ONGERUBRICEERD

**Earth, Life & Social Sciences**
Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht
Postbus 80015
3508 TA Utrecht

www.tno.nl

T +31 88 866 42 56
F +31 88 866 44 75

**TNO-rapport**

**TNO 2017 R10984**

# Bepaling van de chemische verbindingen in vliegas afkomstig van de CRU energiecentrale en de ISLA raffinaderij en vergelijking met groene aanslag aangetroffen op Curaçao

| | |
|---|---|
| Datum | 14 augustus 2017 |
| Auteur(s) | T.J. Nijdam |
| Aantal pagina's | 40 |
| Aantal bijlagen | - |
| Opdrachtgever | Ecovision N.V. |
| Projectnaam | Verbindingen in groene aanslag |
| Projectnummer | 060.21734/01.01 |

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2017 TNO

ONGERUBRICEERD

# Samenvatting

Sinds enige jaren ondervinden bewoners in de wijken ten westen van het ISLA raffinaderijterrein in Curaçao overlast van een groene aanslag die gevonden wordt op en rondom hun woningen. Eerder onderzoek heeft uitgewezen dat deze groene aanslag voornamelijk bestaat uit de elementen koolstof, vanadium, nikkel, zuurstof, zwavel, calcium, natrium en ijzer. Dit duidt erop dat de groene aanslag afkomstig is van vliegas die wordt gevormd tijdens de verbranding van oliehoudende brandstof. Zowel in de ISLA raffinaderij als bij de CRU energiecentrale wordt asfalt pitch verbrand. In Curaçao wordt daarom verondersteld dat de groene aanslag gevormd wordt tijdens de verbranding van deze asfalt, vervolgens als vliegas door de schoorsteen wordt geëmitteerd en tenslotte als groene aanslag neerslaat benedenwinds het raffinaderijterrein.

Bij bewoners van wijken benedenwinds het raffinaderijterrein bestaat het vermoeden dat deze groene aanslag schadelijke effecten heeft op hun gezondheid en het milieu. Om meer inzicht te krijgen in de mogelijke nadelige milieu en gezondheidsrisico's van de groene aanslag is er door het ministerie van gezondheid, milieu en natuur (GMN) van Curaçao een opdracht verstrekt aan onderzoeksbureau Ecovision N.V. hier nader onderzoek naar te doen. Een van de vragen die nog opgehelderd dienen te worden om een goede uitspraak te kunnen doen over de mogelijke gezondheids- en milieueffecten van de groene aanslag is de vraag welke chemische verbindingen er in de groene aanslag aanwezig zijn.

Om deze vraag te kunnen beantwoorden heeft Ecovision N.V. aan TNO een opdracht verstrekt om de chemische verbindingen in een aantal vliegasmonsters afkomstig van de CRU energie centrale en de ISLA raffinaderij te bepalen, en deze vliegasmonsters op samenstelling te vergelijken met de groene aanslag zoals deze benedenwinds het raffinaderijterrein wordt aangetroffen. Hiertoe zijn er in de periode augustus 2015 tot december 2016 vliegasmonsters verzameld bij de CRU centrale en bij de ISLA raffinaderij. Van een selectie van deze vliegasmonsters is met behulp van de analysetechnieken scanning elektronen microscopie (SEM), Röntgen microanalyse (XRMA), Röntgen diffractie (XRD) en Fourier transform infrarood microscopie (FTIR) bepaald welke chemische verbindingen er in de vliegas aanwezig waren. Tevens zijn er vliegasmonsters opgelost in water om te bepalen welk deel van de vliegas in water oplosbaar was en welke chemische verbindingen er respectievelijk aanwezig waren in de wateroplosbare fractie en de niet-in-water oplosbare fractie van de vliegas. De resultaten van deze analyses zijn kwalitatief vergeleken met de samenstelling van de groene aanslag zoals deze benedenwinds het raffinaderijterrein wordt aangetroffen. Voor deze vergelijking is er gebruik gemaakt van groene aanslag uit 2016 die is verzameld op glasplaten en groene aanslag uit 2015 die met behulp van kleefmonsters is verzameld.

Uit het onderzoek bleek dat de vliegas afkomstig van de ISLA raffinaderij en de CRU energiecentrale is opgebouwd uit een groot aantal verschillende chemische verbindingen. Grofweg gesproken konden deze verbindingen in drie verschillende groepen worden ingedeeld: (1) Niet volledig verbrande koolwaterstoffen; (2) Niet-in-water oplosbare oxides; (3) in water oplosbare sulfaten. De niet volledig verbrande koolwaterstoffen waren in de vliegas aanwezig als geperforeerde bolvormige koolstof rijke deeltjes (cenosferen). De oxides waren aanwezig als vaste stofdeeltjes met een bolvormige, naaldvormige of brokvormige morfologie.

De oxides die het vaakst zijn aangetroffen in de vliegasmonsters waren de oxides vanadium pentaoxide ($V_2O_5$), bannermaniet ($NaV_6O_{15}$) en aluminium silicaat. De in water oplosbare sulfaten leken hoofdzakelijk afkomstig van de chemische verbindingen vanadylsulfaat hydraat ($VOSO_4(xH_2O)$) en calcium sulfaat hydraat ($CaSO_4(xH_2O)$) en in minder mate van de chemische verbindingen nikkel sulfaat hydraat ($NiS_2O_3(6H_2O)$), trivanadium nikkel sulfaat hydraat ($V_3Ni(SO_4)_4(H_2O)_{24}$), ijzer sulfaat hydraat ($FeSO_4(H_2O)$) en ijzer natrium sulfaat hydraat ($Na_2Fe(SO_4)_2$). De in water oplosbare sulfaten zijn waarschijnlijk verantwoordelijk voor de waargenomen groenkleuring van de aanslag, aangezien deze sulfaten na oplossing in water eerst een blauwe en na verloop van tijd een groene kleur hadden.

Uit het onderzoek bleek verder dat het aandeel aan sulfaten, oxides en niet volledig verbrande koolstof in de vliegas sterk varieerde tussen de vliegasmonsters van de CRU centrale en die van de ISLA raffinaderij. Tevens werd er ook een duidelijk verschil in vliegas samenstelling waargenomen tussen de vliegasmonsters van de CRU centrale onderling en van de ISLA raffinaderij onderling. Deze verschillen in vliegassamenstelling worden mogelijk veroorzaakt door verschillen in de condities waaronder de asfalt wordt verbrand. Hierbij leek er een relatie te zijn (1) tussen het aandeel aan oplosbare sulfaten en niet volledig verbrande koolstof in de vliegas; en (2) het aandeel aan oplosbare sulfaten in de vliegas en de rookgastemperatuur waarbij de vliegas is bemonsterd. Bij een hogere hoeveelheid niet-volledig verbrande koolstof in de vliegas waren er minder in water oplosbare sulfaten aanwezig in de vliegas. Verder leek het aandeel aan in water oplosbare sulfaten in de vliegas hoger te zijn bij hogere rookgastemperaturen.

Nadere bestudering van diverse monsters groene aanslag lieten zien dat de groene aanslag vlak na depositie voornamelijk bestond uit koolstof rijk materiaal en vanadium, nikkel, calcium en natrium houdende sulfaten. Bij groene aanslag die langduriger aan de omgeving (vocht, zout) was blootgesteld zijn deze sulfaten niet of nauwelijks aangetroffen. In deze monsters zijn juist voornamelijk vanadium rijke oxide deeltjes en niet volledig verbrande koolstof cenosferen aangetroffen. Dit verschil in samenstelling als functie van de tijd na depositie wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de oplosbare sulfaten die in de groene aanslag aanwezig zijn. Deze sulfaten worden verondersteld uit te logen uit de groene aanslag onder invloed van vocht. Na uitloging van de sulfaten blijven vervolgens alleen de niet volledig verbrande koolstof en vanadium rijke oxide deeltjes achter op het oppervlak waar de groene aanslag is neergeslagen.

Op basis van de samenstelling (onder andere gezien de aanwezigheid van vanadium- en nikkelverbindingen) wordt aanbevolen om de mogelijke gezondheidsrisico's als gevolg van inademing omgevingslucht, huidcontact met de groene aanslag en eventueel orale inname als gevolg van hand/mond contact nader te onderzoeken.

# Inhoudsopgave


**1 Inleiding ... 5**
1.1 Achtergrond ... 5
1.2 Doel van dit onderzoek ... 6

**2 Werkwijze ... 8**
2.1 Opzet van het onderzoek ... 8
2.2 Bemonstering van vliegas en groene aanslag ... 9
2.3 Analyse werkzaamheden ... 11

**3 Resultaten ... 15**
3.1 Vliegas CRU en ISLA ... 15
3.2 Groene aanslag ... 27

**4 Discussie ... 32**
4.1 Vergelijking met literatuur ... 32
4.2 Invloed van verbrandingscondities op vliegas samenstelling ... 34
4.3 Vergelijking vliegasmonsters met groene aanslag ... 35

**5 Conclusies en aanbevelingen ... 37**

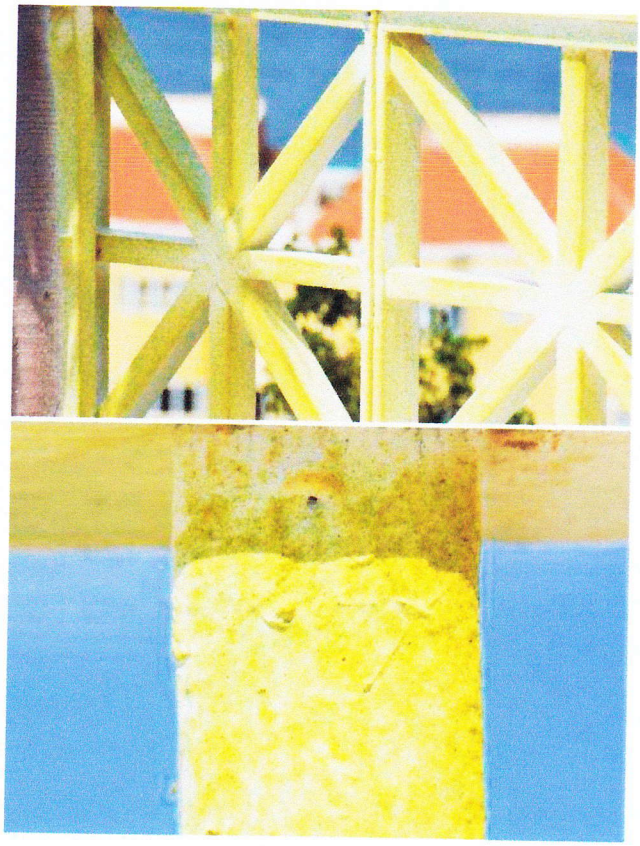
**6 Literatuur ... 39**

**7 Ondertekening ... 40**

# 1 Inleiding

## 1.1 Achtergrond

Sinds enige jaren ondervinden bewoners in de wijken ten westen (benedenwinds) van het ISLA raffinaderijterrein in Curaçao overlast van een groene aanslag die gevonden wordt op en rondom hun woningen. Vooral op wit geverfde onderdelen is de groene aanslag goed zichtbaar (zie bijvoorbeeld Figuur 1). Bij de bewoners bestaat het vermoeden dat deze groene aanslag afkomstig is van de nabijgelegen ISLA raffinaderij en/of de CRU energiecentrale (vroeger ook CUOC of BOO centrale genoemd) en dat deze groene aanslag mogelijk schadelijke effecten heeft op hun gezondheid.



Figuur 1 Voorbeeldfoto van groene aanslag op een wit geschild houten hek. Foto is genomen in 2014 door een bewoner van de wijk Blue Bay op Curaçao.

De eerste klachten met betrekking tot deze groene aanslag zijn afkomstig uit de periode 2003 - 2004 vlak na de bouw van de CRU energiecentrale. In de periode 2005 tot 2012 zijn er volgens het ministerie van gezondheid, milieu en natuur (GMN) van Curaçao beduidend minder klachten geweest. Vanaf 2013 is het aantal klachten weer sterk toegenomen. De laatste jaren lijkt de vorming van nieuwe groene aanslag te fluctueren. In sommige perioden lijkt er nauwelijks nieuwe aanslag gevormd te worden.

Deze perioden van betrekkelijke rust worden echter vaak opgevolgd door perioden waarbij de vorming van nieuwe groene aanslag plotseling weer toeneemt.

Vanwege de klachten van bewoners van wijken benedenwinds het raffinaderijterrein en vanwege de mogelijke schadelijke gezondheidseffecten van de groene aanslag heeft het ministerie van GMN van Curaçao diverse onderzoeken laten uitvoeren naar de samenstelling en herkomst van de groene aanslag. In 2004 is er bijvoorbeeld door DCMR Rijnmond onderzoek gedaan naar de herkomst van de groene aanslag (Ref. [1]). Vanwege de sterke toename in klachten vanaf 2013 is er in 2015 wederom een onderzoek gedaan naar de aard en herkomst van de groene aanslag, ditmaal door het onderzoeksbureau Ecovision N.V. (Ref. [2]). In het kader van dit laatste onderzoek is er tevens door TNO onderzoek uitgevoerd naar de samenstelling van de groene aanslag (Ref. [3]).

Uit het in 2015 door TNO uitgevoerde samenstellingsonderzoek kwam naar voren dat de groene aanslag voornamelijk bestaat uit de elementen koolstof (C), vanadium (V), nikkel (Ni), zuurstof (O), zwavel (S), calcium (Ca), natrium (Na) en ijzer (Fe) (Ref. [3]). In de rapportage van het door DCMR Rijnmond uitgevoerde onderzoek uit 2004 wordt genoemd dat de groene aanslag voornamelijk bestaat uit de elementen zwavel en vanadium (Ref. [1]). Een dergelijke combinatie van elementen duidt erop dat de groene aanslag afkomstig is van vliegas die wordt gevormd tijdens de verbranding van oliehoudende brandstof (Refs. [4-9]). Zowel in de ISLA raffinaderij als bij de CRU energiecentrale wordt asfalt pitch verbrand (Refs. [2,10]). Tijdens de verbranding van deze vanadium, nikkel, zwavel en natrium houdende asfalt kan vliegas gevormd worden die vervolgens door de schoorsteen wordt geëmitteerd en benedenwinds het raffinaderijterrein kan neerslaan. Op basis van de elementsamenstelling van de aanslag zouden dus zowel de ISLA raffinaderij als de CRU centrale de veroorzaker van de groene substantie kunnen zijn. Zowel DCMR Rijnmond als Ecovision N.V. wijzen echter de CRU centrale aan als de voornaamste bron van de groene aanslag (Refs. [1,2]), daar (1) de eerste klachten over de groene aanslag pas kwamen na de bouw van de CRU centrale; (2) het verspreidingsgebied van de groene aanslag zijn oorsprong lijkt te hebben bij de 215 meter hoge schoorsteen van de CRU centrale; (3) de rookgassen in de CRU centrale een lagere temperatuur hebben dan bij de ISLA raffinaderij. Bij deze lage rookgastemperaturen (~145-155 °C) zou er condensatie van zwavelzuur optreden in het rookgaskanaal van de CRU centrale. Wanneer de vliegasdeeltjes die ontstaan tijdens de verbranding in contact komen met dit zuur zou er rondom de deeltjes een dun laagje vanadylsulfaat ontstaan (Ref. [2]). Dit vanadylsulfaat zou na depositie en blootstelling aan de atmosfeer de karakteristieke groenkleuring veroorzaken die door de bewoners in de wijken ten westen van de raffinaderij wordt waargenomen (Ref. [2]).

## 1.2 Doel van dit onderzoek

Alhoewel de voorgaande onderzoeken die zijn uitgevoerd naar aanleiding van de klachten omtrent de groene aanslag meer duidelijkheid hebben gegeven over de elementsamenstelling en de oorsprong van de groene aanslag, is er nog weinig duidelijkheid over de mogelijke schadelijke effecten van deze groene aanslag op de gezondheid en het milieu.

Om meer inzicht te krijgen in de mogelijke nadelige milieu en gezondheidsrisico's van de groene aanslag is er door het ministerie van GMN aan Ecovision een opdracht verstrekt om vervolgonderzoek te doen naar aanleiding van het eerdere in 2015 uitgevoerde onderzoek. Een van de vragen die nog opgehelderd dienen te worden om een goede uitspraak te kunnen doen over de mogelijke gezondheids- en milieueffecten van de groene aanslag is de vraag welke chemische verbindingen er in de groene aanslag aanwezig zijn. Het voorgaande onderzoek heeft weliswaar antwoord gegeven op de vraag welke elementen er in de aanslag aanwezig zijn, maar er is toen geen inzicht verkregen in de verbindingen die in de groene aanslag aanwezig zijn.

Om meer inzicht te verkrijgen in de chemische verbindingen die aanwezig zijn in de groene aanslag is er door Ecovision N.V. aan TNO een opdracht verstrekt tot het bepalen van de (vaste stof) chemische verbindingen in een aantal vliegasmonsters en deze op samenstelling te vergelijken met de groene aanslag aanwezig ten westen van het raffinaderijterrein. Hiertoe zijn er in de periode augustus – december 2016 door Ecovision een drietal vliegasmonsters verzameld uit het rookgaskanaal van de CRU centrale en een viertal vliegasmonsters verzameld uit het rookgaskanaal van de ISLA raffinaderij. Tevens zijn er in dit onderzoek twee vliegasmonsters afkomstig uit 2015 (een monster afkomstig van de CRU centrale en een monster afkomstig van de ISLA raffinaderij), en die door Ecovision al zijn gebruikt in het voorgaande onderzoek, ook meegenomen in het onderzoek. Van een aantal van de door Ecovision aangeleverde vliegasmonsters is met behulp van de analysetechnieken scanning elektronen microscopie (SEM), Röntgen microanalyse (XRMA), Röntgen diffractie (XRD) en Fourier transform infrarood microscopie (FTIR) bepaald welke chemische verbindingen er in de vliegas aanwezig waren. Tevens zijn er vliegasmonsters opgelost in water om te bepalen welk deel van de vliegas in water oplosbaar was en welke chemische verbindingen er respectievelijk aanwezig waren in de wateroplosbare fractie en de niet-in-water oplosbare fractie van de vliegas. De resultaten van deze analyses zijn kwalitatief vergeleken met de samenstelling van de groene aanslag zoals deze benedenwinds het raffinaderijterrein wordt aangetroffen. Voor deze vergelijking is er gebruik gemaakt van groene aanslag uit 2016 die is verzameld op glasplaten, en groene aanslag uit 2015 die met behulp van kleefmonsters is verzameld en al in het eerdere TNO onderzoek uit 2015 is geanalyseerd (Ref. [3]). De aanslag die in 2016 is verzameld op de glasplaten kan gezien worden als karakteristiek voor de groene aanslag vlak na depositie. De aanslag zoals deze in 2015 is verzameld geeft daarentegen vooral inzicht in de samenstelling van de groene aanslag nadat deze al een tijd is blootgesteld aan omgevingsfactoren (temperatuur, vochtigheid, zout).

Oorspronkelijk was het de bedoeling om ook direct de chemische verbindingen aanwezig in de groene aanslag te bepalen. Vanwege de geringe massa van de bemonsterde groene aanslag en de observatie dat er naast groene aanslag ook andere in de buitenlucht aanwezige stofdeeltjes zijn mee bemonsterd was een directe bepaling van de chemische verbindingen in de groene aanslag niet goed mogelijk. De chemische verbindingen in de groene aanslag zijn daarom aan de hand van een indirecte vergelijking met de geanalyseerde vliegasmonsters bepaald.

# 2 Werkwijze

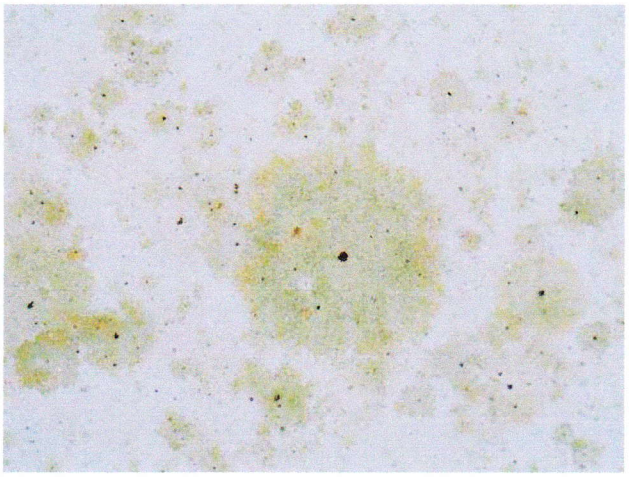
## 2.1 Opzet van het onderzoek

Afgaand op wetenschappelijke literatuur (Refs. [4-9]) is de chemische samenstelling van vliegas die wordt gevormd ten gevolge van de verbranding van oliehoudende brandstoffen zeer complex. Vliegas afkomstig van de verbranding van olie kan een grote verscheidenheid aan chemische verbindingen bevatten afhankelijk van de verbrandingscondities, waaronder (1) niet volledig verbrande koolwaterstoffen; (2) diverse vanadium rijke oxides; en (3) diverse in water oplosbare vanadium, nikkel, natrium, magnesium en calcium houdende sulfaten. Om tot een goede identificatie van al deze verbindingen te komen zijn vaak meerdere analysetechnieken nodig. Een mogelijke manier om de identificatie te vereenvoudigen is om eerst de water oplosbare chemische verbindingen van de niet-in-water oplosbare chemische verbindingen te scheiden en deze vervolgens separaat te analyseren / identificeren met reguliere analysetechnieken zoals elektronen microscopie, Röntgen diffractie en infrarood microscopie (zie Ref. [5]). Afgaand op het in 2015 door TNO uitgevoerde onderzoek naar de samenstelling van de groene aanslag lijkt deze aanslag op het eerste gezicht veel kenmerken gemeen te hebben met de kenmerken die in de wetenschappelijke literatuur worden toegeschreven aan vliegas afkomstig van olieverbranding. In de groene aanslag werden zowel vaste stofdeeltjes (mogelijk oxides en niet geheel verbrande koolwaterstoffen) als zwavelrijk semi-vloeibaar materiaal aangetroffen (mogelijk oplosbare sulfaten). Detailopnames van de groene aanslag lieten verder zien dat de groenkleuring lijkt te ontstaan vanuit zwarte deeltjes onder invloed van vocht (zie Figuur 2), een verdere aanwijzing dat de groene aanslag een water oplosbare component en een niet-in-water oplosbare component heeft. Het eerst scheiden van de niet-oplosbare fractie van de wateroplosbare fractie in navolging van Ref. [5] leek dus een goede methode om de interpretatie van de analyseresultaten te vereenvoudigen.

De in dit onderzoek gevolgde procedure is dus als volgt:

- Analyse / identificatie van de vliegasmonsters in de aangeleverde conditie.
- Scheiden van de wateroplosbare fractie van de niet-in-water-oplosbare fractie van de vliegas gevolgd door indampen van de wateroplosbare fractie.
- Analyse / identificatie van de (ingedampte) wateroplosbare fractie van de vliegas en analyse van de vaste stofdeeltjes in de niet-in-water-oplosbare fractie van de vliegas.
- Vergelijk van de samenstelling van de vliegasmonsters met groene aanslag bemonsterd op twee verschillende tijdstippen (vlak na depositie en na langdurige depositie).

Er dient te worden opgemerkt dat vanwege de chemische complexiteit van de vliegas er binnen de gestelde budgettaire beperkingen alleen de vaste stof hoofdbestanddelen in de vliegas bepaald zijn. Naast deze hoofdbestanddelen zullen er naar verwachting ook nog kleine hoeveelheden chemische verbindingen aanwezig zijn in de vliegas die alleen met een zeer gedetailleerde analyse geïdentificeerd kunnen worden (zie bijvoorbeeld Ref. [9]). Dergelijke gedetailleerde analyses zijn in dit onderzoek niet uitgevoerd.



Figuur 2 Detailopname van groene aanslag gevormd op een witte ondergrond. De groene kleur van de aanslag lijkt te ontstaan vanuit zwarte (as)deeltjes, en zich onder invloed van vocht in concentrische ringen uit te breiden rondom deze deeltjes. Foto afkomstig van Ecovision N.V.

## 2.2 Bemonstering van vliegas en groene aanslag

Voor dit onderzoek zijn van Ecovision N.V. een negental vliegasmonsters en een drietal monsters groene aanslag ontvangen. Tevens is er bij dit onderzoek gebruik gemaakt van een kleefmonster van de groene aanslag dat door TNO in 2015 al eerder is geanalyseerd (Ref. [3]). De door TNO ontvangen monsters kunnen verder onderverdeeld worden in vier verschillende types:

- Vliegasmonsters afkomstig van de CRU energiecentrale.
- Vliegasmonsters afkomstig van de ISLA raffinaderij.
- Stof met daarin groene aanslag bemonsterd van componenten benedenwinds het raffinaderijterrein (kleef en veegmonsters).
- Groene aanslag, onaangetast opgevangen op glasplaten benedenwinds het raffinaderijterrein.

Een overzicht van de type monsters die zijn ontvangen, inclusief de locaties en tijdstippen van bemonstering zijn te vinden in Tabel 1. Omdat er door Ecovision N.V. een mogelijk verband wordt gelegd tussen de vorming van groene aanslag en de rookgastemperatuur tijdens verbranding, zijn in Tabel 1 ook de gemiddelde rookgastemperaturen weergegeven die tijdens monstername zijn geregistreerd door Ecovision.

De ontvangen vliegasmonsters waren afkomstig uit 2015 en 2016. De in 2016 bemonsterde vliegasmonsters zijn met behulp van een lans bemonsterd uit de rookgaskanalen (schoorsteen) van drie verschillende installaties van de CRU energiecentrale en twee verschillende installaties van de ISLA raffinaderij. De wijze waarop deze monsters zijn afgenomen is door Ecovision N.V. beschreven in Ref. [10]. De vliegasmonsters van de ISLA raffinaderij zijn op twee verschillende tijdstippen bemonsterd. Dit omdat tijdens de eerste bemonstering in oktober 2016 te weinig vliegas is bemonsterd voor een goede analyse.

Tabel 1 Overzicht van de type monsters die zijn ontvangen en de tijdstippen en locaties waar bemonstering heeft plaatsgevonden.

| Type monster | Codering | Locatie | Tijdstip | Tijdsduur | Rookgas temperatuur |
|---|---|---|---|---|---|
| Vliegas CRU | CRU unit 1 | Rookgas kanaal (lans) | 13 okt. 2016 | 5 uur | ~ 160 °C |
| | CRU unit 2 | Rookgas kanaal (lans) | 14 – 17 okt. 2016 | 77 uur | ~ 285 °C |
| | CRU unit 3 | Rookgas kanaal (lans) | 13 – 14 okt. 2016 | 16,5 uur | ~ 175 °C |
| | CRU 2015 | Afgevangen stof door ESP* | 28 aug. 2015 | n.v.t. | onbekend |
| Vliegas ISLA | Feed prep 1 (okt. 2016) | Rookgas kanaal (lans) | 13 – 14 okt. 2016 | 16 uur | ~ 320 °C |
| | Feed prep 2 (okt. 2016) | Rookgas kanaal (lans) | 13 okt. 2016 | 5 uur | ~ 350 °C |
| | Feed prep 1 (dec. 2016) | Rookgas kanaal (lans) | 12 – 19 dec. 2016 | 168 uur | ~ 320 °C |
| | Feed prep 2 (dec. 2016) | Rookgas kanaal (lans) | 12 – 16 dec. 2016 | 96 uur | ~ 340 °C |
| | ISLA 2015 | Rookgas kanaal CD2** (wand) | 14 okt. 2015 | n.v.t. | onbekend |
| Groene substantie | Piscadera jachthaven | Raam van boot (veegmonster) | 16 aug. 2016 | n.v.t. | n.v.t. |
| | | Romp van jacht (kleefmonster) | 25 juni 2015 | n.v.t. | n.v.t. |
| | | Vijf glasplaten | 31 aug. – 31 okt. 2016 | 2 maanden | n.v.t. |
| | Blue Bay woonwijk | Glazen balustrade (veegmonster) | 11 aug. 2016 | n.v.t. | n.v.t. |

* ESP = electrostatic precipitator, een elektrostatisch filter dat gebruikt wordt in de CRU centrale om vliegas af te vangen.

** CD2 = crude distiller 2

Naast de in 2016 bemonsterde vliegasmonsters zijn ook twee vliegasmonsters uit 2015 meegenomen in het onderzoek. Deze twee monsters zijn door Ecovision in het voorgaande onderzoek gebruikt (zie Ref. [2]). Het betreft hier een monster vliegas uit de CRU centrale dat door een elektrostatisch filter (ESP) is afgevangen en een monster vliegas uit de ISLA raffinaderij dat van een wand uit een van de schoorstenen is geschraapt.

Er is in dit onderzoek ook gebruik gemaakt van een viertal monsters groene aanslag. Bij twee van deze monsters betrof het stof verzameld in een potje door middel van schrapen (veegmonsters). Een derde monster was groene aanslag dat met behulp van plakband (kleefmonster) is bemonsterd van een onderdeel van een jacht in de Piscadera jachthaven. Bij zowel de kleefmonsters als de plakmonsters is niet bekend hoe lang de groene aanslag al aanwezig was op de bemonsterde onderdelen.

Bij deze monsters bestaat dus de mogelijkheid dat de aanslag ten gevolge van omgevingsfactoren (bijv. vocht / zout) van samenstelling is veranderd. Ook is het mogelijk dat er naast groene aanslag ander stof aanwezig in de buitenlucht is mee bemonsterd. Om ook een indruk te krijgen van de samenstelling van de groene aanslag vlak na depositie, zijn er door Ecovision ook vijf glasplaten met daarop groene aanslag aangeleverd voor het onderzoek. Deze glasplaten zijn in schoon gemaakte conditie gedurende twee maanden opgehangen op een locatie benedenwinds het raffinaderijterrein zonder dat de glasplaten daarbij zijn blootgesteld aan vocht (regen). De samenstelling van de groene aanslag op deze glasplaten kan daarom beschouwd worden als karakteristiek voor de samenstelling van de groene aanslag vlak na depositie.

## 2.3 Analyse werkzaamheden

Van de ontvangen vliegasmonsters en monsters groene aanslag is in overleg met Ecovision N.V. een selectie gemaakt voor de analyse werkzaamheden. Voor de geselecteerde monsters zijn een of meerdere van de onderstaande karakterisatie werkzaamheden uitgevoerd:

- Bepaling van de gemiddelde elementsamenstelling van de vliegas en groene aanslag in de uitgangstoestand middels Röntgen microanalyse (XRMA).
- Bepaling van het totale koolstof (TC), organische koolstof (OC) en elementaire koolstof (EC) gehalte van de vliegas in de uitgangstoestand.
- Bepaling van de kristallijne verbindingen aanwezig in de vliegas in de uitgangstoestand middels Röntgen diffractie (XRD).
- Het scheiden van de in wateroplosbare fractie van de vliegas van de niet-in-water oplosbare fractie middels filtratie (per vliegasmonster in duplo uitgevoerd). Hiertoe is per monster een kleine hoeveelheid vliegas gedroogd gedurende 4 uur bij 104 °C, ingewogen, en vervolgens opgelost in Milli-Q water. Deze oplossing is vervolgens over een filterpapier heengeleid. Het vaste stof residu dat op het filter achterbleef (verder de niet-oplosbare fractie genoemd) is wederom gewogen en vervolgens verzameld in een potje. Het door het filter heengeleide materiaal (verder de oplosbare fractie genoemd) is opgevangen en verdeeld over twee verschillende potjes. Een van deze potjes is in afgesloten toestand bewaard gedurende een aantal dagen om te onderzoeken welke kleurveranderingen er plaatsvonden als functie van de tijd. Het filtraat in het andere potje is gedurende een aantal dagen bij kamer temperatuur ingedampt.
- Bepaling van de gemiddelde elementsamenstelling van de niet-oplosbare fractie en de oplosbare fractie van de vliegas middels Röntgen microanalyse (XRMA).
- Bepaling van de morfologie en de samenstelling van individuele deeltjes die aanwezig waren in de niet-oplosbare fractie van de vliegas en in de groene aanslag middels scanning elektronen microscopie (SEM) en Röntgen microanalyse.
- Bepaling van de kristallijne verbindingen aanwezig in de niet-oplosbare fractie van de vliegas middels Röntgen diffractie (XRD).
- Bepaling van het type bindingen aanwezig in de ingedampte oplosbare fractie van de vliegas middels Fourier transform infrarood microscopie (FTIR).

In Tabel 2 is samengevat welke van bovenstaande analyses zijn uitgevoerd voor welk type monster.

De SEM/XRMA analyses zijn voornamelijk uitgevoerd op strooipreparaten van de aangeleverde en gefiltreerde vliegasmonsters en de beide veegmonsters van de groene aanslag. Hiertoe is het in de potjes aanwezige stof op een met koolstof beplakte aluminium stub uitgestrooid. De groene aanslag op de glasplaten en het kleefmonster zijn direct in de SEM bekeken door respectievelijk een stuk uit de glasplaat en plakband te snijden waarop de groene aanslag aanwezig was. Veelal is er voorafgaand aan de SEM/XRMA analyses een dun laagje koolstof aangebracht op de monsters om ze elektrisch geleidend te maken. De SEM/XRMA analyses zijn uitgevoerd met behulp van een Tescan Mira II LMH veldemissie scanning elektronen microscoop en een Bruker Quantax XFlash 30 $mm^2$ energie dispersieve Röntgen microanalyse detector. Bij de analyses is gebruik gemaakt van een versnelspanning van 15 kV. De SEM beelden zijn opgenomen in de zogenaamde backscattered elektronen (BSE) modus. In deze modus wordt er in de beelden onderscheid gemaakt op basis van atoomnummer contrast (deeltjes waarin zware elementen aanwezig zijn worden lichter weergegeven dan deeltjes waarin lichte elementen aanwezig zijn). De van de vliegas en groene aanslag opgenomen XRMA spectra zijn gekwantificeerd met behulp van de Bruker Esprit software (versie 1.9), gebruik makend van zogenaamde ZAF correctie. Er wordt hierbij opgemerkt dat deze resultaten als semi-kwantitatief dienen te worden beschouwd, omdat er geen gebruik gemaakt is van interne standaarden en de data zijn genormaliseerd tot 100%. Elementen die aanwezig waren in concentraties lager dan 0,5 gewichtsprocent worden gerapporteerd als < 0,5 gewichtsprocent. De detectielimiet van de XRMA techniek voor elementen met een hoger atoomnummer dan natrium is ongeveer 0,1 gewichtsprocent.

De Röntgen diffractie (XRD) analyses zijn uitgevoerd met een Bruker D8 Advance Röntgen diffractometer, geëquipeerd met een LynxEye detector met een openingshoek van 2,94° en primaire en secundaire Soller slits van 2,5° en een openingshoek van 0,3°. Diffractie patronen zijn opgenomen in de zogenaamde Bragg-Brentano geometrie, gebruik makend van koper (Cu) $K_\alpha$ Röntgen straling, gegenereerd bij een spanning van 40 kV en een stroomsterkte van 40 mA. Voor monsters waarbij voldoende materiaal aanwezig was, is er gemeten in een "CMC humidity" stage om temperatuur en relatieve vochtigheid te regelen. Indien de monster hoeveelheid te gering was, is het monster aangebracht op een achtergrondvrije houder (een Si <510> eenkristal wafer) en is de meting uitgevoerd onder laboratorium condities met behulp van een rotatiestage. De fase identificatie van de kristallijne componenten in de XRD spectra is uitgevoerd met behulp van Bruker Eva software (versie 4.2) en de volgende databases: (1) ICDD PDF2 2016; en (2) Crystallographic Open Database (COD) Rev. 2016/04.

Tabel 2 Samenvatting van het type analyse werkzaamheden dat is uitgevoerd per monster.

| Type monster | SEM / XRMA uitgangstoestand | XRD uitgangstoestand | EC/OC uitgangstoestand | Filtratie | SEM / XRMA niet-oplosbaar residu | XRD niet-oplosbaar residu | FTIR Fractie in oplossing |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CRU 1 | X | X | X | X | X | | X |
| CRU 2 | X | | X | X | X | | X |
| CRU 3 | X | X | X | X | X | | X |
| CRU 2015 | X | X | X | X | X | X | X |
| Feed prep 1 (okt. 2016)* | | | | | | | |
| Feed prep 2 (okt. 2016)* | | | | | | | |
| Feed prep 1 (dec. 2016) | X | X | X | X | X | | X |
| Feed prep 2 (dec. 2016) | X | | X | X | X | | X |
| ISLA 2015 (CD2) | X | X | X | X | X | | X |
| Groene aanslag Jachthaven (veegmonster 2016) | X | X | | | | | |
| Groene aanslag Blue Bay (veegmonster 2016) | X | | | | | | |
| Groene aanslag Jachthaven (kleefmonster 2015) | X | | | | | | |
| Groene aanslag Jachthaven (glasplaten 2016) | X | | | | | | |

* Leek optisch vergelijkbaar met de Feed prep monsters van december 2016. Omdat er van de monsters uit december 2016 meer materiaal aanwezig was, is besloten alleen deze monsters te analyseren.

De bepaling van het totale koolstof (TC), het organische koolstof (OC) en het elementaire koolstof (EC) gehalte in de vliegasmonsters is uitgevoerd met behulp van een C-mat 5500 (Juwe GMBH) koolstof analyzer. Deze koolstof analyzer bevat een verbrandingsoven waarin een ingewogen hoeveelheid vliegas in twee stappen is verbrand: eerst bij een temperatuur van 550 °C en vervolgens bij een temperatuur van 950 °C. Uit de bij de beide verbrandingsstappen vrijgekomen hoeveelheden koolstofdioxide ($CO_2$) is met behulp van infrarood spectroscopie de hoeveelheid koolstof in de vliegas bepaald. Hierbij is het bepaalde koolstof gehalte bij 550 °C als maat genomen voor het gehalte aan organische koolstof (OC) en het bepaalde koolstof gehalte bij 950 °C als een maat voor de hoeveelheid elementaire koolstof (EC). Het totale koolstof (TC) gehalte is berekend als de som van het organische en elementaire koolstof gehalte.

Infrarood microscopie (FTIR) analyses zijn uitgevoerd met behulp van een Thermo Nicolet iN10 infrarood microscoop. FTIR spectra zijn opgenomen in de zogenaamde transmissie modus door een kleine hoeveelheid ingedampt filtraat van de vliegas over te brengen naar een diamant cel. FTIR spectra zijn opgenomen in de golfgetal range van 4000 $cm^{-1}$ tot 675 $cm^{-1}$ met een spectrale resolutie van 8 $cm^{-1}$. Na opname zijn de spectra gecorrigeerd voor atmosferische invloeden.

# 3 Resultaten

## 3.1 Vliegas CRU en ISLA

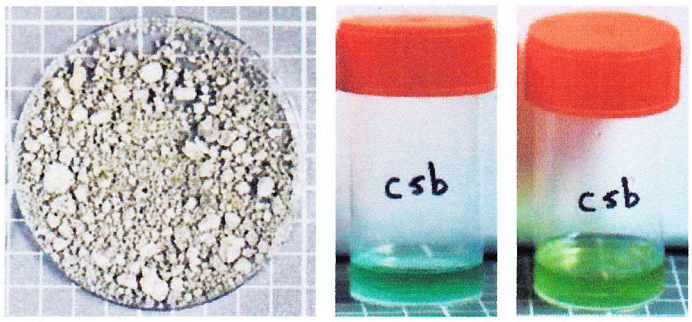
### 3.1.1 *Algemene observaties*

Macrofoto's en stereo microscopie opnames van de vliegasmonsters in de uitgangsconditie en na filtratie zijn in Figuren 3 t/m 6 weergegeven. Alle zeven onderzochte vliegasmonsters bestonden uit vaste stofdeeltjes. Drie van de onderzochte vliegasmonsters hadden een zwart / bruine kleur (CRU 1, CRU 3 en ISLA 2015). De overige vliegasmonsters hadden een geel / groenige kleur (CRU 2015, CRU 2, feed prep. 1 en 2). De vliegasmonsters ISLA 2015, CRU 1 en CRU 3 leken grotere deeltjes te bevatten dan de overige monsters. De monsters CRU 2015, CRU 2 en Feed prep 1 daarentegen leken juist zeer fijne poederdeeltjes te bevatten. Het CRU monster 3 week af omdat het vochtig was (tijdens de bemonstering van dit monster regende het volgens Ecovision). Het monster Feed prep. 2 was afwijkend omdat het dunne velletjes bevatte naast fijne poederdeeltjes. Het monster CRU 2 was zeer hygroscopisch en veranderde na blootstelling aan lucht binnen 8 uur in een semi-vloeibare substantie.

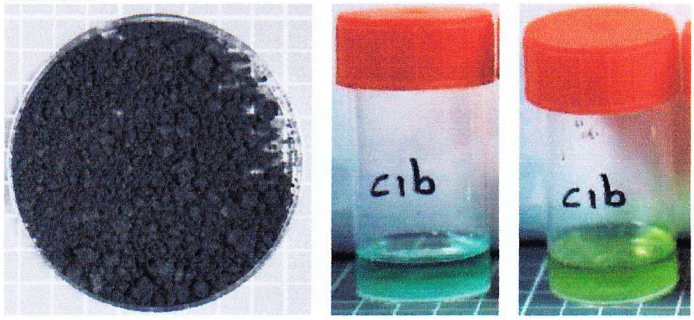
Na filtratie bleven er bij alle zeven de onderzochte vliegasmonsters fijne poeder deeltjes achter op het gebruikte filter. Het door de het filter heen geleide water / filtraat had een hoge zuurgraad (pH ~ 2 – 3) en vertoonde voor alle zeven de onderzochte vliegasmonsters een sterke kleurverandering. Direct na filtratie had dit filtraat een blauw of blauwgroenige kleur. Een dag na filtratie begon het filtraat van alle zeven onderzochte vliegasmonsters van kleur te veranderen (van blauw naar groen). 48 uur na filtratie hadden de meeste filtraten een volledig groene kleur aangenomen. Na indampen bleef in alle gevallen een semi-vaste/vloeibare substantie achter met een blauw / groenige kleur. De op de filters achtergebleven poederdeeltjes waren na filtratie bruin tot zwart van kleur. Bij de vliegasmonsters CRU 2015 en CRU 2 waren de poederdeeltjes na filtratie duidelijk donkerder van kleur dan in de uitgangstoestand.

### 3.1.2 *Samenstelling vliegas*

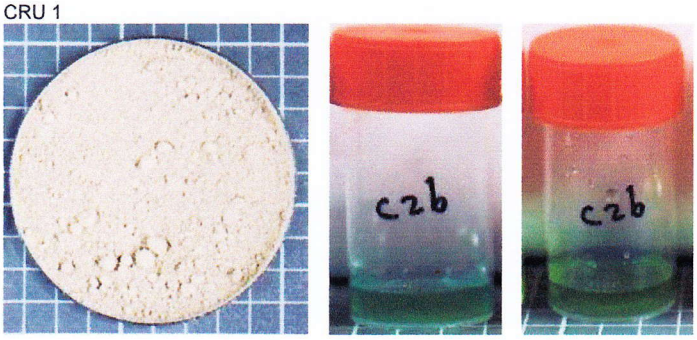
Indicatieve waardes voor de gemiddelde samenstelling van de onderzochte vliegasmonsters zijn in Tabel 3 te vinden. Voor elk type vliegas is de gemiddelde samenstelling van het aangeleverde monster, de gemiddelde samenstelling van de niet-opgeloste vaste stof residu na filtratie, en de samenstelling van het ingedampte filtraat (de oplosbare fractie) bepaald. Op deze manier wordt globaal inzicht verkregen in welke elementen van de vliegas in water oplosbaar zijn en welke niet. Tevens is er in Tabel 3 een indicatieve waarde gegeven voor de gewichtsfractie van het vliegas dat in water oplosbaar was op basis van gewichtsmetingen voor en na filtratie en op basis van de samenstellingsverhouding tussen de opgeloste en de niet-opgeloste fractie van het vliegas.



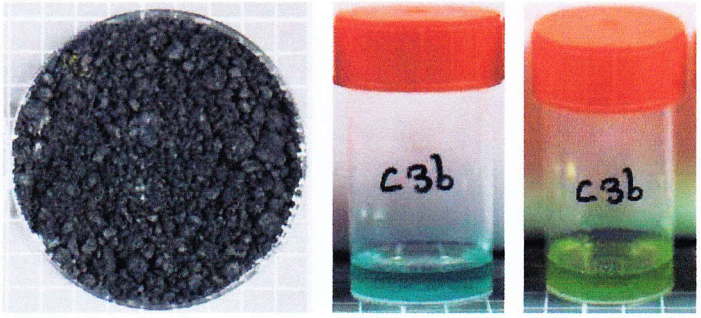

CRU 2015




CRU 1

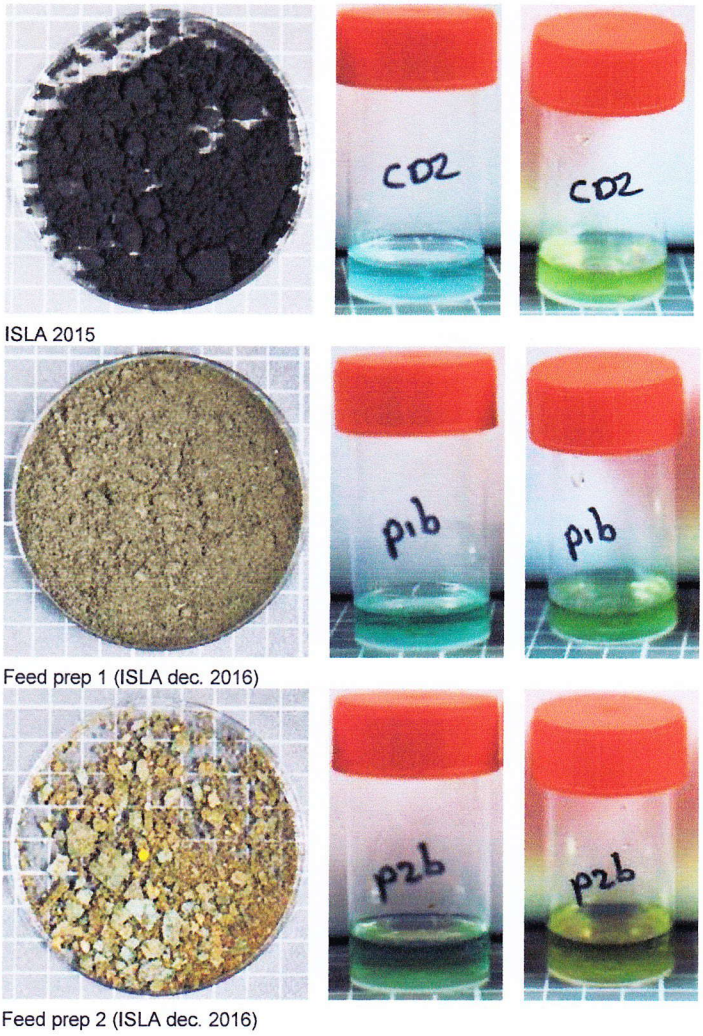



CRU 2




CRU 3

Figuur 3 Macrofoto's van de onderzochte vliegasmonsters van de CRU energiecentrale. Links: monster zoals ontvangen. Midden: oplosbare fractie van de vliegas direct (1 h) na filtratie. Rechts: oplosbare fractie van de vliegas 48 h na filtratie.

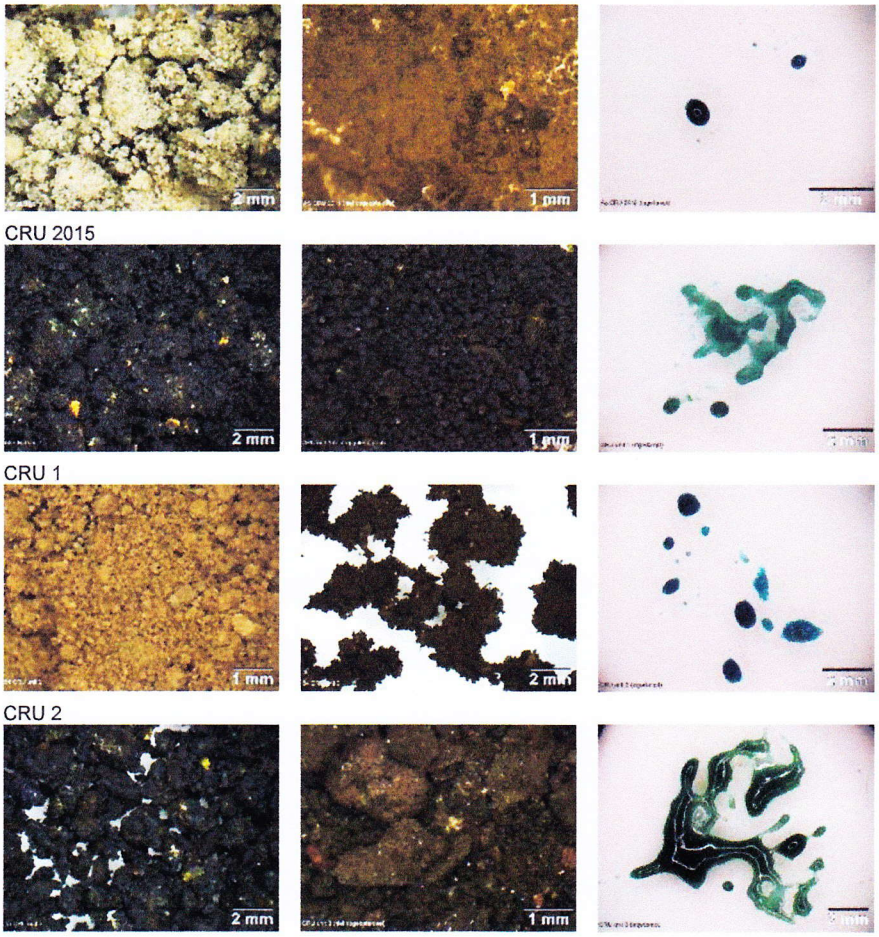



Figuur 4 Macrofoto's van de onderzochte vliegasmonsters van de ISLA raffinaderij. Links: monster zoals ontvangen. Midden: oplosbare fractie van de vliegas direct (1 h) na filtratie. Rechts: oplosbare fractie van de vliegas 48 h na filtratie.

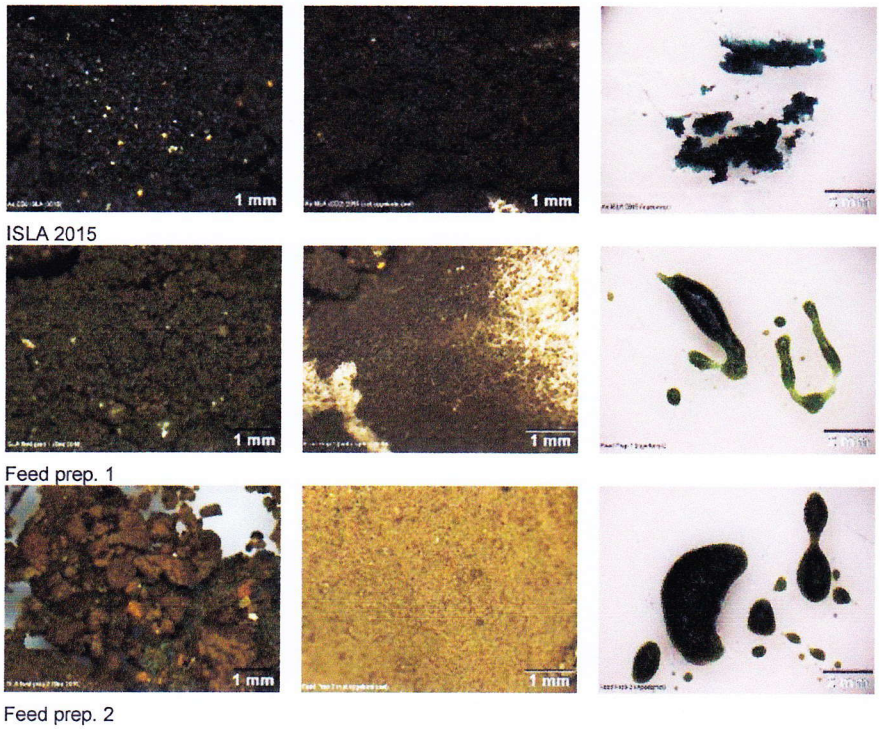
In alle onderzochte vliegasmonsters werden vergelijkbare elementen aangetroffen. Deze elementen waren: koolstof (C), zuurstof (O), zwavel (S), vanadium (V), nikkel (Ni), ijzer (Fe), natrium (Na), silicium (Si) en calcium (Ca). In sommige monsters werden ook nog sporen (< 0,5 gewichtsprocent) aluminium (Al) en titaan (Ti) aangetroffen. Deze elementen werden ook aangetroffen in de kleefmonsters van de groene aanslag die door TNO in 2015 zijn onderzocht (Ref. [3]).

Met uitzondering van het Feed prep 2 monster ging het zwavel in de vliegas vrijwel geheel in oplossing. Het koolstof, daarentegen, was in zijn geheel niet oplosbaar in water. Van de overige elementen die zijn aangetroffen, ging een gedeelte wel in oplossing en een gedeelte niet.

Omdat de bepaling van het koolstof gehalte met behulp van Röntgen microanalyse minder nauwkeurig is, is het koolstof gehalte in de vliegasmonsters ook met behulp van een koolstof analyzer bepaald. De resultaten van deze analyses zijn in Tabel 4 samengevat. Te zien is dat in het algemeen het koolstof gehalte bepaald met de XRMA techniek goed overeenkomt met het koolstof gehalte bepaald met behulp van de koolstof analyzer (de TC waarde in Tabel 4). Alleen bij zeer hoge en zeer lage koolstof gehaltes lijkt de XRMA techniek het koolstof gehalte te overschatten. Op basis van de gemeten EC / OC verhouding lijkt twee derde van de in de vliegas aanwezige koolstof van organische oorsprong (bijv. koolwaterstoffen) en één derde van de in de vliegas aanwezige koolstof van niet-organische oorsprong (bijv. grafiet).




Figuur 5 Stereo microscopie opnames van de onderzochte vliegasmonsters van de CRU energiecentrale. Links: monster zoals ontvangen. Midden: niet-oplosbare fractie van de vliegas na filtratie. Rechts: oplosbare fractie van de vliegas na filtratie en indampen.




Figuur 6 Stereo microscopie opnames van de onderzochte vliegasmonsters van de ISLA raffinaderij. Links: monster zoals ontvangen. Midden: niet-oplosbare fractie van de vliegas na filtratie. Rechts: oplosbare fractie van de vliegas na filtratie en indampen.

De zeven onderzochte vliegasmonsters verschilden onderling sterk qua gemiddelde samenstelling en de mate waarin de vliegas oplosbaar was in water. De vier lichter gekleurde vliegasmonsters (CRU 2015, CRU 2, Feed prep 1 en 2) waren in hoge mate oplosbaar in water en hadden een laag koolstof gehalte. De zeer donker gekleurde vliegasmonsters CRU 1 en ISLA 2015 waren daarentegen grotendeels niet oplosbaar in water en hadden een hoog koolstof gehalte. Het vliegasmonster van CRU unit 3 week af van dit patroon. Dit donker gekleurde vliegasmonster was relatief slecht oplosbaar in water, maar had tegelijkertijd geen hoog koolstof gehalte.

Het gemiddelde ijzer gehalte in de vliegas leek ook sterk te fluctueren. In sommige vliegasmonsters werd een vrij hoog ijzer gehalte gemeten (CRU 1, CRU 3 en de beide feed prep. monsters). In andere monsters werd daarentegen bijna geen ijzer aangetroffen (CRU 2015 en CRU 2).

Tabel 3 Indicatieve samenstelling van de onderzochte vliegasmonsters in gewichtsprocenten, zoals bepaald middels Röntgen microanalyse en indicatieve waarde voor het gewichtspercentage van de vliegas dat oplosbaar was in water.

| Vliegas monster | Onderdeel | C | S | V | Ni | Fe | Na | Ca | Si | % oplosbaar |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CRU 2015 | Vliegas | 12 | 12 | 19 | 3,9 | 0,5 | 3,4 | 1,5 | <0,5 | 70 – 80 |
| | In oplossing* | 0 | 17 | 19 | 4,3 | 0,5 | 4,7 | 1,6 | <0,5 | |
| | Niet oplosbaar residu | 50 | 1,8 | 20 | 2,5 | 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | 1,0 | |
| CRU 1 | Vliegas | 37 | 8,4 | 14 | 2,1 | 4,1 | 2,2 | 0,7 | <0,5 | 20 - 30 |
| | In oplossing* | 0 | 18 | 12 | 3,1 | 2,7 | 4,9 | 1,2 | <0,5 | |
| | Niet oplosbaar residu | 50 | 3,3 | 21 | 1,8 | 4,5 | 0,5 | <0,5 | 0,6 | |
| CRU 2 | Vliegas | 6,8 | 16 | 20 | 4,2 | 0,5 | 3,3 | 0,8 | <0,5 | 65 - 75 |
| | In oplossing* | 0 | 18 | 16 | 2,7 | <0,5 | 3,8 | 1,1 | <0,5 | |
| | Niet oplosbaar residu | 22 | 2,5 | 27 | 8,0 | 3,5 | 0,5 | <0,5 | 2,3 | |
| CRU 3 | Vliegas | 8,0 | 7,7 | 20 | 2,8 | 5,8 | 3,8 | <0,5 | 0,8 | 20 - 30 |
| | In oplossing* | 0 | 19 | 8,7 | 0,9 | 8,4 | 2,6 | 0,5 | <0,5 | |
| | Niet oplosbaar residu | 6,8 | 1,3 | 25 | 3,2 | 4,5 | 4,1 | <0,5 | 1,8 | |
| ISLA 2015 (CD2) | Vliegas | 42 | 6,1 | 14 | 2,7 | 0,9 | 1,5 | 1,3 | 0,6 | 20 - 30 |
| | In oplossing* | 0 | 20 | 13 | 3,0 | 3,0 | 5,0 | 1,1 | <0,5 | |
| | Niet oplosbaar residu | 50 | 1,8 | 18 | 2,5 | 0,6 | <0,5 | <0,5 | 1,0 | |
| Feed prep 1 (dec. 2016) | Vliegas | 9,4 | 6,6 | 23 | 1,7 | 3,2 | 2,2 | 0,8 | 0,6 | 40 - 50 |
| | In oplossing* | 0 | 19 | 16 | 1,5 | 6,5 | 3,0 | 0,5 | <0,5 | |
| | Niet oplosbaar residu | 15 | 0,8 | 29 | 2,8 | 2,3 | 1,9 | <0,5 | 1,3 | |
| Feed prep 2 (dec. 2016) | Vliegas | 6,7 | 15 | 11 | 2,7 | 5,8 | 3,8 | 1,7 | 1,2 | 50 - 60 |
| | In oplossing* | 0 | 17 | 10 | 3,0 | 7,6 | 3,5 | 1,4 | <0,5 | |
| | Niet oplosbaar residu | 12 | 13 | 13 | 2,3 | 7,7 | <0,5 | <0,5 | 2,5 | |

* Indicatieve waardes. Duplo metingen toonden aan dat de samenstelling van de ingedampte oplosbare fractie sterk (variatie +/- 5 wt%) fluctueerde met betrekking tot het natrium en ijzer gehalte.

Tabel 4 Koolstof (C) gehalte van de zeven onderzochte vliegasmonsters in gewichtsprocenten, zoals bepaald middels Röntgen microanalyse (XRMA) en een koolstof analyzer (TC / OC / EC).

| Vliegas monster | Totaal koolstof (XRMA) | Totaal koolstof (TC) | Organisch koolstof (OC) | Elementair koolstof (EC) |
|---|---|---|---|---|
| CRU 2015 | 12 | 13 | 9 | 4 |
| CRU 1 | 37 | 20 | 15 | 5 |
| CRU 2 | 7 | 7 | 4 | 3 |
| CRU 3 | 8 | 7 | 4 | 3 |
| ISLA 2015 | 42 | 31 | 24 | 7 |
| Feed prep. 1 | 9 | 10 | 7 | 3 |
| Feed prep. 2 | 7 | 2,5 | 1,5 | 1 |

Tabel 5 Lijst van kristallijne verbindingen die met behulp van Röntgen diffractie zijn aangetroffen in de onderzochte vliegasmonsters.

| Chemische verbinding | Chemische formule | ICDD file(s) | CRU 2015 (vliegas) | CRU 2015 (niet oplosbaar residu) | CRU 1 (vliegas) | CRU 3 (vliegas) | ISLA 2015 (vliegas) | Feed prep. 1 (vliegas) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bannermaniet | $NaV_6O_{15}$ | 01-073-6271 | + | ++ | ++ | ++ | ++ | + |
| Vanadium pentaoxide | $V_2O_5$ | 01-072-0433<br>01-072-0598 | - | ++ | + | 0/+ | ++ | ++ |
| Nikkel divanadaat | $Ni_2V_2O_7$ | 00-038-0285 | - | 0/+ | -- | - | - | - |
| IJzer vanadaat | $FeVO_4$ | 01-071-1592 | - | - | 0/+ | 0/+ | 0/+ | - |
| Natrium vanadaat hydraat | $NaVO_3(1.89H_2O)$ | 00-032-1200 | - | - | - | 0/+ | - | 0/+ |
| Vanadylsulfaat hydraat | $VOSO_4(xH_2O)$* | 01-070-2252<br>01-072-0912 | ++ | - | + | + | + | + |
| vanadium hydroxide sulfaat | $VOHSO_4$ | 00-028-1435 | + | - | - | - | - | - |
| Trivanadium nikkel sulfaat hydraat | $V_3Ni(SO_4)_4(H_2O)_{24}$ | 01-071-2428 | - | - | + | 0/+ | + | - |
| Calcium sulfaat | $CaSO_4$ | 01-072-0503 | + | - | + | + | + | + |
| Calcium sulfaat hydraat | $CaSO_4(xH_2O)$* | 01-081-1848<br>01-076-8129 | + | - | + | + | + | 0/+ |
| Nikkel sulfaat hydraat | $NiS_2O_3(6H_2O)$ | 00-016-0245 | + | - | 0/+ | 0/+ | 0/+ | + |
| Natrium ijzer sulfaat | $Na_2Fe(SO_4)_2$ | 01-078-3950 | - | - | + | - | - | - |
| IJzer sulfaat hydraat | $FeSO_4(H_2O)$ | 00-001-0612 | - | - | 0/+ | 0/+ | + | + |

- Niet aanwezig
0 Mogelijk aanwezig
+ Aanwezig
++ Duidelijk aanwezig

* In sommige gevallen werden er meerdere hydraten van een bepaalde sulfaat verbinding aangetroffen. Dit was bijvoorbeeld het geval bij vanadylsulfaat ($VOSO_4(3H_2O)$ en $VOSO_4(5H_2O)$) en calcium sulfaat ($CaSO_4(H_2O)_{0.5}$ en $CaSO_4(2H_2O)$). Dit is in de Tabel aangegeven met een *x* in de chemische formule.

### 3.1.3 *Kristallijne chemische verbindingen in vliegas*

In Tabel 5 is samengevat welke kristallijne chemische verbindingen er met behulp van Röntgen diffractie zijn aangetroffen in de onderzochte vliegasmonsters. Deze chemische verbindingen waren grofweg in te delen in twee verschillende groepen:

- Vanadium houdende oxides.
- Sulfaten (veelal gehydrateerd).

De sulfaten werden wel aangetroffen in de aangeleverde vliegas (uitgangsconditie), maar niet in de niet-oplosbare fractie van de vliegas. Dit is een sterke indicatie dat de in de vliegas aanwezige sulfaten in water oplosbaar zijn. Dit is in overeenstemming met de samenstellingsmetingen. Deze lieten immers zien dat het zwavel in de vliegas grotendeels in oplossing ging (Tabel 3). De vanadium houdende oxides, daarentegen, lijken niet oplosbaar te zijn in water. Deze werden namelijk zowel in de uitgangstoestand als in de niet-oplosbare fractie van de vliegas aangetroffen.

Van de vanadium houdende oxides zijn de volgende twee oxides duidelijk aanwezig in vrijwel alle onderzochte vliegasmonsters:

- Bannermaniet (een natrium vanadium oxide met chemische formule $NaV_6O_{15}$).
- Vanadium pentaoxide (een vanadium oxide met chemische formule $V_2O_5$).

Naast deze twee oxides zijn er in sommige vliegasmonsters mogelijk ook nog enkele vanadaten (natrium, nikkel(di) en ijzer vanadaat) aanwezig. Afgaand op de piekhoogtes in de opgenomen XRD spectra lijken deze vanadaten echter niet in grote hoeveelheden aanwezig te zijn.

Afgaand op de XRD resultaten lijken wat betreft de sulfaten vooral de volgende twee sulfaten duidelijk aanwezig in de onderzochte vliegasmonsters:

- Vanadylsulfaat hydraat ($VOSO_4(xH_2O)$).
- Calcium sulfaat hydraat ($CaSO_4(xH_2O)$).

De overige gedetecteerde sulfaat hydraten (nikkel, ijzer, natrium-ijzer en trivanadium-nikkel sulfaat) werden ofwel in geringere hoeveelheden aangetroffen ofwel alleen in een select aantal vliegasmonsters. Het ijzer sulfaat bijvoorbeeld werd vooral aangetroffen in die monsters waarin met behulp van XRMA een hoog ijzer gehalte werd gemeten.

Bij de interpretatie van de XRD resultaten gelden de volgende beperkingen:

- Er is alleen op hoofdlijnen een identificatie gedaan van de aanwezige chemische verbindingen in de vliegasmonsters. De opgenomen XRD spectra waren zeer complex en daarom moeilijk te interpreteren. Vanwege de grote hoeveelheid aan aanwezige pieken kunnen bepaalde chemische verbindingen die in kleinere hoeveelheden aanwezig waren mogelijk over het hoofd zijn gezien.
- Met XRD kunnen alleen de kristallijne verbindingen in een monster worden bepaald. Mochten er amorfe verbindingen aanwezig zijn in de vliegas, dan kan met behulp van XRD niet bepaald worden welke verbindingen dit zijn. Wel kan er aan de hand van het XRD spectrum worden bepaald of er mogelijk amorf materiaal aanwezig is. Afgaande op de vorm van de XRD spectra van de vliegas monsters lijken er naast kristallijne verbindingen ook amorfe verbinding(en) aanwezig te zijn in de vliegas.

- Er is geen poging gedaan XRD metingen uit te voeren op het ingedampte deel van de vliegas dat in water oplosbaar was, omdat de verwachting was dat deze geen kristallijne verbindingen zouden bevatten vanwege hun semi-vloeibare consistentie na indampen.

De infrarood microscopie (FTIR) spectra opgenomen van het ingedampte filtraat waren voor alle zeven onderzochte vliegasmonsters vergelijkbaar qua vorm. Dit duidt erop dat er in de oplosbare fractie van de onderzochte vliegasmonsters vergelijkbare type bindingen aanwezig zijn. In de opgenomen FTIR spectra waren een vijftal duidelijke absorptiepieken zichtbaar:

- Een brede piek bij ongeveer 3350 $cm^{-1}$.
- Een brede piek bij ongeveer 1640 $cm^{-1}$.
- Drie scherpe pieken bij 1130, 1050 en 985 $cm^{-1}$.

De beide brede pieken bij 3350 $cm^{-1}$ en 1640 $cm^{-1}$ zijn waarschijnlijk toe te wijzen aan hydroxide ($OH^-$) groepen. De drie pieken rond 1000 $cm^{-1}$ zijn naar alle waarschijnlijkheid toe te wijzen aan sulfaat ($SO_4^-$) groepen. De infrarood microscopie resultaten duiden er dus net als de XRD resultaten op dat er in de wateroplosbare fractie van de vliegasmonsters vooral sulfaat hydraten aanwezig zijn.

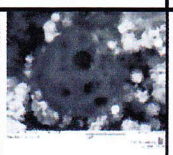
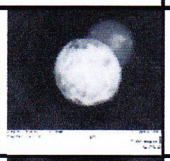
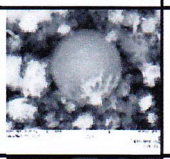
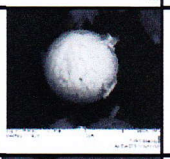
### 3.1.4 *Identificatie individuele deeltjes*

In Tabel 6 is een samenvatting gegeven van de type deeltjes die zijn aangetroffen met behulp van SEM/XRMA in de niet-oplosbare fracties van de onderzochte vliegasmonsters. Dit SEM/XRMA onderzoek is om de volgende redenen uitgevoerd:

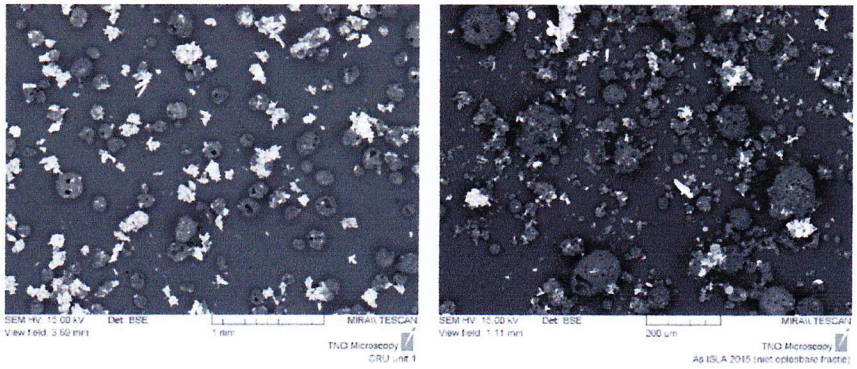
- Om te onderzoeken of de chemische verbindingen die met Röntgen diffractie (XRD) zijn aangetroffen ook in de elektronen microscopie beelden zichtbaar waren.
- Om te onderzoeken of er naast de met XRD aangetroffen chemische verbindingen ook verbindingen aanwezig waren die niet met XRD gedetecteerd kunnen worden (bijvoorbeeld amorfe verbindingen).
- Om te onderzoeken welke morfologie, samenstelling en afmetingen de verschillende deeltjes in de vliegas hadden, zodat deze vergeleken konden worden met de type deeltjes aangetroffen in de groene aanslag.
- Om te onderzoeken of verschillen in verbrandingscondities invloed hadden op de morfologie, samenstelling en afmetingen van de deeltjes in de vliegas.

Er is ook geprobeerd om van de vliegasmonsters in de uitgangsconditie te bepalen welke verschillende type deeltjes er aanwezig waren. Dit bleek echter niet goed mogelijk, omdat de in de vliegas aanwezige deeltjes "omgeven" leken te zijn door zwavel rijk materiaal (bijv. sulfaten). Pas nadat dit zwavel rijke materiaal door middel van filtratie in oplossing was gebracht, werd er een duidelijk beeld gekregen van de morfologie, samenstelling en afmetingen van individuele deeltjes die aanwezig waren in de vliegasmonsters.

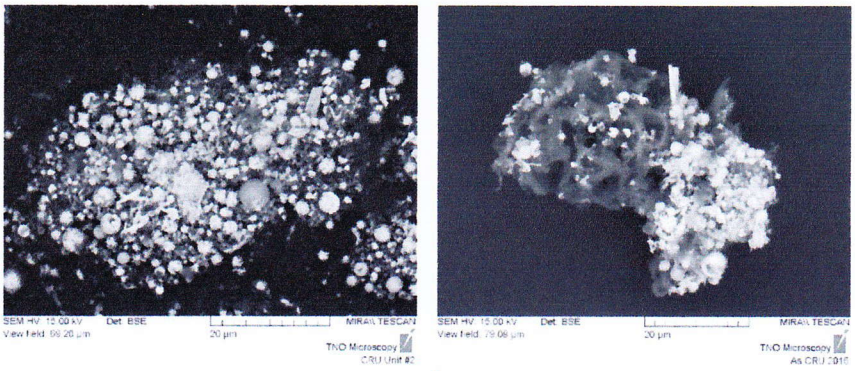
Tabel 6 Samenvatting van de type deeltjes die met behulp van SEM/XRMA zijn aangetroffen in de niet-oplosbare fracties (vaste stof residu) van de onderzochte vliegasmonsters.

| Nr. | Morfologie | Afmetingen (μm) | Samenstelling (at%) | Voorbeeld foto | Mogelijke identificatie | Aanwezig in: |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Bolvormig (hol) | 1 – 20 of 10 – 200*<br><br>* CRU 1 en ISLA 2015 | C : 85 – 90<br>O : 4 – 7<br>S : 1 – 2 |  | Niet volledig verbrande koolwaterstoffen (cenosferen) | CRU 2015<br>CRU 1<br>CRU 2<br>CRU 3<br>ISLA 2015<br>Feed prep 1 |
| 2 | Naaldvormig | d: 1 – 5<br>L: 5 - 50 | Na: 3 – 4<br>V : 25 – 30<br>O : 65 - 70 | | Bannermaniet ($NaV_6O_{15}$) | CRU 2015<br>CRU 1<br>CRU 2<br>CRU 3<br>ISLA 2015<br>Feed prep 1 |
| 3 | Bolvormig | 0.5 – 5 | Ni : 2 – 7<br>V : 25 – 30<br>O : 60 - 65 |  | Vanadium pentaoxide ($V_2O_5$) | CRU 2015<br>CRU 2 |
| 4 | Bolvormig | 0.5 – 10 | V : 30<br>O : 70 | | Vanadium pentaoxide ($V_2O_5$) | ISLA 2015<br>Feed prep 1<br>Feed prep 2 |
| 5 | Brokvormig | 10 – 250 | Fe: 3 – 6<br>V : 25 – 30<br>O : 60 - 65 | | Vanadium pentaoxide ($V_2O_5$) | CRU 1<br>CRU 3 |
| 6 | Bolvormig | 0.5 – 10 | Al : 12 – 18<br>Si : 14 – 18<br>O : 60 - 70 |  | Aluminium silicaat | CRU 2015<br>CRU 2<br>ISLA 2015<br>Feed prep 2 |
| 7 | Bolvormig | 0.5 – 10 | Fe: 35 – 40<br>O : 60 - 65 |  | IJzeroxide ($Fe_2O_3$ of $Fe_3O_4$) | Feed prep 1<br>Feed prep 2 |
| 8 | Naaldvormig | D: 1 – 5<br>L: 10 - 25 | Fe: 10 – 20<br>Ni : 1 – 10<br>V : 15 – 20<br>O : 60 - 65 | | IJzer vanadaat ($FeVO_4$) | CRU 1<br>CRU 3<br>Feed prep 2 |
| 9 | Brokvormig | 10 - 50 | Ni : 20 – 25<br>V : 20 – 25<br>O: 50 – 55 | | Nikkel vanadaat ($Ni_2V_2O_7$) | CRU 1<br>Feed prep 1 |

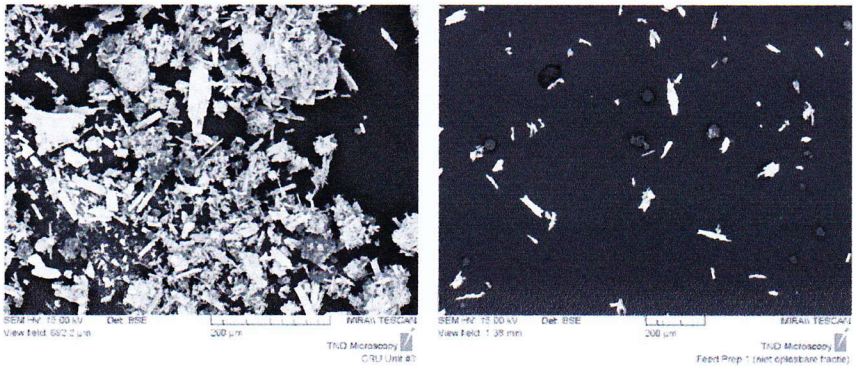
D = diameter ; B = breedte ; L = Lengte




Figuur 7 Scanning elektronen microscopie opnames van deeltjes aanwezig in de niet-oplosbare fractie van vliegasmonsters CRU 1 en ISLA 2015. In deze monsters werden relatief veel koolstof rijke deeltjes aangetroffen.




Figuur 8 Scanning elektronen microscopie opnames van deeltjes aanwezig in de niet-oplosbare fractie van vliegasmonsters CRU 2 en CRU 2015. In deze monsters werden relatief veel bolvormige vanadium rijke oxide deeltjes aangetroffen.




Figuur 9 Scanning elektronen microscopie opnames van deeltjes aanwezig in de niet-oplosbare fractie van vliegasmonsters CRU 3 en Feed prep 1. In deze monsters werden relatief veel naaldvormige vanadium rijke oxide deeltjes aangetroffen.

Een tweetal deeltjestypes is in alle onderzochte vliegasmonsters duidelijk aangetroffen:

- Type 1: Holle (geperforeerde) bolvormige deeltjes, voornamelijk opgebouwd uit koolstof en daarnaast een beetje zwavel en zuurstof bevattend. Dit deeltjestype wordt in de literatuur vaak genoemd als een belangrijk bestanddeel van vliegas afkomstig van olieverbranding (Refs. [5-9] en [11]). Volgens de literatuur zijn deze deeltjes afkomstig van niet geheel verbrande koolwaterstoffen. Ze worden in de literatuur ook wel "cenosferen" genoemd. Deze deeltjes zijn niet kristallijn en daarom niet in de XRD spectra zichtbaar.
- Type 2: Naaldvormige deeltjes, voornamelijk opgebouwd uit vanadium, natrium en zuurstof. Op basis van de elementsamenstelling en de XRD resultaten zijn deze deeltjes mogelijk afkomstig van bannermaniet ($NaV_6O_{15}$).

De overige deeltjes types werden slechts in enkele van de onderzochte vliegas monsters aangetroffen. Deeltjes types die wel vaak werden aangetroffen in een enkel monster, maar niet in alle monsters waren de volgende:

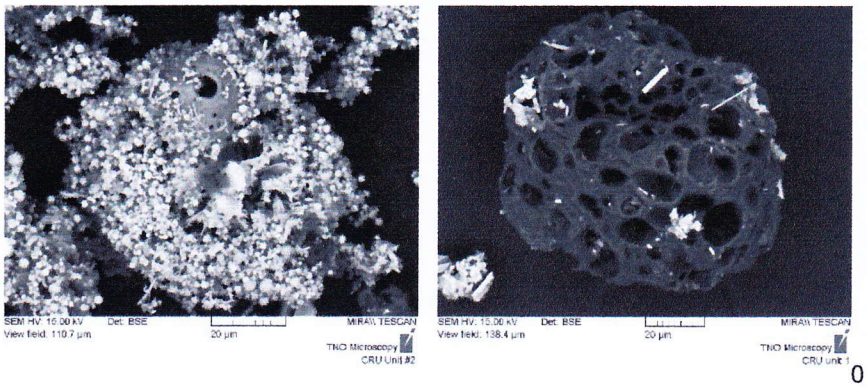
- Type 3 en 4: Bolvormige deeltjes, rijk aan vanadium en zuurstof. Dit type deeltjes werd vooral aangetroffen in de monsters CRU2 en CRU 2015 en de drie onderzochte ISLA vliegasmonsters, maar niet met een vergelijkbare samenstelling. Bij de CRU monsters bevatten de vanadium rijke deeltjes in alle gevallen ook nikkel. Bij de onderzochte ISLA monsters was dit niet het geval. Mogelijk gaat het in beide gevallen om vanadium pentaoxide ($V_2O_5$) deeltjes (zie ook de XRD resultaten) die afhankelijk van de verbrandingscondities een verschillende samenstelling aannemen.
- Type 5: Relatief grove, brokvormige deeltjes, voornamelijk opgebouwd uit vanadium, zuurstof en ijzer. Dit deeltjestype werd alleen aangetroffen in de ijzer rijke vliegasmonsters CRU 1 en CRU 3. Mogelijk zijn deze deeltjes afkomstig van vanadium pentaoxide (zie XRD resultaten) of een ijzer houdende variant hiervan (bijv. $Fe_x(V_2O_5)$).
- Type 6: bolvormige deeltjes, voornamelijk rijk aan aluminium, silicium en zuurstof. Dit type deeltjes werd voornamelijk aangetroffen in de vliegasmonsters CRU 2, CRU 2015, ISLA 2015 en Feed prep 1. Mogelijk zijn deze deeltjes afkomstig van (amorfe) aluminium silicaten (de XRD resultaten gaven geen duidelijke identificatie met betrekking tot dit deeltjestype).

De drie overige in Tabel 6 vermelde deeltjes werden slechts in kleine hoeveelheden aangetroffen in een select aantal vliegasmonsters.

De hoeveelheid en afmetingen van de aanwezige type deeltjes verschilde sterk per vliegasmonster. Vaak was een bepaald deeltjestype vaak aanwezig in het ene monster en nauwelijks of niet in het andere monster. Dit is een indicatie dat de morfologie, samenstelling en afmetingen van de in de vliegas aanwezige vaste stofdeeltjes sterk afhankelijk zijn van de verbrandingscondities. De koolstof rijke vliegas monsters CRU 1 en ISLA 2015 bevatten voornamelijk niet geheel verbrande geperforeerde koolstof cenosferen, waarbij de afmetingen van deze cenosferen significant groter waren dan in de andere onderzochte vliegasmonsters (zie Figuur 7). De CRU monsters CRU 2 en CRU 2015, daarentegen, leken voornamelijk kleine bolvormige deeltjes te bevatten (naast cenosferen voornamelijk vanadium oxide(s) en aluminium silicaat bolletjes; zie Figuur 8).

Het CRU monster 3 en het ISLA monsters Feed prep 1 bevatten daarentegen weer relatief veel naaldvormige deeltjes (voornamelijk natrium vanadium oxide deeltjes), waarbij deze naaldvormige deeltjes in deze monsters over het algemeen groter qua afmeting waren dan in de andere onderzochte vliegasmonsters (zie Figuur 9).

Tenslotte dient nog opgemerkt te worden dat veel van de in de vliegas aangetroffen deeltjes voorkwamen in "geclusterde" vorm. In veel gevallen zaten de in de vliegas aanwezige kleinere bolvormige en naaldvormige oxide deeltjes vastgehecht aan de grotere koolstof cenosferen (zie Figuur 10). Een dergelijke clustering van deeltjes was ook een van de kenmerken van de groene aanslag die in het voorgaande TNO onderzoek uit 2015 is waargenomen (Ref. [3]).




Figuur 10 Scanning elektronen microscopie opnames van twee koolstofrijke deeltjes aanwezig in de niet-oplosbare fractie van vliegasmonsters CRU 2 en CRU 1. Te zien is dat aan de koolstofrijke deeltjes meerdere fijne bolvormige en/of naaldvormige oxide deeltjes zijn gehecht.

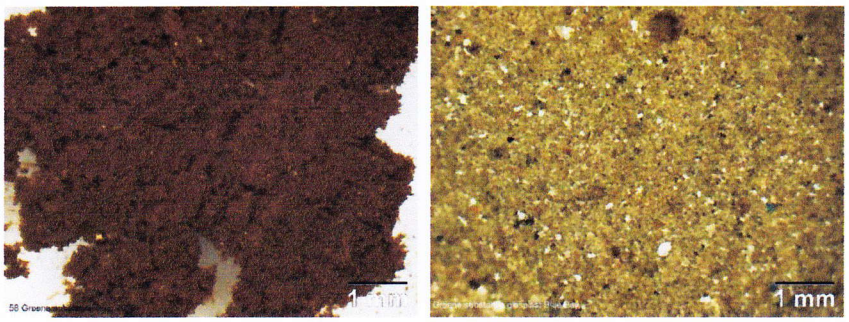
## 3.2 Groene aanslag

### 3.2.1 *Veegmonsters Jachthaven en Blue Bay (aug. 2016)*

Stereo microscopie opnames van de twee onderzochte veegmonsters van de groene aanslag zoals deze in augustus 2016 zijn bemonsterd zijn in Figuur 11 te zien. Te zien is dat het veegmonster uit de Piscadera Jachthaven een bruinige kleur had en het monster uit Blue Bay een wit / gelige kleur had. Indicatieve waardes voor de gemiddelde samenstelling van deze twee monsters groene aanslag zijn in Tabel 7 weergegeven.

Het monster groene aanslag uit Blue Bay had een zeer laag vanadium gehalte. Dit monster leek voornamelijk ander stof te bevatten dan groene aanslag (op basis van SEM/XRMA resultaten leken er voornamelijk calcium en zwavel rijke stofdeeltjes aanwezig (mogelijk afkomstig van calcium sulfaat / gips)). Het monster groene aanslag uit de Jachthaven bevatte wel relatief veel vanadium. Daarnaast waren er in dit monster (net zoals in de vliegasmonsters) de elementen koolstof, natrium, zwavel, ijzer, calcium en nikkel aanwezig. Het zwavel gehalte was in dit monster groene aanslag echter beduidend lager dan in de onderzochte vliegasmonsters. Tevens is er in dit monster groene aanslag een beduidend hoger aluminium en silicium gehalte aangetroffen dan in de onderzochte vliegasmonsters. Dit is een indicatie dat tijdens het bemonsteren ook ander aanwezig stof (bijvoorbeeld zand, klei) is mee bemonsterd.

Er is geprobeerd van dit monster groene aanslag een XRD spectrum op te nemen, maar vanwege de geringe hoeveelheid materiaal / stof was dit XRD spectrum van geringe kwaliteit en om deze reden niet goed te interpreteren. Vanwege de geringe hoeveelheid materiaal en de vervuiling met andere stofdeeltjes is besloten de beide veegmonsters van de groene aanslag niet verder in detail te onderzoeken op aanwezige chemische verbindingen.




Figuur 11 Stereo microscopie opnames van de twee onderzochte veegmonsters van de groene aanslag. Links: Ruit van jacht in Piscadera jachthaven. Rechts: glazen balustrade van woning in Blue Bay.

Tabel 7 Indicatieve samenstelling van de twee onderzochte veegmonsters van de groene aanslag in gewichtsprocenten, zoals bepaald middels Röntgen microanalyse.

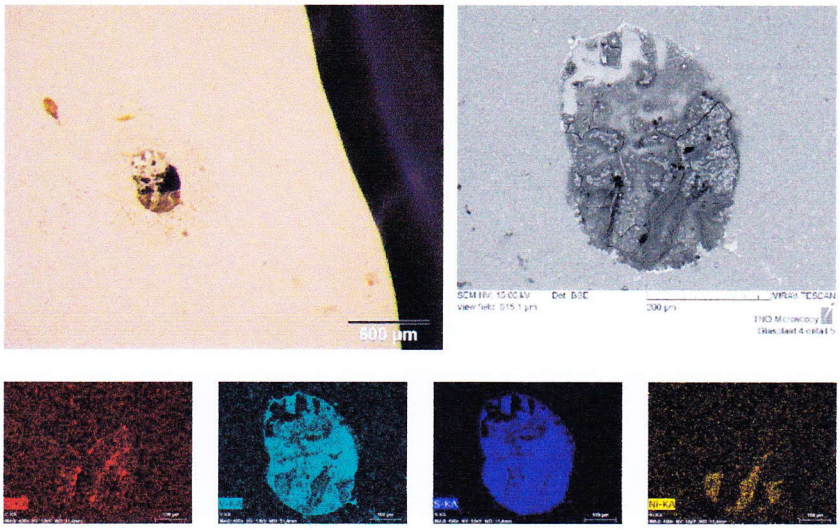
| Groene aanslag | C | S | V | Ni | Fe | Na | Ca | Si | Al | Ti |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Jachthaven | 24 | 1,5 | 12,9 | 0,5 | 1,7 | 1,4 | 0,6 | 4,3 | 1,7 | 0,5 |
| Blue Bay | 27 | 2,8 | 0,9 | <0,5 | <0,5 | 1,0 | 6,6 | 3,0 | 1,4 | 1,4 |

### 3.2.2 *Glasplaten Jachthaven (aug. – ok. 2016)*

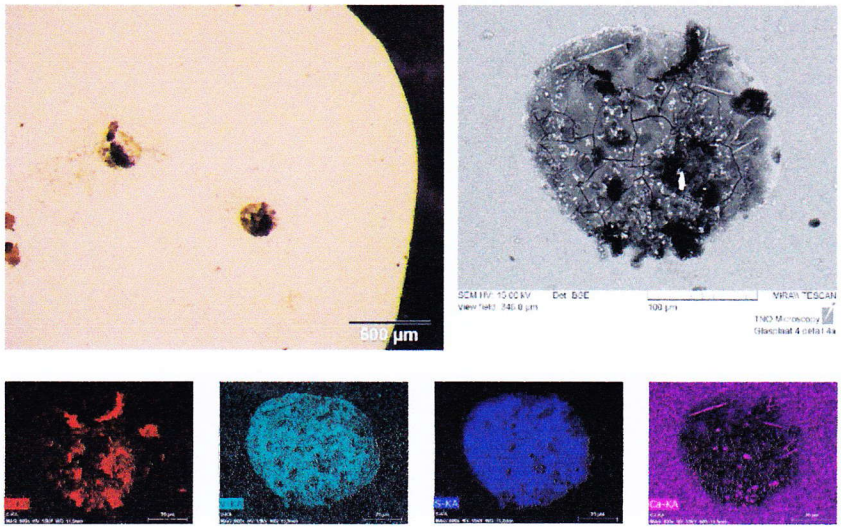
Vanwege de mogelijke vervuiling van de kleef en veegmonsters van de groene aanslag met ander stof en mogelijke veranderingen in de samenstelling van de groene aanslag ten gevolge van omgevingsomstandigheden, is besloten de groene aanslag te onderzoeken zoals die onaangetast (vlak na depositie) is opgevangen op een vijftal glasplaten in de periode augustus – oktober 2016. Omdat er op deze glasplaten slechts een geringe hoeveelheid groene aanslag aanwezig was, is besloten deze groene aanslag alleen met SEM/XRMA te onderzoeken. Voorbeeld resultaten van dit SEM/XRMA onderzoek zijn te vinden in Figuren 12 en 13.

De groene aanslag op de glasplaten was gedeeltelijk zwart en gedeeltelijk groen van kleur. In veel gevallen had de groene aanslag op de glasplaten een zwarte kern waaromheen in een concentrische ring groen gekleurd materiaal aanwezig was. Verder was de groene aanslag op de glasplaten geconcentreerd in "druppelvormig materiaal" met een gemiddelde diameter van ongeveer 100 tot 200 micrometer. Op basis van de opgenomen SEM beelden leek de groene aanslag op de glasplaten een semi-vloeibare structuur te hebben. Slechts incidenteel waren er in de groene aanslag individuele deeltjes zichtbaar. XRMA resultaten lieten zien dat de groene aanslag op de glasplaten voornamelijk was opgebouwd uit de elementen zwavel en vanadium.

Tussen dit zwavel en vanadium rijke materiaal was ook koolstofrijk materiaal aanwezig. Daarnaast is er afhankelijk van welke "druppel" groene aanslag er bekeken werd ook nikkel en zwavel rijk materiaal (Figuur 12), calcium en zwavel rijk materiaal (Figuur 13) en natrium en zwavel rijk materiaal (geen Figuur van opgenomen in deze rapportage) aangetroffen. Dit is een sterke indicatie dat vlak na depositie de groene aanslag hoofdzakelijk is opgebouwd uit vanadium, nikkel, calcium en/of natrium houdende sulfaten en koolstof rijk materiaal (bijvoorbeeld niet volledig verbrande koolwaterstoffen).




Figuur 12 Stereo (links boven) en scanning elektronen (rechtsboven) microscopie opnames van groene aanslag onaangetast opgevangen op een glasplaat. Onder: Röntgen microanalyse element mappings voor de elementen koolstof (C), vanadium (V), zwavel (S) en nikkel (Ni).



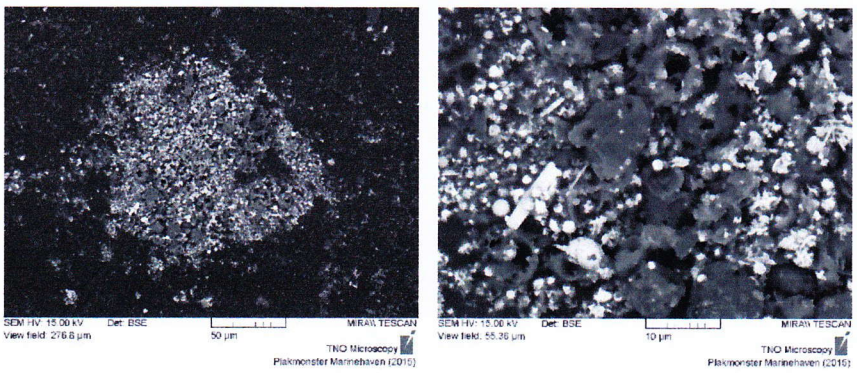

Figuur 13 Stereo (links boven) en scanning elektronen (rechtsboven) microscopie opnames van groene aanslag onaangetast opgevangen op een glasplaat. Onder: Röntgen microanalyse element mappings voor de elementen koolstof (C), vanadium (V), zwavel (S) en calcium (Ca).

### 3.2.3 *Kleefmonster Jachthaven (juni 2015)*

In Figuur 14 en Tabel 8 zijn de resultaten samengevat van de analyses die zijn uitgevoerd op het kleefmonster van de groene aanslag dat in Juni 2015 is bemonsterd van een jacht in de Piscadera Jachthaven. Zoals ook al is gerapporteerd in Ref. [3], was de groene aanslag op dit kleefmonster geconcentreerd in "deeltjesclusters" met een gemiddelde diameter van ongeveer 100 tot 200 micrometer. In tegenstelling tot wat is waargenomen voor de groene aanslag op de glasplaten, bestond de groene aanslag op het kleefmonster voornamelijk uit vaste stofdeeltjes. In Tabel 8 is samengevat welke type vaste stofdeeltjes er voornamelijk zijn aangetroffen in de groene aanslag op dit kleefmonster. Het betrof een viertal type deeltjes:

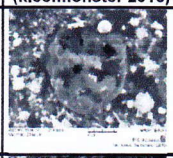
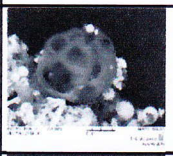
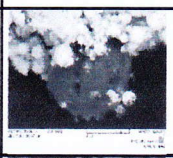
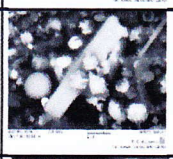
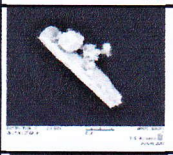
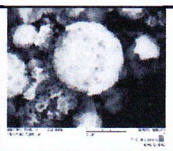
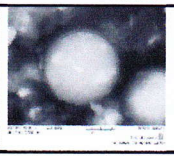
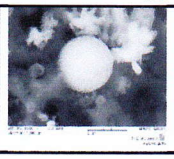
- Geperforeerde, bolvormige koolstof rijke deeltjes met een morfologie en samenstelling lijkend op cenosferen.
- Naaldvormige natrium, vanadium en zuurstof houdende deeltjes, mogelijk afkomstig van bannermaniet.
- Bolvormige, vanadium, nikkel en zuurstof houdende deeltjes, mogelijk afkomstig van vanadium pentaoxide.
- Bolvormige aluminium, silicium en zuurstof rijke deeltjes, mogelijk afkomstig van aluminium silicaat.

Wanneer de morfologie, afmetingen en samenstelling van deze deeltjes worden vergeleken met de deeltjes die zijn aangetroffen in de vliegas, blijkt dat de groene aanslag op de in 2015 onderzochte kleefmonsters sterke overeenkomsten vertoonde met de vaste stofdeeltjes die aanwezig waren in de niet-oplosbare fractie van de vliegasmonsters CRU 2 en CRU 2015. Op basis van deze overeenkomsten kan echter geen uitspraak worden gedaan over de herkomst / oorsprong van de groene aanslag. Hiervoor is een uitgebreider vergelijk nodig met meerdere monsters (vliegas en groene aanslag) en op verschillende monstername tijdstippen.




Figuur 14 Scanning elektronen (rechtsboven) microscopie opnames van groene aanslag door middel van kleven bemonsterd van een jacht in de Piscadera jachthaven in Juni 2015. Te zien is dat de groene aanslag voornamelijk bestaat uit deeltjesclusters van kleinere (hoofdzakelijk) bolvormige deeltjes.

Tabel 8 Samenvatting van de type deeltjes die met behulp van SEM/XRMA zijn aangetroffen in het kleefmonster van de groene aanslag dat in 2015 is genomen van een jacht in de Piscadera jachthaven en vergelijking met de deeltjes types die zijn aangetroffen in de niet-oplosbare fracties van de onderzochte vliegasmonsters CRU 2015 en CRU 2.

| Nr. | Morfologie | Afmetingen (µm) | Samenstelling (at%) | Mogelijke identificatie | Groene aanslag (kleefmonster 2015) | CRU 2015 | CRU 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Bolvormig (hol) | D: 5 – 20 | C : 84<br>O : 15<br>S : 1 | Niet volledig verbrande koolwaterstoffen (cenosferen) |  |  |  |
| 2 | Naaldvormig | B: 1 – 5<br>L: 2 - 10 | Na: 4<br>V : 30<br>O : 67 | Bannermaniet ($NaV_6O_{15}$) |  |  | |
| 3 | Bolvormig | D: 0.5 – 5 | Ni : 8<br>V : 28<br>O : 63 | Vanadium pentaoxide ($V_2O_5$) | | |  |
| 4 | Bolvormig | D: 0.5 – 5 | Al : 12<br>Si : 16<br>O : 70 | Aluminium silicaat |  |  | |

D = diameter; B = breedte; L = Lengte.

# 4 Discussie

## 4.1 Vergelijking met literatuur

Uit dit onderzoek komt naar voren dat de vliegas afkomstig van de ISLA raffinaderij en de CRU energiecentrale is opgebouwd uit een groot aantal verschillende chemische verbindingen. Grofweg gesproken kunnen deze verbindingen in drie verschillende groepen worden ingedeeld:

- Niet volledig verbrande koolwaterstoffen (cenosferen).
- Niet-in-water oplosbare oxides.
- In water oplosbare sulfaten.

De niet volledig verbrande koolwaterstoffen zijn in de vliegas aanwezig als geperforeerde bolvormige deeltjes (cenosferen). De oxides zijn aanwezig als vaste stofdeeltjes met een bolvormige, naaldvormige of brokvormige morfologie. De oxides die relatief het vaakst zijn aangetroffen in de vliegasmonsters waren de oxides vanadium pentaoxide ($V_2O_5$), bannermaniet ($NaV_6O_{15}$) en aluminium silicaat. De in water oplosbare sulfaten leken voornamelijk te bestaan uit de chemische verbindingen vanadylsulfaat hydraat ($VOSO_4(xH_2O)$) en calcium sulfaat hydraat ($CaSO_4(xH_2O)$).

In de literatuur is veel informatie beschikbaar over de chemische verbindingen die aanwezig zijn in vliegas afkomstig van olieverbranding (zie Refs. [4-9]). In Tabel 9 is hiervan een samenvatting gegeven. In vrijwel alle literatuur referenties worden (1) niet volledig verbrande koolwaterstoffen; (2) vanadylsulfaat hydraat en (3) vanadium pentaoxide genoemd als de belangrijkste chemische bestanddelen van vliegas afkomstig van olieverbranding, vergelijkbaar met de resultaten die in het huidige onderzoek zijn verkregen voor de vliegasmonsters afkomstig van de CRU energiecentrale en de ISLA raffinaderij. Daarnaast zijn er in de vliegas volgens de literatuur (afhankelijk van welke referentie er bekeken wordt) ook diverse andere sulfaten en vanadium rijke oxides aanwezig (zie Tabel 9). Een aantal van deze oxides en sulfaten (bijv. calcium sulfaat; ijzer oxide; ijzer sulfaat) zijn ook in dit onderzoek aangetroffen; een aantal andere van deze oxides en sulfaten (bijv. nikkel oxide; magnesium sulfaat; koper sulfaat) zijn in dit onderzoek niet gedetecteerd. Tevens zijn er in dit onderzoek enkele oxides (bijv. bannermaniet) en sulfaten (bijv. trivanadium nikkel sulfaat hydraat) aangetroffen waarvan in de literatuur geen melding wordt gemaakt. Eventuele verschillen tussen de literatuur en het huidige onderzoek zouden kunnen worden veroorzaakt door verschillen in brandstof samenstelling, verbrandingscondities en gebruikte analysetechnieken.

Bij een van onderzochte vliegasmonsters uit de ISLA raffinaderij (Feed prep 2) werden afwijkende resultaten verkregen. In dit monster waren wel dezelfde chemische elementen aanwezig, maar in dit monster leek een substantieel deel van het zwavel niet in water oplosbaar te zijn. Mogelijk bevat dit monster ook zwavel rijke chemische verbindingen anders dan sulfaten. Het is vooralsnog onduidelijk waarom dit vliegasmonster een afwijkend gedrag vertoonde en welke chemische verbindingen er precies in dit monster aanwezig zijn. Mogelijk wordt het afwijkende gedrag veroorzaakt doordat deze vliegas is ontstaan (verbrand) bij een relatief hoge rookgastemperatuur (~340 - 350 °C). Bij de overige vliegasmonsters waren de rookgastemperaturen (voor zover bekend) lager.

Omdat dit vliegasmonster qua morfologie en samenstelling geen duidelijke overeenkomsten vertoonde met de groene aanslag aangetroffen benedenwinds het raffinaderijterrein en het onderzoeksbudget beperkt was, is er geen poging gedaan dit monster verder in detail te identificeren.

Tabel 9 Samenvatting van de chemische verbinding aanwezig in vliegas afkomstig van olieverbranding op basis van literatuur onderzoek.

| | | Ref. [5] | Ref. [8] | Ref. [7] | Ref. [9] |
|---|---|---|---|---|---|
| | | XRD / FTIR | XRD / XAFS | XAFS | TEM |
| Niet volledig verbrande koolstof | C | + | + | + | + |
| Vanadyl sulfaat hydraat | $VOSO_4(3H_2O)$ | + | + | + | + |
| Vanadium pentaoxide | $V_2O_5$ | + | 0 | | 0 |
| IJzer oxide | $Fe_2O_3$ | + | | | 0 |
| IJzer oxide | $Fe_3O_4$ | | 0 | | 0 |
| IJzer sulfaat | $FeSO_4$ | + | + | | |
| Nikkel oxide | NiO | + | 0 | + | 0 |
| Nikkel sulfaat hydraat | $NiSO_4(xH_2O)$ | + | + | + | 0 |
| Aluminium oxide | $Al_2O_3$ | + | | | |
| Aluminium sulfaat | $Al_2(SO_4)_3$ | + | | | |
| Silicium oxide | $SiO_2$ | + | | | |
| Natrium sulfaat | $Na_2SO_4$ | + | | | |
| Calcium oxide | CaO | + | | | |
| Calcium sulfaat | $CaSO_4$ | + | + | | |
| Calcium sulfaat hydraat | $CaSO_4(2H_2O)$ | | + | | |
| Magnesium oxide | MgO | + | | | |
| Magnesium sulfaat hydraat | $MgSO_4(H_2O)$ | + | | | |
| Ammonium sulfaat | $NH_4HSO_4$ | + | | | |
| Koper sulfaat hydraat | $CuSO_4(xH_2O)$ | | 0 | | |
| Lood sulfaat | $PbSO_4$ | | 0 | | |
| Zink sulfaat | $ZnSO_4$ | | 0 | | |
| Calcium vanadaat | $CaV_3O_7$ | | | | 0 |
| Nikkel vanadaat | $Ni_3(VO_4)_2$ | | | | 0 |
| Natrium vanadaat | $NaVO_3(xH_2O)$ | | | | 0 |
| Natrium ijzer sulfaat | $Na_2Fe(SO_4)_2$ | | | | 0 |

+ = aanwezig

0 = mogelijk aanwezig in kleine hoeveelheden

TEM = transmissie elektronen microscopie

XAFS = X-ray absorption fine structure

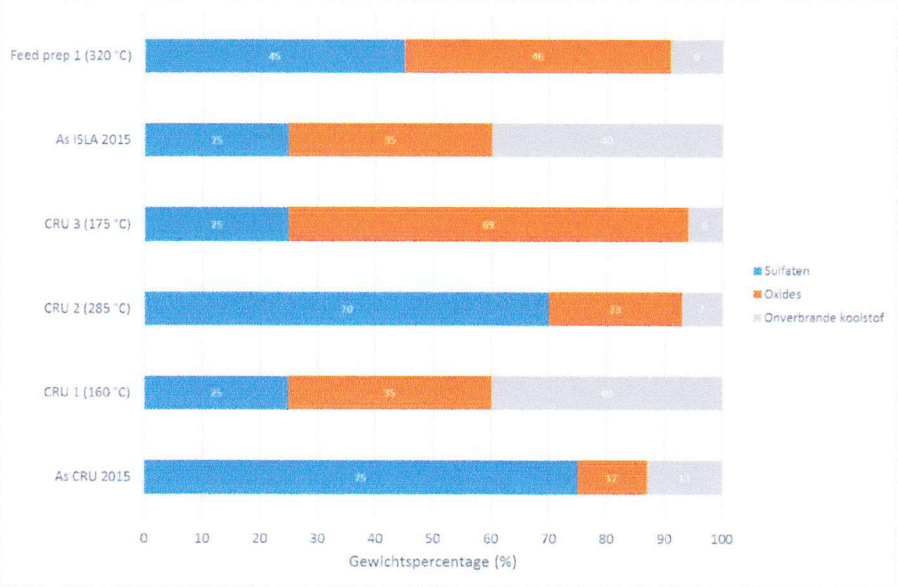
## 4.2 Invloed van verbrandingscondities op vliegas samenstelling

Uit dit onderzoek kwam verder naar voren dat de samenstelling van de vliegas sterk varieerde tussen de vliegasmonsters van de CRU centrale en die van de ISLA raffinaderij. Tevens werd er ook een duidelijk verschil in vliegassamenstelling waargenomen tussen de vliegasmonsters van de CRU centrale onderling en van de ISLA raffinaderij onderling. Deze verschillen in vliegassamenstelling worden mogelijk veroorzaakt door verschillen in de condities waaronder de asfalt wordt verbrand (het asfalt zou qua samenstelling vergelijkbaar zijn voor de ISLA raffinaderij en de CRU energiecentrale (Ref. [2]). Over het algemeen kan gezegd worden dat de verbranding van de asfalt pitch waaruit de vliegas ontstaat in de ISLA raffinaderij bij een hogere temperatuur en zuurstof overmaat plaatsvindt dan in de CRU energiecentrale (zie Ref. [2]). Zoals echter te zien is in Tabel 1, is er ook binnen de CRU energiecentrale een sterke variatie in de rookgastemperaturen en daarmee de condities waaronder de vliegas wordt gevormd.

Om een indruk te krijgen van de variatie in de vliegassamenstelling als functie van de verbrandingscondities, is voor elk vliegasmonster het aandeel aan sulfaten, oxides en onverbrande koolstof bepaald op basis van de gemeten samenstelling. De resultaten van deze indicatieve analyse zijn in Figuur 15 weergegeven, tezamen met de rookgas temperaturen waaronder deze vliegasmonsters zijn bemonsterd (voor zover bekend). Te zien is dat er tussen de verschillende vliegasmonsters onderling sterke verschillen zijn in het aandeel aan sulfaten en onverbrande koolstof. Op basis van Figuur 15 kunnen de volgende waarneming gedaan worden:

- Er lijkt een relatie te zijn tussen het aandeel aan oplosbare sulfaten en onverbrande koolstof in de vliegas. Naarmate er meer onverbrande koolstof aanwezig is, lijken er minder in water oplosbare sulfaten aanwezig te zijn. Mogelijk neem het aandeel aan onverbrande koolstof toe naarmate de rookgastemperaturen lager zijn, maar gezien het beperkte aantal monsters dat is onderzocht, kan dit niet met zekerheid gezegd worden.
- Er lijkt een relatie te zijn tussen het aandeel aan oplosbare sulfaten en de rookgastemperatuur. Naarmate de rookgastemperatuur hoger lijkt, lijkt het aandeel aan water oplosbare sulfaten in de vliegas hoger te worden, mogelijk een gevolg van het beter uitgloeien van onvolledig verbrande koolwaterstoffen bij hogere verbrandingstemperaturen.

De omstandigheden tijdens de monstername lijken in dit onderzoek niet zodanig te zijn geweest dat er zuurcondensatie is opgetreden. Bij de CRU treedt degelijke zuurcondensatie op bij rookgastemperaturen lager dan ~145-155 °C en bij de ISLA raffinaderij bij rookgastemperaturen lager dan 170 °C, zie Ref. [2]. Indien dergelijke zuurcondensatie wel optreedt, zijn rookgastemperatuur en het aandeel aan oplosbare sulfaten in de vliegas mogelijk op een andere manier gecorreleerd (zie Ref. [2]).




Figuur 15 Indicatieve waardes voor de hoeveelheid oxides, sulfaten en niet-geheel-verbrande koolwaterstoffen aanwezig in de onderzochte vliegasmonsters.

## 4.3 Vergelijking vliegasmonsters met groene aanslag

Er is in dit onderzoek ook aangetoond dat de groene aanslag grofweg bestaat uit drie verschillende componenten:

- Niet geheel verbrande koolwaterstoffen in de vorm van geperforeerde bolvormige koolstof rijke deeltjes (cenosferen).
- Vanadium, nikkel, calcium of natrium rijke zwavelhoudende verbindingen (naar alle waarschijnlijkheid sulfaten).
- Bolvormige en naaldvormige oxides, waarschijnlijk hoofdzakelijk afkomstig van vanadium pentaoxide, bannermaniet en aluminium silicaat.

De zwavel houdende verbindingen (sulfaten) werden alleen aangetroffen in de groene aanslag vlak na depositie (onaangetast opgevangen op glasplaten). Bij andere groene aanslag monsters die langduriger aan de omgeving waren blootgesteld zijn deze sulfaten niet of nauwelijks aangetroffen. De oxides, daarentegen, werden juist alleen aangetroffen in de groene aanslag nadat deze langdurig was blootgesteld aan omgevingsfactoren (vocht, zout). In de groene aanslag bemonsterd vlak na depositie waren er juist niet of nauwelijks individuele oxide deeltjes zichtbaar. Op basis van deze waarnemingen lijkt de groene aanslag vlak na depositie hoofdzakelijk te bestaan uit niet verbrande koolwaterstoffen en sulfaten en na langdurige blootstelling aan de omgeving hoofdzakelijk te bestaan uit niet verbrande koolwaterstoffen en vanadium rijke oxides. Dit verschil in samenstelling wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat de sulfaten in de groene aanslag in water oplosbaar zijn. Vlak na depositie bestaat de groene aanslag voornamelijk uit sulfaten. De aanwezige oxides in de groene aanslag worden waarschijnlijk "omgeven" door deze sulfaten en zijn om deze reden niet goed te detecteren. Na blootstelling aan de omgeving (vocht, regen) lossen de sulfaten op in water. Macroscopisch is dit zichtbaar door het uitlogen van een groenige substantie uit de vliegas.

Na oplossing / uitloging van de sulfaten blijven de niet verbrande koolstof en vanadium rijke oxide deeltjes achter op het oppervlak waar de groene aanslag is neergeslagen. Na verloop van tijd zijn er daarom alleen nog maar koolstof en vanadium rijke oxide deeltjes zichtbaar in de groene aanslag. Het uitlogen van de sulfaten uit de vliegas lijkt de veroorzaker te zijn van de groenkleuring die wordt waargenomen. Vanadylsulfaat is weliswaar blauw van kleur wanneer deze stof in oplossing wordt gebracht met water, maar in overeenstemming met wat door Ecovision is waargenomen (Ref. [2]) verkleurden de in de vliegas oplosbare sulfaten van blauw naar groen na verloop van tijd wanneer deze in contact werden gebracht met vocht / water.

# 5 Conclusies en aanbevelingen

- De onderzochte vliegas afkomstig van de ISLA raffinaderij en de CRU energiecentrale was opgebouwd uit een groot aantal verschillende chemische verbindingen. Grofweg gesproken konden deze verbindingen in drie verschillende groepen worden ingedeeld: (1) Niet volledig verbrande koolwaterstoffen; (2) Niet-in-water oplosbare oxides; (3) in water oplosbare sulfaten.
- De niet volledig verbrande koolwaterstoffen waren in de vliegas aanwezig als geperforeerde bolvormige koolstof rijke deeltjes (cenosferen).
- De oxides in de vliegas waren aanwezig als vaste stofdeeltjes met een bolvormige, naaldvormige of brokvormige morfologie. De oxides die relatief het vaakst zijn aangetroffen in de vliegasmonsters waren de oxides vanadium pentaoxide ($V_2O_5$), bannermaniet ($NaV_6O_{15}$) en aluminium silicaat.
- De in water oplosbare sulfaten leken hoofzakelijk afkomstig van de chemische verbindingen vanadylsulfaat hydraat ($VOSO_4(xH_2O)$) en calcium sulfaat hydraat ($CaSO_4(xH_2O)$) en in minder mate van de chemische verbindingen nikkel sulfaat hydraat ($NiS_2O_3(6H_2O)$), trivanadium nikkel sulfaat hydraat ($V_3Ni(SO_4)_4(H_2O)_{24}$), ijzer sulfaat hydraat ($FeSO_4(H_2O)$) en ijzer natrium sulfaat hydraat ($Na_2Fe(SO_4)_2$).
- De in water oplosbare sulfaten zijn waarschijnlijk verantwoordelijk voor de waargenomen groenkleuring van de aanslag, aangezien deze sulfaten in oplossing eerst een blauwe kleur en na verloop van tijd een groene kleur hadden.
- Het aandeel aan sulfaten, oxides en niet volledig verbrande koolstof in de vliegas varieerde sterk tussen de vliegas monsters van de CRU centrale en die van de ISLA raffinaderij. Tevens werd er een duidelijk verschil in vliegas samenstelling waargenomen tussen de vliegasmonsters van de CRU centrale onderling en van de ISLA raffinaderij onderling. Deze verschillen in vliegas samenstelling worden mogelijk veroorzaakt door verschillen in de condities waaronder de asfalt wordt verbrand.
- Er leek een relatie te zijn (1) tussen het aandeel aan oplosbare sulfaten en niet volledig verbrande koolstof in de vliegas; en (2) het aandeel aan oplosbare sulfaten in de vliegas en de rookgastemperatuur waarbij de vliegas is bemonsterd. Bij een hogere hoeveelheid niet-volledig verbrande koolstof in de vliegas waren er minder in water oplosbare sulfaten aanwezig in de vliegas. Verder leek het aandeel aan in water oplosbare sulfaten in de vliegas hoger te zijn bij hogere rookgastemperaturen, mogelijk een volg van het beter uitgloeien van niet volledig verbrande koolwaterstoffen.
- Nadere bestudering van diverse monsters groene aanslag lieten zien dat de groene aanslag vlak na depositie voornamelijk bestond uit koolstof rijk materiaal en vanadium, nikkel, calcium en natrium houdende sulfaten. Bij de groene aanslag die langduriger aan de omgeving (vocht, zout) was blootgesteld zijn deze sulfaten niet of nauwelijks aangetroffen. In deze monsters zijn juist voornamelijk vanadium rijke oxide deeltjes en niet volledig verbrande koolstof cenosferen aangetroffen. Dit verschil in samenstelling wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de oplosbare sulfaten die in de groene aanslag aanwezig zijn. Deze sulfaten worden verondersteld op te lossen / uit te logen uit de groene aanslag onder invloed van vocht / regen.

- Na oplossing / uitloging van de sulfaten blijven vervolgens alleen de niet volledig verbrande koolstof en vanadium rijke oxide deeltjes achter op het oppervlak waar de groene aanslag is neergeslagen.
- Op basis van de samenstelling (onder andere gezien de aanwezigheid van vanadium- en nikkelverbindingen) wordt aanbevolen om de mogelijke gezondheidsrisico's als gevolg van inademing omgevingslucht, huidcontact met de groene aanslag en eventueel orale inname als gevolg van hand/mond contact nader te onderzoeken.
- Om deze mogelijke gezondheidsrisico's in te schatten is het van belang om:
    - Een inschatting te maken van de blootstelling van omwonenden. Dit betreft zowel piekblootstelling als chronische blootstelling. Voor de blootstellingsschatting is het belangrijk om de hoeveelheden van de verbindingen kwantitatief te meten dan wel te berekenen.
    - Inademing van omgevingslucht wordt als de belangrijkste route van blootstelling ingeschat. Om deze reden wordt aanbevolen om de verbindingen aangetroffen in het vliegas te analyseren in luchtmonsters.
    - Ook de vluchtige organische componenten (bijv. PAKs) in de vliegas en de groene aanslag chemisch te identificeren en te kwantificeren.
    - Om mogelijke gezondheidseffecten in te schatten, zal voor elke verbinding, indien beschikbaar, de toxicologische literatuur geëvalueerd moeten worden om een veilige grenswaarde te identificeren of af te leiden.

# 6 Literatuur


[1] DCMR Milieudienst Rijnmond, *Fact-finding missie ISLA raffinaderij Curaçao november 2004.*

[2] *Onderzoek groene aanslag in wijken benedenwinds van het raffinaderijterrein*, Ecovision rapport P14/ECO.411 (2016).

[3] T.J. Nijdam, *Bepaling van de elementsamenstelling van een groene aanslag aanwezig op een vijftal locaties op Curaçao met behulp van elektronen microscopie en Röntgen microanalyse*, TNO rapport TR-2015-0176.

[4] R. Navarro, J. Guzman, J. Saucedo, J. Revilla, E. Guibal, *Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction process*, Waste management 27 (2007) 524-438.

[5] W.M. Henry, K.T. Knapp, *Compound form of fossil fuel fly ash emissions,* Environmental science and technology, 14(4) (1980) 450-456.

[6] Y. Mamane, J.L. Miller, T.G. Dzubay, *Characterization of individual fly ash particles emitted from coal- and oil-fired power plants*, Atmospheric Environment 20(11) (1986) 2125-2135.

[7] N.W. Lytle, D.J. Eatough, L.D. Hansen, M.W. Hill, N.F. Mangelson, F.W. Lytle, R.B. Greegor, *Identification of chemical compounds in fly-ash by x-ray absorption spectroscopy and proton-induced X-ray and gamma-ray emission analyses*, Materials Research Society Proceedings 65 (1986) 141-150.

[8] G.P. Huffman, F.E. Huggins, N. Shah, R. Huggins, W.P. Linak, C.A. Miller, R.J. Pugmire, H.L.C. Meuzelaar, M.S. Seehra, A. Manivannan, *Characterization of fine particulate matter produced by combustion of residual fuel oil*, Journal of the air and waste management association, 50 (2000) 1106-1114.

[9] Y. Chen, N,. Shah, F.E. Huggins, G.P. Huffman, *Investigation of the microcharacteristics of PM2.5 in residual oil fly ash by analytical transmission electron microscopy*, Environmental Science and Technology 38 (2004) 6553 – 6560.

[10] *Verslag coördinatie monstername t.b.v. TNO onderzoek naar groene substantie; fase 2*, Ecovision rapport P16/ECO.461 (2017).

[11] Y-M. Hsieh, M-S. Tsai, *Physical and chemical analyses of unburned carbon from oil-fired fly ash*, Carbon 41 (2003) 2317-2324.

# 7 Ondertekening

Naam en adres van de opdrachtgever:

Ecovision N.V.
T.a.v. de heer T. van den Brink
Mauritslaan 1
Willemstad
Curaçao

Naam en functies van medewerkers:

T.J. Nijdam, Research Scientist
W. Duvalois, Senior Research Scientist
R. de Jong, Research Assistant
T.V.P. Maarschalkerweerd, Principal Research Assistant

Datum waarop of tijdsbestek waarin het onderzoek heeft plaatsgehad:

Januari 2017 tot en met April 2017

Naam en paraaf tweede lezer:

Ing. T.V.P. Maarschalkerweerd
Projectleider

Ondertekening:

Dr. Ir. T.J. Nijdam
Auteur

Autorisatie vrijgave:

Dr. B. Bos
Research Manager