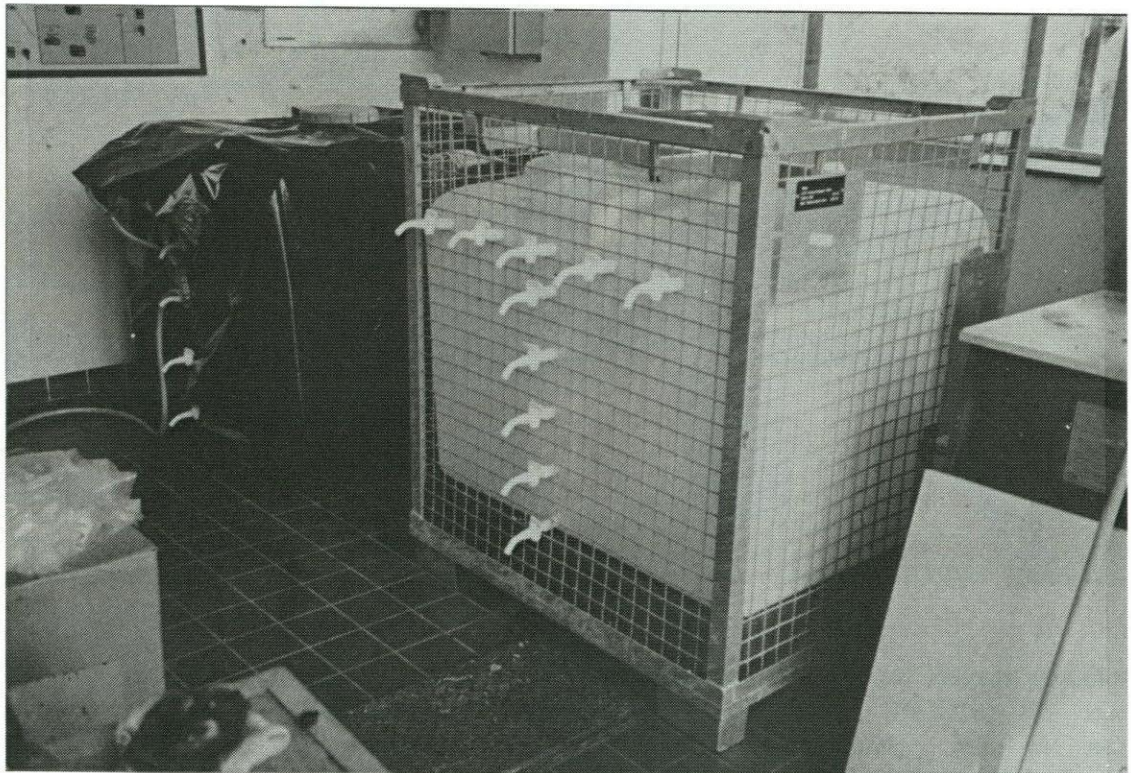
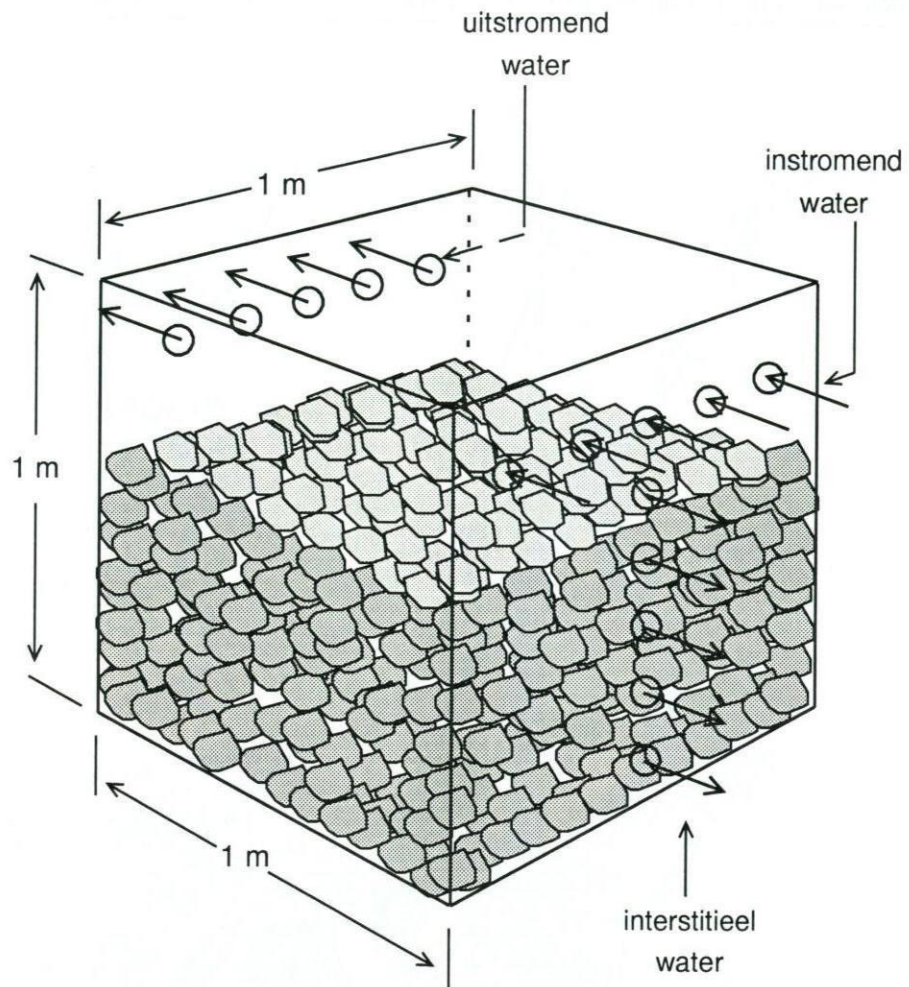


## 5. LITERATUUR

- [1] NEN 7340: Uitloogkarakteristieken bouwmaterialen en vaste afvalstoffen – Uitloogproeven – Algemene aanwijzingen; NNI, oktober 1992.
- [2] NEN 7341: Uitloogkarakteristieken bouwmaterialen en vaste afvalstoffen – Uitloogproeven – Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten; NNI, oktober 1992.
- [3] NEN 7345: Uitloogkarakteristieken bouwmaterialen en vaste afvalstoffen – Uitloogproeven – Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit vormgegeven bouwmaterialen, monolitische afvalstoffen en gestabiliseerde afvalstoffen; NNI, oktober 1992.
- [4] J.S. Hoornstra (1988) Stand van zaken op het gebied van alternatieve materialen in de waterbouw. Notitie Rijkswaterstaat DBW/RIZA, Emissie-onderzoek. Lelystad, Augustus 1988.
- [5] CROW: Uitloggen op karakter. Handboek uitloogkarakterisering; CROW, Ede, november 1994.
- [6] Felmy, A.R., Girvin, D.C. & Jenne, E.A. (1984) MINTEQ--A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. *U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA. EPA-600/3-84-032.*
- [7] Allison, J.D., Brown, D.S. & Novo-Gradac, K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. *U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA. EPA-600/3-91/021.*
- [8] Wehrli, B. (1987) Vanadium in der Hydrosphäre; Oberflächenkomplexe und Oxidationskinetik. Ph.D dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich, Switzerland.







Figuur 1. Tankopstelling van  $1 \text{ m}^3$  voor het semi-praktijk experiment. De tank links op de foto is ingepakt in zwart plastic om algengroei tegen te gaan; rechts een tank zonder plastic omhulling.



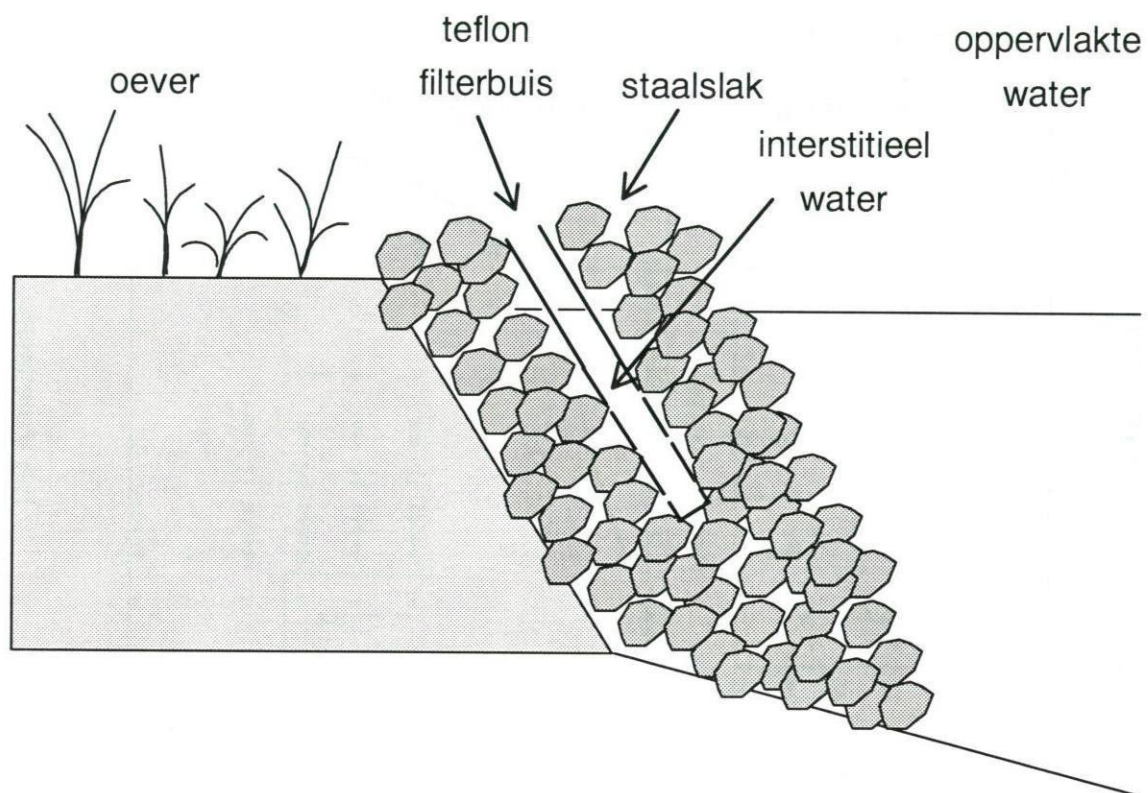




Figuur 2. Lokatie van de oeverstort met staalslak op het terrein van het Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch. W1 t/m W3 zijn bemonsteringslokatie voor oppervlaktewater; W3 is een referentie-punt waar oppervlaktewater is bemonsterd dat niet is beïnvloed door de oeverbescherming. B1 t/m B4 zijn lokaties waar Teflon filterbuizen zijn aangebracht in de oeverstort voor de bemonstering van interstitieel water.

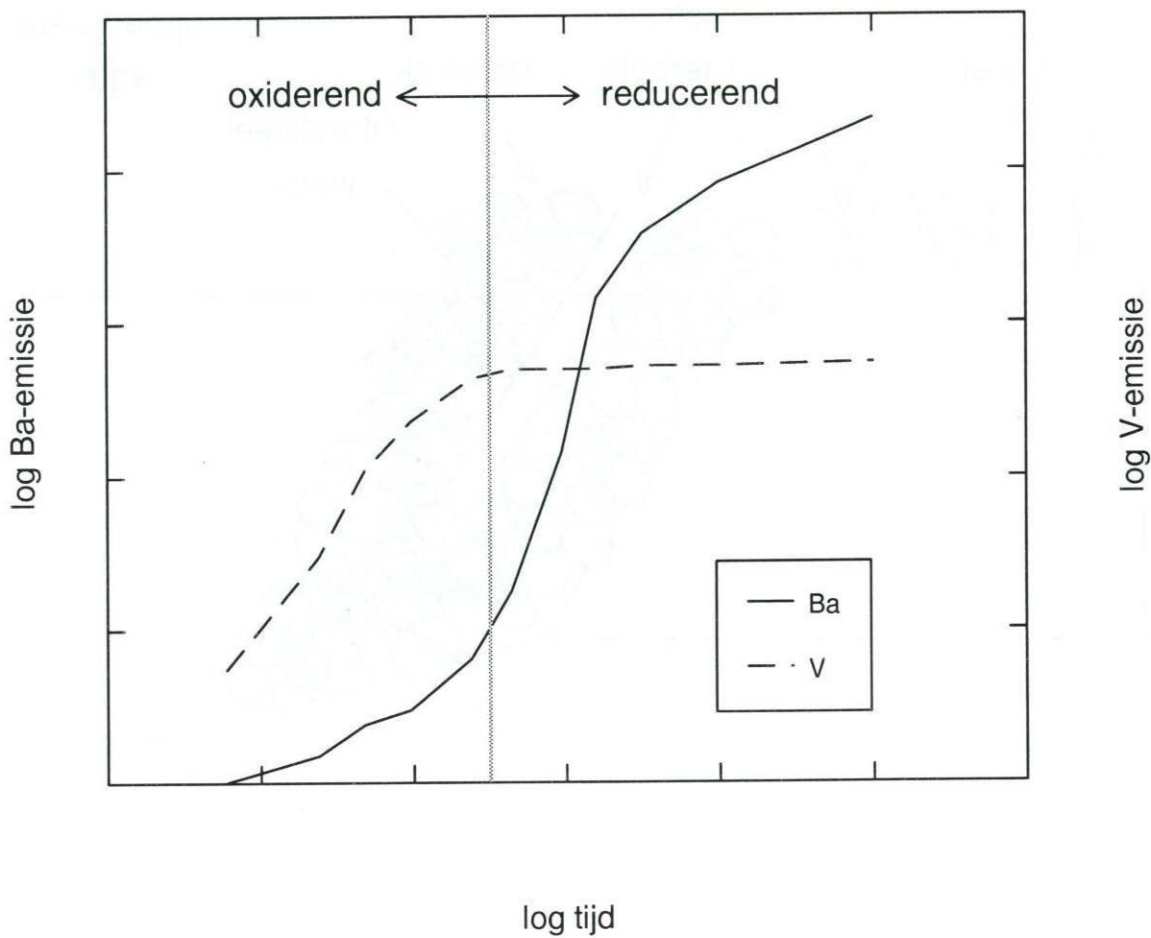




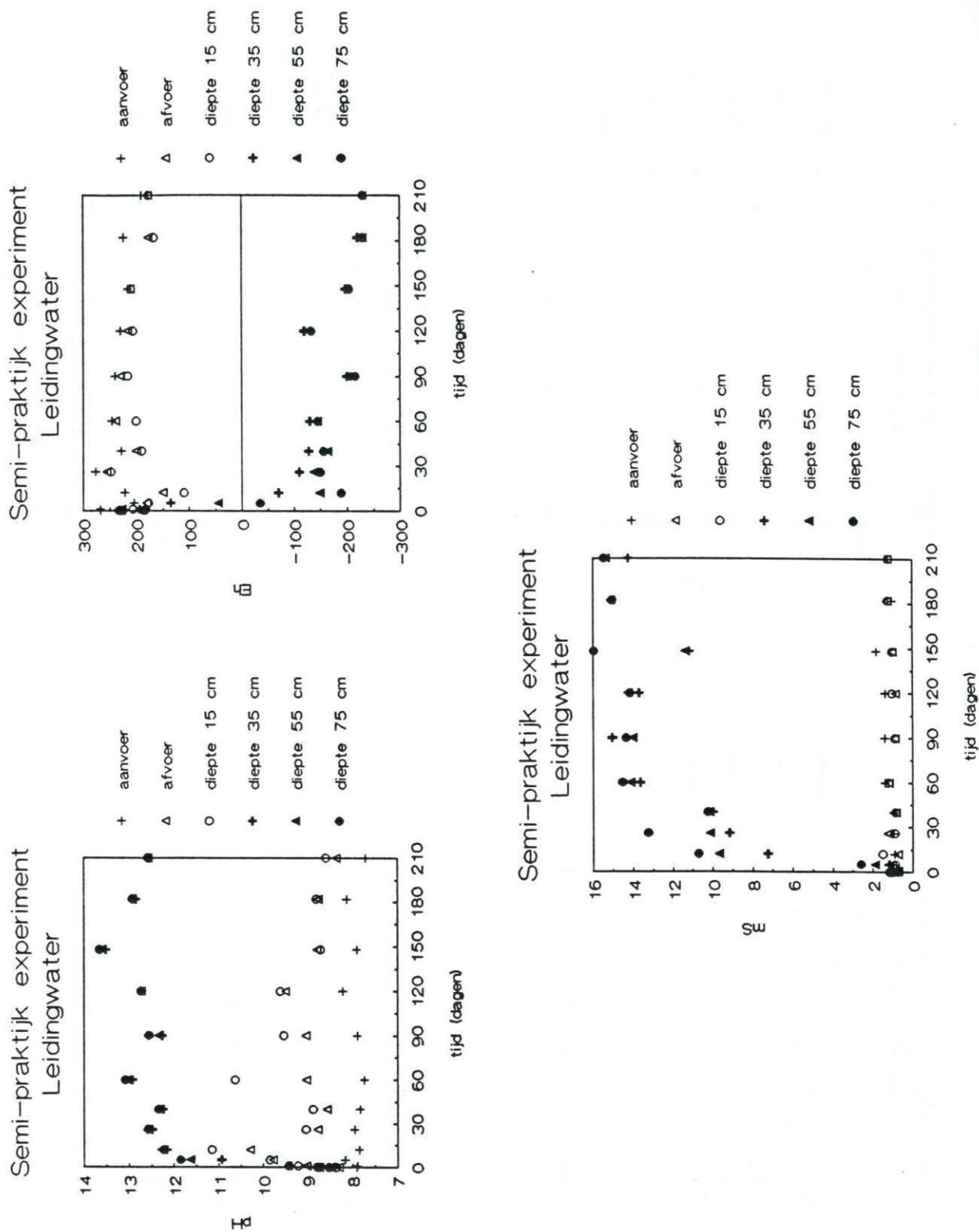


Figuur 3. Schematische weergave van de plaatsing van de Teflon filterbuizen in de oeverstort.



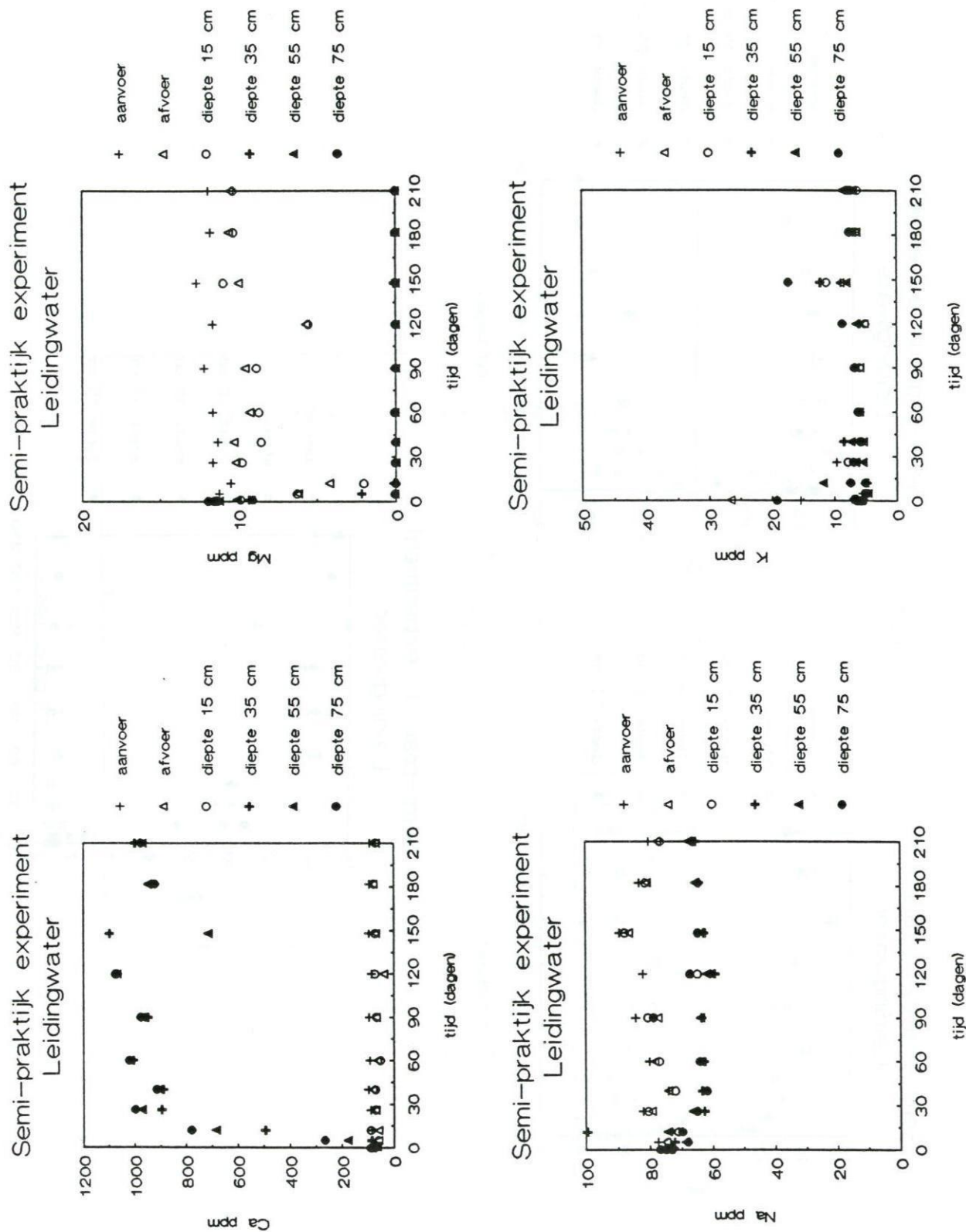


Figuur 4. Model voor de redox-afhankelijke emissie van barium en vanadium.

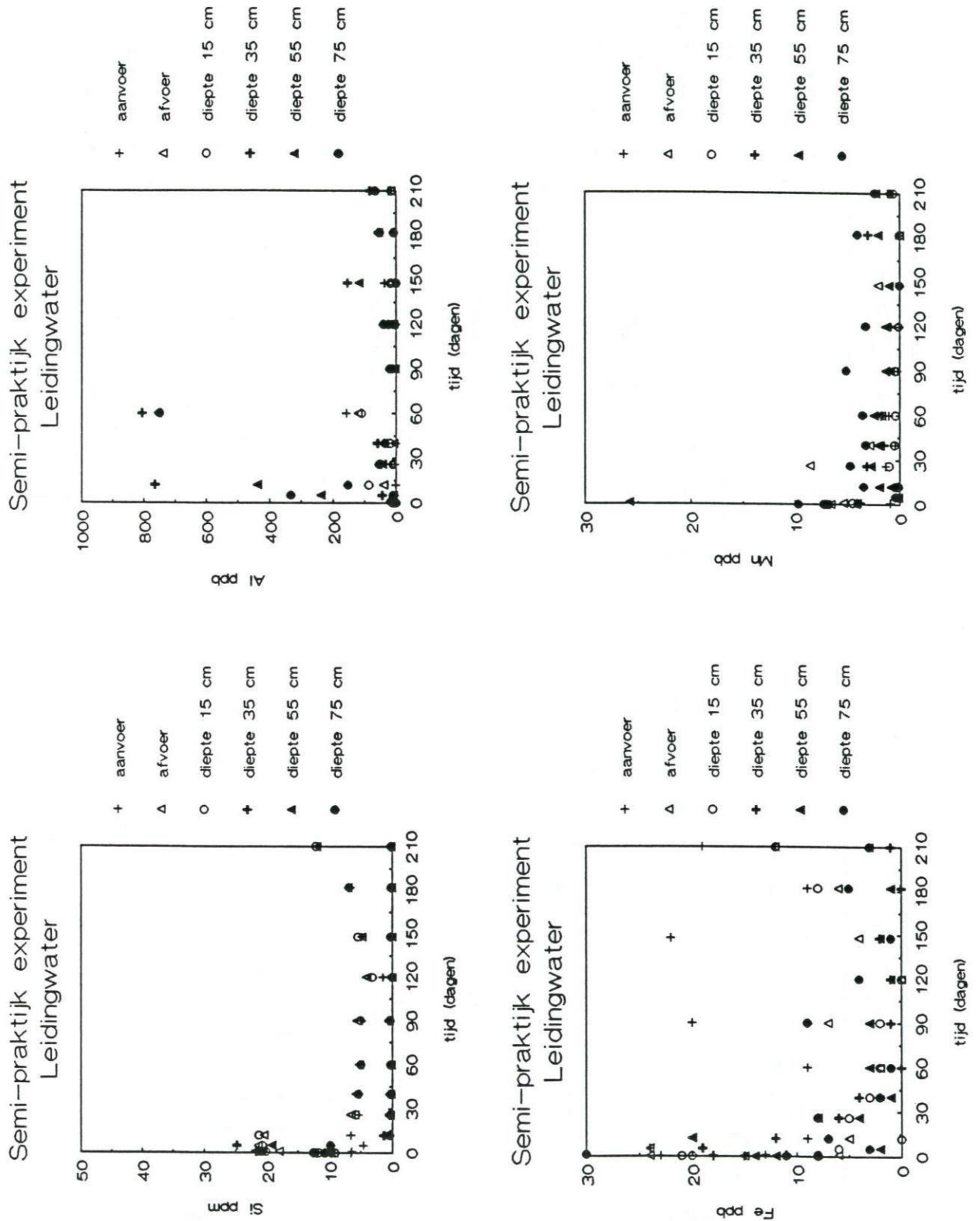


Figuur 5. Concentraties van hoofd- en sporenelementen in het interstitiële water als functie van de tijd tijdens het semi-praktijk experiment.



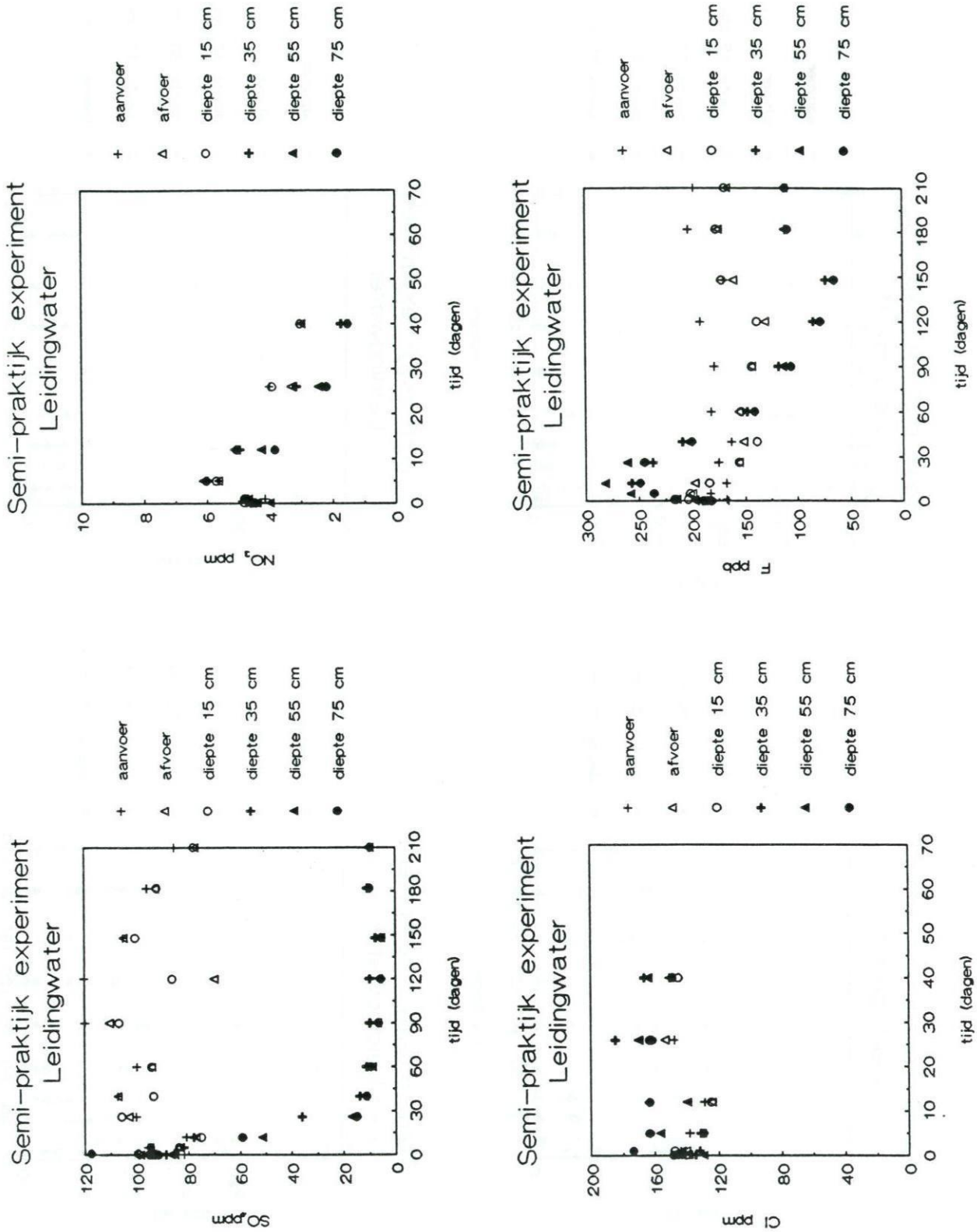


Figuur 5. Vervolg

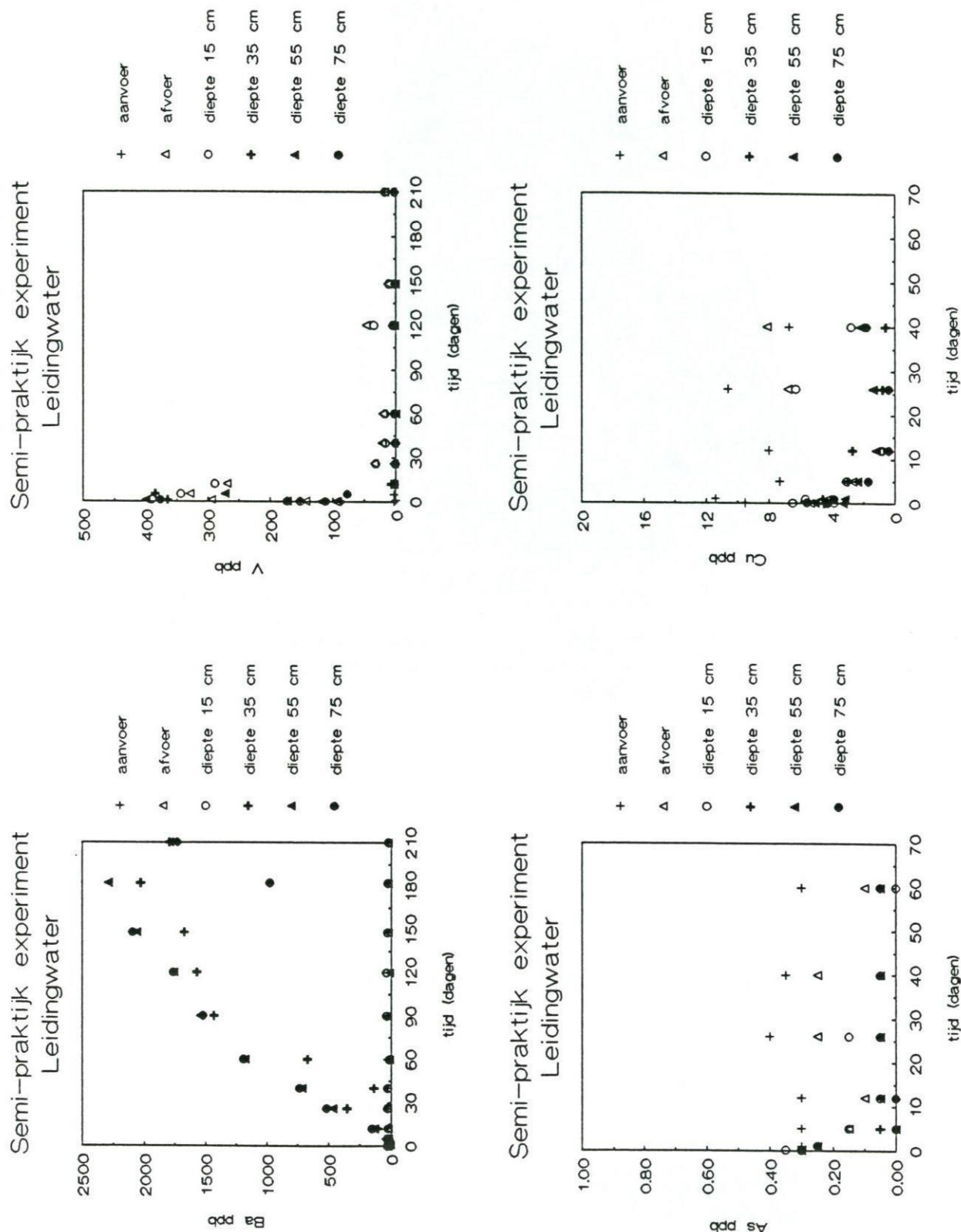


Figuur 5. Vervolg





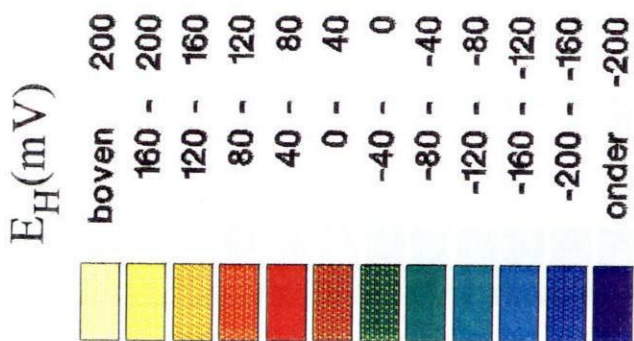
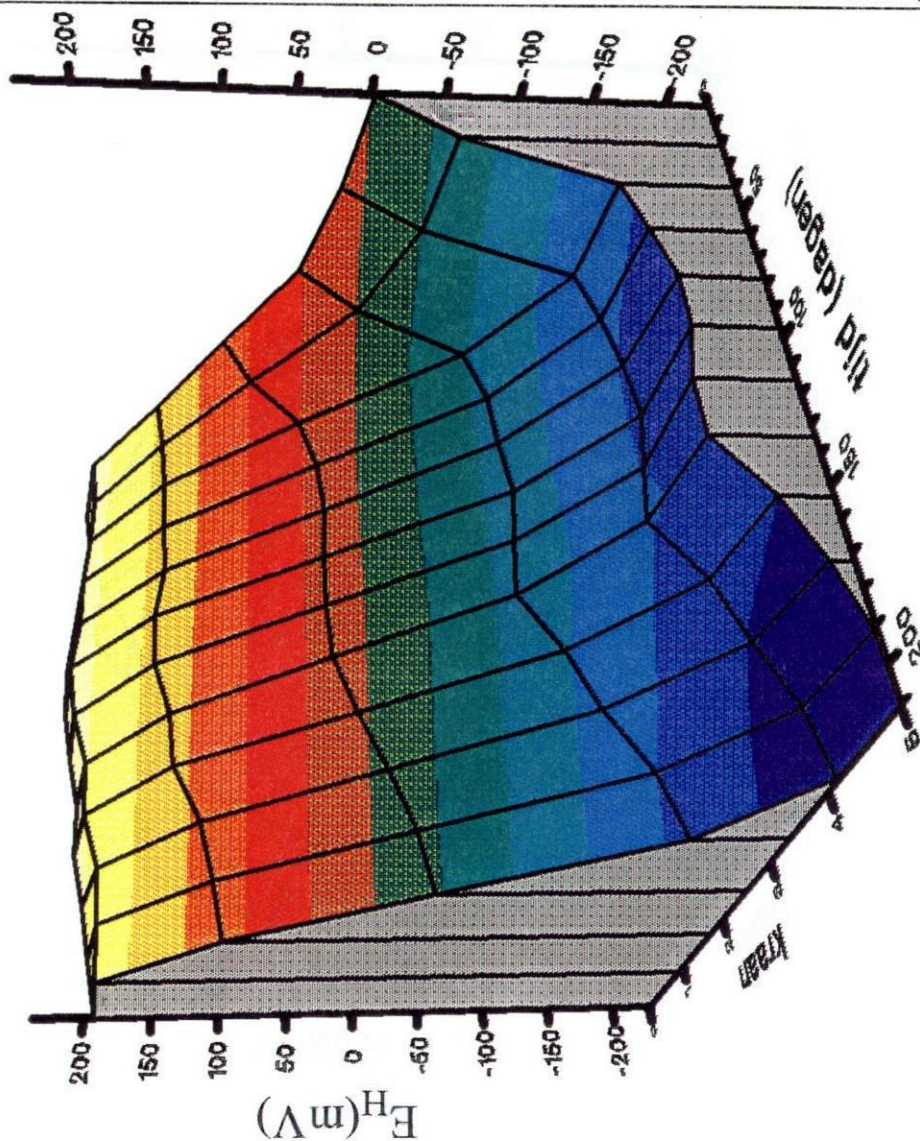
Figuur 5. Vervolg



Figuur 5. Vervolg



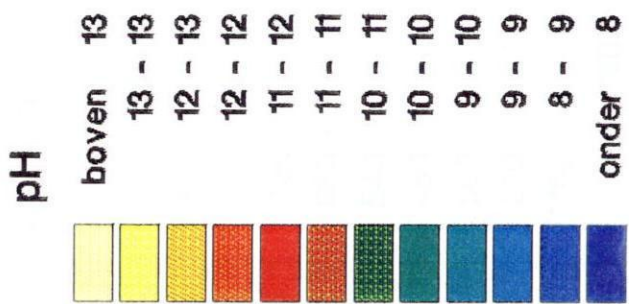
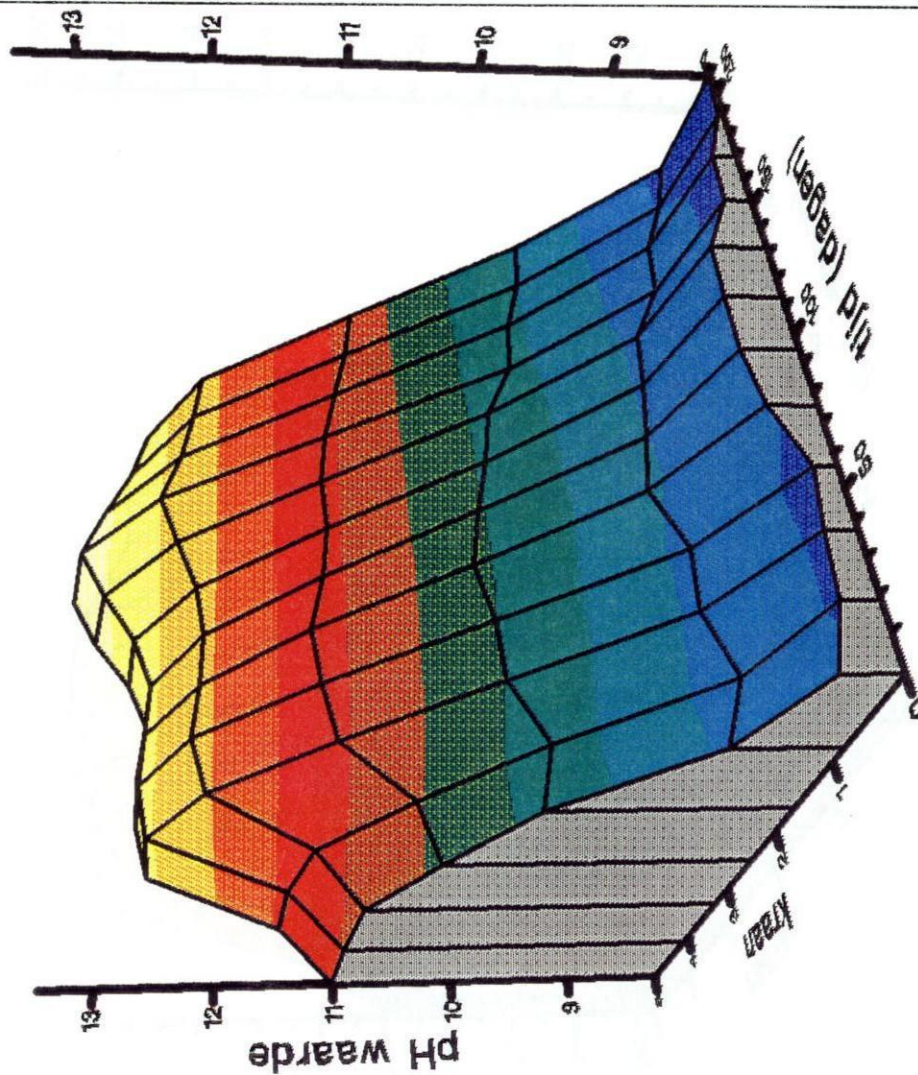




Figuur 6. 3-dimensionale weergave van de belangrijkste parameters  $E_H$ , pH, Ca, Ba en V in de semi-praktijk opstelling als functie van tijd en diepte in het staalslak pakket. Kraan 1 = direkt boven het pakket; kraan 2 = 15 cm diepte; kraan 3 = 35 cm; kraan 4 = 55 cm; kraan 5 = 75 cm.

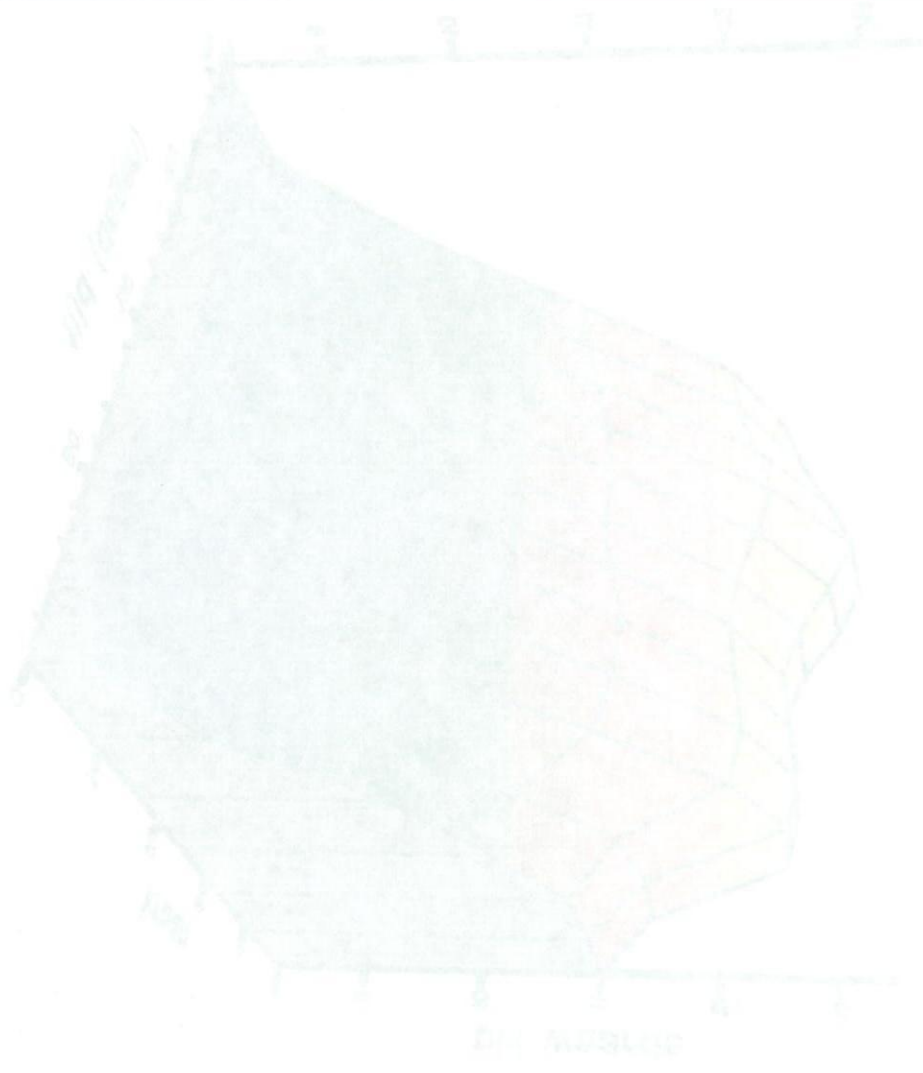




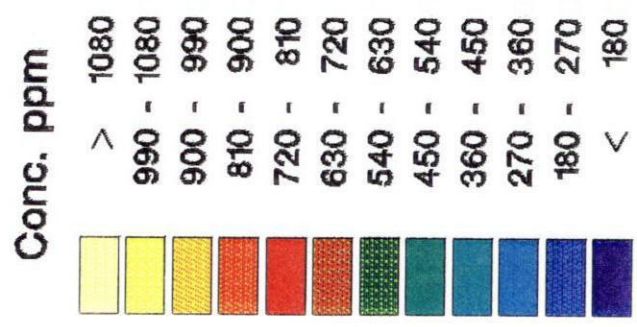
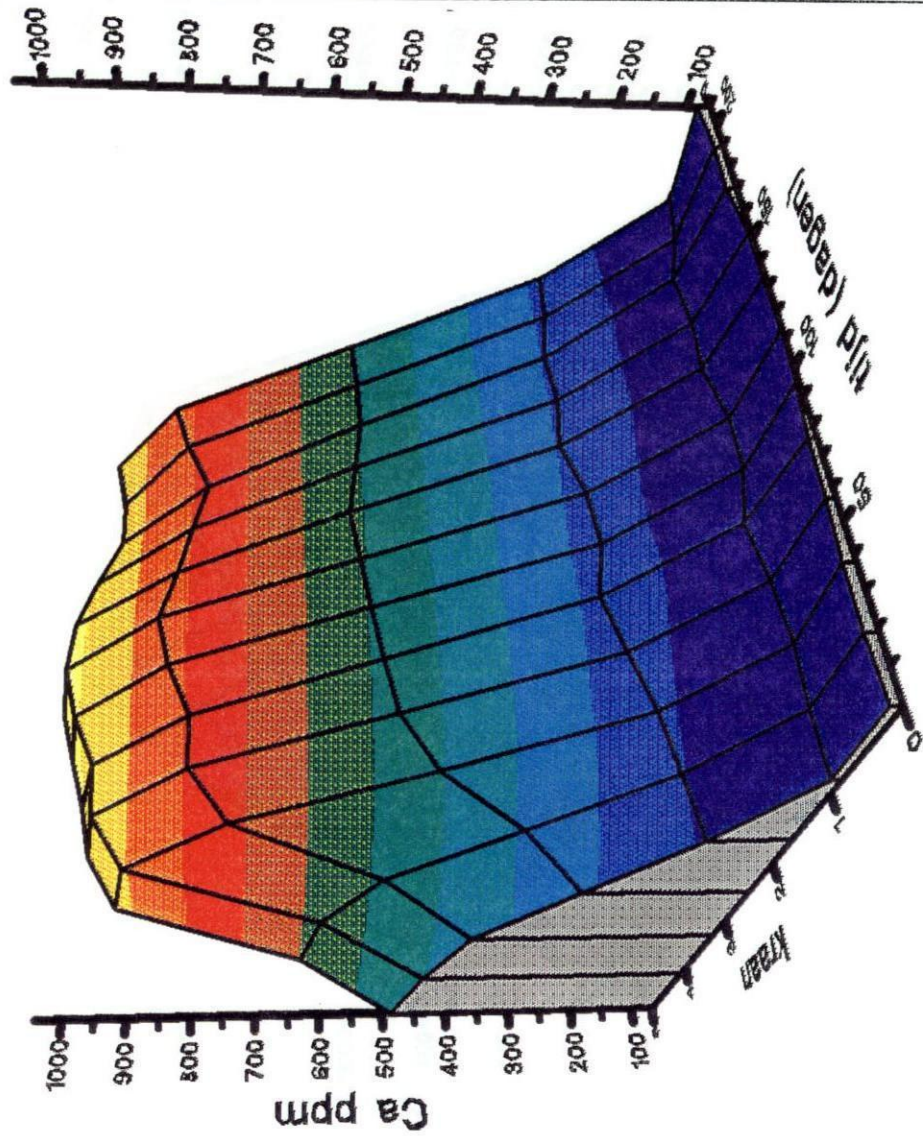


Figuur 6. Vervolg.



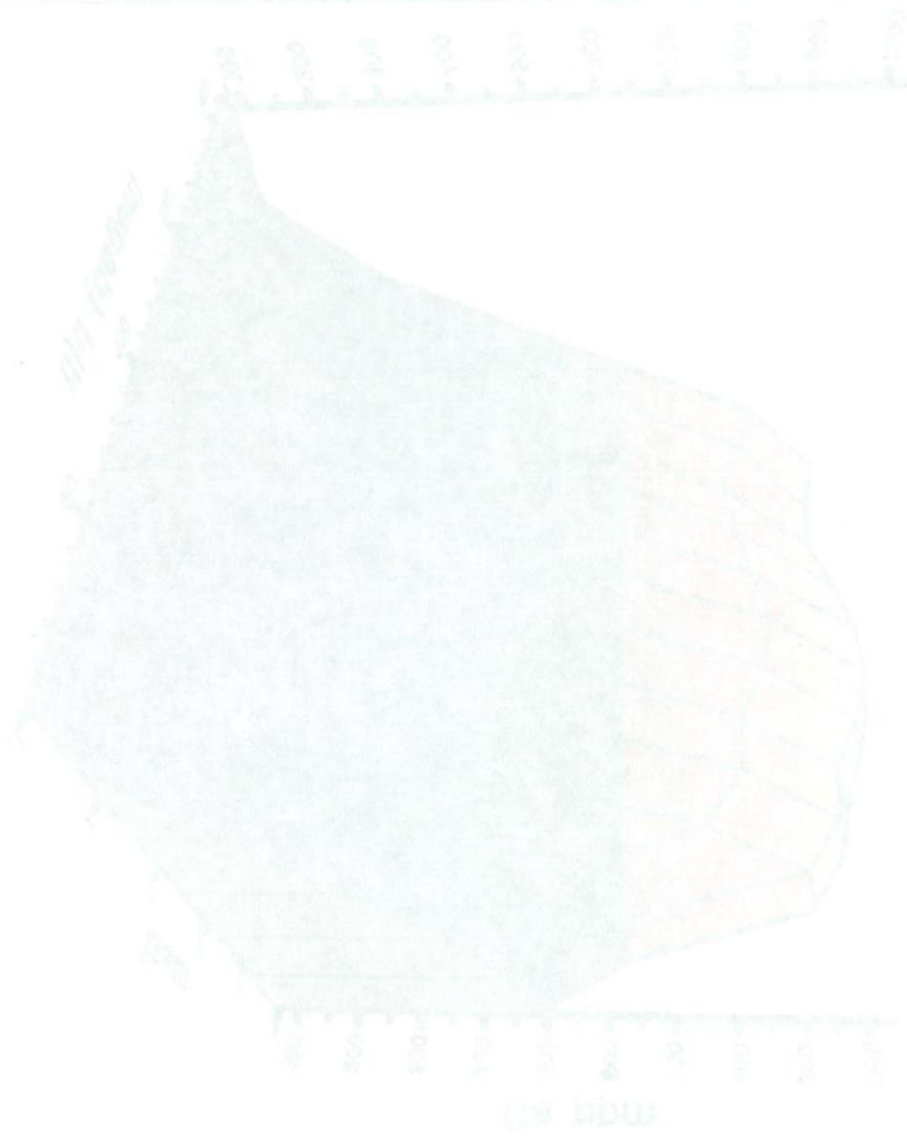


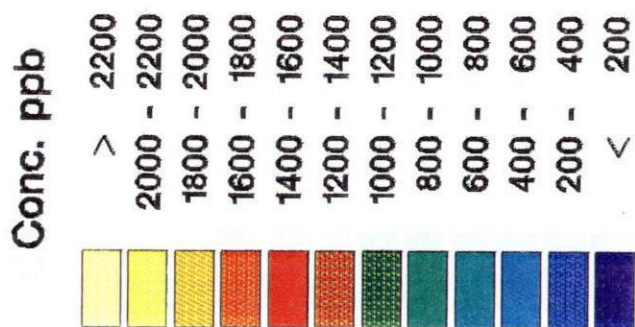
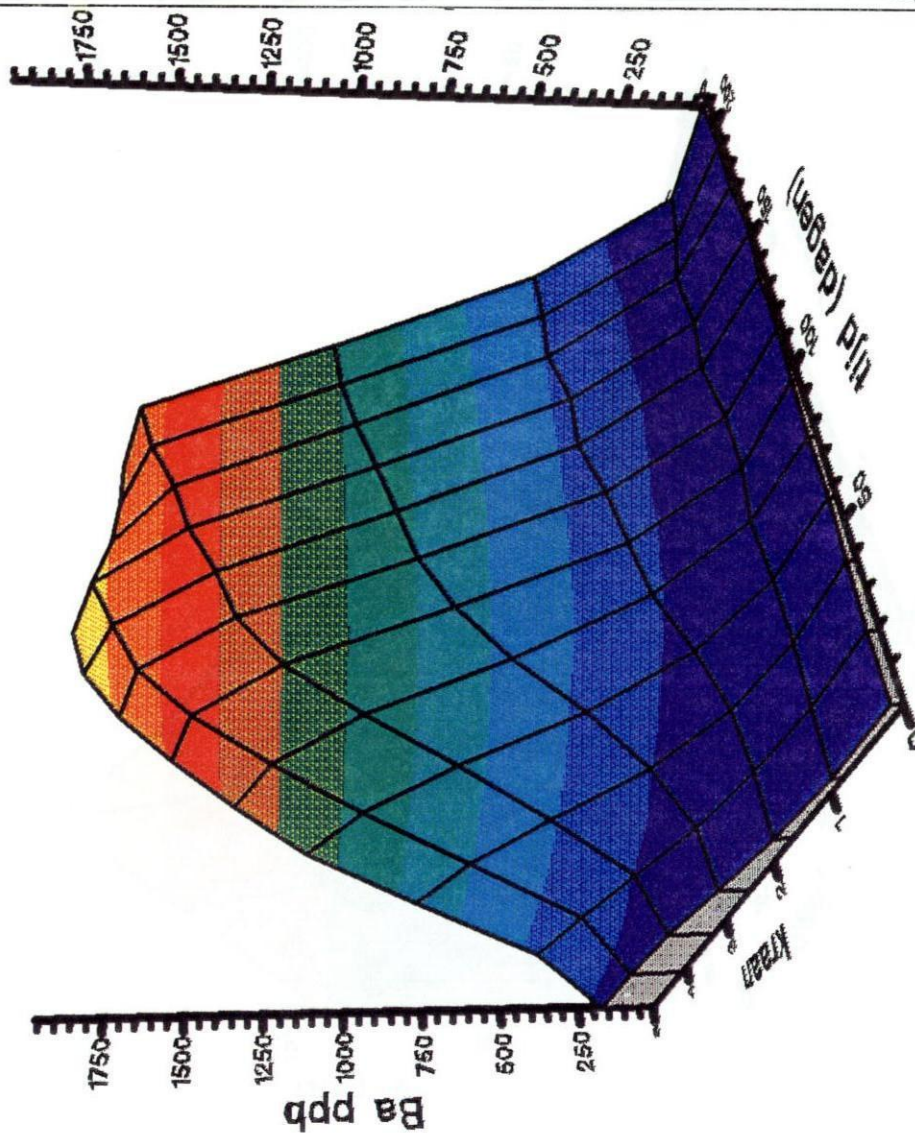
De weg	1	2	3	4	5
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0



Figuur 6. Vervolg.

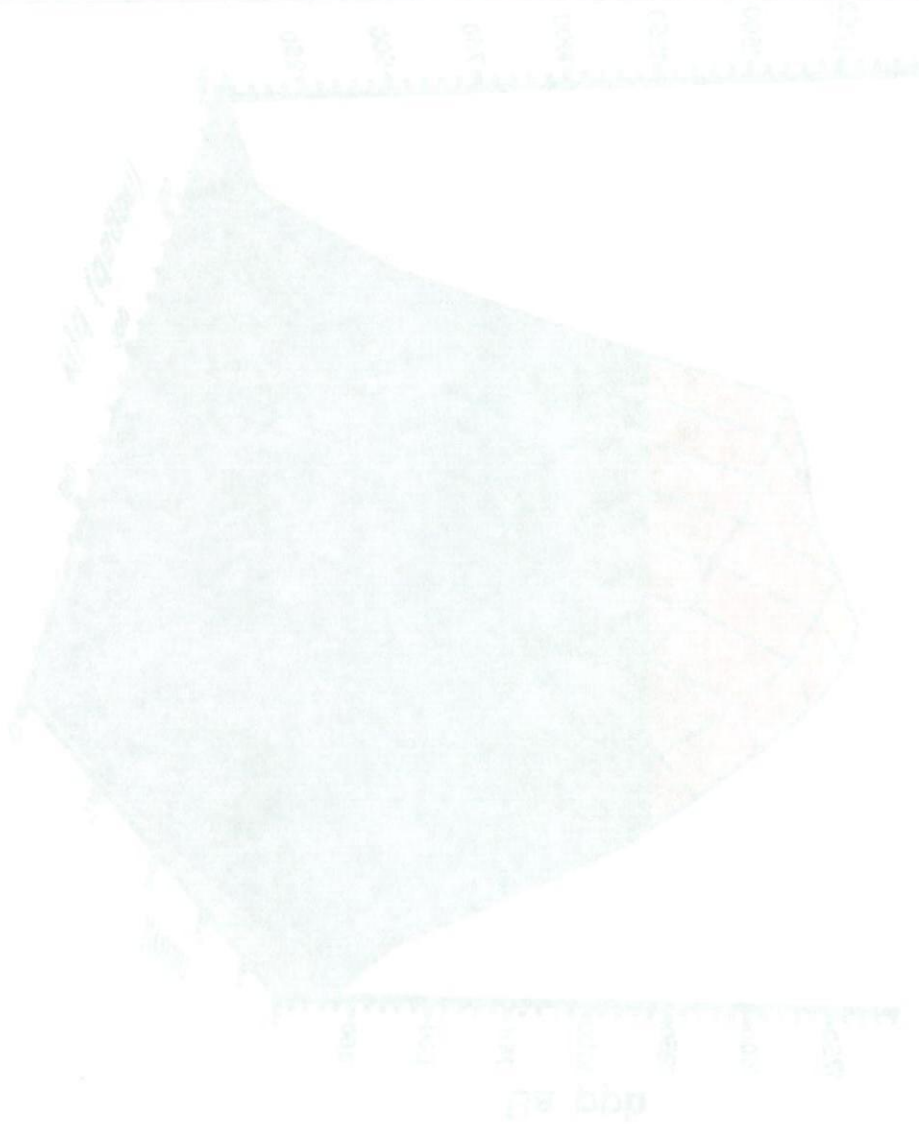




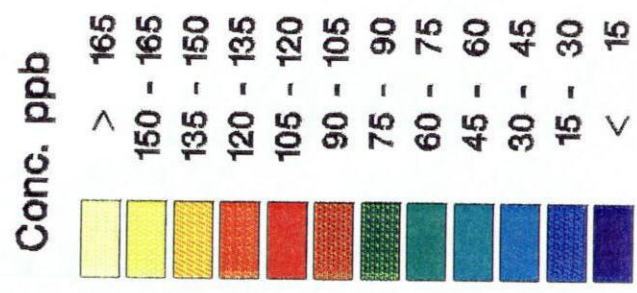
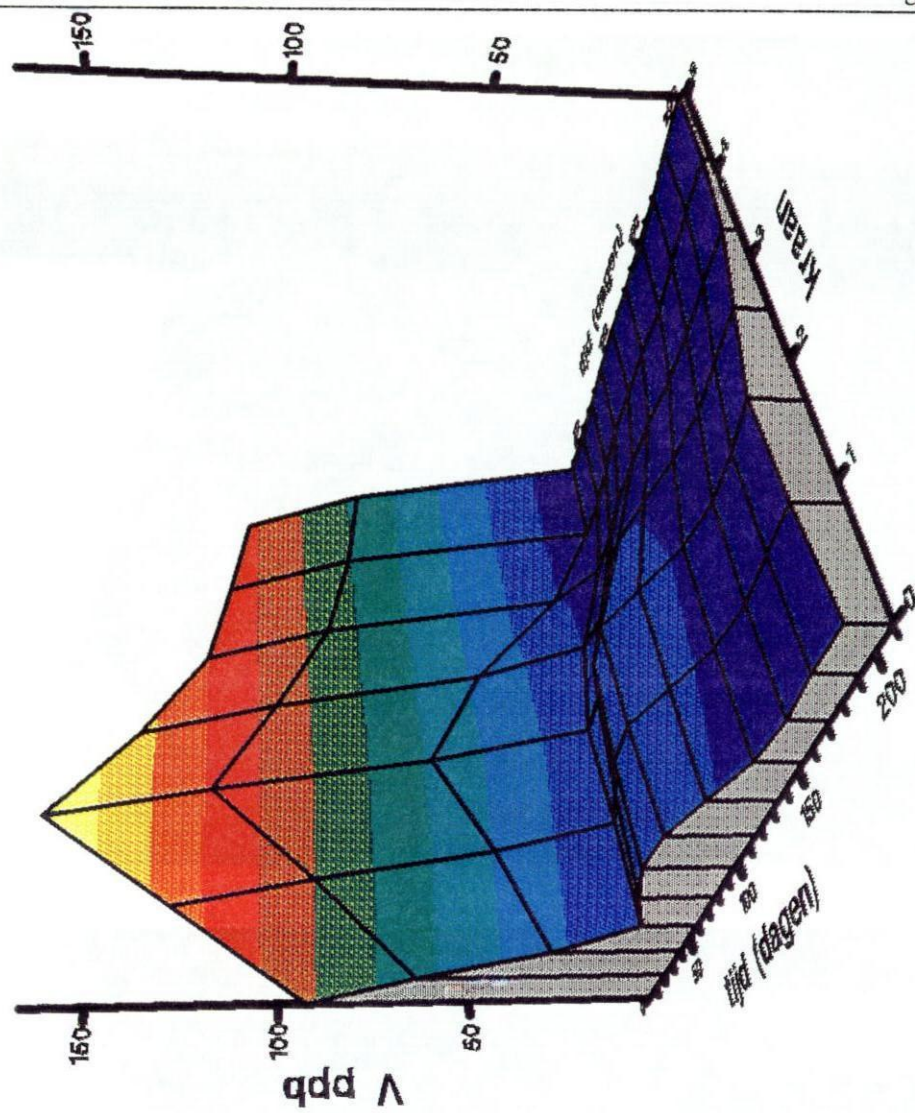


Figuur 6. *Vervolg.*

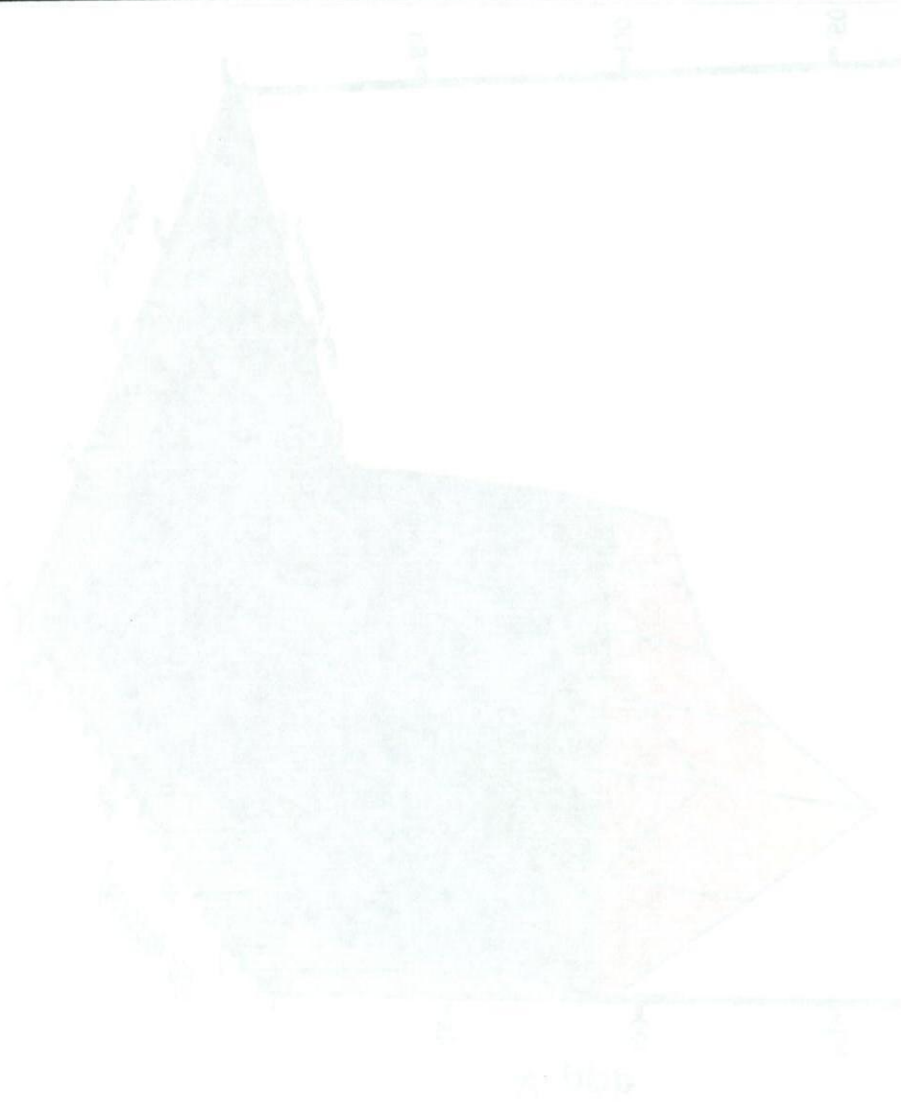




nr bbp	nr bbp
1000 - 1500	1000 - 1500
1500 - 2000	1500 - 2000
2000 - 2500	2000 - 2500
2500 - 3000	2500 - 3000
3000 - 3500	3000 - 3500
3500 - 4000	3500 - 4000
4000 - 4500	4000 - 4500
4500 - 5000	4500 - 5000
5000 - 5500	5000 - 5500
5500 - 6000	5500 - 6000
6000 - 6500	6000 - 6500
6500 - 7000	6500 - 7000
7000 - 7500	7000 - 7500
7500 - 8000	7500 - 8000
8000 - 8500	8000 - 8500
8500 - 9000	8500 - 9000
9000 - 9500	9000 - 9500
9500 - 10000	9500 - 10000

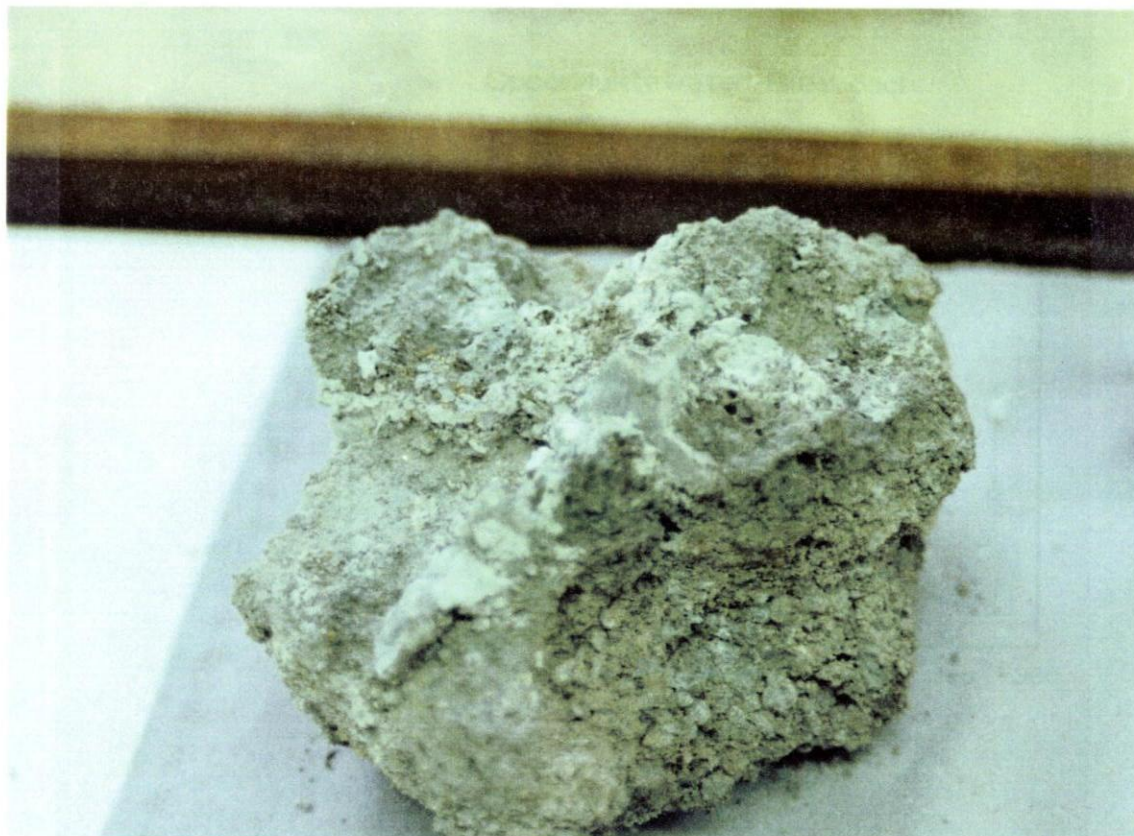


Figuur 6. Vervolg.



Y	X	Value
1	1	0
1	2	0
1	3	0
2	1	0
2	2	0
2	3	0
3	1	0
3	2	0
3	3	0



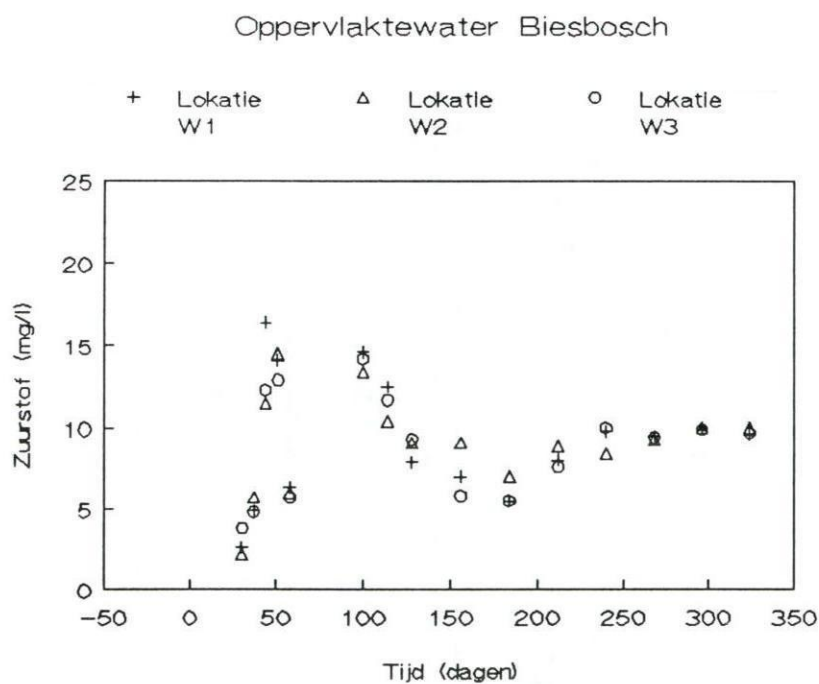
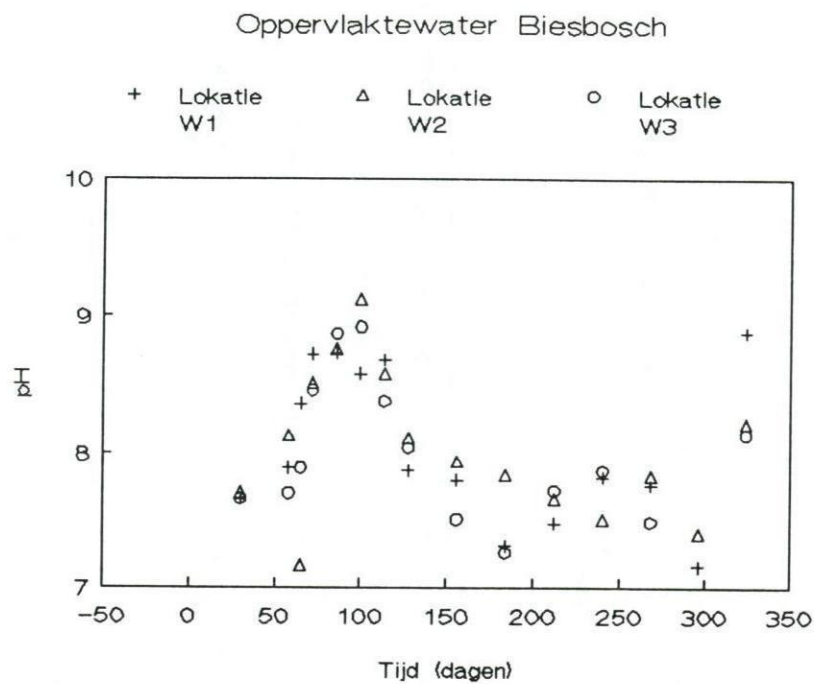


Figuur 7. Witte portlandiet ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) neerslag op staalslak onder uit de semi-praktijk tankopstelling (foto boven). IJzeroxide (bruinrood) en calcië ( $\text{CaCO}_3$ ; geel) precipitatie op staalslak boven uit de tank (foto onder).



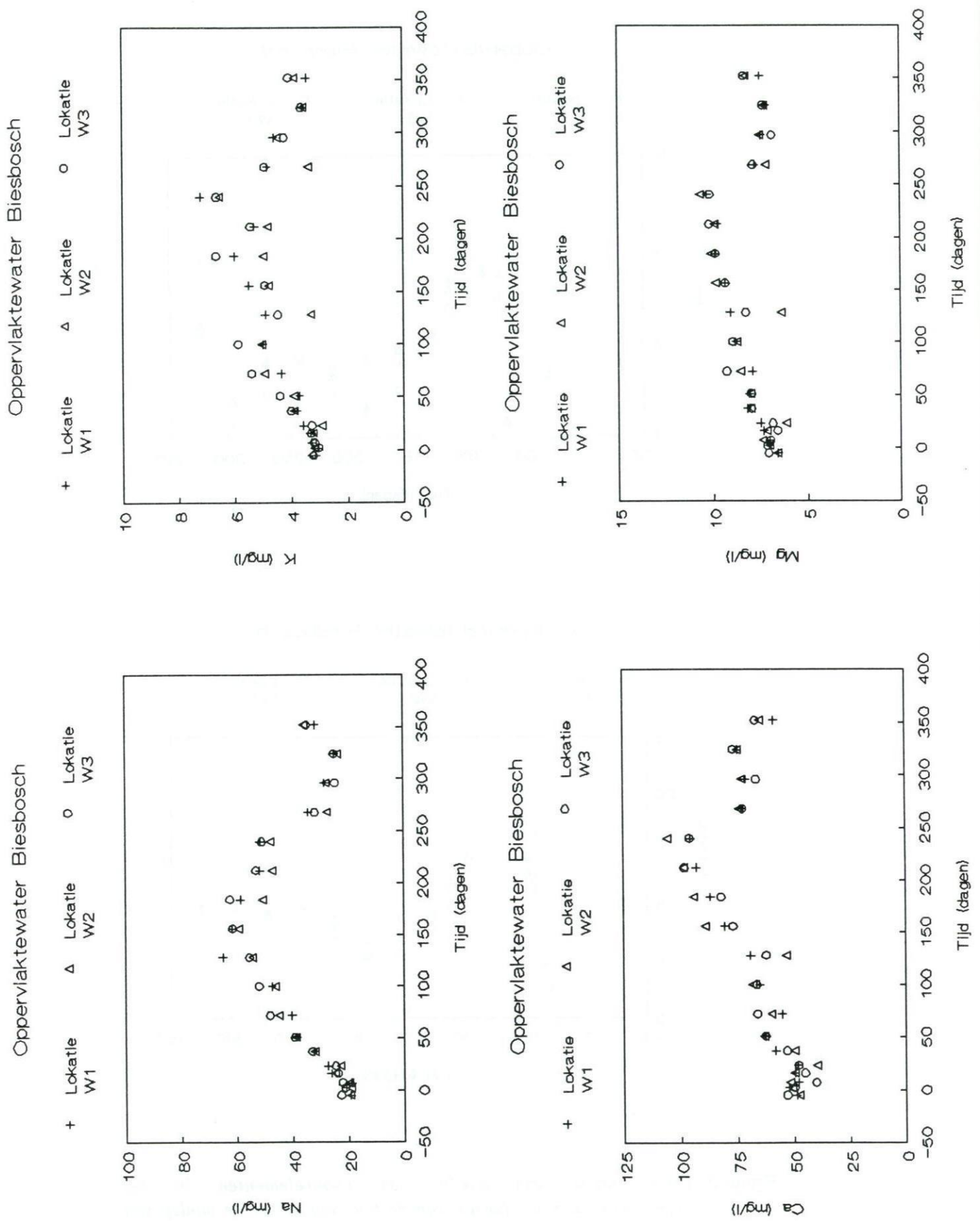
De in deze rapportage opgenomen gegevens zijn uitsluitend bedoeld voor de informatie van de lezer en kunnen niet worden gebruikt voor andere doeleinden. Het is niet toegestaan deze gegevens te kopiëren, te verspreiden of openbaar te maken. De afzender aanvaardt geen aansprakelijkheid voor schade van welke aard ook voortvloeiende uit het gebruik van de inhoud van dit rapportage.



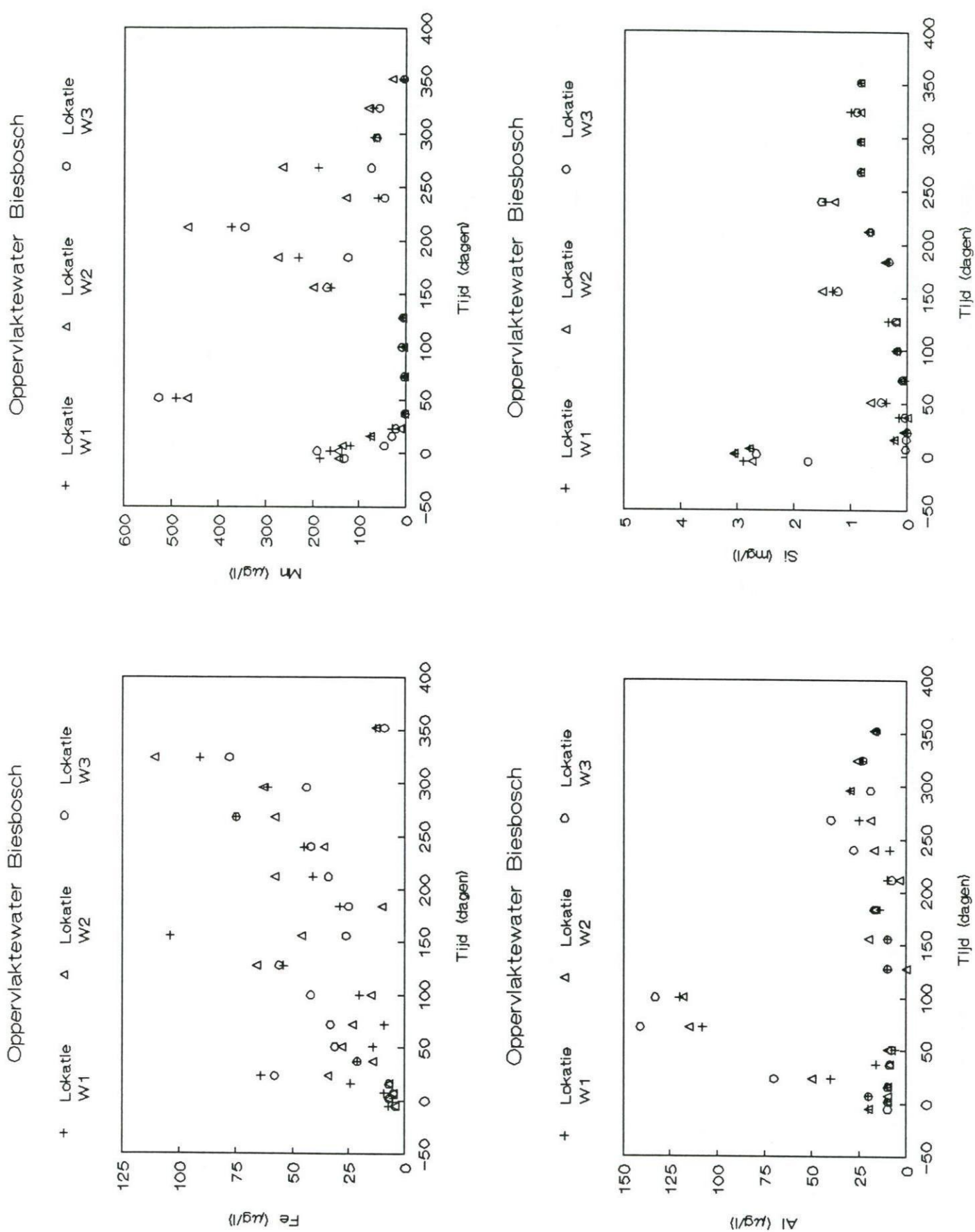


Figuur 8. Concentraties van hoofd- en spoorelementen in het oppervlaktewater als functie van de tijd vóór en na de aanleg van de oeverbescherming.

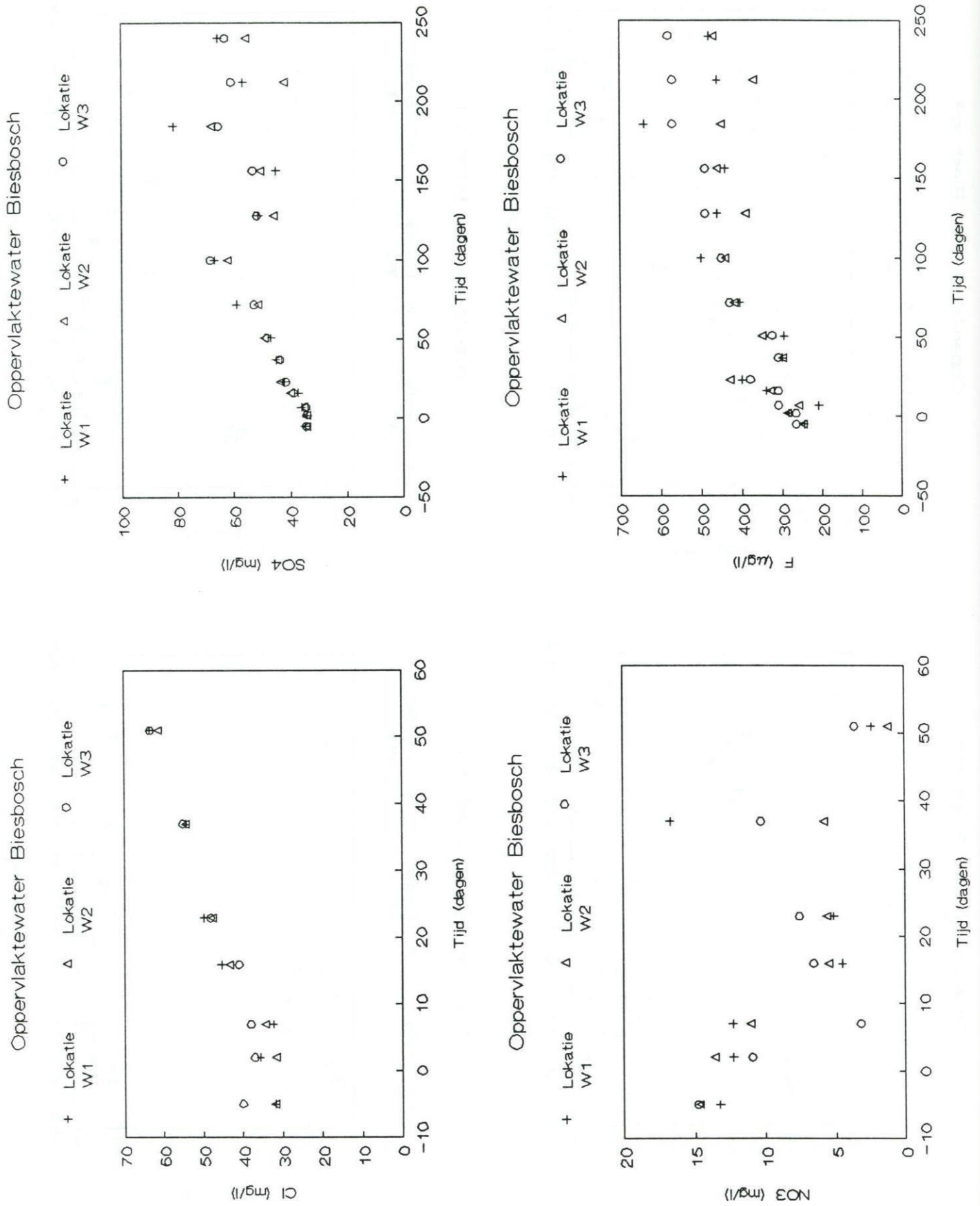




Figuur 8. Vervolg.



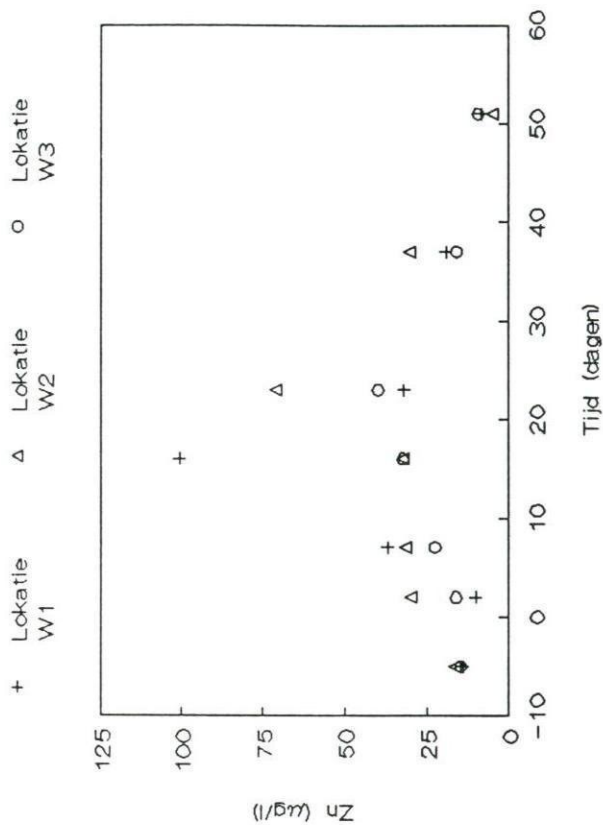
Figuur 8. Vervolg.



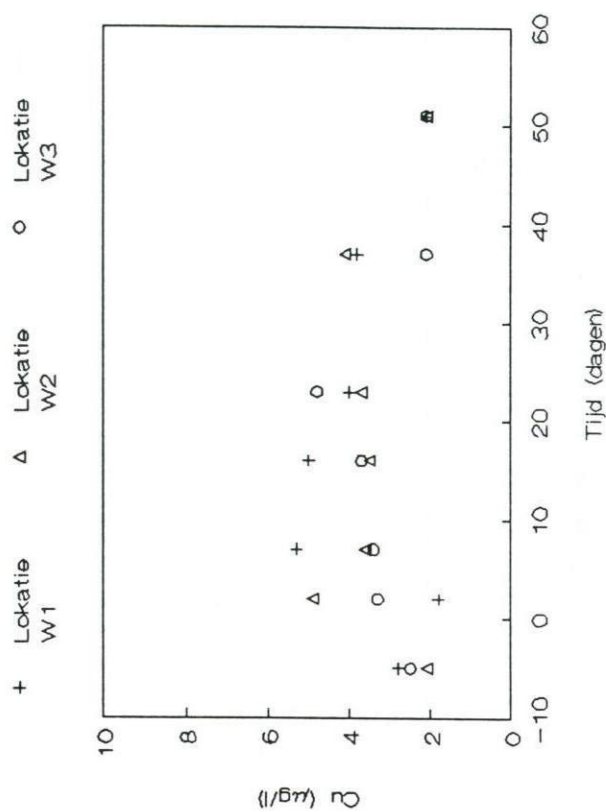
Figuur 8. Vervolg.



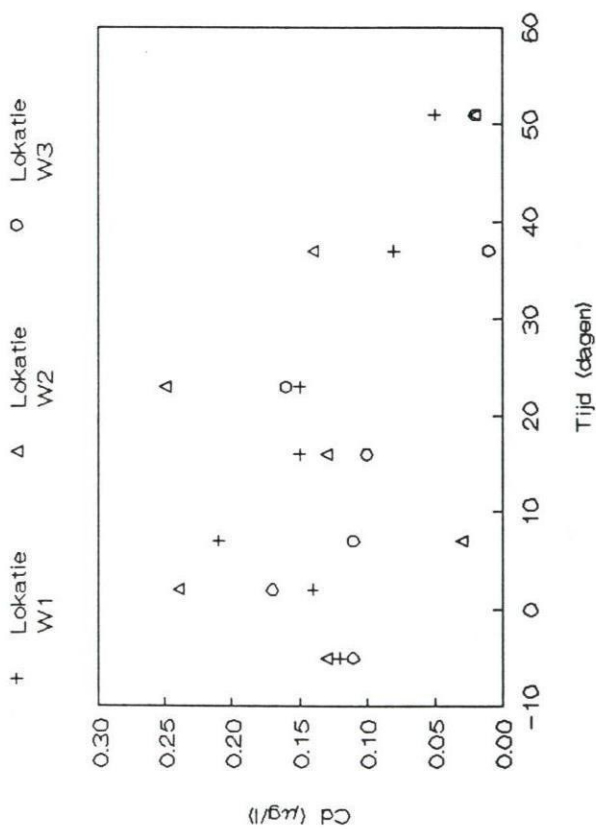
Oppervlaktewater Biesbosch



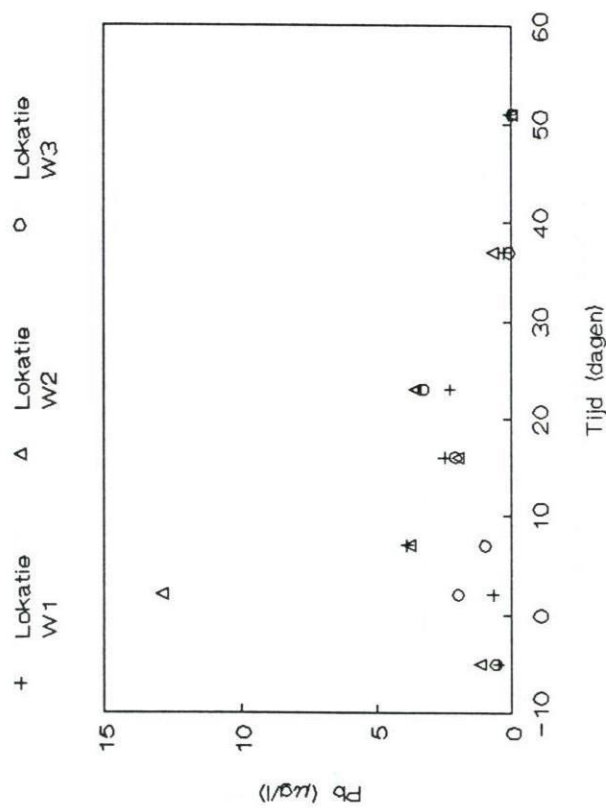
Oppervlaktewater Biesbosch



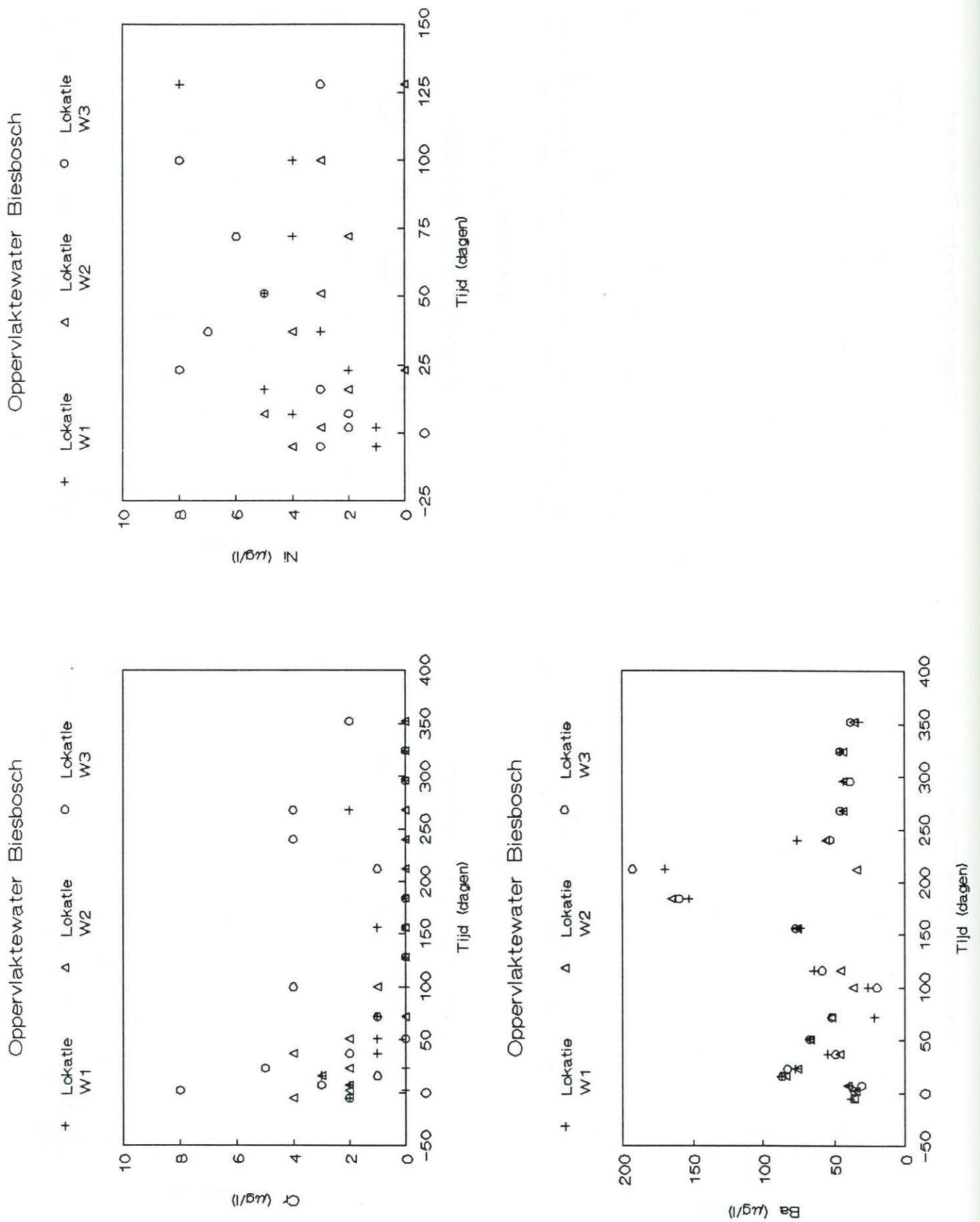
Oppervlaktewater Biesbosch



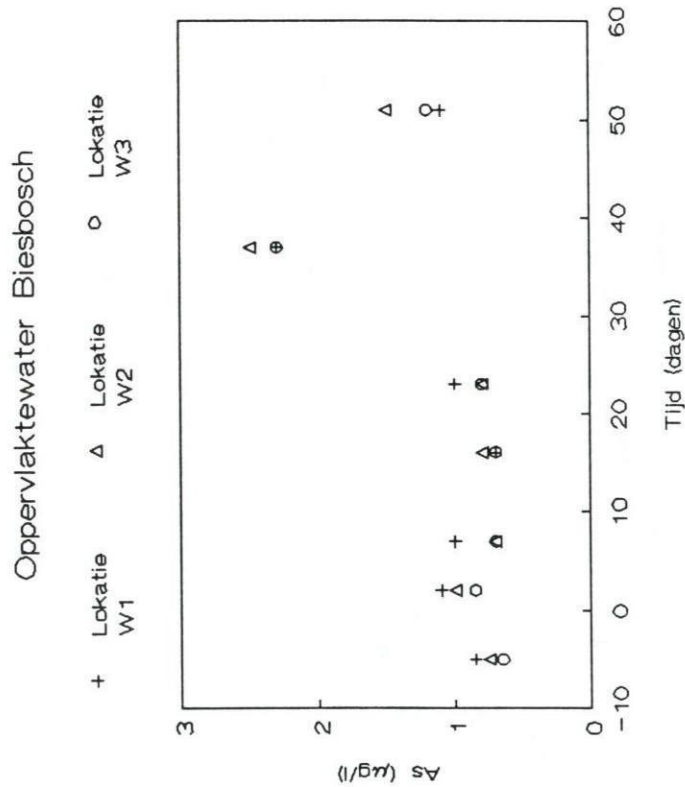
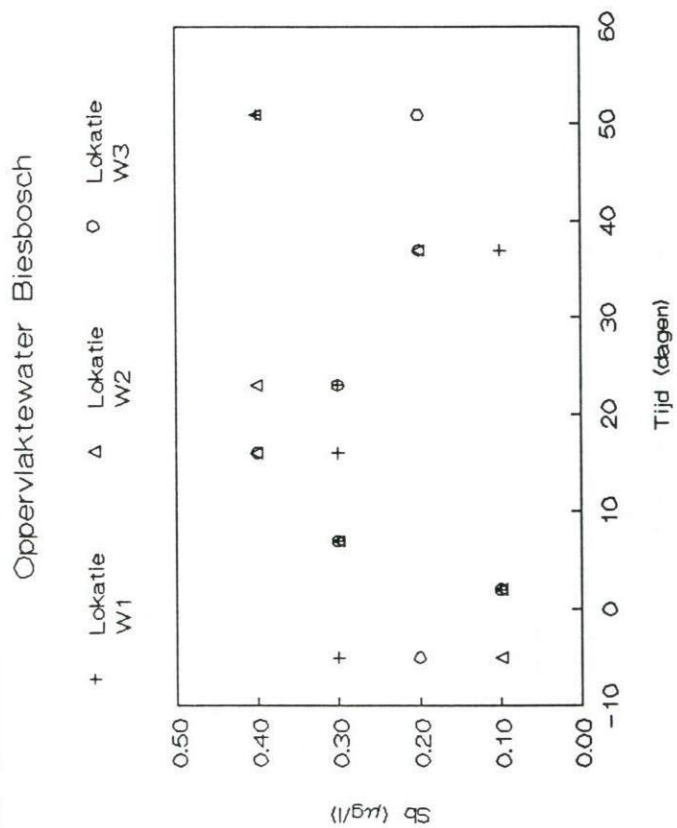
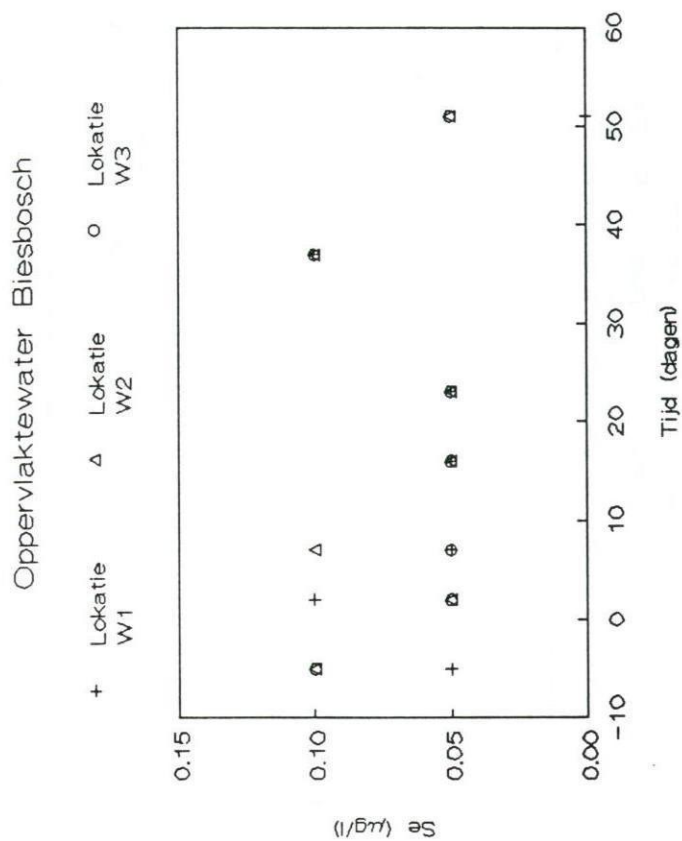
Oppervlaktewater Biesbosch



Figuur 8. Vervolg.

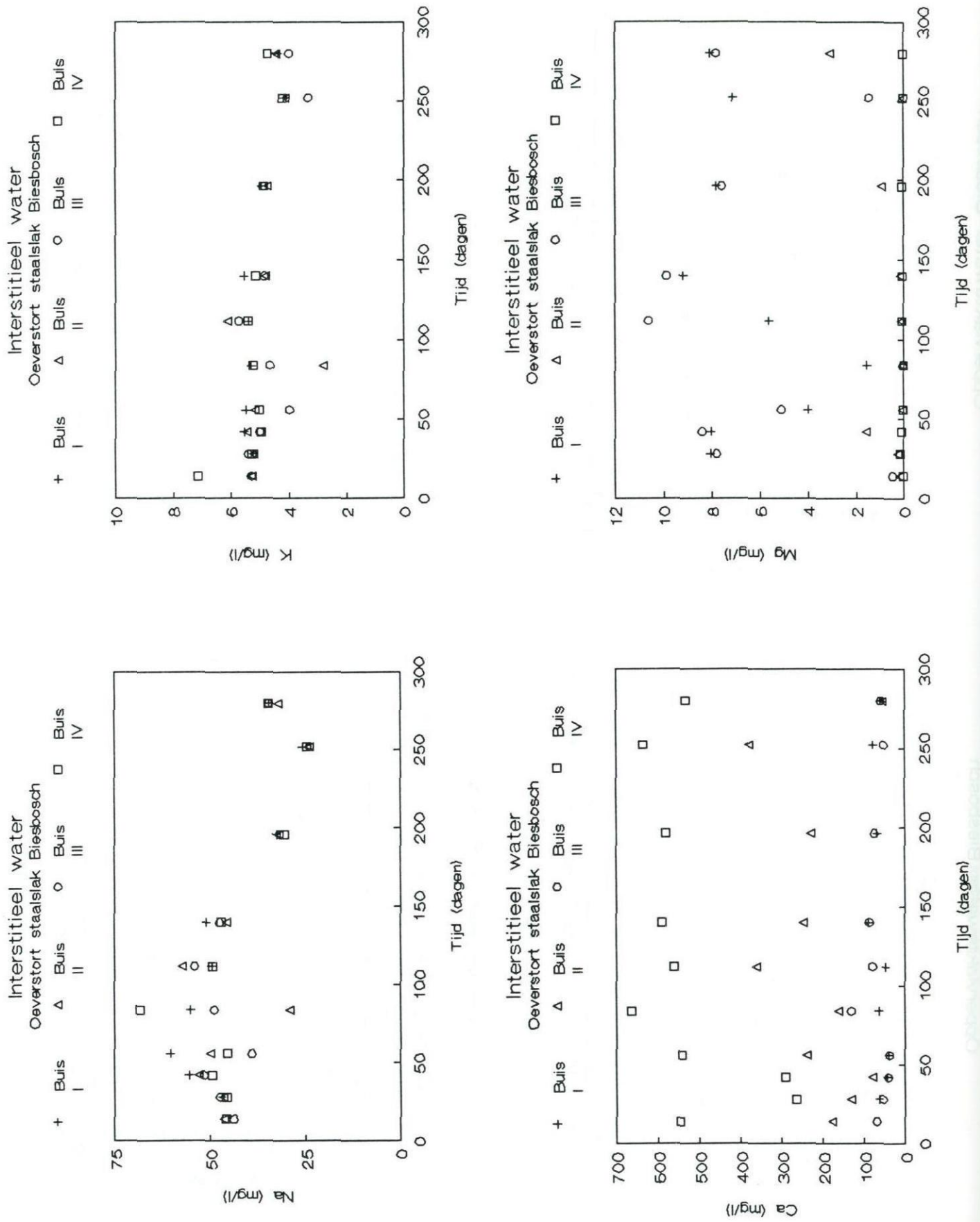


Figuur 8. Vervolg.

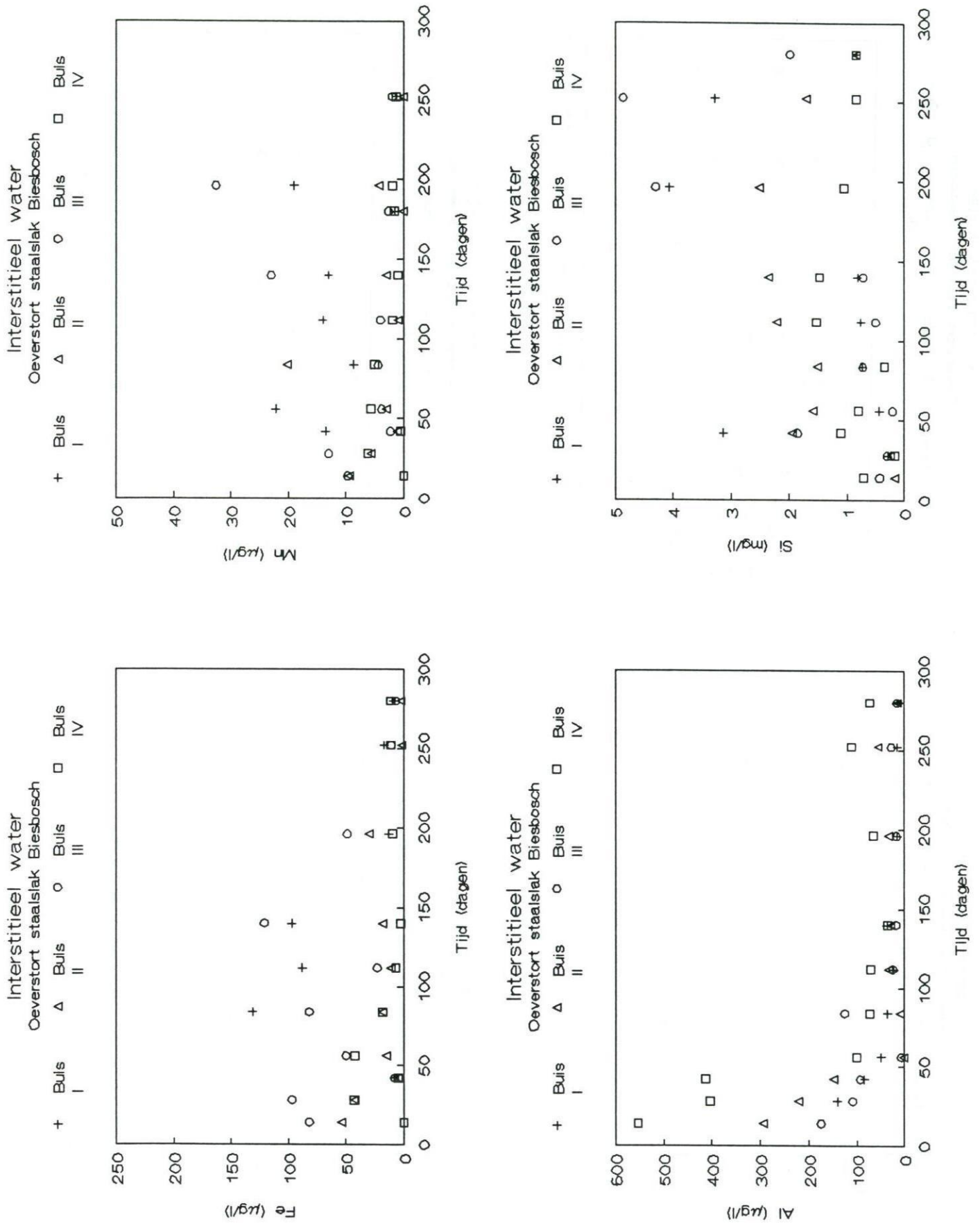


Figuur 8. Vervolg.

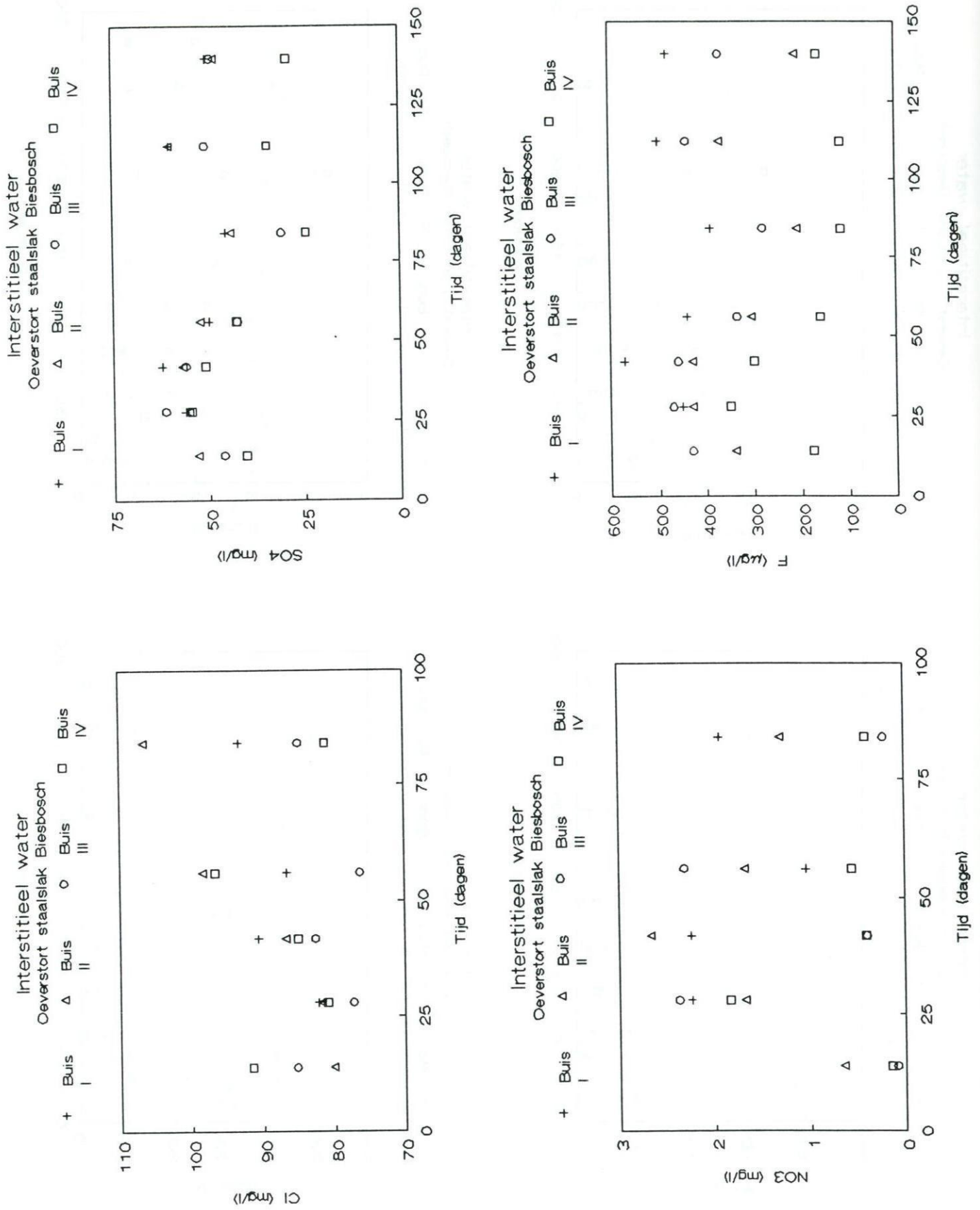




Figuur 9. Concentraties van hoofd- en spoorelementen in het interstitieel water in de oeverstort (filterbuizen) als functie van de tijd.

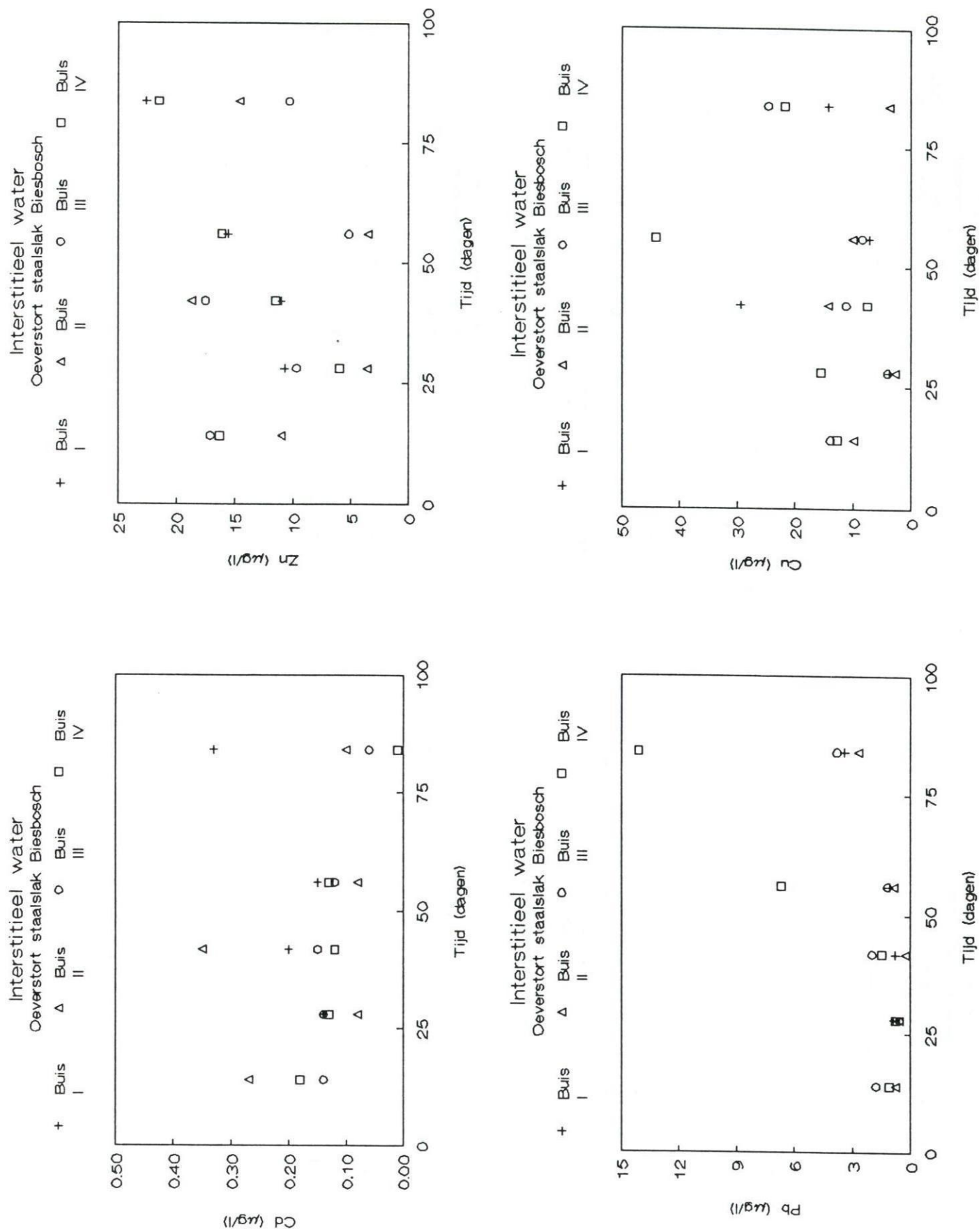


Figuur 9. Vervolg.

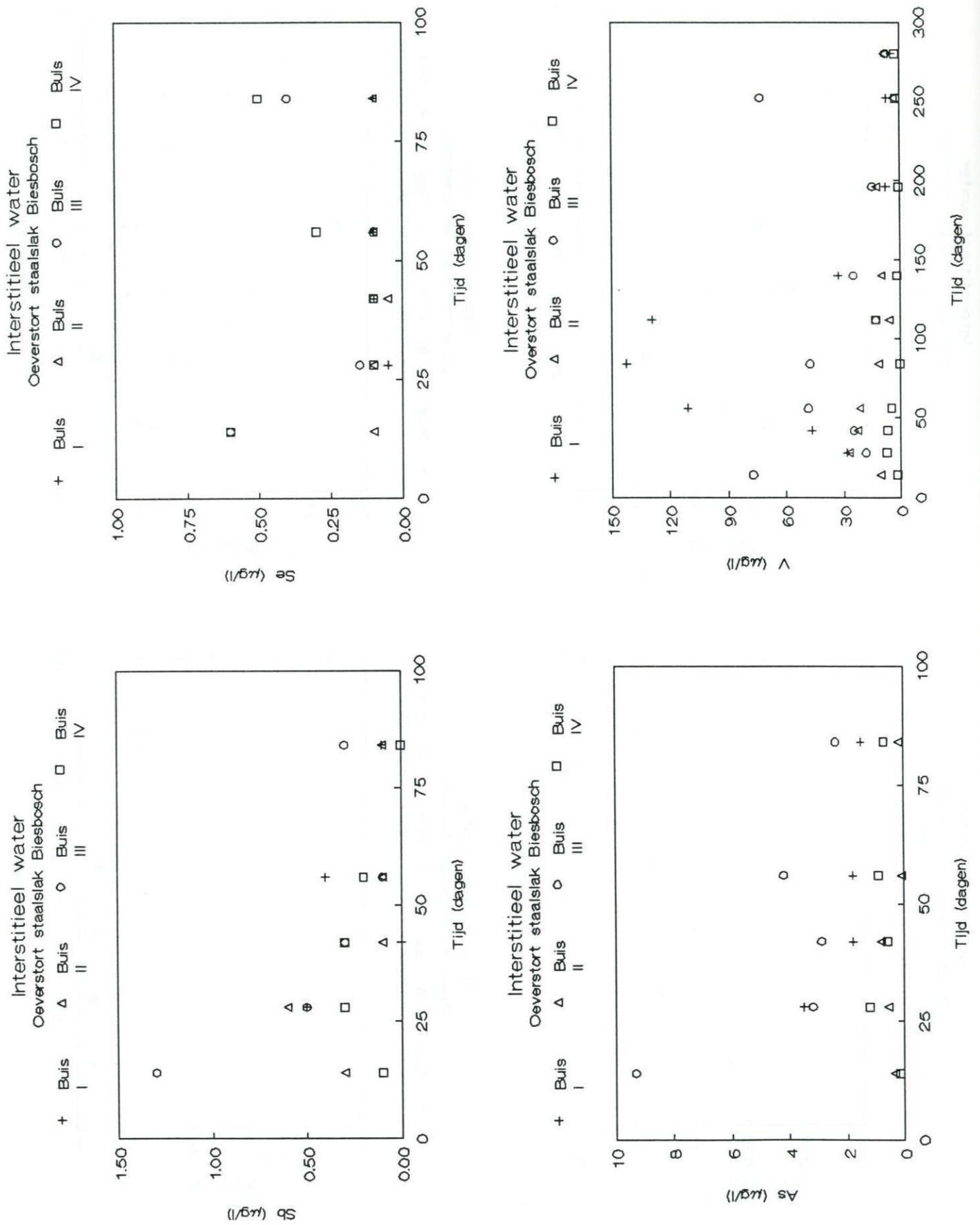


Figuur 9. Vervolg.

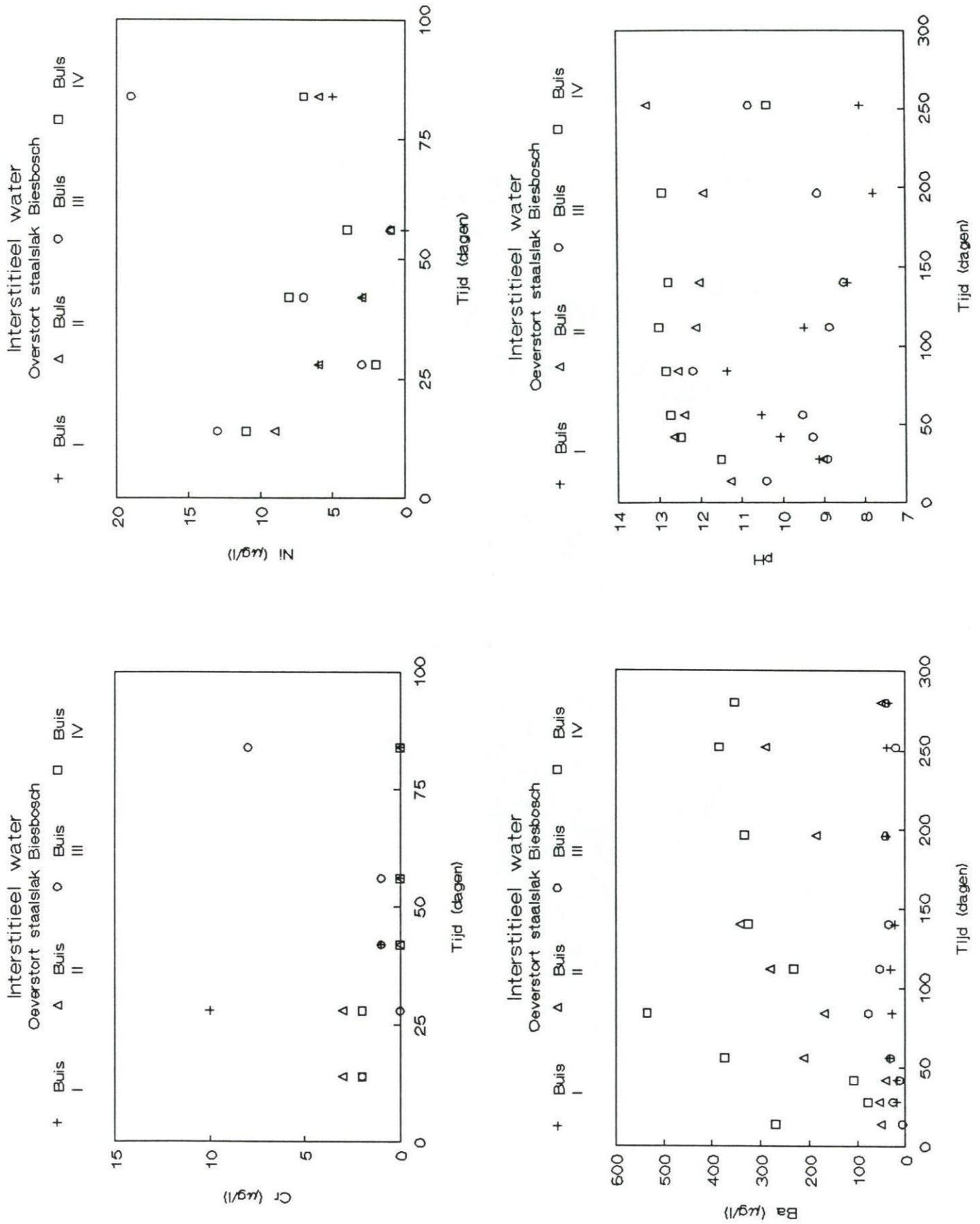




Figuur 9. Vervolg.



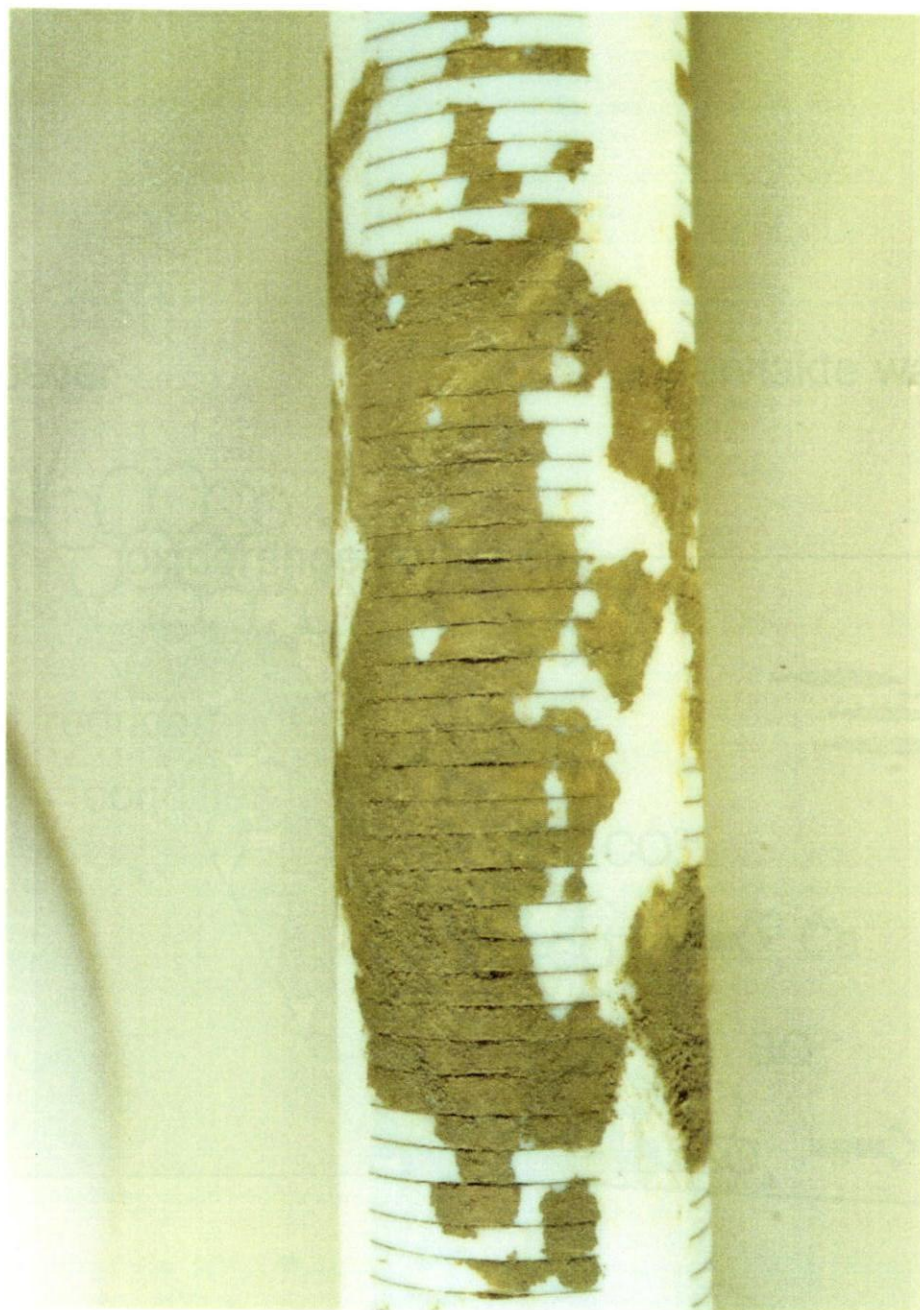
Figuur 9. Vervolg.



Figuur 9. Vervolg.



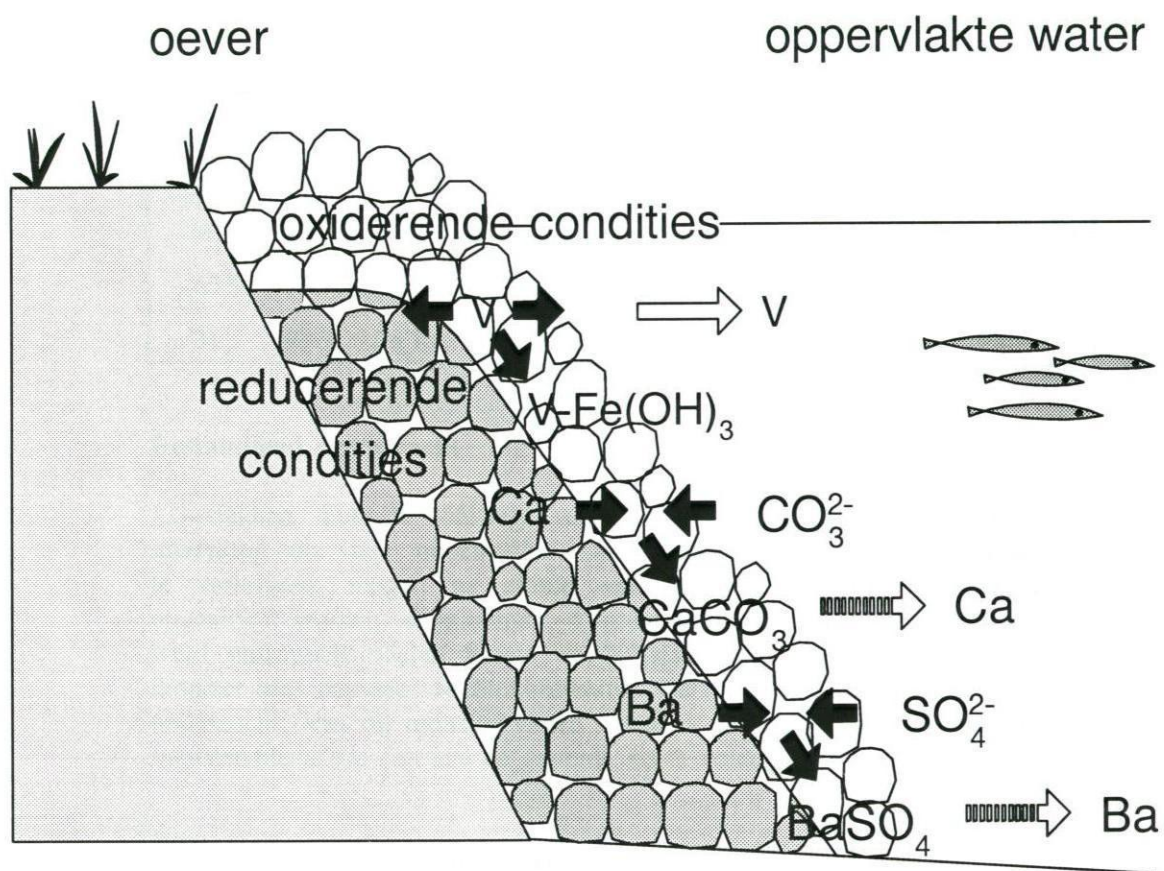




Figuur 10. *Calciet ( $\text{CaCO}_3$ ) aangroei aan de buitenzijde van de Teflon filterbuizen afkomstig uit de oeverbescherming*







Figuur 11. Schematische weergave van de redox-grens in het interstitiële water in de oeverstort en van de processen die zich op dit grensvlak afspelen en bepalend zijn voor de emissie van Ca, Ba en V.



De afbeelding toont de verspreiding van staalslak in oeverbescherming in Nederland. De kaart is verdeeld in vier regio's: Noord- en Oost-Nederland, West-Nederland, Zuid-Nederland en Zuidwest-Nederland. De kaart toont een hoge concentratie staalslak in de westelijke en zuidelijke kustgebieden, met name rond de Randstad en de zuidkust. De kaart is voorzien van een rooster en een schaalbalk.

BIJLAGE I. KWALITEITSCONTROLE STAALSLAK GEBRUIKT ALS  
OVERBESCHERMINGSMATERIAAL IN HET WATER-  
WINNINGBEDRIJF BRABANTSE BIESBOSCH (F. WISSINK,  
RIJKSWATERSTAAT, DIENST WEG- EN  
WATERBOUWKUNDE

**Korrelgrootteverdeling**

In onderstaande tabel zijn de resultaten van de zeefanalyses van 6 monsters weergegeven. De monsters zijn genomen uit de lading van een schip. Uit de resultaten blijkt dat de korrelgrootteverdeling per monster sterk varieert. Het gehalte aan materiaal op zeef 31.5 mm voldoet gemiddeld niet aan de eis.

OP ZEEF (mm)	MONSTER						GEM. % (m/m)	EIS % (m/m)
	A	B	C	D	E	F		
250.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
180.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.2	0.0	0.7	0-10
90.0	17.7	4.9	15.1	9.8	21.8	10.1	13.3	10-60
63.0	76.7	33.3	63.3	30.4	58.8	42.7	50.9	40-90
31.5	98.7	76.7	97.1	68.9	89.7	90.9	87.0	90-100

**Bestandheid tegen vocht**

LD-slakken kunnen vanwege de aanwezigheid van vrije kalk onder inwerking van vocht uiteenvallen. Om voldoende garantie tegen uiteenvallen te verkrijgen, mogen na afloop van de proef waarin 20 slakstukken onderzocht worden, er maximaal 4 uiteenvallen. Van het eerste monster dat werd onderzocht vielen 8 van de 20 slakstukken uiteen. Het betreffende monster was dus zeer vochtbestendig. Ter controle is een tweede monster onderzocht. Van dit monster vielen 5 van de 20 slakstukken uiteen. Ook dit monster bleek dus niet aan de gestelde eis te voldoen.

**Dynamische verbrijzelingswaarde**

De dynamische verbrijzelingswaarde van een monster bedroeg 12%. Hiermee voldeed het materiaal aan de eis van maximaal 15%.

**Gehalte aan ingesloten delen vrij ijzer**

Het gehalte aan ingesloten delen vrij ijzer bedroeg 0.9% (m/m). Hiermee voldeed het materiaal aan de eis van maximaal 2% (m/m).

Wanneer het onderzochte monstermateriaal als representatief beschouwd wordt voor de gehele partij, dan kan gesteld worden dat de geleverde LD-slakken niet voldoen wat betreft gradering en bestandheid tegen vocht. Wat



betreft dynamische verbrijzelingswaarde en gehalte aan ingesloten delen vrij ijzer voldoen de slakken wel aan de gestelde eisen.

Het niet geheel voldoen aan de graderingseisen kan in de praktijk tot gevolg hebben dat het slakkenpakket niet stabiel is hetgeen aanleiding kan geven tot bijvoorbeeld uitspoeling.

Het feit dat de slakken onvoldoende bestand zijn tegen vocht heeft als nadelige consequentie dat een gedeelte van de slakken na verloop van tijd uiteen zal vallen. Afhankelijk van de samenstelling kan een slakstuk uiteenvallen tot enkele kleinere delen of tot "poeder". In beide gevallen zal het overgebleven materiaal onvoldoende bestand zijn tegen de mechanische belasting ten gevolge van waterstromingen en golfaanvallen. Na verloop van tijd kunnen delen van het slakkenpakket wegspoelen.

Dat een gedeelte van de geleverde LD-slakken uiteen kan vallen is geconstateerd bij de ontmanteling van de semi-praktijk opstelling (het tankexperiment) bij ECN. Met name onder in de tank bleek zich een grote hoeveelheid fijn materiaal verzameld te hebben. Van de totale hoeveelheid slakken welke uit de tank verwijderd is, is de korrelgrootteverdeling bepaald door DWW. Aangezien de korrelgrootteverdeling van de slakken voorafgaand aan het tankexperiment niet bepaald is, is het niet mogelijk om exact de mate van verfijning vast te stellen. Vergeleken met de gemiddelde korrelgrootteverdeling van de 6 monsters uit het schip blijkt de hoeveelheid materiaal kleiner dan 63mm en kleiner dan 2mm behoorlijk toegenomen te zijn. Visueel beoordeeld was de mate van verfijning echter groter dan de bovenstaande vergelijking verondersteld. Gezien de grote mate van inhomogeniteit van de slakken is het niet onwaarschijnlijk dat het monster bij aanvang van het tankexperiment meer grove delen bevatte dan het gemiddelde van de 6 monsters uit het schip.

BIJLAGE II. SAMENSTELLING EN BESCHIKBAARHEID VOOR  
UITLOGING VAN DE GEBRUIKTE STAALSLAK  
MONSTERS

Tabel 6a. *Samenstelling en beschikbaarheid van staalslak monster BM0*

Element	Samenstelling [mg/kg]	Beschikbaarheid [mg/kg]	Beschikbaarheid %
Si	52000	3582.80	6.89
Al	7500	63.00	0.84
Fe	281000	6266.30	2.23
Ca	285600	51607.92	18.07
Mg	15750	932.40	5.92
Na	29	46.98	162.07
K	47	86.95	185.53
SO <sub>4</sub>	7222	223.88	3.10
As	0.50	0.02	4.00
Ba	45	1.22	2.71
Cd	1	0.03	0.07
Cl	717	50.98	7.11
Cr	1633	0.49	0.03
Cu	2	0.29	14.50
F	196	2.80	1.43
Mn	23480	1298.44	5.53
Ni	0.50	0.50	100.00
Pb	54	0.08	0.15
Sb	0.20	0.01	5.00
Se	0.10	0.01	5.00
V	2045	3.07	0.15
Zn	18	1.50	8.33

Tabel 6b. Samenstelling en beschikbaarheid van staalslak monster BGO

Element	Samenstelling	Beschikbaarheid	Beschikbaarheid
	[mg/kg]	[mg/kg]	%
Si	60000	5232.00	8.72
Al	7200	77.76	1.08
Fe	206000	6344.80	3.08
Ca	345700	82622.30	23.90
Mg	11210	735.38	6.56
Na	67	64.80	96.72
K	34	68.50	201.47
SO <sub>4</sub>	5782	174.04	3.01
As	0.50	0.01	2.00
Ba	156	15.35	9.84
Cd	1	0.00	0.13
Cl	725	50.97	7.03
Cr	2830	0.57	0.02
Cu	2	0.29	14.50
F	356	7.19	2.02
Mn	22550	1961.85	8.70
Ni	3.20	0.80	25
Pb	40	0.34	0.85
Sb	0.20	0.01	5.00
Se	0.10	0.01	5.00
V	2878	14.97	0.52
Zn	6	2.07	34.50



Tabel 6c. *Samenstelling en beschikbaarheid van staalslak monster BM2*

Element	Samenstelling [mg/kg]	Beschikbaarheid [mg/kg]	Beschikbaarheid %
Si	44100	3977.82	9.02
Al	2940	48.51	1.65
Fe	222800	1693.28	0.76
Ca	241600	53659.36	22.21
Mg	4407	115.90	2.63
Na	60	40.20	67.00
K	30	137.70	459.00
SO <sub>4</sub>	2790	172.98	6.20
As	0.90	0.01	0.56
Ba	148	7.81	5.28
Cd	2	0.01	0.30
Cl	1040	74.98	7.21
Cr	2844	0.57	0.02
Cu	24	0.03	0.13
F	95	3.30	3.47
Mn	19000	581.40	3.06
Ni	2	0.50	25.00
Pb	64	0.05	0.08
Sb	0.10	0.01	10.00
Se	0.10	0.01	5.00
V	3977	4.37	0.11
Zn	2.20	0.90	40.91

Tabel 6d. *Samenstelling en beschikbaarheid van staalslak monster BG2*

Element	Samenstelling [mg/kg]	Beschikbaarheid [mg/kg]	Beschikbaarheid %
Si	47100	4177.77	8.87
Al	9970	66.80	0.67
Fe	169600	33.92	0.02
Ca	246200	80925.94	32.87
Mg	7214	287.12	3.98
Na	70	67.80	96.86
K	26	52.00	200.00
SO <sub>4</sub>	4740	163.06	3.44
As	0.50	0.03	5.00
Ba	96	3.13	3.26
Cd	2	0.02	1.20
Cl	1460	69.93	4.79
Cr	2893	0.58	0.02
Cu	18	0.17	0.94
F	285	6.70	2.35
Mn	20430	1289.13	6.31
Ni	2	0.50	25
Pb	60	0.01	0.02
Sb	0.10	0.01	10.00
Se	0.10	0.01	5.00
V	2571	67.36	2.62
Zn	1.2	0.74	61.67

BIJLAGE III. VOLLEDIGE RESULTATEN STANDTEST VAN DE  
GEBRUIKTE STAALSLAKMONSTERS.

Product-code:	<b>biesmass 0</b>
Gewicht:	0.999 kg
Volume:	5.0 liter
Oppervlakte:	301 cm <sup>2</sup>

*DIFFUSIE: Concentraties in ppb*

Tijd (uur)	6	24	48	96	240	432	936	2184
pH	9.7	8.7	10.5	10.7	11.0	10.9	10.8	11.0
Gel.(mS/m)	4.6	7.4	7.8	13.6	28.0	26.4	19.1	18.2
Eh (mV)	0	210	125	-40	-	-	126	48
Si	640	1930	2690	4160	9280	4570	11080	24100
Al	47	22	43	70	137	252	97	55
Fe	24	5	9	5	13	5	5	15
Ca	2860	5150	7960	13900	31650	30800	36700	28600
Mg	88	34	30	30	34	129	1387	190
Na	211	87	76	78	113	78	124090	17142
K	35	20	24	23	11	20	147358	18262
PO <sub>4</sub>	50	0	0	0	0	0	0	0
SO <sub>4</sub>	100	60	90	50	100	130	145700	25000
NO <sub>3</sub>	780	180	70	80	70	1170	80	190
As	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.8	0.05	0.75
Ba	1.4	1.9	2.3	2.4	4.6	0	3	4.3
Cd	0.42	0.07	0.08	0.26	0.11	0.11	2177	1.41
Cl	30	130	90	50	70	130	248600	28000
Cr	6	6	6	6	6	6	6	11
Cu	2.37	1.05	0.82	0.88	0.46	0.94	10.25	26.44
F	3	4	3	6	8	7	278	40
Mn	2.9	2	2	2	2	2	76.3	5
Ni	8	8	8	8	8	8	19	8
Pb	2.1	0.41	0.68	3	0.68	6.72	56.51	19.78
Sb	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	2.2	0.1
Se	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.8
V	9	28	43	63	133	169	273	470
Zn	8.59	11.23	14.49	9.89	6.35	32.08	2311	13.3

*cursieve getallen < detectielimiet*



## BIJLAGE III. VOLLEDIGE RESULTATEN STANDTEST VAN DE GEBRUIKTE STAALSLAKMONSTERS (VERVOLG).

Product-code:	<b>biesmass 2</b>
Gewicht:	0.967 kg
Volume:	4.8 liter
Oppervlakte:	293.0 cm <sup>2</sup>

*DIFFUSIE: Concentraties in ppb*

Tijd (uur)	6	24	48	96	240	432	936	2184
pH	10.5	10.4	10.8	11.1	11.5	11.4	11.4	11.9
Gel.(mS/m)	8.3	11.9	14.2	24.8	29.5	47.4	55	56
Eh (mV)	-	203	118	-84	-	-	45	-17
Si	1010	1930	2560	2980	5080	350	5600	13100
Al	36	50	57	103	174	175	159	188
Fe	16	14	9	28	5	5	5	11
Ca	6860	10200	14860	21240	43570	54400	47800	47000
Mg	30	30	30	36	30	30	37	90
Na	228	87	79	116	118	79	183	219
K	53	18	4	21	23	22	140	157
PO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
SO <sub>4</sub>	340	50	50	60	110	100	10	550
NO <sub>3</sub>	230	60	20	50	40	50	90	160
As	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.25	0.05	0.4
Ba	1.4	2.3	2.6	2.1	2.8	7	7	7.5
Cd	0.15	0.44	0.35	0.07	0.11	0.35	6.23	0.41
Cl	170	40	50	40	80	80	100	120
Cr	6	6	6	6	6	6	7	6
Cu	3.11	2.5	2.86	0.51	0.2	0	3.98	18.04
F	3	3	5	4	5	4	11	9
Mn	2	2	2	2	2	2	2	3
Ni	8	8	8	8	8	8	8	11
Pb	1.35	3.37	1.28	0.49	0.33	17.01	12.79	32.86
Sb	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Se	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.2
V	20	42	65	50	78	63	192	224
Zn	12.3	16.05	10.25	5.18	4.03	12.15	67.93	26.5

*cursieve getallen < detectielimiet*

BIJLAGE III. VOLLEDIGE RESULTATEN STANDTEST VAN DE  
GEBRUIKTE STAALSLAKMONSTERS (VERVOLG).

Product-code:	<b>biesgrof 0</b>
Gewicht:	0.759 kg
Volume:	3.8 liter
Oppervlakte:	312 cm <sup>2</sup>

*DIFFUSIE: Concentraties in ppb*

Tijd (uur)	6	24	48	96	240	432	936	2184
pH	9.3	8.9	10.2	10.5	10.7	10.5	10.4	10.4
Gel.(mS/m)	2.2	4.3	5.6	10.1	16.8	15.2	16	13
Eh (mV)	-	200	124	-50	-	-	68	66
Si	980	2260	3040	4670	9520	5070	12600	27100
Al	10	15	42	96	160	206	112	55
Fe	13	5	9	31	5	5	5	8
Ca	2510	4340	6260	11580	22100	19000	21400	24000
Mg	72	70	60	70	94	84	88	70
Na	170	113	114	121	165	125	336	361
K	96	52	42	37	74	56	356	207
PO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
SO <sub>4</sub>	180	60	70	100	290	280	810	1050
NO <sub>3</sub>	230	40	50	160	70	80	140	240
As	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.45	0.05	0.1
Ba	1.4	1	1.3	2.5	3.4	2	5	12.4
Cd	0.28	0.29	0.18	0.26	0.16	0.48	7.7	3.84
Cl	100	10	60	60	110	40	370	60
Cr	6	6	6	6	6	6	6	6
Cu	1.45	1.55	0.85	0.58	0.86	10.21	19.14	6.51
F	7	9	9	13	23	19	45	36
Mn	2	2	2	2	2	2	2	5
Ni	8	8	8	8	8	8	8	8
Pb	1.25	2.36	1.57	1.45	1.82	12.31	20.68	29.33
Sb	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Se	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.2
V	25	37	48	59	175	175	342	662
Zn	9.24	11.18	12.33	7.87	7.69	28.76	73.66	27.56

*cursieve getallen < detectielimiet*

## BIJLAGE III. VOLLEDIGE RESULTATEN STANDTEST VAN DE GEBRUIKTE STAALSLAKMONSTERS (VERVOLG).

Product-code:	<b>biesgrof 2</b>
Gewicht:	1.0 kg
Volume:	5.0 liter
Oppervlakte:	338.0 cm <sup>2</sup>

*DIFFUSIE: Concentraties in ppb*

Tijd (uur)	6	24	48	96	240	432	936
pH	11.2	11.3	11.4	11.6	12.2	12.3	12.7
Gel.(mS/m)	28.5	40.1	35.5	82.2	285.0	440	-
Eh (mV)	-	204	200	-91	-	-	-97

Si	800	1530	1720	2150	2300	600	280
Al	57	76	81	116	170	164	22
Fe	25	26	20	15	5	5	5
Ca	21250	30530	34530	59490	188140	257400	878400
Mg	37	30	30	33	39	30	30
Na	243	131	98	104	143	110	972
K	78	37	428	22	35	34	629
PO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0
SO <sub>4</sub>	330	110	100	100	80	10	20
NO <sub>3</sub>	90	60	40	870	50	10	20
As	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Ba	6.7	4.2	8.3	6	37.4	152	2394
Cd	1.53	1.14	0.14	0.04	0.06	4.45	2.13
Cl	170	130	2760	120	200	10	480
Cr	6	6	6	6	6	6	6
Cu	1.23	4.65	2.36	0.27	0.19	14.96	15.83
F	9	8	9	7	11	17	27
Mn	2	2	2	2	2	2	2
Ni	8	8	8	8	8	8	8
Pb	1.05	18.15	6.1	0.59	0.32	19.81	53.51
Sb	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Se	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.2	0.1
V	16	21	34	31	38	10	2
Zn	5.93	35.43	13.08	3.5	1.2	52.27	240.75

*cursieve getallen < detectielimiet*



---

BIJLAGE IV. KORT SAMENGEVATTE BEOORDELINGSRICHTLIJN  
VOOR DE TOEPASBAARHEID VAN (STAAL)SLAK IN  
DE WATERBOUW.

**1. Vaststellen duurzaamheid van de slak:**

- waterbestendigheid (mag niet uiteenvallen)
- Ca-beschikbaarheid ?

**2. Karakterisering op laboratorium schaal**

- samenstelling
- poriënwater (gesloten tank met slak  $L/S \leq 1$ )
- emissie  
(OX, standtest 64 dagen)  
(RED, standtest 64 dagen; voorbereiding door afspoeling  $SO_4$ )

Testen van meerdere soorten staalslak levert kritische parameters, bandbreedte en spreiding.

**3. Partij controle:**

- Samenstelling kritische componenten (Ca, Cr, V, Ba)
- Beschikbaarheid kritische componenten

**4. Beoordeling:**

- Berekening verwachte totale emissie uit laboratorium gegevens (standtest OX/RED of gegevens uit DATABASE)
- Beoordeling rekening houdend met retentie van V in RED-milieu en van Ca en Ba in OX-milieu.



