(19) Octrooiraad Nederland

(11) 194502

(12) C OCTROOI

(21) Aanvrage om octrooi: 9400684

(22) Ingediend: 28.04.1994

(51) Int.Cl.[7] C02F11/00

(43) Ter inzage gelegd:
01.12.1995 I.E. 1995/19

(44) Openbaargemaakt:
01.02.2002 I.E. 2002/02

(47) Dagtekening:
04.06.2002

(45) Uitgegeven:
01.08.2002 I.E. 2002/08

(73) Octrooihouder(s):
C.J. Schouten Beheer B.V. mede h.o. de naam: CSO Adviesbureau voor Milieuonderzoek V.o.f. te Bunnik.
M.C. Rang Beheer B.V. mede h.o. de naam: CSO Adviesbureau voor Milieuonderzoek V.o.f. te Bunnik.
Heijmans milieutechniek B.V. te Rosmalen.
Gemco Industries B.V. te Son.

(72) Uitvinder(s):
Chretien Jean Joseph Schouten te Wijk bij Duurstede

(74) Gemachtigde:
Ir. H.J.G. Lips c.s. te 2596 HG Den Haag.

(54) **Werkwijze voor de behandeling van verontreinigde baggerspecie voor het verkrijgen van bouwmaterialen.**

Werkwijze voor de behandeling van verontreinigde baggerspecie voor het verkrijgen van bouwmaterialen

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de behandeling van afvalstoffen ter verkrijging van bouwmaterialen, waarbij de afvalstoffen door middel van op zich bekende technieken in een aantal fracties worden gescheiden.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit het Patent Abstract van JP-A 2014858. Daarbij wordt de afvalstof gescheiden in een grove fractie, een fijne fractie, zand en een restfractie die wordt "gesinterd". Dat wil zeggen dat de verkregen deeltjes "aan elkaar vast worden gebakken". Daarbij zal de temperatuur van het materiaal onder het smeltpunt blijven.

Nu doet zich het probleem voor, dat jaarlijks grote hoeveelheden sterk verontreinigd baggerslib vrij komen bij grondwerken en onderhoudswerkzaamheden aan waterwegen en van locaties die om milieuhygiënische redenen worden gesaneerd.

Wanneer een dergelijk slib op de bekende wijze wordt behandeld, bestaat het gevaar, dat naderhand verontreinigingen, zoals zware metalen, in het milieu terechtkomen.

De uitvinding verschaft nu een werkwijze, die daardoor is gekenmerkt, dat als afvalstof gebruik wordt gemaakt van verontreinigde baggerspecie die gescheiden worden in relatief schone fracties van zand, leem en soortgelijke materialen en in een relatief kleine restfractie van sterk verontreinigd slib, welke restfractie wordt onderworpen aan een gecontroleerd oxidatie-, smelt- en kristallisatieproces, waarbij de temperatuur gedurende de afkoelfase van de smelt dusdanig wordt geregeld dat deze tussen 1500°C en 1200°C bedraagt, waardoor de smelt en voldoend lage viscositeit bezit om kristallen te doen ontstaan zodat een kristallijn, basaltachtig materiaal wordt verkregen.

Gebleken is dat bij de werkwijze volgens de uitvinding tijdens de kristallisatie de metalen, in het bijzonder de zware metalen, in geoxideerde vorm worden opgenomen in stabiele kristalstructuren. Bij verwerking onder oxiderende omstandigheden worden gelijktijdig alle toxische organische verbindingen zoals PAK's en PCB's vernietigd. Het gevormde, gekristalliseerde product heeft sterk verbeterde fysische en mechanische eigenschappen waardoor het toepassen ervan als bouwmateriaal geen enkel bezwaar oplevert.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt de restfractie van sterk verontreinigd slib door middel van het bijmengen van, een aanmerkelijke hoeveelheid calcium en/of magnesium bevattende, (afval)stoffen zoals asbest, asbestcement, kalkrijke zuiveringsslib en afvalslakken op de gewenste basiciteit worden gebracht.

De basiciteit van een materiaal is de verhouding in molaire eenheden tussen de zogenaamde netwerkvormers, met name silicium, en de netwerkverbrekers zoals alkali- en aardalkalimetalen en kan worden gedefinieerd als:

$$\text{Basiciteit} = \frac{MO - (Al_2O_3 - M_2O)}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

waarin MO = tweewaardige metaalionen;

M_2O = eenwaardige metaalionen;

dit geldt alleen als $MO - (Al_2O_3 - M_2O) > 0$.

Uit onderzoek is gebleken dat door de basiciteit te verhogen, de viscositeit en de smelttemperatuur van het product worden verlaagd. Bij voorkeur bevindt de basiciteit zich in het traject van 0,3 tot 1.

Op deze wijze kan ook het gevaarlijke asbest worden verwijderd.

Volgens een andere voorkeursuitvoeringsvorm worden aan de te behandelen restfractie afvalstoffen met een hoog organisch stofgehalte, zoals zuiveringsslib en industrieel slib en veen toegevoegd voor het verlagen van de hoeveelheid energie die nodig is voor het drogen van de restfractie en het smelten daarvan.

Het gehalte aan brandbare bestanddelen in de te behandelen restfractie wordt hierdoor verhoogd, waardoor bij de thermische verwerking ervan zoveel mogelijk gebruik wordt gemaakt van de energie die in de fractie aanwezig is, waardoor een aanzienlijke energiebesparing kan worden bereikt. Tevens worden op deze wijze de genoemde afvalmaterialen verwerkt.

Om een sterk, hoogwaardig en visueel aantrekkelijk product te verkrijgen, is het gewenst te voorkomen dat zich in het gestolde product gasbellen bevinden.

Volgens nog een andere voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt de ontgassing van de smelt bevorderd door het aanbrengen van onderdruk boven de smelt en/of het toevoegen van in de metallurgie gebruikte louteringsmiddelen.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een gevormd basaltachtig product, verkregen bij toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding.

Afhankelijk van het gehanteerde afkoeltraject en de samenstelling zullen voornamelijk de volgende mineralen, of associaties van de volgende mineralen ontstaan: oxides (spinellen), silicaten, aluminium-silicaten zoals pyroxenen, veldspaten, olivijn en eventueel kwarts of veldspaatvervangers.

Het laten kristalliseren van de smelt wordt uitgevoerd met twee doelstellingen: enerzijds moet een materiaal worden geproduceerd dat voldoet aan fysisch/mechanische eisen zoals die vereist worden door de afnemers en verwerkers van het gesteente-achtige materiaal. Anderzijds moeten bij de kristallisatie zware metalen worden geïmmobiliseerd. Er zijn twee mogelijkheden van immobilisatie van metalen in de geproduceerde gesteentes: de vastlegging van zware metalen in resistente kristalroosters en de inkapseling in een glasachtige matrix. De meest stabiele manier van vastlegging is echter het inbouwen van de metalen in een kristalrooster dat zelf zeer resistent is. De meeste aluminiumsilicaatroosters voldoen aan deze eis, evenals een aantal niet-silicaten, zoals – bijvoorbeeld – mineralen van de spinelgroep. Door een goede procesregeling tijdens de afkoelfase en door de voorbehandeling van baggerspecie en grond op de juiste wijze uit te voeren, kunnen aanwezige zware metalen voor een zeer groot deel worden vastgelegd in resistente kristallen.

Door deze kristallisatie zijn ook de mechanische eigenschappen van een gekristalliseerde slak superieur ten opzichte van de eigenschappen van een glasslak. Proeven hebben uitgewezen dat het geproduceerde, kristallijne, synthetische basalt eigenschappen heeft die vergelijkbaar zijn met die van natuurlijk basalt. Het geproduceerde kristallijne materiaal is toepasbaar als vormgegeven bouwmateriaal, gegoten als zuiltjes (zetstenen), tegels en platen, of grote (gezaagde) blokken en – indien gebroken – als niet-vormgegeven breuksteen in asfalt en beton. In principe komen alle toepassingen, waarvoor natuurlijke basaltachtige gesteenten gebruikt worden, in aanmerking.

Noodzakelijk bij deze verwerking is de toepassing van een waterzuiverings- en rookgasreinigings-installatie. Zoveel mogelijk van het bij de ontwatering vrijkomende proceswater dient hergebruikt te worden bij de toegepaste scheidings- en flotatiestappen. Zowel het overtollige proceswater van de diverse reinigingsstappen en flotatie, als water afkomstig van de rookgasreiniging, dient voor lozing op het oppervlaktewater gereinigd te worden. De afgevoerde rookgassen moeten voldoen aan de geldende emissierichtlijnen.

Voorbeeld I

De verwerking van baggerspecie in combinatie met grondreinigingsresiduen met behulp van de smelt/kristallisatietechniek.

De werkwijze volgens de uitvinding werd toegepast op verontreinigde baggerspecie uit de Malburgerhaven te Arnhem. Daarbij werd gebruikgemaakt van de volgende stappen:

1. Hydrocyclonage van de baggerspecie met als resultaat: relatief schoon of reinigbaar zand: onderloop; en verontreinigd slib: bovenloop.
2. Reinigen van de onderloop door middel van (zuur)extractie.
3. Mechanisch ontwateren van de onderloop die vervolgens nuttig toegepast kan worden als ophoog-materiaal.
4. Bijmengen van reinigingsresidu van de onderloop met de bovenloop.
5. Aanvulling van het organische-stofgehalte met andere afvalslibs, zoals flotatieresiduen, tot circa 40%.
6. Met behulp van afvalslibs wordt de samenstelling van het anorganische doel beïnvloed: +2% K_2O; +5% MgO; +3% CaO.
7. Ontwatering van het mengsel met mechanische indikkers en persen.
8. Drogen in de droogoven bij een temperatuur tot ± 250°C.
9. Oxidatie in de oxidatie-oven bij een temperatuur tot ± 900°C. De oxidatiestap kan eventueel in dezelfde oven plaatsvinden als de droogstap.
10. Smelten van het geoxideerde materiaal. De smelttemperatuur bedraagt 1300–1400°C om een voldoende laagvisceuze smelt te vormen.
11. Ontgassing van de smelt.
12. Het uitgieten van de nog vloeibare smelt in mallen in de kristallisatie-oven.
13. Kristallisatie van de smelt.

Om de gewenste kristalstructuur te verkrijgen na afkoeling moet tijdens het afkoelen het temperatuurs-traject tussen de 1000°C en 900°C langzaam worden doorlopen (0.5-1°C/min). Een nieuwe cyclus van kristalvorming kan, indien noodzakelijk, ingezet worden door na afkoeling tot 800°C de temperatuur opnieuw omhoog te brengen tot de smelttemperatuur en aldus de kristallisatiegraad te verhogen. De gevormde mineralen zijn vooral aluminiumsilicaten en oxiden (pyroxenen, spinelgroep-mineralen, veldspaten, gehleniet). De zware metalen zijn hierin effectief geïmmobiliseerd.

14. Het product is een microkristallijn materiaal. De materiaaleigenschappen van het materiaal in gebroken vorm voldoen aan de eisen die gesteld zijn voor toepassing als breuksteen of grindvervanger. De gegoten producten kunnen dienen als zetsteen i.p.v. basalt of als vervanger voor andere hoogwaardige vormgegeven bouwmaterialen.

Voorbeeld II

Residu van baggerspecie na hydrocyclonage en flotatiescheiding.

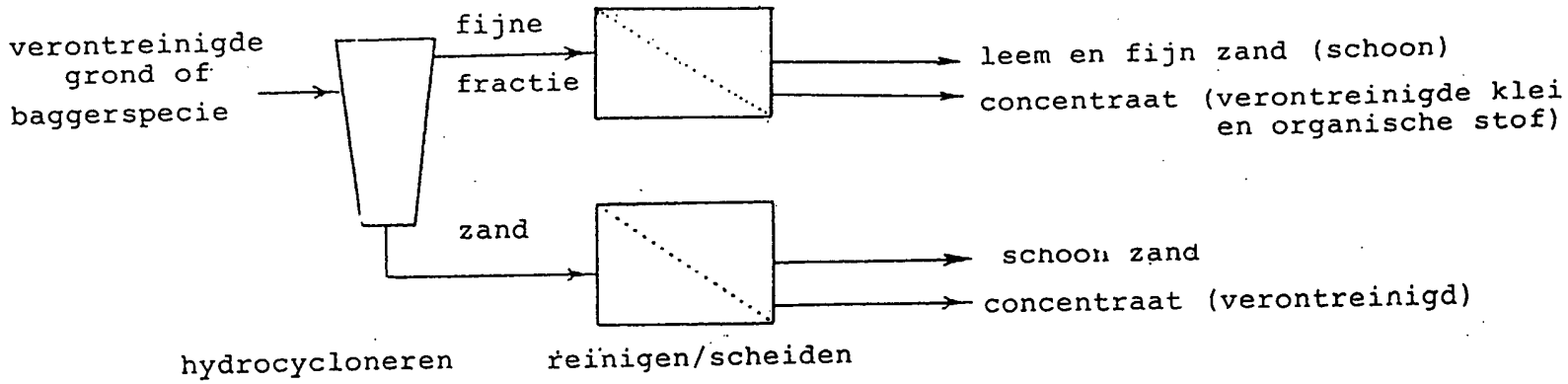
De werkwijze volgens de uitvinding werd toegepast op verontreinigde baggerspecie uit één van de binnenhavens van Rotterdam. Daarbij werd gebruikgemaakt van de volgende stappen:

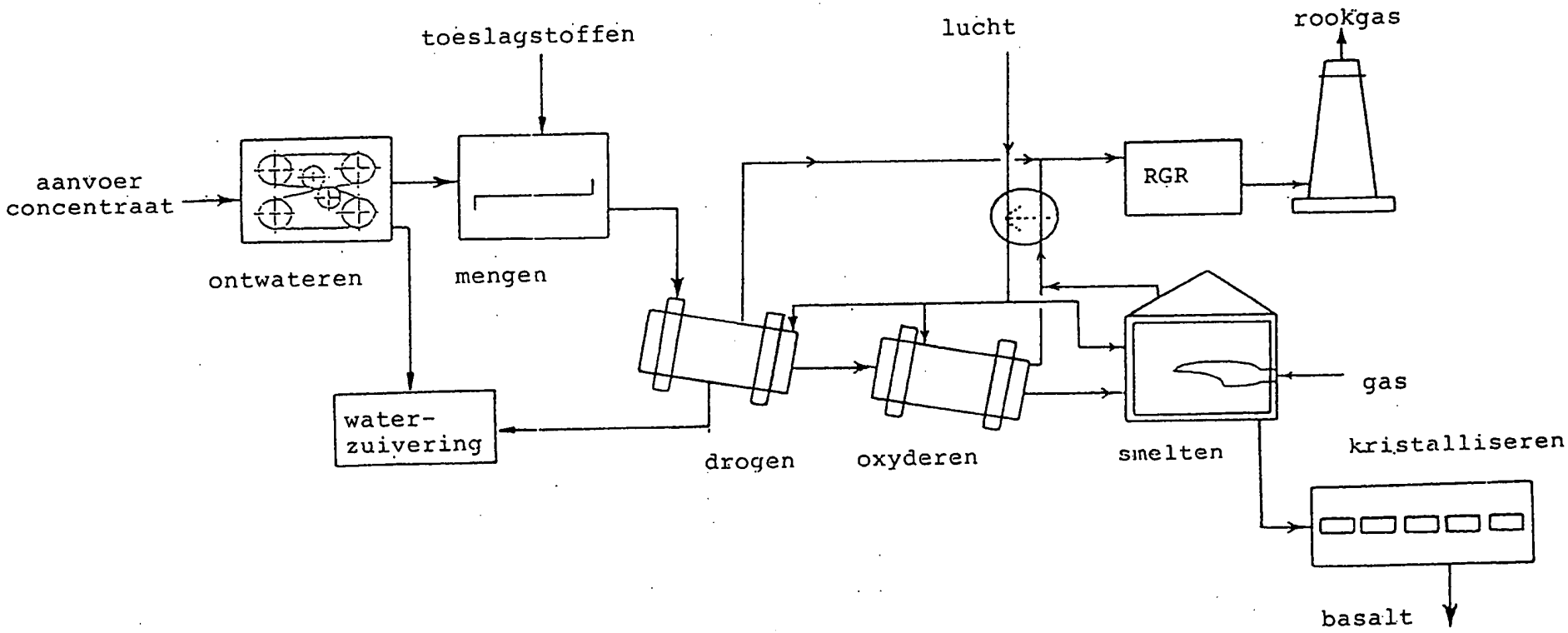
1. Hydrocyclonage van de baggerspecie, waarbij de onderloop na ontwateren direct nuttig kan worden toegepast.
2. Flotatiescheiding uitgevoerd op de bovenloop. Het organische-stofgehalte van het verontreinigde flotatieresidu bedraagt ± 50% (op droge-stofbasis).
3. Hergebruik na ontwatering van het door flotatie gereinigde deel van de baggerspecie als ophoogmateriaal.
4. Mechanisch ontwateren van het flotatie-residu tot een droge-stofpercentage van 50–55%.
5. Drogen van het materiaal in een droogoven tot een temperatuur van ± 250°C.
6. Met behulp van droge toeslagstoffen wordt de samenstelling van het anorganische deel beïnvloed: +10% CaO; +7,1% MgO.
7. Het vervolg is hetzelfde als van voorbeeld I.

Conclusies

1. Werkwijze voor de behandeling van afvalstoffen ter verkrijging van bouwmaterialen, waarbij de afvalstoffen door middel van op zich bekende technieken in een aantal fracties worden gescheiden, met het kenmerk, dat als afvalstof gebruik wordt gemaakt van verontreinigde baggerspecie die gescheiden wordt in relatief schone fracties van zand, leem en soortgelijke materialen en in een relatief kleine restfractie van sterk verontreinigd slib, welke restfractie wordt onderworpen aan een gecontroleerd oxidatie-, smelt- en kristallisatieproces, waarbij de temperatuur gedurende de afkoelfase van de smelt dusdanig wordt geregeld dat deze tussen 1500°C en 1200°C bedraagt, waardoor de smelt een voldoend lage viscositeit bezit om kristallen te doen ontstaan zodat een kristallijn, basaltachtig materiaal wordt verkregen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de restfractie van sterk verontreinigd slib door middel van het bijmengen van, een aanmerkelijke hoeveelheid calcium en/of magnesium bevattende, (afval)stoffen zoals asbest, asbestcement, kalkrijk zuiveringsslib en afvalslakken op de gewenste basiciteit wordt gebracht.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat aan de te behandelen restfractie afvalstoffen met een hoog organisch stofgehalte, zoals zuiveringsslib, industrieel slib en veen worden toegevoegd voor het verlagen van de hoeveelheid energie die nodig is voor het drogen van de restfractie en het smelten daarvan.
4. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de ontgassing van de smelt wordt bevorderd door het aanbrengen van onderdruk boven de smelt en/of het toevoegen van in de metallurgie gebruikte louteringsmiddelen.
5. Gevormd basaltachtig product, verkregen bij toepassing van de werkwijze volgens een der voorgaande conclusies.

Hierbij 1 blad tekening


verontreinigde grond of baggerspecie
fijne fractie
leem en fijn zand (schoon)
concentraat (verontreinigde klei en organische stof)
zand
schoon zand
concentraat (verontreinigd)
hydrocycloneren
reinigen/scheiden


toeslagstoffen
lucht
rookgas
aanvoer concentraat
RGR
ontwateren
mengen
water-zuivering
drogen
oxyderen
smelten
gas
kristalliseren
basalt

194502