

(19)



NL Octrooi Centrum

(11)

2010975

(12)

A OCTROOIAANVRAAG

(21)

Aanvraagnummer: **2010975**

(51)

Int.Cl.:

B09C 1/08 (2006.01)

C02F 11/00 (2006.01)

C04B 18/04 (2006.01)

(22)

Aanvraag ingediend: **14.06.2013**

(30)

Voorrang:

15.06.2012 EP 12172295

15.06.2012 EP 12172296

(41)

Aanvraag ingeschreven:

17.12.2013

(43)

Aanvraag gepubliceerd:

30.12.2013

(71)

Aanvrager(s):

Solvay SA te Brussels, België (BE).

(72)

Uitvinder(s):

George Snoeck te Lillois (BE).

(74)

Gemachtigde:

Dr. R. Jorritsma c.s. te Den Haag.

(54)

Werkwijze voor het behandelen van afvalmateriaal.

(57)

Werkwijze voor het behandelen van een eerste afvalmateriaal, dat niet-inerte zware metalen bevat, waardoor een mengsel gevormd wordt, dat het eerste afvalmateriaal en een tweede afvalmateriaal omvat, dat door een fosfateringsbehandeling inert gemaakte zware metalen bevat omvat, zodat een derde afvalmateriaal geproduceerd wordt, dat inerte zware metalen bevat.

WERKWIJZE VOOR HET BEHANDELEN VAN AFVALMATERIAAL

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze waarbij een afvalmateriaal behandeld wordt, dat zware metalen bevat, zoals bepaalde soorten slib van een zuiveringsinrichting, die het opvallende voordeel bezit dat een ander afvalmateriaal, dat vooraf inert gemaakte zware metalen bevat, gebruikt wordt. Bij een bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding omvat de behandeling het calcineren van het afvalmateriaal.

De problemen, die door de steeds groter wordende hoeveelheden af te voeren, te behandelen en op te slaan afval veroorzaakt worden, zijn algemeen bekend. Deze afvalmaterialen zijn van meerdere bronnen afkomstig. Zij zijn bijvoorbeeld afkomstig van waterzuiveringsinrichtingen, van het baggeren of zuiveren van waterwegen of verschillende industrieën en kunnen aan de verontreiniging van de grond bijdragen. Wat betreft de sedimenten van het zuiveren van waterwegen is dit bijzonder verontrustend gezien de betreffende hoeveelheden en de verontreiniging ervan met verontreinigende stoffen, zoals zware metalen en organische stoffen. Een belangrijk gedeelte van de waterwegen van het noorden van Europa wordt thans verstopt door slib, dat het scheepvaartverkeer hindert. De economische en milieutechnische gevolgen, direct of indirect, ervan zijn erg groot. Anderzijds is het algemeen bekend, dat deze zorgelijke situatie van het waternet, hoofdzakelijk door de bezwaren van de huidige oplossingen voor het behandelen en het opslaan van verontreinigde afvalmaterialen veroorzaakt wordt.

Een eenvoudig middel voor het afvoeren van afvalmaterialen bestaat immers uit het lozen ervan per boot in zee of ze te vervoeren naar vuilstortplaatsen. Wanneer echter de afvalmaterialen verontreinigd zijn met zware metalen of gevaarlijke organische stoffen (hetgeen in het algemeen het geval is met sedimenten, die van het zuiveren van waterwegen afkomstig zijn), is dit middel vanzelfsprekend onaanvaardbaar. Voordat ze opgeslagen kunnen worden, moeten de afvalmaterialen immers behandeld worden, om aan de niet-toxiciteitsproeven te voldoen. Het is eveneens belangrijk dat ze op effectieve en economische wijze gedroogd kunnen worden, zodat het bewerken en opslaan ervan vergemakkelijkt wordt.

De uitvinding heeft betrekking op het ter beschikking stellen van een werkwijze voor het behandelen van afvalmaterialen, die economisch gunstiger

en/of technisch concurrerender is dan de werkwijzen volgens de stand der techniek, in het bijzonder de werkwijzen, die in de octrooischriften van SOLVAY WO 02/32817, WO 04/035490, WO 2005/100261 en WO 2007/080179 beschreven zijn, waarvan de gehele inhoud hierin opgenomen wordt door verwijzing, in
5 zoverre van toepassing.

Met het oog hierop heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het behandelen van een eerste afvalmateriaal, dat niet-inerte zware metalen bevat, en wordt daardoor gekenmerkt, dat een mengsel gevormd wordt, dat het eerste afvalmateriaal, en een tweede afvalmateriaal, dat door een fosfateringsbehandeling
10 inert gemaakte zware metalen bevat, omvat waardoor een derde afvalmateriaal, dat inerte zware metalen bevat, geproduceerd wordt.

Het mengsel kan homogeen of heterogeen zijn. Het is bij voorkeur in hoofdzaak homogeen.

Het gevormde mengsel kan andere componenten omvatten dan het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal, bijvoorbeeld water en/of een oppervlak-actief middel, of een gasvormige brandstof, zoals zuurstof of lucht.
15

Het mengsel kan met elk willekeurig middel verkregen worden. Het kan met behulp van een roerinrichting verkregen worden, bijvoorbeeld in een menginrichting, die voor dit doel voorzien is. Het mengsel vereist niet noodzakelijkerwijze de toepassing van mechanische dispergeermiddelen; het mengsel kan dan ook
20 bijvoorbeeld gevormd worden in de ruimte van een calcineringsoven of een verbrandingsoven, waaraan het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal afzonderlijk toegevoegd zijn, maar waarin de turbulenties, die door de gasvormige brandstof veroorzaakt zijn, verergerd zijn door de hoge temperatuur, die in de
25 ruimte heerst, ruim voldoende zorgen voor het mengen van de twee soorten afvalmaterialen.

Wanneer voldoende tijd gewacht wordt, kan het eenvoudig in contact brengen van het eerste afvalmateriaal met het tweede afvalmateriaal in het mengsel voldoende zijn om het inert maken van de zware metalen van het eerste afvalmateriaal te veroorzaken, en dan ook voor de productie van het derde afvalmateriaal.
30 Echter kan de wachttijd voor het verkrijgen van het gewenste effect erg lang zijn wanneer het gevormde mengsel onder ongunstige omstandigheden gehouden wordt, in het bijzonder wanneer het zowel op een lage temperatuur (bijvoorbeeld

lager dan 80°C) en in droge toestand gehouden wordt. Zo zal, om het inert maken van de zware metalen, die in het eerste afvalmateriaal aanwezig zijn, dan ook met voordeel het mengsel van het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal op vochtige wijze behandeld worden (door bij voorkeur een waterige brij te vormen van de twee afvalmaterialen), of ook zal het mengsel op een hoge temperatuur gehouden worden (bijvoorbeeld hoger dan 200°C); in dit geval zal, wanneer het eerste afvalmateriaal en/of het tweede afvalmateriaal organisch materiaal bevatten en ook gemengd zijn met een brandstof, het inert maken van de zware materialen het ten minste gedeeltelijk verbranden van het organische materiaal vergezellen, met, mits de verbrandingstemperatuur voldoende hoog is (hoger dan bijvoorbeeld 400°C, zelfs 550°C), het vrijwel volledig ontleden van het organische materiaal in gasvormige producten (in hoofdzaak kooldioxide en waterdamp) en de vorming van slakken en/of vliegias, vaste resten die inerte zware metalen bevatten en met voordeel het derde afvalmateriaal volgens de uitvinding vormen.

15 Elueerbare zware metalen.

Met voordeel kan meer dan 10 gew.%, eventueel meer dan 15 gew.% of meer dan 20 gew.% van de zware metalen, die in het eerste afvalmateriaal aanwezig zijn, geëluëerd worden in 0,5 M azijnzuur.

20 Met voordeel kan meer dan 10 gew.% van de zware metalen, die in het tweede afvalmateriaal aanwezig zijn, met 0,5 M azijnzuur geëluëerd worden.

Met voordeel kan maximaal 10 gew.% van de zware metalen, die in het derde afvalmateriaal aanwezig zijn, met 0,5 M azijnzuur geëluëerd worden.

25 De elueerbare gewichtsfractie van de zware metalen, die in het tweede afvalmateriaal afwezig zijn, is met voordeel ten minste 2 maal lager, bij voorkeur ten minste 4 maal lager, dan de elueerbare gewichtsfractie van de zware metalen, die in het eerste afvalmateriaal aanwezig zijn.

30 De elueerbare gewichtsfractie van de zware metalen, die in het derde afvalmateriaal aanwezig zijn, bedraagt met voordeel maximaal de elueerbare gewichtsfractie van de zware metalen, die in het tweede afvalmateriaal aanwezig zijn en bedraagt bij voorkeur maximaal de helft.

Hoeveelheden van het eerste en het tweede afvalmateriaal.

De gewichtshoeveelheid van het eerste afvalmateriaal bedraagt met voordeel ten minste 10%, bij voorkeur ten minste 20% en met bijzondere voorkeur ten minste 40% van de gewichtshoeveelheid van het tweede afvalmateriaal.

De gewichtshoeveelheid van het eerste afvalmateriaal bedraagt maximaal 5 200%, bij voorkeur maximaal 100% en met bijzondere voorkeur maximaal 60% van de gewichtshoeveelheid van het tweede afvalmateriaal.

Bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding, die de fosfateringsbehandeling betreft.

10 Bij een bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt een waterige brij gevormd, die het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal omvat, wordt de brij in een schuim omgezet, wordt de brij ten minste 12 uur gerijpt waarna deze gedroogd wordt tot een droogheid van ten minste 70% bereikt wordt.

Voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding, die de fosfateringsbehandeling betreft.

15 Bij een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding worden het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal samen in een calcineringsoven gecalcineerd, waarbij ten minste een product van het samen calcineren gekozen uit de slakken en vliegashoudend, die het derde afvalmateriaal vormen, en inerte zware metalen bevat, verkregen wordt.

20 Volgens deze voorkeursuitvoeringsvorm is het gunstig dat het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal samen in de calcineringsoven een zelfontbrandbaar mengsel vormen, dat gecalcineerd kan worden in afwezigheid van een derde brandstof met een veel minder verhoogd calorisch vermogen, dan dat van het mengsel, dat door het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal 25 gevormd wordt.

Nog steeds volgens deze voorkeursuitvoeringsvorm wordt het samen calcineren bij een temperatuur of in een temperatuurstraject van 450°C-1000°C uitgevoerd.

30 Het samen calcineren wordt bij voorkeur in een oxiderende atmosfeer uitgevoerd, door toepassing van bij voorkeur omgevingslucht als brandstof.

Eventuele nabehandeling van het derde afvalmateriaal.

Met voordeel wordt het derde afvalmateriaal gemengd met water, eventueel wordt een hydraulisch bindmiddel toegevoegd, waarna het geheel, dat het derde afvalmateriaal, water en het eventuele hydraulische bindmiddel omvat, verdikt en
5 gehard wordt, zodat een vaste massa gevormd wordt.

Beschrijving van het eerste afvalmateriaal.

Het eerste afvalmateriaal bevat met voordeel het organische materiaal in gewoonlijk een gehalte van ten minste 5%, bij voorkeur ten minste 10%, met bijzondere voorkeur ten minste 20% met zeer bijzondere voorkeur ten minste 40%,
10 met nog meer voorkeur ten minste 60% en met de meeste voorkeur ten minste 75%.

Desgewenst bevat het eerste afvalmateriaal het organische materiaal in een gehalte van gewoonlijk maximaal 95%, vaak maximaal 90%.

Het eerste afvalmateriaal bevat met voordeel ten minste een calciumzout.

15 Met voordeel is het eerste afvalmateriaal een slib van natuurlijke oorsprong, dat gedroogd moet worden om een droogheid van ten minste 70% te bereiken. Het eerste afvalmateriaal kan ook een afvalmateriaal zijn, dat een niet-natuurlijk afvalmateriaal omvat, in de vorm van een vaste stof.

20 Het eerste afvalmateriaal is bij voorkeur een slib van een zuiveringsinrichting, dat gedroogd is tot een droogheid van ten minste 80%, bij voorkeur ten minste 85%.

Het eerste afvalmateriaal bezit met voordeel een droogheid van ten minste 85%, bij voorkeur ten minste 90% en in bepaalde bijzondere gevallen ten minste 99%.

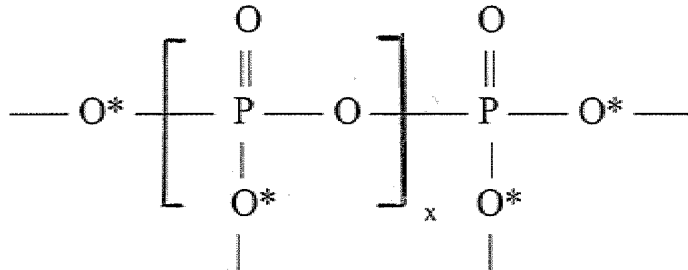
25

Beschrijving van het tweede afvalmateriaal.

Het tweede afvalmateriaal bevat met voordeel het organische materiaal in een gehalte van gewoonlijk gelijk aan ten minste 1%, bij voorkeur ten minste 2%, met bijzondere voorkeur ten minste 5%, en soms ten minste 40%, ten minste 60%
30 of ten minste 75%.

Desgewenst bevat het tweede afvalmateriaal het organische materiaal in een gehalte van gewoonlijk gelijk aan maximaal 95%, bij voorkeur maximaal 40%, en met bijzondere voorkeur maximaal 20%.

Het tweede afvalmateriaal bevat gewoonlijk ten minste een zout van ten minste een metaal, dat verschilt van een zwaar metaal, welk zout ten minste een mono- of polyfosfaatgroep omvat, die beantwoordt aan de algemene formule

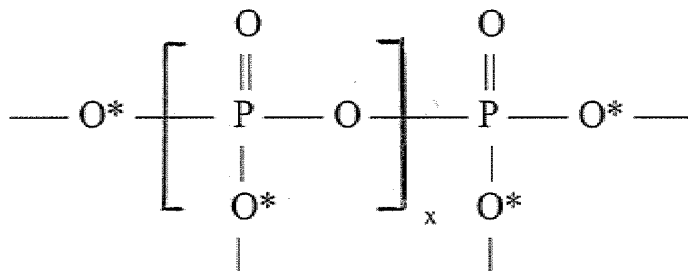


5

waarin x een geheel positief getal of nul is (waarbij x bijvoorbeeld dan ook gelijk aan 1, 2 of 3 - 9 kan zijn) en waarin de (3 + x) zuurstofatomen, die gekenmerkt zijn met een asterix (O*) onafhankelijk van elkaar aan een waterstofatoom of een metaalatoom, dat verschilt van een zwaar metaal, gebonden zijn.

10

Het tweede afvalmateriaal bevat bij voorkeur ten minste een calciumfosfaat, dat ten minste een mono- of polyfosfaatgroep omvat, die beantwoordt aan de algemene formule



15

waarin x een geheel positief getal of nul is en waarin de (3 + x) zuurstofatomen, die met een asterix (O*) gekenmerkt zijn, onafhankelijk van elkaar aan een waterstofatoom of een metaalatoom, dat verschilt van een zwaar metaal, gebonden zijn, met dien verstande dat ten minste een van hen gebonden is aan een calciumatoom; soms zijn meer metaalatomen gebonden aan zuurstofatomen, die met een asterix (O*) gekenmerkt zijn, en zijn alle calciumatomen.

20

Bij voorkeur is het calciumfosfaat een zout gekozen uit het calciumdiwaterstoffosfaat $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$, het "tricalciumfosfaat TCP" $[\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6]$, de whitlockieten [in het bijzonder de whitlockieten, die beantwoorden aan de formule $\text{Ca}_9(\text{Mg,Fe})(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)$] en de apatieten [in het bijzonder de apatieten die be-

antwoorden aan de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl},\text{Br})_2$, zoals hydroxyapatiet], de gehydrateerde vormen van de genoemde zouten en mengsels daarvan of omvat dit.

Met bijzondere voorkeur is het calciumfosfaat het watervrije calciummonowaterstoffosfaat (ook monetiet genoemd) en/of een gehydrateerd calciummonowaterstoffosfaat (in het bijzonder brushiet ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) of omvat dit. Eveneens is met bijzondere voorkeur het calciumfosfaat een whitlockiet dat beantwoordt aan de formule $\text{Ca}_9(\text{Mg},\text{Fe})(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)$ of omvat dit. Nog steeds met bijzondere voorkeur is het calciumfosfaat hydroxyapatiet of omvat dit.

Het gewicht van het ten minste ene calciumfosfaat, dat in het tweede afvalmateriaal aanwezig is, uitgedrukt in fosforequivalent en ten opzichte van het gewicht van de droge stof van het eerste afvalmateriaal, bedraagt met voordeel ten minste 0,35%, bij voorkeur ten minste 0,5%, met bijzondere voorkeur ten minste 0,7%. Verder bedraagt het gewicht van het ten minste ene calciumfosfaat, uitgedrukt in fosforequivalent en ten opzichte van het gewicht van de droge stof van het eerste afvalmateriaal met voordeel maximaal 5%, met voorkeur maximaal 3%, met bijzondere voorkeur maximaal 2% en met zeer bijzondere voorkeur 0,7% - 2%.

De fosfateringsbehandeling, waaraan het tweede afvalmateriaal onderworpen wordt, is bij voorkeur een behandeling met fosforzuur; zij wordt overigens bij voorkeur in een vochtig milieu uitgevoerd.

Met voordeel is het tweede afvalmateriaal een slib van natuurlijke of niet-natuurlijke oorsprong, dat gedroogd moet worden om een droogheid van ten minste 70% te bereiken. Eveneens bestaat met voordeel het tweede afvalmateriaal uit sedimenten, die afkomstig zijn van het zuiveren van een waterig milieu, zoals een waterloop of een gebied van stilstaand water.

Bij voorkeur is het tweede afvalmateriaal een slib met een oorspronkelijk droogheid van minder dan 70% (i) dat om gezet wordt in de toestand van een schuim door daaraan fosforzuur toe te voegen, (ii) dat zodanig gerijpt wordt dat de fosfatering zich binnenin in het schuim ontwikkelt waarna (iii) het gedroogd wordt om een droogheid van ten minste 70% te bereiken.

Met bijzondere voorkeur wordt het slib gerijpt gedurende een voldoende tijd t_1 zodat meer dan 50%, bij voorkeur meer dan 90% en met bijzondere voorkeur in hoofdzaak 100% van het fosforzuur in ten minste een metaalfosfaat omge-

zet wordt. Het ten minste ene metaalfosfaat is met voordeel een calciumfosfaat of omvat dit, in het bijzonder een calciumfosfaat zoals hiervoor beschreven. De duur t_1 bedraagt met voordeel ten minste 5 minuten, bij voorkeur ten minste 15 minuten, met bijzondere voorkeur ten minste 1 uur en met zeer bijzondere voorkeur ten minste 3 uur.

Eveneens wordt met bijzondere voorkeur het slib een voldoende tijd t_2 gerijpt zodat het gewichtspercentage van de zware metalen, die in 0,5 M azijnzuur geëluëerd kunnen worden, die het slib bevat, ten minste 2 maal, bij voorkeur ten minste 4 maal en met bijzondere voorkeur ten minste 6 maal lager is dan het gewichtspercentage van de zware metalen, die in 0,5 M azijnzuur geëluëerd kunnen worden, die het slib bevat vóór het toevoegen van het fosforzuur.

Nog altijd met bijzondere voorkeur wordt het slib een voldoende tijd t_3 gerijpt zodat maximaal 10%, bij voorkeur maximaal 7% en met bijzondere voorkeur maximaal 5 gew.% van de zware metalen, die in het tweede afvalmateriaal aanwezig zijn, geëluëerd kan worden met 0,5 M azijnzuur.

Het tweede afvalmateriaal bezit met voordeel een droogheid van ten minste 85%, bij voorkeur ten minste 90% en bij bepaalde bijzondere gevallen bedraagt zij ten minste 99%.

Bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding.

Bij een bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding omvat de werkwijze bovendien de stap waarbij het tweede afvalmateriaal geproduceerd wordt door een afvalmateriaal, dat zware niet-inerte metalen bevat, aan een fosfateringsbehandeling te onderwerpen.

De onderhavige uitvinding heeft eveneens betrekking op de toepassing van een afvalmateriaal (hiervoor het "tweede afvalmateriaal" genoemd), dat door een fosfateringsbehandeling van een ander afvalmateriaal, dat niet-inerte zware metalen bevat (hiervoor het "eerste afvalmateriaal" genoemd) inert gemaakte zware metalen bevat.

De onderhavige uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor de vorming van een vaste massa, die voor de constructie van een weg, de fabricage van een steen of voor de productie van een beton gebruikt kan worden, volgens welke werkwijze het "derde afvalmateriaal" gemengd wordt met water, eventueel een hydraulisch bindmiddel toegevoegd wordt waarna het geheel, dat

het derde afvalmateriaal, water en het eventuele hydraulische bindmiddel omvat, dik gemaakt en gehard wordt, zodat de vaste massa gevormd wordt.

Tenslotte heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een eindproduct, zoals een weg, een steen of een beton, dat de vaste massa, die met de werkwijze, zoals in de hieraan voorafgaande alinea beschreven is, of de werkwijze volgens de uitvinding volgens de uitvoeringsvorm waarbij het derde afvalmateriaal aan een nabehandeling onderworpen is, zoals hiervoor beschreven, omvat.

ANDERE BIJZONDERHEDEN VAN DE ONDERHAVIGE UITVINDING.

10 Nadere bijzonderheden van de aard van het eerste en het tweede afvalmateriaal.

Het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal kunnen onafhankelijk van elkaar :

- 15 ▪ afkomstig van het decanteren van gebruikt water van industriële of stedelijke oorsprong,
- afkomstig van het reinigen van grond, zoals die van bepaalde industriële terreinen;
- resten van het vermalen van auto's
- verbrandingsassen
- 20 ▪ sedimenten, die afkomstig zijn van het reinigen van rivieren, vennen, putten of rioleringen,
- en
- sedimenten, die afkomstig zijn van het reinigen van vaarwegen (bijv. havens, meren, rivieren, kanalen).

25 Een bijzondere vorm van zuiveren is baggeren. Het baggeren moet begrepen worden als een bewerking van een bepaalde omvang, die met zware gereedschappen (zuigpomp, baggermolen, enz.) uitgevoerd wordt, waarbij het zuiveren verwijst naar elke bewerking in waterig milieu, die het vrijmaken van materiaal, zelfs van plantaardige oorsprong, impliceert, bijvoorbeeld in een kanaal of in een laag-waterbedding of het stroomgebied van een waterloop.

30

Met vlieg-as wordt verbrandings-as bedoeld, die door verbrandingsrook meegesleurd wordt.

Nadere bijzonderheden van de zware metalen.

Het gehalte aan zware metalen van een afvalmateriaal wordt verkregen door optellen van de gehalten van elk van de zware metalen, die in het afvalmateriaal aanwezig is.

Met een zwaar metaal wordt elk metaal bedoeld, dat gekozen is uit de metalen waarvan het soortelijk gewicht ten minste gelijk is aan 5 g/cm^3 (zoals cadmium, chroom, koper, kwik, lood en zink) alsook uit beryllium, arseen, seleen en antimoon.

As-gehalte. De droge stoffen van het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal kunnen onafhankelijk van elkaar ten minste 2 mg/kg, ten minste 10 mg/kg of ten minste 20 mg/kg As bevatten. Het kan maximaal 500 mg/kg As bevatten.

Cd-gehalte. De droge stoffen van het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal kunnen onafhankelijk van elkaar ten minste 1 mg/kg, ten minste 5 mg/kg of ten minste 10 mg/kg Cd bevatten. Het kan maximaal 250 mg/kg Cd bevatten.

Cr-gehalte. De droge stoffen van het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal kunnen onafhankelijk van elkaar ten minste 5 mg/kg, ten minste 25 mg/kg of ten minste 50 mg/kg Cr bevatten. Het kan maximaal 1000 mg/kg Cr bevatten.

Hg-gehalte. De droge stoffen van het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal kunnen onafhankelijk van elkaar ten minste 0,1 mg/kg, ten minste 0,5 mg/kg of ten minste 1 mg/kg Hg bevatten. Het kan maximaal 25 mg/kg Hg bevatten.

Cu-gehalte. De droge stoffen van het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal kunnen onafhankelijk van elkaar ten minste 5 mg/kg, ten minste 25 mg/kg, ten minste 100 mg/kg of ten minste 250 mg/kg Cu bevatten. Het kan maximaal 1000 mg/kg Cu of maximaal 10000 mg/kg Cu bevatten.

Pb-gehalte. De droge stoffen van het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal kunnen onafhankelijk van elkaar ten minste 5 mg/kg, ten minste 25 mg/kg, ten minste 100 mg/kg of ten minste 250 mg/kg Pb bevatten. Het kan maximaal 1000 mg/kg Pb of maximaal 10000 mg/kg Pb bevatten.

Zn-gehalte. De droge stoffen van het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal kunnen onafhankelijk van elkaar ten minste 5 mg/kg, ten minste

50 mg/kg, ten minste 200 mg/kg, ten minste 500 mg/kg of ten minste 1000 mg/kg Zn bevatten. Het kan maximaal 10000 mg/kg Zn of maximaal 50000 mg/kg Zn bevatten.

Ni-gehalte. De droge stoffen van het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal kunnen onafhankelijk van elkaar ten minste 5 mg/kg, ten minste 15 mg/kg of ten minste 30 mg/kg Ni bevatten. Het kan maximaal 500 mg/kg Ni bevatten.

De gehalten worden met voordeel met optische emissiespectrometrie op plasma bij inductieve koppeling (ICP - OES) gemeten

10 Nadere bijzonderheden van de droogheid van afvalmaterialen.

De droogheid van een monster van een afvalmateriaal wordt bepaald door berekenen van de verhouding van het gewicht van een monster voor en na een verblijftijd van 4 uur in een autoclaaf, die op 100 °C gehouden wordt.

Nadere bijzonderheden van het slib.

15 Met slib wordt elke waterige stof bedoeld, die gesuspendeerde vaste stoffen bevat. Zij kan van natuurlijke oorsprong zijn of het gevolg van het toevoegen van water aan een poedervormige vaste stof, die bijvoorbeeld verkregen is door malen. Wanneer het slib van natuurlijke oorsprong is, bevat zij met voordeel slappe klei, modder en gesuspendeerde minerale materialen (zand zelfs grind). Het slib dat af-
20 komstig is van het reinigen van vaarwegen of verontreinigende grond vormen voorbeelden van natuurlijk slib, waarbij de uitvinding toegepast kan worden. Anderzijds is slib, dat het gevolg is van het toevoegen van water aan verbrandingsas of aan resten van het vermalen van auto's voorbeelden van niet-natuurlijk slib, waarbij de uitvinding toegepast kan worden. De grootte van de korrelverdeling
25 van de gesuspendeerde deeltjes in het slib kan zeer ruim zijn, bijvoorbeeld van minder dan 1 micrometer tot enkele honderden microns, zelfs enkele millimeters. Het slib bevat vaak een hoog gehalte aan zeer fijne deeltjes. Vaak wordt 10 gew.% van het droge slib gevormd door deeltjes met een kleinere diameter dan 5 micrometer, terwijl het gehalte aan deeltjes met een grotere diameter dan
30 500 micrometer enkele procenten kan bereiken. Anderzijds zijn de histogrammen van de korrelverdeling van bepaalde soorten slib multimodaal, dat wil zeggen zij bezitten meerdere pieken.

Nadere bijzonderheden van de fosfateringsbehandeling met fosforzuur

De toe te passen hoeveelheid fosforzuur hangt af van de nauwkeurige samenstelling van het te behandelen afvalmateriaal en met name van het gehalte aan zware metalen. In praktijk wordt een gewichtshoeveelheid van ten minste 1% (bij voorkeur ten minste 2%) ten opzichte van het gewicht van de vaste stof toegepast.

- 5 Het heeft de voorkeur dat de hoeveelheid fosforzuur minder dan 15% is. Hoeveelheden van 2 - 6% zijn in het algemeen goed geschikt.

Het is interessant sterk verdund fosforzuur toe te passen, waarin een bron van goedkoop fosfaat opgelost is, zoals bepaalde fosforhoudende mineralen, die P_2O_5 bevatten, of calcineringsresten van diermeel, dat eveneens rijk aan fosfaten is. Bijvoorbeeld wordt uit een zuur, waarvan de concentratie met 20 ml fosforzuur overeenkomt tot 85% verdund met 980 ml water en daaraan fosfor bevattende mineralen of gecalcineerd diermeel toe te voegen, op zeer economische wijze een zuur verkregen, dat geschikt is voor de werkwijze volgens de uitvinding. Waargenomen is dat door het fosfateren van het afvalmateriaal een afvalmateriaal verkre-

10 is. Bijvoorbeeld wordt uit een zuur, waarvan de concentratie met 20 ml fosforzuur overeenkomt tot 85% verdund met 980 ml water en daaraan fosfor bevattende mineralen of gecalcineerd diermeel toe te voegen, op zeer economische wijze een zuur verkregen, dat geschikt is voor de werkwijze volgens de uitvinding. Waargenomen is dat door het fosfateren van het afvalmateriaal een afvalmateriaal verkre-

15 gen kan worden waarin de toxische verbindingen, die in het afvalmateriaal aanwezig zijn, inert gemaakt zijn.

Voor het behandelen met het desbetreffende fosforzuur worden bij voorkeur droogheden van minder dan 30% of in bepaalde gevallen 40% vermeden. Wanneer de droogheid hoger dan 70% is, is het in bepaalde gevallen noodzakelijk

20 water toe te voegen zodat het fosfateren op optimale wijze uitgevoerd kan worden.

Bij een aanbevolen variant van deze behandeling wordt het afvalmateriaal omgezet in een schuim, waarna dit aanwezig is in de vorm van een schuim (met schuim wordt, voor een bepaald uitgangspunt, een toestand van dit product bedoeld met een lagere dichtheid dan het uitgangspunt). Door het omzetten in een

25 schuim wordt het later verwerken van het afvalmateriaal vergemakkelijkt. De uitvinders hebben immers waargenomen dat na een opslagperiode, die kenmerkend varieert van 2 - 7 dagen, bij voorkeur 4 - 6 dagen, in welke periode het afvalmateriaal, dat oorspronkelijk in de toestand van een schuim is, bij gebruikelijke buitentemperaturen met rust gelaten wordt (maar waarbij de gel vermeden wordt), de

30 consistentie ervan die benadert van een vast lichaam, dat gemakkelijk met bouwwerktuigen bewerkt kan worden, zoals graafwerktuigen of bulldozers, terwijl het nog veel water bevat (kenmerkend tot 40 gew.%). De schuimen met lage dichtheid bleken aanleiding te geven tot betere consistenties. De dichtheid van het schuim

moet gewoonlijk lager zijn dan 95% van die van het afvalmateriaal vóór behandeling. Waarden lager dan 90%, bij voorkeur lager dan 85%, meer bij voorkeur lager dan 80%, zijn gunstig. Het heeft de voorkeur dat de dichtheid niet lager dan 30% wordt. Waarden van 60 - 75% zijn in het bijzonder zeer geschikt.

5 Het schuimen van het afvalmateriaal kan met elke bekende techniek voor schuimen uitgevoerd worden, die afgestemd is op het te behandelen afvalmateriaal. In het algemeen veroorzaakt het fosfateren van het afvalmateriaal met behulp van fosforzuur een voldoende ontwikkeling van gas om het schuimen te verkrijgen. Wanneer het onvoldoende is kan het schuimen met name op chemische wijze
10 verkregen worden door het toevoegen van reagentia, die in situ de ontwikkeling van gas veroorzaken. Bij een voorkeursuitvoeringsvorm wordt de reactie van een zuur, zoals waterstofchloride, zwavelzuur of fosforzuur, met bijvoorbeeld een carbonaat toegepast om het vrijmaken van het gas te veroorzaken. Waargenomen is dat het vrijmaken van H_2S -gas tijdens het fosfateren het omzetten van het slib in
15 een schuim verbetert. Het toevoegen of de aanwezigheid van oppervlak-actieve stoffen, die het schuim stabiliseren, is eveneens gunstig. In dit verband is waargenomen dat bepaalde humuszuren, die in het slib aanwezig zijn, dat door het reinigen van vaarwegen verkregen is, een gunstig effect op het opschuimen bezitten, waarschijnlijk veroorzaakt door hun oppervlak-actief karakter. Als functie van het
20 te behandelen afval zal het echter geschikt zijn eventueel bepaalde oppervlak-actieve stoffen toe te voegen om een schuim te verkrijgen met een dichtheid volgens de uitvinding. De keuze van het meest geschikte oppervlak-actieve middel en de toe te passen hoeveelheid ervan zal op als zodanig bekende wijze van geval tot geval uitgevoerd worden. Anderzijds heeft het de voorkeur dat het afvalmateriaal
25 mechanisch geroerd wordt om het schuimen te vergemakkelijken. De roerintensiteit wordt gekozen als functie van de bepaalde gebruiksomstandigheden van de werkwijze volgens de uitvinding. Het is gunstig dat mechanisch roeren niet te intens is. Het beroep op mengschroeven moet in het algemeen vermeden worden, omdat zij meestal de vorming van het schuim belemmeren. De toepassing van
30 buisvormige reactoren, die segmenten van buizen zijn, wel of niet voorzien van statische mixers, wordt aanbevolen. Zij bezitten met voordeel zodanige afmetingen dat een verblijftijd van 2 - 10 seconden verkregen wordt. In elk geval wordt het mechanisch roeren zodanig geregeld dat het schuimen volgens de uitvinding

begunstigd wordt. In bepaalde gevallen heeft het de voorkeur dat het reagens, dat het opschuimen veroorzaakt, toegevoegd wordt aan het afvalmateriaal na de passage ervan door een pomp, die het gewenste mechanisch roeren zal veroorzaken. Het beroep op statische mixers kan eveneens gunstig zijn om de optimale intensiteit van het mechanisch roeren te verkrijgen.

Het schuimen omvat met voordeel een rijpingsperiode. De reactie van het afvalmateriaal met fosforzuur en/of elk ander reagens vereist immers een bepaalde tijd. Aanbevolen wordt dat de duur van de rijpingsperiode voldoende is zodat 80%, bij voorkeur 90%, meer bij voorkeur 95% van de toegepaste reagentia gereageerd heeft. In het algemeen is een periode van 2 dagen, bij voorkeur 3 dagen goed geschikt.

Volgens een gunstige variant omvat de werkwijze een stap van het schuimen en wordt het verkregen schuim, dat met voordeel gerijpt is, gedroogd. In de volgende beschrijving wordt met "gedroogd slib" het product bedoeld, dat verkregen is als gevolg van het drogen van het schuim. Dit product bevindt zich niet meer noodzakelijkerwijze in de toestand van een schuim, omdat het schuim een neiging heeft zich te verdichten tijdens het drogen ervan. Het schuim wordt bij voorkeur onderworpen aan een identieke behandeling als compost. Het composteren is een algemeen bekende techniek voor het behandelen van fermenteerbare afvalmaterialen (die gefermenteerd kunnen worden), zoals groen afval. Zij bestaat in hoofdzaak uit het opslaan van het afvalmateriaal gedurende een lange periode in contact met lucht, bij externe omgevingstemperatuur, zodat organische stoffen, die in het afvalmateriaal aanwezig zijn, afgebroken en door percolatie van de vloeistof, die het bevat, verwijderd worden. Het gebruik volgens deze uitvoeringsvorm van de uitvinding, van technieken, die lijken op composteren voor het drogen van het geschuimde slib, dat organische stoffen - zelfs niet fermenteerbare - en zware metalen bevat maakt het mogelijk dat op verrassende wijze hoge droogheden op zeer economische wijze verkregen worden. Het verbruik van energie tijdens het eventueel later calcineren van het schuim wordt hierdoor verlaagd. Het drogen van het schuim met technieken, die lijken op composteren, maken het zelfs mogelijk, dat van de calcineringsstap afgezien kan worden, omdat de afbraak van organische stoffen, die verkregen is, voldoende is.

Tijdens het drogen wordt het afvalmateriaal met voordeel een voldoende lange periode bewaard zodat het water spontaan, onder invloed van de zwaartekracht, verwijderd kan worden. Een droogperiode van meer dan 24 uur is vaak nodig. Bij voorkeur duurt het drogen ten minste 48 uur. Meer dan een maand drogen is niet nuttig gebleken. In praktijk zijn droogperioden van één tot twee weken zeer geschikt gebleken.

Zoals hierboven uiteengezet, is, wanneer het afvalmateriaal aanwezig is in de vorm van een schuim, het drogen gemakkelijker en effectiever. De verbeterde consistentie van het gedroogde schuim maakt immers het verwerken van de massa ervan met gebruikelijke bouwwerktuigen mogelijk en maakt met name het manipuleren ervan tijdens het composteren mogelijk. Dit zorgt ervoor dat sneller de gewenste droogheden bereikt worden.

Volgens een aanbevolen variant van deze uitvoeringsvorm wordt het drogen onder zodanige omstandigheden uitgevoerd dat na 12 dagen drogen het gedroogde schuim een droogheid van meer dan 65%, bij voorkeur 70%, bereikt.

Het drogen kan ook direct op de aarde uitgevoerd worden. Bij een gunstige uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt het schuim echter op een laag zand aangebracht.

Bij deze uitvoeringsvorm heeft het de voorkeur dat de laag zand zelf aangebracht is op een voor water niet doordringbaar membraan om het verontreinigen van de aarde met zware metalen te vermijden en waardoor het terugwinnen van het water, dat uit het gefosfateerde slib tijdens het composteren afkomstig is, mogelijk is. Membranen uit kunststofmaterialen, bijvoorbeeld uit polyethyleen of PVC, zijn zeer geschikt.

Het drogen kan in de open lucht, buiten, zonder bescherming tegen mogelijke regenbuien en grote variaties in temperatuur, met dien verstande dat zij boven 0°C blijft, plaatsvinden. Het heeft niettemin de voorkeur een gesloten droogstelsel toe te passen, zoals een composteringstunnel. Dergelijke composteringstunnels zijn op het gebied van de industriële behandeling van organische afvalmaterialen, die gefermenteerd kunnen worden, algemeen bekend. De composteringstunnel is met voordeel voorzien van luchtcirculatiesystemen en systemen voor het opvangen en behandelen van uitgestoten gassen, zoals waterstofsulfide. Het waterstofsulfide wordt bij voorkeur teruggewonnen en bijvoorbeeld behandeld op een

biofilter of opnieuw geïnjecteerd tijdens een eventuele calcineringsproces. Het heeft de voorkeur dat de composteringstunnel een laag zand omvat, die op een voor water niet doordringbaar membraan aangebracht is.

Nadere bijzonderheden van het calcineren.

5 Het calcineren is bedoeld om het organische materiaal, dat in het eerste afvalmateriaal en/of tweede afvalmateriaal aanwezig is, af te breken. Het organische materiaal kan bijvoorbeeld apolaire koolwaterstoffen, alifatische of aromatische (mono- of polycyclische) koolwaterstoffen en gehalogeneerde oplosmiddelen omvatten. Het calcineren wordt in het algemeen bij een hogere temperatuur dan
10 450°C uitgevoerd, zodat de organische materialen voldoende afgebroken worden. Het is geschikt een buitensporige temperatuur, die het verdampen van een gedeelte van de zware metalen tot gevolg zou hebben, te vermijden. In praktijk is de calcinerings temperatuur lager dan 1000°C. Bij voorkeur is de calcinerings temperatuur hoger dan 500°C en lager dan 800°C. Om de organische materialen bijzonder goed
15 af te breken en zo min mogelijk zware metalen te verdampen is het bijzonder gunstig dat de calcinerings temperatuur 550°C - 750°C bedraagt.

Waargenomen is dat met voordeel het calcineren onder beheerste atmosfeer uitgevoerd wordt.

20 Met het oog hierop is bij een bijzondere uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding deze atmosfeer oxiderend. Deze variant vergemakkelijkt het dik worden van het eventueel aansluitende mortel, zoals hierna wordt beschreven. In dit geval kan bijvoorbeeld omgevingslucht toegepast worden. Er moet dan ook op toegezien worden, dat de lucht in voldoende hoeveelheid in de oven beschikbaar is.

25 Bij een andere bijzondere uitvoeringsvorm is de atmosfeer reducerend. Deze uitvoeringsvorm is met name gunstig omdat zij de vorming van chroom VI remt.

De duur van het calcineren hangt van de samenstelling van het te behandelen afvalmateriaal en de verdeling van het materiaal in de calcineringsoven af. Zij
30 moet eveneens voldoende zijn om het organische materiaal af te breken.

Nadere bijzonderheden van de nabehandeling van het derde afvalmateriaal.

Het product dat afkomstig is uit de calcineringsstap kan met water gemengd worden en daarna dik en gehard worden. Bij deze uitvoeringsvorm wordt

bij voorkeur in het mengwater een reducerende toevoegstof opgenomen. Als voorbeeld kan deze toevoegstof gekozen worden uit ijzer, mangaan, verbindingen van ijzer (II), verbindingen van mangaan (II) en reducerende zouten van alkalimetalen. Natriumsulfiet heeft de voorkeur. Het reductiemiddel wordt met voordeel toegevoegd in een gewichtshoeveelheid van 0,1 - 1 gew.% van de droge stof, die in het slib aanwezig is.

Tijdens het calcineren veroorzaakt bepaald slib, in het bijzonder dat, dat rijk aan calcië is, de vorming van puzzolaanaarde. In dit geval is het niet noodzakelijk een hydraulisch bindmiddel toe te voegen om het dik worden en harden te veroorzaken.

Wanneer een hydraulisch bindmiddel noodzakelijk is om het dik worden en het harden te waarborgen, is de nauwkeurige samenstelling ervan weinig kritisch. Het bestaat gewoonlijk uit Portland cement. Puzzolaanmaterialen, zoals verbrandingsas van koolstof, kunnen eveneens geschikt zijn. Een voldoende hoeveelheid mengwater moet tijdens het mengen van het hydraulische bindmiddel met het calcineringsproduct, dat bedoeld is een mortel te vormen, toegevoegd worden om een plastische brij te verkrijgen. De hoeveelheid van het toe te passen hydraulische bindmiddel hangt af van verschillende parameters, in het bijzonder van het gekozen hydraulische bindmiddel, de samenstelling van het slib en de gewenste eigenschappen van het eindproduct van de behandelingswerkwijze volgens de uitvinding, met name de mechanische weerstand ervan. In praktijk wordt vaak aanbevolen een gewichtshoeveelheid bindmiddel van meer dan 1 gew.% van de calcineringsas toe te passen. Volgens de uitvinding is het gewenst dat het gewicht van het hydraulische bindmiddel lager dan 50% is en bij voorkeur 30% niet overschrijdt.

Bij een gunstige variant van de werkwijze volgens de uitvinding wordt een gewichtshoeveelheid hydraulisch bindmiddel van meer dan 2% en minder dan 20% van het calcineringsproduct toegepast.

De vorm van de vaste massa, die na het uitharden verkregen is, dat meerdere dagen in beslag kan nemen, is die waarin de mortel geproduceerd is. Zij kan bijvoorbeeld stenen of bolvormige of prismavormige blokken omvatten. Zij is compact, vrijwel zonder gasvormige insluitingen en bezit hierdoor goede mechanische eigenschappen, met name een voldoende hardheid en schokweerstand, zodat het verwerken en de opslag ervan zonder problemen mogelijk is.

De vaste en compacte massa, die na het uitharden verkregen is, respecteert met voordeel de normen van de toxiciteit betreffende geëxtraheerde uitloogproducten volgens zware procedures, zoals die, die door de "TL"- of "NEN"-voorschriften gedefinieerd worden.

5 De Franse proef van drievoudig uitloggen "TL" wordt beschreven in het Franse voorschrift XPX 31 - 210. Het protocol van de proef bestaat uit het vermahlen van de stof zodat het door een zeef van 4 mm kan. Deze gemalen stof wordt driemaal uitgelooft met gedemineraliseerd water, in een verhouding van vloeistof/vaste stof van 10, onder constant roeren. Na afloop van elke keer uitloggen
10 wordt het gehalte aan zware metalen in de vloeistof gemeten.

De Nederlandse proef "NEN" bestaat, wat deze proef betreft, uit het fijnmalen van het monster (kleiner dan 4 mm) en het toevoegen aan water in een verhouding van water:vaste stof van 10. Het wordt dan drie uur gehouden op een pH van 7, daarna eveneens drie uur op een pH van 4 (dit is de minimale pH van regenwater). Het aanpassen van de pH wordt continu uitgevoerd met behulp van een
15 1N salpeterzuuroplossing (niet-complexerend zuur). Het gehalte van zware metalen in de vloeistoffase wordt vervolgens door analyse vastgesteld.

Volgens de Amerikaanse proef TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) wordt 100 g vaste stof genomen, geleid door een zeef van 9,5 mm en
20 wordt het monster 18 uur in contact gebracht met 2000 ml oplossing van 5,7 g/l CH_3COOH .

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het behandelen van een eerste afvalmateriaal, dat niet-inerte zware metalen bevat, **met het kenmerk**, dat een mengsel gevormd wordt, dat het eerste afvalmateriaal en een tweede afvalmateriaal, dat door een fosfateringsbehandeling inert gemaakte zware metalen bevat, omvat, zodat een derde afvalmateriaal geproduceerd wordt, dat inerte zware metalen bevat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, **met het kenmerk**, dat:

- meer dan 10 gew.% van de zware metalen, die in het eerste afvalmateriaal aanwezig zijn, met 0,5 M azijnzuur geëluëerd kan worden;

- maximaal 10 gew.% van de zware metalen, die in het tweede afvalmateriaal aanwezig zijn, met 0,5 M azijnzuur geëluëerd kan worden; en

- maximaal 10 gew.% van de zware metalen, die in het derde afvalmateriaal aanwezig zijn, met 0,5 M azijnzuur geëluëerd kan worden.

3. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de gewichtsfractie van de elueerbare zware metalen, die in het tweede afvalmateriaal aanwezig zijn, ten minste 4 maal lager is dan de gewichtsfractie van de elueerbare zware metalen, die in het eerste afvalmateriaal aanwezig zijn.

4. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de gewichtsfractie van de elueerbare zware metalen, die in het derde afvalmateriaal aanwezig zijn, maximaal de helft van de gewichtsfractie van de elueerbare zware metalen, die in het tweede afvalmateriaal aanwezig zijn, bedraagt.

5. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de gewichtsfractie van het eerste afvalmateriaal ten minste 20% van de gewichtsfractie van het tweede afvalmateriaal bedraagt.

6. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de gewichtsfractie van het eerste afvalmateriaal maximaal 100% van de gewichtsfractie van het tweede afvalmateriaal bedraagt.

5

7. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat een waterige brij gevormd wordt, die het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal omvat, de brij omgezet wordt in een schuim, de brij ten minste 12 uur gerijpt wordt waarna deze gedroogd wordt om een droogheid van ten minste 70% te bereiken.

10

8. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal in een calcineringsoven samen gecalcineerd worden, ten minste een product van het samen calcineren, gekozen uit de slakken en vliegashoudende stof, die het derde afvalmateriaal vormen, de inerte zware metalen bevat.

15

9. Werkwijze volgens conclusie 8, **met het kenmerk**, dat het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal samen in de calcineringsoven een zelfontbrandbaar mengsel vormen, dat gecalcineerd kan worden in afwezigheid van een derde brandstof met een veel lager verhoogd calorisch vermogen dan het mengsel, dat door het eerste afvalmateriaal en het tweede afvalmateriaal gevormd wordt.

20

10. Werkwijze volgens conclusie 8 of 9, **met het kenmerk**, dat het samen calcineren bij een temperatuur of in een temperatuurstraject van 450°C - 1000°C uitgevoerd wordt.

25

11. Werkwijze volgens één van conclusies 8 - 10, **met het kenmerk**, dat het samen calcineren in oxiderende atmosfeer uitgevoerd wordt, door toepassing van omgevingslucht als brandstof.

30

12. Werkwijze volgens één van de conclusies 8 - 11, **met het kenmerk**, dat het derde afvalmateriaal met water gemengd wordt, eventueel een hydraulisch bindmiddel toegevoegd wordt, waarna het mengsel, dat het derde afvalmateriaal, water en het eventuele hydraulische bindmiddel omvat, verdikt of gehard wordt, zodat een vaste massa gevormd wordt.

13. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het eerste afvalmateriaal de organische stof in een gehalte van gewoonlijk gelijk aan ten minste 5% bevat.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, **met het kenmerk**, dat het eerste afvalmateriaal de organische stof in een gehalte van gelijk aan ten minste 75% bevat.

15. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het eerste afvalmateriaal ten minste een calciumzout bevat.

16. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het eerste afvalmateriaal een slib van natuurlijke oorsprong, dat indien noodzakelijk gedroogd wordt tot een droogheid van ten minste 70% bereikt wordt, of een afvalmateriaal in vaste vorm, is.

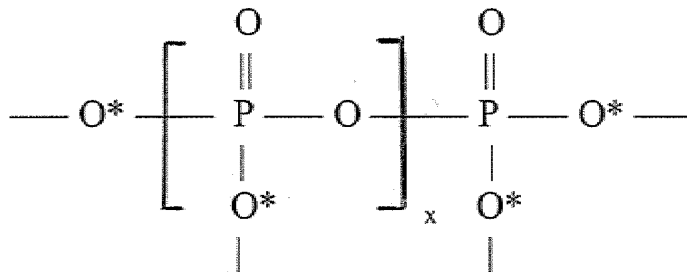
17. Werkwijze volgens conclusie 16, **met het kenmerk**, dat het eerste afvalmateriaal een slib van een zuiveringsinrichting is, dat gedroogd is tot een droogheid van ten minste 80% bereikt is.

18. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het eerste afvalmateriaal een droogheid van ten minste 85% bezit.

19. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het tweede afvalmateriaal het organische materiaal in een gehalte van gelijk aan ten minste 2% bevat.

20. Werkwijze volgens conclusie 19, **met het kenmerk**, dat het tweede afvalmateriaal het organisch materiaal in een gehalte van gelijk aan maximaal 20% bevat.

- 5 21. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het tweede afvalmateriaal ten minste een calciumfosfaat bevat, dat ten minste een mono- of polyfosfaat groep bevat, die beantwoordt aan de algemene formule



10

15 waarin x een geheel positief getal of nul is en waarin de (3 + x) zuurstofatomen, die met een asterix gekenmerkt zijn (O*) onafhankelijk van elkaar gebonden zijn aan een waterstofatoom of aan een metaalatoom, dat verschilt van een zwaar metaal, met dien verstande dat ten minste één van hen gebonden is aan een calciumatoom.

- 20 22. Werkwijze volgens conclusie 21, **met het kenmerk**, dat het calciumfosfaat een zout is of omvat gekozen uit het calciumdiwaterstoffosfaat [Ca(H₂PO₄)₂], het "tricalciumfosfaat TCP" [Ca₃(PO₄)₂], de whitlockhites en apatieten, de gehydrateerde vormen van de genoemde zouten en mengsels ervan.

- 25 23. Werkwijze volgens conclusie 21 of 22 **met het kenmerk**, dat het calciumfosfaat het watervrije calciummonowaterstoffsulfaat en/of een gehydrateerd calciummonowaterstoffosfaat is of omvat.

24. Werkwijze volgens één van de conclusies 21 - 23, **met het kenmerk**, dat het calciumfosfaat een whitlockiet is of omvat, dat beantwoordt aan de formule $\text{Ca}_9(\text{Mg,Fe})(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)$.

5 25. Werkwijze volgens één van de conclusies 21 - 24, **met het kenmerk**, dat het calciumfosfaat hydroxyapatiet is of omvat.

26. Werkwijze volgens één van de conclusies 21 - 25, **met het kenmerk**, dat het gewicht van het ten minste ene calciumfosfaat, dat in het tweede afvalma-
10 teriaal aanwezig is, uitgedrukt in fosforequivalent en ten opzichte van het gewicht van de droge stof van het eerste afvalmateriaal ten minste 0,35% bedraagt.

27. Werkwijze volgens één van de conclusies 21 - 26, **met het kenmerk**, dat het gewicht van het ten minste ene calciumfosfaat, uitgedrukt in fosforequiva-
15 lent en ten opzichte van het gewicht van de droge stof van het eerste afvalmateri-
aal maximaal 5% bedraagt.

28. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het ken-
merk**, dat de fosfateringsbehandeling, waaraan het tweede afvalmateriaal onder-
20 worpen wordt, een behandeling met fosforzuur is, die in een vochtige omgeving
uitgevoerd wordt.

29. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het ken-
merk**, dat het tweede afvalmateriaal een slib van natuurlijke of niet-natuurlijke
25 oorsprong is, dat indien noodzakelijk gedroogd om een droogheid van ten minste
70% te bereiken.

30. Werkwijze volgens conclusie 29, **met het kenmerk**, dat het tweede af-
valmateriaal bestaat uit sedimenten die afkomstig zijn van het reinigen van een
30 waterig milieu, zoals een waterloop of een gebied met stilstaand water.

31. Werkwijze volgens conclusie 29 of 30, **met het kenmerk**, dat het slib
een slib is met een oorspronkelijke droogheid van minder dan 70% (i) dat omgezet

wordt in de toestand van een schuim waaraan het fosforzuur toegevoegd wordt, (ii) dat gerijpt wordt zodat de fosfatering zich binnenin het schuim ontwikkelt waarna (iii) het gedroogd wordt zodat een droogheid van ten minste 70% bereikt wordt.

5

32. Werkwijze volgens conclusie 31, **met het kenmerk**, dat het rijpen van het slib een voldoende tijd t_1 uitgevoerd wordt zodat meer dan 90% van het fosforzuur in ten minste een metaalfosfaat omgezet wordt.

10

33. Werkwijze volgens conclusie 32, **met het kenmerk**, dat het ten minste ene metaalfosfaat een calciumfosfaat is of omvat zoals beschreven in één van de conclusies 21 - 25.

15

34. Werkwijze volgens conclusie 32 of 33, **met het kenmerk**, dat de tijd t_1 ten minste 1 uur bedraagt.

20

35. Werkwijze volgens één van de conclusies 31 - 34, **met het kenmerk**, dat het slib een tijd t_2 gerijpt wordt, die voldoende is zodat het gewichtspercentage van de zware metalen, die met 0,5 M azijnzuur geëluëerd kunnen worden, die het genoemde slib bevat, 4 maal lager is dan het gewichtspercentage van de zware metalen, dat in het slib vóór het toevoegen van het fosforzuur aanwezig is, met 0,5 M azijnzuur geëluëerd kan worden.

25

36. Werkwijze volgens één van de conclusies 31 - 35, **met het kenmerk**, dat het slib een voldoende tijd t_3 gerijpt wordt zodat maximaal 5 gew.% van de zware metalen, die in het tweede afvalmateriaal aanwezig zijn, met 0,5 M azijnzuur geëluëerd kan worden.

30

37. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het tweede afvalmateriaal een droogheid van ten minste 85% bezit.

38. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat zij bovendien de stap omvat waarbij het tweede afvalmateriaal gepro-

duceerd wordt door het onderwerpen van een afvalmateriaal, dat niet-inerte zware metalen bevat, aan de fosfateringsbehandeling.

5 39. Toepassing van een afvalmateriaal (het "tweede afvalmateriaal" genoemd), dat door een fosfateringsbehandeling inert gemaakte zware metalen bevat, in het bijzonder als fosfateringsmiddel van een ander afvalmateriaal, dat niet-inerte zware metalen bevat (het "eerste afvalmateriaal" genoemd).

10 40. Werkwijze voor de vorming van een vaste massa, die voor de constructie van een weg, de fabricage van een steen of de bereiding van een beton kan dienen, volgens welke werkwijze het afvalmateriaal, dat met de werkwijze volgens één van de conclusies 1 - 38 met uitzondering van 12 (het "derde afvalmateriaal") geproduceerd is, gemengd wordt met water, eventueel een hydraulisch bindmiddel toegevoegd wordt waarna het mengsel, dat het derde afvalmateriaal, water en het
15 eventuele hydraulische bindmiddel omvat verdikt of gehard wordt zodat de vaste massa gevormd wordt.

20 41. Eindproduct zoals een weg, een steen of een beton, dat de vaste massa, die met de werkwijze volgens conclusie 12 of met de methode volgens conclusie 40 gevormd is, omvat.