

Uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen en slib met de enkelvoudige schudtest

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Opmerkingen	3
4	Apparatuur en materiaal	4
5	Reagentia	4
6	Monsterbehandeling	4
6.1	<i>Monsterneming</i>	4
6.2	<i>Monsterbereiding</i>	4
6.3	<i>Bepaling van het droge stofgehalte (%) en het relatief vochtgehalte (%)</i>	5
6.4	<i>Analyseportie</i>	6
7	Procedure	6
7.1	<i>Uitvoering van de enkelvoudige schudtest</i>	6
7.1.1	<i>voorbereiding</i>	6
7.1.2	<i>uitloogstap</i>	6
7.1.3	<i>scheiding vloeistof-vaste stof</i>	7
7.2	<i>Analyse</i>	7
7.3	<i>Blanco test</i>	8
8	Berekeningen	8
9	Kwaliteitscontrole	9
10	Verslag	9
11	Referenties	9

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.12 van **november 2014**.

Deze methode beschrijft de uitloging uit vaste stoffen met een deeltjesgrootte kleiner dan **4 mm** (met of zonder verkleining van het materiaal) in de enkelvoudige schudtest bij een vloeistof-tot-vaste-stof verhouding (L/S) van 10 l/kg ds. De methode is geschikt voor bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen en afvalstoffen met een droge stofgehalte van meer dan 10% (zoals baggerspecie, ruimingsspecie, waterbodembodem en andere pasteuze afvalstoffen). Het resultaat van deze bepaling is de afgifte van componenten (in mg per kg droge stof) die optreedt onder de experimentele testcondities, zoals hierna beschreven.

Opmerking: Bij overschrijding van het DOC gehalte kan op vraag van de klant een heranalyse voor DOC aangevraagd worden na uitloging bij 1 welbepaalde pH waarde tussen 7.5 en 8 volgens EN 14429 (VLAREM artikel 5.2.4.1.7 §4).

2 PRINCIPE

Het testmateriaal, met een deeltjesgrootte kleiner dan **4 mm** (eventueel verkregen door verkleinen van het materiaal), wordt gedurende 24 uren in contact gebracht met de uitloogvloeistof (ultrapuur water) met behulp van een overkopmenger. De methode is gebaseerd op de aanname dat een evenwichtstoestand (of een bijna-evenwichtstoestand) wordt bereikt tussen de vloeistof en de vaste fasen gedurende de testperiode. Na 24 uren wordt het vaste residu afgescheiden door filtratie met verhoogde druk. De concentraties van de uitgeloopte componenten in het gefiltreerde supernatant (eluaat) worden bepaald volgens de methoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water). De gemeten concentraties worden omgerekend naar uitloging in mg/kg ds.

Ook de pH-waarde en de geleidbaarheid van het eluaat worden bepaald. Deze parameters bepalen dikwijls het uitlooggedrag van het materiaal, en zijn dus belangrijk in de beoordeling van de uitloogtest.

3 OPMERKINGEN

Deze methode werd ontwikkeld om voornamelijk anorganische componenten te onderzoeken. Er wordt geen rekening gehouden met de specifieke eigenschappen van niet-polaire organische componenten en met microbiologische processen in organisch afbreekbaar materiaal.

Deze methode is mogelijk niet toepasbaar op materialen met een zodanige waterinhoud of wateraffiniteit dat een goede menging van de vaste stof met de voorziene hoeveelheid vloeistof niet kan bereikt worden.

Deze methode is mogelijk niet toepasbaar op materialen die een reactie ondergaan met de uitloogvloeistof, resulterend in vb. overmatige gasontwikkeling, een solidificerend effect of een overmatige warmteontwikkeling.

Door het verkleinen van het materiaal worden nieuwe oppervlakken blootgesteld die mogelijk een verandering in de uitloogkarakteristieken teweegbrengen.

Het gebruik van enkel deze methode laat niet toe het uitlooggedrag van een materiaal te bepalen.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 afsluitbare PE of glazen flessen met een inhoud van 1000 ml. De glazen flessen moeten een afsluiting hebben van inert materiaal, vb. PTFE
Voor anorganische componenten worden flessen van PE geprefereerd, behalve voor stalen waarin Hg wordt geanalyseerd
- 4.2 overkophemmer (werkzaam bij 5 omwentelingen/min).
- 4.3 filtreerapparatuur, geschikt voor filtratie bij verhoogde druk (minimaal 0,3 MPa; 3 bar) en voor filters met diameter 142 mm
- 4.4 niet eerder gebruikte membraanfilters met diameter 142 mm voor de filtreerapparatuur met een poriëngrootte van 0,45 µm
- 4.5 analytische balans met een meetnauwkeurigheid beter dan ± 0,1 g
- 4.6 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan ± 0,05 pH-eenheden
- 4.7 geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan 5 µS/cm
- 4.8 thermometers voor omgevingstemperatuur en temperatuur van de eluaten
- 4.9 monsterrecipiënten (flessen) voor bewaring eluaat
- 4.10 breekapparatuur: bijv. kaakbreker
- 4.11 zeefapparatuur met nominale maaswijdte van 4 mm
- 4.12 monsterverdeler of uitrusting om te kwarteren (facultatief)
- 4.13 centrifuge, werkend bij 2000 - 4000 g (facultatief)

5 REAGENTIA

Ultra puur water: gedemineraliseerd water, gedistilleerd water of water met een zelfde zuiverheid ($5 < \text{pH} < 7$), met een geleidbaarheid van ten hoogste 5 µS/cm.

6 MONSTERBEHANDELING

6.1 MONSTERNEMING

De monsterneming moet gebeuren volgens gebruikelijke monsternemingsprocedures om een representatief laboratoriummonster te bekomen.

Het materiaal dat in het labo toekomt (laboratoriummonster) moet tenminste 2 kg droge stof bedragen. Gebruik een monsterverdeler of kwarter om het materiaal verder op te splitsen.

6.2 MONSTERBEREIDING

De enkelvoudige schudproef wordt bij voorkeur uitgevoerd op het laboratoriummonster als dusdanig namelijk in dezelfde toestand zoals het materiaal aan het laboratorium overhandigd werd (korrelgrootte, vochtgehalte). Indien het monster waaruit het analysemonster wordt verkregen een

voorbehandeling (bijv. verkleinen van de deeltjesgrootte) moet ondergaan, wordt verwezen naar de werkwijzen monstervoorbehandeling zoals beschreven in CMA/5/A.1 tot en met A.9.

Voor de uitvoering van deze testmethode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan 4 mm. Hiertoe wordt het materiaal (laboratoriummonster) gezeefd en wordt de zeefrest gewogen. Indien de zeefrest minder dan 5% (massa) bedraagt, wordt de zeefrest terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd. Indien het grovere materiaal (zeefrest) meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind. Het materiaal mag in geen geval fijngemalen worden. Niet-breekbaar materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroef) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd. De methode van verkleinen wordt eveneens gedocumenteerd en gerapporteerd. Na eventuele verkleining wordt het verkleinde en het gezeefde materiaal gemengd (met uitzondering van het niet-breekbaar materiaal).

Uit het gehomogeniseerde materiaal wordt het analysemonster genomen.

Indien het materiaal niet kan worden gebroken of gezeefd omwille van zijn vochtigheid, mag het worden voorgedroogd. Dit mag niet bij hogere temperatuur dan 40°C gebeuren.

OPMERKINGEN

Ten gevolge van het breken en zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij kaakbrekers uitgerust in wolraamcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breek- of zeeftoestellen.

Vezelachtige materialen en plastics kunnen meestal verkleind worden na cryogene behandeling.

Drogen kan leiden tot oxidatie en/of carbonatie. Indien het materiaal als niet-geoxideerd of niet-gecarbonateerd materiaal dient getest te worden, moet het droogproces onder inerte atmosfeer uitgevoerd worden.

Er kunnen belangrijke verschillen optreden in de resultaten van de uitloogtest die afhankelijk zijn van de methode van verkleinen en van het materiaal zelf. Verschillen te wijten aan verschillen in deeltjesgrootte kunnen bepaald worden door het bepalen van de deeltjesgrootteverdeling. Voor zeer smalle verdelingen kunnen die verschillen groot worden, vooral bij de grotere deeltjesgrootten.

6.3 BEPALING VAN HET DROGE STOFGEHALTE (%) EN HET RELATIEF VOCHTGEHALTE (%)

Het analysemonster bekomen na 6.2 wordt niet verder gedroogd.

Het droge stofgehalte ds van het analysemonster moet bepaald worden op een separaat deelmonster dat gedroogd is bij $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ volgens CMA 2/II/A.1 (droogrest).

Het relatief vochtgehalte rv (%) is de verhouding tussen de massa water aanwezig in het materiaal en de massa van het overeenkomend gedroogd materiaal. Voor de bepaling wordt verwezen naar CMA/2/IIA.1. De berekening van het relatief vochtgehalte rv, uitgedrukt in %, is als volgt:

$$\text{relatief vochtgehalte rv} = \frac{m_b - m_c}{m_c - m_a} \times 100 \text{ (\%)} \quad (1)$$

met

m_a = massa van de lege kroes, in g

m_b = massa van de kroes met nat monster, in g

m_c = massa van de kroes met gedroogd monster, in g

6.4 ANALYSEPORTIE

Voor het uitvoeren van de enkelvoudige schudproef in enkelvoud is een analyseportie nodig met een natte massa overeenkomstig met $0.090 \text{ kg} \pm 0.005 \text{ kg}$ droge stof, met gekend droge stofgehalte en relatief vochtgehalte r_v (6.3), en waarvan ten minste 95 % (m/m) van de deeltjes kleiner is dan 4 mm.

7 PROCEDURE

De enkelvoudige schudtest wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur ($20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$).

7.1 UITVOERING VAN DE ENKELVOUDIGE SCHUDTEST

7.1.1 VOORBEREIDING

Weeg volgens formule (2) een hoeveelheid nat analysemonster m_w in, gelijk aan $0.090 \text{ kg} \pm 0.005 \text{ kg}$ droge stof (m_D). Het analysemonster wordt bekomen door verdelen of kwarteren.

$$m_w = \frac{m_D}{ds} \times 100 \quad (2)$$

met:

ds = droge stof gehalte (%)

m_D = massa van benodigde hoeveelheid monster uitgedrukt in droge stof (kg ds)

m_w = overeenkomstige massa van het in te wegen nat monster (kg)

Met het oog op de vereisten voor een minimale hoeveelheid aan vloeistof bestemd voor analyse, kan het nodig zijn om een grotere hoeveelheid analysemonster te gebruiken, en een overeenkomend groter volume uitloogvloeistof. Deze afwijking van de methode dient vermeld te worden in het verslag.

Breng dit analysemonster kwantitatief over in een 1000 ml-recipient.

Het volume van 1000 ml is gekozen in combinatie met de massa van 90 g ds om de vrije ruimte (hoeveelheid lucht) in de fles boven de uitloogvloeistof te minimaliseren. Voor materialen met lage dichtheid is het mogelijk dat hiervan dient afgeweken te worden. Men moet echter steeds trachten de vrije ruimte in de fles beperkt te houden. Deze afwijking moet gerapporteerd worden.

7.1.2 UITLOOGSTAP

Voeg volgens formule (3) een hoeveelheid uitloogvloeistof L toe, zodat een vloeistof-tot-vaste stof verhouding (L/S) gelijk aan $10 \text{ l/kg ds} \pm 2 \%$ gerealiseerd wordt tijdens de extractie. Noteer het volume toegevoegde uitloogvloeistof en de overeenkomstige L/S-ratio. Zorg ervoor dat een goede menging bereikt wordt van vaste stof en vloeistof.

$$L = \left(10 - \frac{rv}{100}\right) \times m_D \quad (3)$$

waarin:

L = volume uitloogvloeistof (l)

m_D = massa droge stof van het monster (kg)

rv = relatief vochtgehalte (%)

Plaats de afgesloten fles onmiddellijk in een overkopmenger. Noteer de begintijd. Schud gedurende 24 uren $\pm$ 0,5 uren bij een schudsnelheid gelijk aan 5 omwentelingen/min. Het gebruik van een overkopmenger moet bezinking van de vaste stof op de bodem van de fles gedurende de extractie vermijden. Registreer de temperatuur tijdens de uitloging.

Bij sommige materialen ontstaat een gasontwikkeling bij bevochtiging. Voorbeelden hiervan zijn AVI vliegias en straalgrit, die metallische partikels kunnen bevatten. Indien gasontwikkeling optreedt, kan de fles tijdens de uitloogtest een paar keer voorzichtig geopend worden, om zo te hoge druk in de fles te vermijden. Dit moet gerapporteerd worden.

7.1.3 SCHEIDING VLOEISTOF-VASTE STOF

Stop het schudtoestel na 24 uren $\pm$ 0,5 uren. Noteer de eindtijd van schudden.

Decanteer onmiddellijk (minimaal 200 ml) in drukfiltratie eenheid zodanig dat minimaal 150 ml filtraat wordt bekomen. ~~Laat de vaste gesuspendeerde deeltjes bezinken gedurende 15 minuten $\pm$ 5 minuten.~~

Filtreer het eluaat bijna volledig over een membraanfilter van 0.45 μ m, met behulp van een drukfilterapparaat. Spoelen van de filter met water of een ander solvent, na filtratie, is niet toegelaten. Noteer de eindtijd van de filtratie.

OPMERKINGEN

Indien het filtreren niet mogelijk is in een periode van 1 uur aan een eluaatsnelheid van ten minste 30 ml/cm²/uur (i.e. moeilijk te filtreren monsters) kan voorafgaandelijk aan de 0.45 μ m filtratie centrifugatie (minimum 15 min bij 2000 tot 3000 g) worden toegepast. Deze procedure dient vermeld te worden in het verslag.

Voorafgaandelijk aan de filtratie is bezinking niet toegelaten.

Er mag voor de vloeistof-vaste stof scheiding geen gebruik gemaakt worden van additieven (calcium chloride, ammoniumzouten,...)

7.2 ANALYSE

Meet onmiddellijk de pH ($\pm$ 0,1 pH-eenheid) volgens de methode CMA/2/I/A.1 van het eluaat (7.1.3). Noteer de pH-waarde en temperatuur.

Meet de geleidbaarheid ($\pm$ 1%) volgens de methode CMA/2/I/A.2.

Verdun het eluaat met ultra puur water indien de geleidbaarheid hoger is dan 200 mS/cm. Verdun het eluaat zodanig dat de geleidbaarheid een waarde bereikt tussen 100 mS/cm en 200 mS/cm en noteer de toegevoegde hoeveelheid water.

Door de geleidbaarheid van het eluaat op een waarde lager dan ca. 200 mS/cm te brengen, wordt voorkomen dat precipitatiereacties optreden ten gevolge van de relatief hoge concentraties aan uitgeloopte componenten.

Verdeel het eluaat (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar elk (deel)eluaat in gepaste recipiënten volgens de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

Bepaal de concentratie van de op te volgen componenten in het eluaat conform de analysevoorschriften beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water).

Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 7.2 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd in de berekeningen (8).

7.3 BLANCO TEST

Een volume uitloogvloeistof van 0,95 liter wordt onderworpen aan de volledige testmethode (met uitzondering van de zeving, verkleining en verdelingsstap, maar inclusief de eluaatanalyse).

Ter controle van de reinigingsprocedure, dient de meting van de geleidbaarheid van de blanco traceerbaar te zijn.

Het eluaat van de blanco test moet aan de volgende minimumvoorwaarden voldoen: in het eluaat moet de concentratie van elke component die wordt beschouwd kleiner zijn dan 20% van de concentratie bepaald in het eluaat van het geteste materiaal; of de concentratie van elke component die wordt beschouwd moet kleiner zijn dan de bepalingsgrenseis van de betreffende component. De beschouwde componenten zijn al deze die ook bepaald worden in het eluaat van het geteste materiaal.

Als deze voorwaarden niet worden vervuld, dient de contaminatie verminderd te worden. De resultaten van de blanco test worden niet afgetrokken van de resultaten van de uitloogtest.

Deze voorzorgsmaatregel houdt geen rekening met de handelingen uitgevoerd tijdens de voorbereiding van het analysemonster (zeven, verkleinen, verdelen,...).

8 BEREKENINGEN

De analyse van het eluaat geeft de concentratie van de componenten in het eluaat, in mg/l. Het uiteindelijke resultaat van de test wordt uitgedrukt als de uitgeloopte hoeveelheid van de component ten opzichte van de totale massa van het analysemonster, in mg/kg droge stof.

Bereken voor iedere component de uitgeloopte hoeveelheid (emissie E), op basis van de droge stof, met de formule:

$$E_{es} = c \times \left(\frac{L}{m_D} + \frac{rv}{100} \right) \quad (4)$$

met:

E_{es} = de uitgeloopte hoeveelheid van een component in de enkelvoudige schudproef bij $L/S = 10$ (in mg/kg droge stof)

c = de concentratie van die component in het eluaat (mg/l), houd rekening met eventuele verdunning bij hogere geleidbaarheid

L = het volume uitloogvloeistof dat toegevoegd werd (l)

rv = het relatief vochtgehalte (in % van de droge massa, zoals berekend aan de hand van vergelijking 2)

m_D = de massa van het analysemonster, uitgedrukt in droge stof (kg ds)

De in formule (4) bedoelde concentratie c is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 7.2 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

9 KWALITEITSCONTROLE

- Waterkwaliteit conform de gestelde eisen in §5.
- Temperatuur van het laboratorium conform de gestelde eis in §7.
- Per meetreeks (=meetdag) wordt een procedure blanco volgens 7.3 uitgevoerd.
- Per meetweek wordt een reëel controlemonster uitloging opgestart. Hierbij worden minimaal pH en geleidbaarheid opgevolgd, alsook min. 2 relevante metalen (in functie van de uitloogbaarheid van het controlemonster) met concentratieniveau minimaal 2 x groter dan de bepalingsgrens.
- Facultatief: diplometing schudproef op een routinemonster.

10 VERSLAG

Het verslag moet minimaal volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referentie in het CMA. Indien de enkelvoudige schudproef niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referentie verwezen worden;
- voorbehandeling van het analysemonster (methode van verkleinen, inclusief het drogen indien dit nodig was, fractie > 4 mm, fractie niet-breekbaar, droge stofgehalte ds (%) en relatief vochtgehalte rv (%));
- uitvoerdatum van de proef;
- de verhouding vloeistof-tot-vaste stof in de proef;
- pH van het eluaat;
- de onderzochte componenten en hun bepalingsgrenzen in het eluaat;
- de gemeten concentraties van de onderzochte componenten in het eluaat (in mg/l of µg/l, zoals gewenst) op maximum 2 significante cijfers; de berekende uitloging (emissie) van de onderzochte componenten (in mg/kg ds) bij de overeenstemmende L/S-waarde. Indien voor een parameter het analyseresultaat onder de bepalingsgrens ligt, wordt de emissie berekend op basis van de bepalingsgrens, voorafgegaan door '<'.

11 REFERENTIES

- NBN EN 12457-2: 2002 Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)
- NBN EN 14429:2015 Characterization of waste – Leaching behaviour test – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition