



**HERKENNEN VAN MATERIALEN GEBRUIKT
IN WEGENBOUW EN VOOR VERHARDING
IN KADER VAN VERWIJDERINGSSTRUCTUUR
VOOR NON-FERRO RESIDU'S
EEN OPDRACHT IN KADER VAN BENEKEMPEN**

Documentbeschrijving



1. *Titel publicatie*

Herkennen van materialen gebruikt in wegenbouw en voor verharding in kader van verwijderingsstructuur voor non-ferro residu's. Een opdracht in kader van BeNeKempen.

2. *Verantwoordelijke uitgever*

Henny De Baets, OVAM, Stationsstraat 110, 2800 Mechelen

3. *Aantal blz.*

101

4. *Wettelijk depot nummer*

D/2008/5024/98

5. *Aantal tabellen en figuren*

6. *Publicatiereeks*

BeNeKempen

7. *Datum publicatie*

30/07/2008

8. *Trefwoorden*

zinkassen, loodslakken, non-ferro assen, slakken, hergebruik, bouwstof, karakterisatie, productieprocessen, herkennen, determinatie, afval, secundaire bouwstof, wegenbouw

9. *Samenvatting*

De afvalproducten van zinksmelters, in de volksmond 'zinkassen' genoemd, werden in het verleden op grote schaal gebruikt in de Kempen voor de verharding van opritten en erven en voor de aanleg van wegen, de zogenaamde 'zinkassenwegen'. Zowel in kader van het hergebruik van zinkassen in wegenbouw als voor de verwijdering is het noodzakelijk om deze materialen op een eenvoudige manier te herkennen, en te onderscheiden van andere materialen die mogelijk voorkomen in de Kempen (in wegen of andere toepassingen). Het doel van dit rapport en bijlagen is dan ook een tool aan te reiken waarmee relatief eenvoudig zinkassen, of algemeen non-ferro residues van andere materialen kunnen worden onderscheiden.

10. *Begeleidingsgroep en/of auteur*

Liesbet Horckmans en Rudy Swennen, KULeuven

11. *Contactperso(n)en*

Daneel Geysen, Marleen Dirckx, Maarten Vantorre (OVAM)

12. *Andere titels over dit onderwerp*

D. Geysen, M. Dirckx, K. Laurysen, B. Jacobs, L. Deboc, Handleiding voor een milieuverantwoorde verwerking van zinkassen bij wegenwerken, BeNeKempen, juli 2008.

Gegevens uit dit document mag u overnemen mits duidelijke bronvermelding.

De meeste OVAM-publicaties kan u raadplegen en/of downloaden op de OVAM-website: <http://www.ovam.be>

**HERKENNEN VAN MATERIALEN
GEBRUIKT IN WEGENBOUW EN
VOOR VERHARDING IN KADER VAN
VERWIJDERINGSSTRUCTUUR VOOR
NON-FERRO RESIDU'S. *EEN OPDRACHT
IN KADER VAN BENEKEMPEN.***

Inhoudsopgave

1	Samenvatting	6
2	Overzicht materialen <i>Oplijsting van materialen die in het projectgebied gebruikt werden of kunnen worden in wegebouw of als wegverharding (beschrijving, analoge type materialen, algemene herkenningcriteria).</i>	8
2.1	Zinkassen Kempen	8
2.1.1	Sinters	8
2.1.2	Moffels	9
2.1.3	Loodslakken	9
2.1.4	Glazige slakken	9
2.1.5	Afbraakmateriaal	10
2.1.6	Verspreiding	10
2.2	Zinkassen Plombières – La Calamine	11
2.2.1	Plombières	11
2.2.2	La Calamine	11
2.2.3	Verspreiding	12
2.3	Steenkoolassen	12
2.3.1	Steenkoolassen afkomstig van de stoomlocomotieven	12
2.3.2	Steenkoolassen afkomstig van de moderne poederkoolcentrales.....	13
2.4	Slakken staalindustrie	13
2.5	Slakken Campine	13
2.6	Hoogovenslakken Umicore Hoboken	14
2.7	MSWI-assen	14
2.8	Asfalt	15
2.9	Steenkool	15
2.10	Cokes	15
2.11	Lavasteen – natuurlijke vulkanische gesteenten	16
2.12	Gasfabrieken	16
2.13	Varia	16
3	Productieprocessen <i>Bondige beschrijving van het productieproces met schema (met aanduiding van eventuele aanpassingen van het productieproces en de invloed op materialen).</i>	18
3.1	Zinkassen Kempen	18
3.1.1	Zinkfabrieken van Overpelt en Lommel	18
3.1.1.1	Korte historiek	18
3.1.1.2	Omschrijving van de processen (zie schema)	19
3.1.2	Zinkfabriek van Balen	23
3.1.2.1	Korte historiek	23
3.1.2.2	Korte omschrijving van het proces	24
3.1.3	Andere zinkfabrieken Kempen	25
3.2	Zinkassen Plombières – La Calamine	26
3.3	Steenkoolassen	27
3.3.1	Steenkoolassen afkomstig van stoomlocomotieven	27
3.3.2	Steenkoolassen uit moderne steenkoolcentrales	27
3.4	Slakken staalindustrie	28
3.4.1	LD-slakken	28
3.4.2	LD grind	29
3.5	Slakken Campine	29
3.6	Hoogovenslakken Umicore Hoboken	30
3.7	MSWI-assen	34

3.8	Asfalt	35
3.9	Gasfabrieken	36
3.10	Varia	37
4	Scheikundige samenstelling Voor de scheikundige samenstelling worden de concentraties van hoofd-, neven- en sporenelementen aangegeven met marges. De marges geven weer waarbinnen men, op basis van de bestaande informatie en eventueel op basis van bijkomende metingen, verwacht dat de samenstelling zich meestal situeert.	38
4.1	Zinkassen Kempen	38
4.1.1	Literatuur	38
4.1.2	Metingen	39
4.2	Zinkassen Plombières – La Calamine	41
4.2.1	Literatuur	41
4.2.2	Eigen metingen	42
4.3	Steenkoolassen	43
4.3.1	Steenkoolassen afkomstig van stoomlocomotieven	43
4.3.2	Steenkoolassen uit moderne steenkoolcentrales	44
4.4	Slakken staalindustrie	46
4.5	Slakken Campine NV	47
4.6	Hoogovenslakken Umicore Hoboken	47
4.7	MSWI-assen	48
4.8	Vulkanisch gesteente	49
4.9	Varia	50
4.10	Variabiliteit zinkassenweg	50
5	Mineralogie Mineralogische samenstelling opgedeeld in hoofd-, neven- en sporemineralen (neven- en sporemineralen zijn die mineralen die in het kader van de milieucontext van belang zijn). Combinatie van bestaande informatie en eigen metingen.	53
5.1	Zinkassen Kempen	53
5.1.1	Literatuur	53
5.1.2	Metingen	54
5.1.2.1	Moffels	54
5.1.2.2	Sinters	54
5.1.2.3	Loodslakken	55
5.1.2.4	Glazige slakken	55
5.2	Zinkassen Plombières – La Calamine	56
5.2.1	Literatuur	56
5.2.1.1	Moffels	56
5.2.1.2	Sinters	56
5.2.1.3	Massieve slakken te Plombières (silicaatslakken)	57
5.2.1.4	Slakken La Calamine	57
5.2.1.5	Secundaire mineralen (korstjes)	57
5.2.2	Eigen metingen	58
5.2.2.1	Moffels	58

5.2.2.2	Sinters	58
5.2.2.3	Massieve (silicaat)slakken	59
5.2.2.4	Poreuze slakken	59
5.2.2.5	Slakken La Calamine	59
5.3	Steenkoolassen	60
5.3.1	Steenkoolassen afkomstig van stoomlocomotieven	60
5.3.2	Steenkoolassen uit moderne steenkoolcentrales	60
5.4	Slakken staalindustrie	61
5.5	Slakken Campine	61
5.6	Hoogovenslakken Umicore Hoboken	62
5.7	MSWI-assen	62
5.8	Gasfabrieken	63
6	Eenvoudig waarneembare kenmerken <i>Eenvoudig waarneembare kenmerken (waaronder de visuele met uitgebreide digitale fotoreportage)</i>	65
6.1	Macroscopische eigenschappen	65
6.1.1	Algemene beschrijving – visuele kenmerken – foto's	65
6.1.2	Aanwezigheid van secundaire mineralen	66
6.1.3	Objectieve kleurbepaling met Minolta CR-200	66
6.1.4	Vacuolaire structuur	67
6.1.5	Aanwezigheid van insluitsels/kristallieten	71
6.2	Fysische eigenschappen	72
6.2.1	Densiteit	72
6.2.2	Magnetische fractie	77
6.2.3	Streek of streep, hardheid, verbrijzelbaarheid, reactie met HCl	77
6.3	Chemische eigenschappen	79
6.3.1	Merckoquant sneltest Zn	79
6.3.1.1	Werkwijze	79
6.3.1.2	Resultaten	80
6.3.1.3	Besluit	81
6.3.2	Sneltest Pb	81
6.3.2.1	Pb-Test in oplossing	81
6.3.2.2	Pb-test op oppervlak	82
6.3.2.3	Pb-test op fijn materiaal	82
6.3.2.4	Besluit	82
6.3.3	Sneltest As	82
6.3.3.1	Werkwijze	83
6.3.3.2	Resultaten	83
6.3.3.3	Besluit	83
6.3.4	Vlamtest	83
6.4	Draagbare XRF	84
6.4.1	Principe	84

6.4.2	Werkwijze	84
6.4.3	Vergelijking XRF-metingen met labo-analyses	85
6.4.4	Doelstelling identificatie van materialen	85
6.4.5	Doelstelling afbakenen van verontreiniging en controle van saneringen.....	85
6.4.6	Besluit	86
7	Herkenningshefboom	87
7.1	Identificatieprocedure	87
7.1.1	Duidelijke fragmenten aanwezig	87
7.1.1.1	Textuur glazig	89
7.1.1.2	Massieve textuur (kleur zwart, lichtgrijs of donkergrijs)	90
7.1.1.3	Andere textuur	91
7.1.2	Fijnverdeeld materiaal, geen duidelijke fragmenten	92
7.1.3	Besluit	92
7.2	Consequenties	93
8	Referenties	95

1 Samenvatting

De afvalproducten van zinksmelters, in de volksmond 'zinkassen' genoemd, werden in het verleden op grote schaal gebruikt in de Kempen voor de aanleg van wegen, de zogenaamde 'zinkassenwegen'. Deze zinkassen werden verder ook gebruikt voor ophoging en verharding van terreinen en bij particulieren voor de aanleg van opritten en tuinpaden.

Er is voor geopteerd om zinkassen op particuliere eigendom of in niet-afgedekte wegen te verwijderen. Anderzijds kunnen de zinkassen in bepaalde condities worden herbruikt (Handleiding voor een milieuverantwoorde verwerking van zinkassen bij wegenwerken, BeNeKempen, OVAM, 2008). Voor beide acties is het noodzakelijk om deze materialen op een eenvoudige manier te herkennen en te onderscheiden van andere materialen die mogelijk in de Kempen voorkomen (in wegen of andere toepassingen). Het doel van dit project was dan ook een eenvoudige herkenningsprocedure uit te werken voor zinkassen, of algemeen non-ferro residu's enerzijds, en andere materialen anderzijds.

Hiervoor werden eerst zoveel mogelijk verschillende materialen verzameld. Daarbij werd nagegaan of deze materialen kunnen voorkomen in het studiegebied, en of ze te verwarren zijn met zinkassen. Hoofdstuk 1 geeft een overzicht van de materialen die werden opgenomen in de studie, met een algemene beschrijving. Bij elk materiaal worden ook analoge types materialen vermeld met de kans dat het materiaal wordt aangetroffen in de Kempen. Het productieproces van elk materiaal wordt beschreven in hoofdstuk 2. De meeste van deze materialen worden gevormd door verhitting en snelle afkoeling, gelijkaardig aan vulkanische gesteenten. Vandaar dat ze vaak op vulkanische gesteenten lijken.

De materialen werden vervolgens gekarakteriseerd, waarbij aandacht werd besteed aan de chemische samenstelling (hoofdstuk 3) en de mineralogie (hoofdstuk 4). Voor deze karakterisering werden naast literatuurgegevens ook eigen meetresultaten gebruikt. De zinkassen bevatten logischerwijze meer zware metalen (vooral Zn, Pb, Cu en Cd) dan de andere materialen. De groep van de zinkassen is echter zeer heterogeen, en er zijn grote verschillen tussen de verschillende soorten zowel qua samenstelling als qua risico op uitloging. Zo bevatten de sinters zeer veel zware metalen, die gemakkelijk kunnen vrijkomen uit dit gemakkelijk verbroekelbaar materiaal. De glazige slakken en loodslakken bevatten eveneens hoge concentraties zware metalen, maar deze zijn hier overwegend opgeslagen in moeilijk verweerbare fasen zoals glasfasen. De moffels bevatten overwegend minder metalen.

De meeste materialen zijn visueel goed van elkaar te onderscheiden. Enkele materialen lijken echter sterk op elkaar, zoals bijvoorbeeld steenkoolassen en sinters (zeker in fijnverdeelde toestand), lavasteen en slakken van La Calamine, ... Vaak zijn eenvoudig meetbare kenmerken voldoende om het onderscheid te maken. In hoofdstuk 5 wordt een overzicht gegeven van de kenmerken die in dit project bestudeerd werden. Om in aanmerking te komen voor de identificatieprocedure moesten deze kenmerken betrouwbaar en eenvoudig waarneembaar of meetbaar zijn. Op basis van densiteit, strek, hardheid, magnetisch gedrag en de vesiculariteit kan vaak reeds een onderscheid gemaakt worden. Verder werden sneltesten voor Zn, Pb en As uitgetest. Vooral de Zn-test is veelbelovend om snel een onderscheid te maken tussen materialen, vooral wanneer het gaat om fijnverdeeld materiaal gemengd met aarde. Ook een draagbare XRF biedt goede perspectieven voor een snelle identificatie. Op basis van de gegevens uit hoofdstuk 5 werd de te volgen procedure voor de identificatie uitgewerkt (zie hoofdstuk 6).

Als algemeen besluit kan gesteld worden dat de meeste materialen vrij gemakkelijk te onderscheiden zijn op basis van visuele en andere eenvoudige kenmerken. Uitzondering zijn de loodslakken, slakken van Campine, hoogovenslakken van Umicore en silicaatslakken van Plombières. Deze materialen zijn echter zo gelijkaardig qua productieproces, samenstelling en mineralogie dat het onderscheid uit milieustandpunt niet zo belangrijk is.

Het onderscheid tussen zinkassen en steenkoolassen, waarbij er wel een groot verschil is in samenstelling en risico, is echter duidelijk. Indien de materialen zeer fijn verdeeld zijn, zodat er geen herkenbare fragmenten aanwezig zijn, of zeer sterk vermengd zijn met grond, is het onderscheid moeilijk te maken. In geval van twijfel kan de snelle Zn-test of meting met een draagbare XRF uitsluitel brengen.

2 Overzicht materialen

Oplijsting van materialen die in het projectgebied gebruikt werden of kunnen worden in wegebouw of als wegverharding (beschrijving, analoge type materialen, algemene herkenningscriteria).

In dit hoofdstuk worden de materialen opgelijst die in het projectgebied gebruikt werden of kunnen worden in wegebouw of als wegverharding. De selectie van deze materialen gebeurde op basis van literatuurgegevens (o.a. Nieuwkoop, 1993), contacten met OVAM en gemeentebesturen in de Kempen en studie bureaus. Daarbij werden alleen materialen beschouwd die mogelijkervijze met de zinkassen verward kunnen worden. Materialen zoals grind en zand, die zeker gebruikt zijn in de wegebouw, werden niet weerhouden voor onderzoek omdat hun uitzicht algemeen gekend is, en ze dus niet te verwarren zijn met zinkassen.

De materialen worden hier opgelijst met een korte beschrijving, algemene herkenningscriteria en, indien van toepassing, analoge type materialen. Verder wordt ook steeds vermeld hoe groot de kans is dat deze materialen effectief worden aangetroffen in het doelgebied. Op de productieprocessen waarbij deze materialen gevormd worden, wordt in hoofdstuk 2 verder ingegaan.

De **terminologie** die in dit hoofdstuk, en in de rest van het rapport wordt gebruikt, wordt samengevat en toegelicht in **bijlage 1**. De term 'zinkassen' als verzamelnaam voor alle afvalproducten van zinksmelters is eigenlijk niet aangewezen. Dit is namelijk ook een technische term voor een schuim dat bij de huidige zinkwinning gevormd wordt, en waaruit Zn gewonnen wordt (dit is dus geen afvalproduct). Een betere benaming is "non-ferro assen die in het verleden gebruikt zijn in wegen/opritten e.d". In dit rapport wordt echter, voor gemakkelijksredenen, toch de term zinkassen behouden. Deze term is ook wijd verspreid.

Van de materialen die werden bestudeerd, werden representatieve stalen genomen voor verder onderzoek. In eerste instantie werd de studie uitgevoerd op duidelijke fragmenten (stalen ZA07LH01-ZA07LH65). In bijlage 2 wordt een overzicht gegeven van alle stalen, met plaats van herkomst, type en foto's. De bij dit rapport gevoegde 'determinatiedoos' bevat eveneens typische voorbeelden van de belangrijkste materialen. De uitgewerkte procedure werd achteraf ook getest op fijnverdeeld materiaal, waar geen duidelijke fragmenten aanwezig zijn. Deze stalen zijn sterk opgebroken, vaak met een bijmenging van bodem, en zijn dan ook moeilijk van elkaar te onderscheiden op basis van uiterlijk alleen. Deze stalen worden behandeld in hoofdstuk 3, 5 en 6. De 'determinatiedoos' bevat ook hiervan enkele voorbeelden.

2.1 Zinkassen Kempen

Verskillende zinkassenwegen werden bemonsterd in de Kempen (Lommel, Overpelt, Balen, Hechtel-Eksel, ...). Daarbij werd vastgesteld dat er 5 belangrijke types zijn: sinters, moffels, loodslakken, glazige slakken en afbraakmateriaal (vuurvaste stenen, bakstenen). Per type werden verschillende stalen geselecteerd om de variabiliteit te onderzoeken. Al deze stalen komen met zekerheid op grote schaal voor in de Kempen.

2.1.1 Sinters

(stalen ZA07LH04, ZA07LH013, ZA07LH017, ZA07LH024, ZA07LH027)

De sinters zijn de restanten van de zinkertsen in de moffels. Ze zijn zeer korrelig en verbrossen gemakkelijk. Door het hoge ijzergehalte zijn ze hoofdzakelijk

roodbruin gekleurd, maar ze vertonen vaak ook andere kleuren aan de oppervlakte (wit, geel, oranje, blauw). De sinters zijn vaak verkit met grind of keien, en kunnen (vooral in de onbedekte zinkassenwegen) een korst vormen. Ook onverbrande steenkoolfragmenten kunnen voorkomen, naast andere (soms glanzende) insluitsels. Voor dit materiaal bestaan er vele namen (ruimassen, kelderassen, ijzerassen, sintels, sinters); hier werd geopteerd voor de benaming 'sinters'.

Door het voorkomen van verschillende kleuren kunnen ze eventueel verward worden met de steenkoolassen. Bovendien komen ze, doordat ze gemakkelijk uiteenvallen, vaak voor als fijnkorrelig materiaal dat veel moeilijker te onderscheiden is van bodem of fijnkorrelige steenkoolassen dan de grote brokken.

2.1.2 Moffels

(stalen ZA07LH01, ZA07LH02, ZA07LH18, ZA07LH31)

De moffels komen veelal voor als scherven, soms ook als grotere buisfragmenten. Ze worden meestal gekenmerkt door een gladde kant met een glazuurlaag (buitenkant van de moffels), en vertonen vaak een "ronding" die goed herkenbaar is in grotere buisfragmenten. Aan de binnenzijde zijn vaak resten van sinters terug te vinden, die een gesmolten uitzicht hebben. De kapotte moffels werden immers niet schoongemaakt voor het storten. De algemene structuur van de moffels lijkt op beton, met grotere fragmenten in een fijnkorreliger matrix. Normaal is de grondmassa van de moffels grijs van kleur, af en toe worden ook paars-blauw gekleurde moffels aangetroffen. De moffels zijn normaal goed te herkennen aan de glazuurlaag, tenzij ze sterk opgebroken zijn en/of bedekt met grond. In dat geval zijn ze immers niet zo goed te onderscheiden van steenslagafval en dergelijke. In fijnverdeelde toestand gelijken ze ook sterk op bodemmateriaal. Op de in deze studie onderzochte locaties waren er echter steeds enkele duidelijke fragmenten aanwezig.

2.1.3 Loodslakken

(stalen ZA07LH12, ZA07LH14, ZA07LH19)

De loodslakken zijn overwegend massief, met hier en daar kleine vesikels, en zijn veel zwaarder dan de sinters en moffels. Ze zijn egaal grijs van kleur, zwaar en hard. Doordat ze zeer moeilijk op te breken zijn, komen ze in vrij grote brokstukken voor. Ze zijn vaak afgerond. Ze kunnen eventueel verward worden met grijsgekleurde natuurstenen (zoals kasseien) of andere hoogovenslakken (vb Campine-slakken, Umicore-hoogovenslakken, zie verder).

2.1.4 Glazige slakken

(stalen ZA07LH05, ZA07LH06 (vesiculair-vitrofyrisch), ZA07LH28, ZA07LH35 (vesiculair), ZA07LH07, ZA07LH34 (niet-vesiculair))

De glazige slakken lijken sterk op vulkanisch glas (glazige glans, schelpvormige breuk) doordat zij ook het resultaat zijn van een proces met een sterke verhitting gevolgd door snelle afkoeling. Ze kunnen verschillende kleuren hebben (grijs, zwart, blauw), en kunnen niet-vesiculair, vesiculair of vesiculair-vitrofyrisch zijn. De niet-vesiculaire glazige slakken lijken sterk op obsidiaan, zijn egaal gekleurd, en hebben geen of slechts enkele kleine vesikels. De vesiculaire glazige slakken hebben vele vesikels. De vesiculair-vitrofyrische glazige slakken hebben naast de vele vesikels ook een vitrofyrische textuur, nl. een glazige grondmassa met insluitsels. Staal ZA07LH35 werd ingedeeld bij de glazige, vesiculaire slakken,

maar heeft een afwijkend uiterlijk. Er zijn geen volledige vesikels aanwezig, maar aan het oppervlak zijn wel duidelijk sporen aanwezig van gasbelvorming (zie bijlage 2 voor foto's).

2.1.5 Afbraakmateriaal

(ZA07LH03 (vuurvaste steen), ZA07LH22, ZA07LH51 (baksteen))

Naast de slakken wordt er ook vaak afbraakmateriaal van de ovens teruggevonden, met name vuurvaste steen en baksteen.

De vuurvaste stenen zijn overwegend geel gekleurd, maar komen soms ook als paars-blauwe fragmenten voor. Qua structuur gelijken ze erg op de moffels, dus met grofkorrelige fragmenten in een fijnkorrelige matrix. Hiermee zouden ze dus eventueel verward kunnen worden. Het onderscheid tussen de twee is ook niet altijd zo duidelijk, omdat de vuurvaste stenen ook gebruikt werden in de ovens en rond de moffels. Te Plombières komen ook moffels voor waarin vuurvaste steen verwerkt is. Deze mogelijke verwarring houdt echter geen risico in, aangezien beide materialen wijzen op de aanwezigheid van zinkassen, en ook zeer gelijkaardig zijn qua samenstelling.

De bakstenen zijn ook gemakkelijk herkenbaar aan hun typische oranje kleur en (als geheel) rechthoekige vorm. Problematisch is wel dat baksteen ook voorkomt in ander steenslagmateriaal dat wordt gebruikt voor funderingen e.d. (zie ook hoofdstuk 5). Om te bepalen of het gaat om zinkassen zal dus ook naar de begeleidende materialen gekeken moeten worden.

2.1.6 Verspreiding

De zinkassen werden tot de jaren '60 waarschijnlijk voornamelijk gebruikt voor de ophoging van de eigen fabrieksterreinen (Jos Sterckx, persoonlijke communicatie). Deze ophoging is vandaag de dag nog zichtbaar, hoewel er de laatste jaren wel gesaneerd is. Ook in de arbeiderswijken rond de fabrieken (de zogenaamde "cités") werden zinkassen veelvuldig gebruikt voor wegen en opritten. Vanaf '60 begon de afname van de zinkassen door de gemeenten (gemeentebesturen Overpelt, Lommel, persoonlijke communicatie). In 1954 veranderde het productiesysteem in Overpelt (zie paragraaf 2.1.1.1.1), waardoor er vanaf dan korrelige sinters gevormd werden als afvalproduct. Aangezien de sinters pas na 1954 door de gemeenten gebruikt werden, zijn de sinters gebruikt in wegenwerken dus normaal allemaal van het korrelige type. De **sinters** van Rotem werden altijd gebruikt als bouw materiaal. Na de sluiting van de fabriek werden de afvalbergen systematisch afgegraven, deels voor recuperatie van Cu, deels voor toevoeging aan veevoerders, maar vooral voor de verharding van openbare wegen (Autenboer et al., 1998).

De **loodslakken** zijn o.a. gebruikt om de bedding van de Eindergatloop te bekleden, tijdens en na de oorlog om bomkraters op te vullen, en in Nederland in grote hoeveelheden voor de dijkenbouw. De loodslakkenberg die totdantoe aanwezig was in Overpelt werd bijvoorbeeld in 1944 volledig afgegraven om bomkraters te dichten (J. Sterckx, persoonlijke communicatie).

Naast ruimmassen en loodslakken zijn ook de **moffels** op vele plaatsen gebruikt, bijvoorbeeld in grachten (als afwateringsbuis) en fundering voor wegenbouw (na fragmentatie van de moffels).

De zinkassen waren zeer gegeerd: in '60 was de vraag naar assen groter dan het aanbod. Gemeentes namen de assen in grote hoeveelheden af en betaalden hier zelfs voor. Op basis van de facturen kan een schatting gemaakt worden van de totale hoeveelheid assen (vb. voor Lommel: van 1961-1978: 152.000 ton) (M. Geuens, persoonlijke communicatie).

2.2 Zinkassen Plombières – La Calamine

In de regio van Plombières – La Calamine (Oostkantons, België) werd ook zink geproduceerd. Daarbij werden eveneens verschillende soorten afvalproducten gegenereerd. De stalen van deze regio werden bemonsterd op de storthopen van La Calamine en Plombières.

2.2.1 Plombières

Te Plombières komen 4 soorten zinkassen voor: moffels, sinters, silicaatslakken en poreuze slakken

De **moffels** (stalen ZA07LH15, ZA07LH29, ZA07LH30) gelijken sterk op die van de Kempen, al komen op de storthoop nog grotere intacte fragmenten voor dan in de zinkassenwegen. Ze zijn ook afgerond, met een glazuurlaag aan de buitenkant en soms sinters aan de binnenzijde. Het centrale deel bestaat ook uit een betonachtige structuur, die grijs is (zoals in de Kempen) of geel wanneer vuurvaste steen gebruikt is. Staal ZA07LH30 is een paars-blauw gekleurde moffel met oranje vlekken.

De **sinters** (staal ZA07LH32) hebben een iets andere structuur dan deze van de Kempen. Ze zijn minder korrelig en bestaan ook uit grotere aaneengekitte fragmenten. Ze hebben wel dezelfde roodbruine grondkleur met gele, witte en blauwe vlekken.

De **silicaatslakken** (staal ZA07LH37) lijken sterk op de loodslakken (die te Plombières niet voorkomen). Ze zijn massief, zeer zwaar en zeer hard, met een sterk glanzend oppervlak (met glinsterende stipjes). Ze zijn overwegend grijs van kleur, met hier en daar roestvlekken. Op verse breukvlakken zijn ze donkerder grijs. Aan de buitenzijde zijn ze afgerond en glad, soms met banden.

De **poreuze slakken** (staal ZA07LH33) zijn zeer licht, en gelijken sterk op steenkoolassen. Ze hebben een zeer verwrongen uitzicht, met verschillende kleuren (grijs, geel, oranje), en goudgekleurde insluitsels. Ook restanten van steenkool komen voor.

2.2.2 La Calamine

Te La Calamine (Kelmis) kwam slechts 1 soort slak voor, die vrij homogeen is (stalen ZA07LH16, ZA07LH50). Deze poreuze, lichte slakken zijn roodbruin tot paarsroze van kleur, en gelijken sterk op natuurlijke lavasteen of puimsteen. Ze hebben een vrij verwrongen uiterlijk, en vertonen zeer weinig verweringsproducten. Ze zijn zeer poreus, met sporadisch kleine vaste insluitsels.

2.2.3 Verspreiding

Het is niet zeker of deze slakken voorkomen in de Kempen. Volgens Wintgens (1981) werden de slakken van Vielle Montagne tot 1974 gebruikt voor het vervaardigen van betonblokken. Waar deze gebruikt zijn, is onduidelijk. Verder zijn de voormalige ontginningsputten hoogstwaarschijnlijk opgevuld met slakkenmateriaal, en komen er ook nog storthopen voor. Aangezien de zinkassen van de Kempen op vrij grote schaal gebruikt zijn, bestaat de kans dat dit ook het geval is voor de slakken van Plombières-La Calamine.

2.3 Steenkoolassen

2.3.1 Steenkoolassen afkomstig van de stoomlocomotieven

(Stalen steenkoolassen ZA07LH20, ZA07LH21, ZA07LH23, ZA07LH36)

Steenkoolassen werden bemonsterd op 3 locaties: NMBS-terreinen te Kessel-lo (1 Mei-laan) en Hasselt (Kuringersteenweg), en de mijnterril Winterslag te Genk.

De steenkoolassen kunnen voorkomen in verschillende vormen. Ze zijn meestal vrij licht maar kunnen ook zwaarder zijn. Ze hebben grillige vormen, zijn sterk vesiculair en kunnen verschillende kleuren hebben (oranje, witgeel, paars, grijs, groen). Ze zijn soms ook glad aan de buitenzijde en sterk glanzend en vesiculair aan de binnenkant. Kleinere fragmenten zijn vaak bolvormig, met zeer gladde buitenkant die paars-rood-bruin is, en een glanzende, zwarte binnenzijde. Soms komen ook kleine oranje of witte insluitsels voor. Naast de echte assen (afvalproducten van de verbranding) komt ook onverbrande steenkool voor (soms verkit met de assen) en cokesfragmenten (zie 1.10 en 1.11). De steenkoolassen kunnen door hun kleuren verward worden met de sinters. Qua structuur lijken ze dan weer meer op de glazige slakken of slakken van La Calamine. In fijnverdeelde toestand zijn ze zeker te verwarren met fijnverdeelde zinkassen.

De steenkoolassen komen met zekerheid voor in het BeNeKempen gebied. De steenkoolassen afkomstig van de stoomlocomotieven (enige tractiewijze van 1835 tot ca. 1950) werden hoofdzakelijk gebruikt als funderingsmateriaal onder sporen, perrons, dienstwegen, parkings, en als ophogingsmateriaal van terreinen. Vele stationssporen en bijsporen zijn vandaag nog steeds gefundeerd met dit materiaal (Rapport ABO, 2004). De steenkoolassen komen echter niet alleen op en rond sporen voor. Ook bij particulieren is de kans op aanwezigheid van steenkoolassen zeer groot, omdat de restanten van de steenkoolkachel vaak gebruikt werd voor de verharding van opritten e.d. In deze studie werd ook vastgesteld dat steenkoolassen gebruikt werden voor funderingen (gemengd met baksteen en steenslag) (staal ZA07LH55) en wegen (Misseweg, Balen).

Daarbij beschikten de meeste zinksmelters over eigen energie-installaties waarbij ook steenkoolassen werden gevormd (zie ook hoofdstuk 2). De steenkoolassen komen dus vaak gemengd voor met zinkassen, zoals ook tijdens de staalname voor deze studie werd vastgesteld (o.a. Budel Fabrieksstraat, Kastanjedreef Neerpelt).

Omwillen van hun gelijkaardig uitzicht, en het feit dat ze zeker beide voorkomen in het doelgebied (soms zelfs gemengd), is verwarring tussen steenkoolassen en zinkassen zeker mogelijk. Het onderscheid maken tussen deze materialen werd dan ook als een prioriteit beschouwd in het project.

2.3.2 Steenkoolassen afkomstig van de moderne poederkoolcentrales

In de moderne poederkoolcentrales worden 2 afvalproducten geproduceerd: poederkoolvliegias (PKVA) en E-bodemias. De PKVA is een zeer fijn, grijs poeder dat lijkt op fijn, grijs zand of cement. Het is qua uitzicht dus niet te verwarren met zinkassen, en komt bovendien ook niet als los poeder voor in het doelgebied (mogelijk verwerkt in beton).

De E-bodemias zijn overwegend grofkorrelig, en lijken op grof grijs zand. Ze kunnen echter ook slakfragmenten bevatten die mogelijk verward kunnen worden met zinkassen. Deze slakfragmenten zijn overwegend zeer licht, sterk vesiculair (puimsteenachtig) en zeer fragiel (gemakkelijk met de hand open te breken). Ze zijn meestal lichtgrijsgekleurd, soms ook donkerder grijs of roodachtig. Af en toe komen kleinere, glazige slakken voor die enigszins gelijken op de glazige slakken van de zinkassen. Deze zijn zwart, glanzend met kleine ronde vesikels. Deze glazige E-bodemias kunnen verward worden met de glazige slakken, maar ze vormen slechts een zeer klein percentage van de E-bodemias.

De PKVA en E-bodemias worden momenteel gebruikt in de wegenbouw en betonblokkenindustrie (Vliegiasunie, 2003) en kunnen dus als dusdanig voorkomen in het studiegebied. Het is mogelijk dat gelijkaardige materialen, afkomstig van oudere electriciteitscentrales, vroeger wel als los materiaal gebruikt werden in de wegenbouw.

2.4 Slakken staalindustrie

(stalen ZA07LH25 en ZA07LH26)

Van Sidmar werden 2 soorten slakken van de staalindustrie bekomen: LD-slakken en LD-grind.

Beide bestaan uit lichtgrijze en grijsbruine (matte) klompjes van enkele cm doorsnede, met enkele vesiculaire openingen. De LD-slakken zijn binnenin donkergrijs en glanzend, terwijl het LD-grind lichtgrijs is en mat. Beide lijken enigszins op de loodslakken en de Campine-slakken, en eventueel ook op grijsgekleurde natuursteen.

LD-slakken worden gebruikt als meststof (omwille van het fosfaatgehalte en het bekalkingseffect), als funderingslaag voor de wegenbouw en als ballast voor spoorwegen (Das et al., 2007). Het is dus zeer waarschijnlijk dat LD-slakken voorkomen in het doelgebied.

2.5 Slakken Campine

Van het bedrijf Campine NV (recyclage van Pb) werden 4 afvalproducten van de huidige Pb-recyclage bekomen: loodsteen (hard lood en zacht lood) en slakken

(hard lood en zacht lood). Ze lijken allemaal, behalve de zacht lood slakken, op loodslakken (zie 1.1.3), zeker als verse breukvlakken vergeleken worden, en op de hoogovenslakken van Umicore Hoboken. Er werden geen stalen onderzocht van het vroegere productieproces, in een eventuele vervolgstudie zou het interessant zijn hier aandacht aan te besteden.

De **hard lood-loodsteen** (ZA07LH08) fragmenten zijn enkele cm in doorsnede, met een vette, metalige glans. Ze zijn donkergrijs, zwaar, massief met hier en daar kleine vesiculaire holten. Lokaal komen goudkleurige puntjes of zones voor.

De **hard lood-slakken** (ZA07LH09) zijn eveneens enkele cm in doorsnede. De verse breukvlakken glanzen sterk (puntjes), elders hebben de slakken een matte, vette glans. De slakken zijn overwegend massief, maar aan de randen kunnen glazige zones voorkomen. Ze zijn overwegend donkergrijs, soms is de buitenkant meer blauwgrijs gekleurd met grijze vlekken.

De **zacht lood-slakken** (ZA07LH10) zijn dunne, afgeronde schillen van enkele cm lang. Aan de buitenzijde zijn ze mat, met cirkelvormige vlekken, aan de binnenzijde sterk glanzend (petroleumkleuren).

De **zacht lood-loodsteen** (ZA07LH11) zijn opnieuw fragmenten van enkele cm doorsnede. Ze hebben een matte glans, zijn donkergrijs en binnenin (na openkloppen van de fragmenten) zijn glanzende stipjes zichtbaar die deels goudkleurig zijn. Aan de buitenzijde van de fragmenten komt soms een witte neerslag voor.

De Campine-slakken worden gebruikt in wegenwerken (Campine, 2007) en kunnen dus voorkomen in het studiegebied.

2.6 Hoogovenslakken Umicore Hoboken

De hoogovenslakken van Umicore Hoboken werden verkregen in 2 korrelgroottes: 0-4 mm en 4-32 mm. De 0-4mm fractie (ZA07LH40) ziet eruit als grofkorrelig, donkergrijs zand. De 4-32 mm (ZA07LH41) fractie zijn hoekige, grijze blokken die een beetje glanzen. Ze zijn hard en zwaar, de verse breukvlakken glinsteren. De 4-32 mm hoogovenslakken lijken op de loodslakken, Campine-slakken en staalslakken (LD-slakken en LD-grind). De hoogovenslakken worden gebruikt in de betonindustrie (Verguts, 2005) en kunnen als dusdanig voorkomen in het studiegebied.

2.7 MSWI-assen

De MSWI-assen (municipal waste incinerator assen) zijn afkomstig van huisvuilverbranding. Tijdens de verbranding van huisvuil om energie te genereren worden verschillende residues gevormd: vliegassen, APC residues en bodemassen. Vliegassen en APC-residues zijn zeer fijnkorrelig, en zien eruit als fijn, grijs zand. Aangezien ze niet te verwarren zijn met zinkassen werden ze niet verder beschouwd. Bovendien worden deze afvalproducten herbruikt in de cementindustrie (Chandler et al., 1997), en komen ze niet voor als los poeder.

De MSWI-bodemassen worden voor gebruik gewassen en gesorteerd. De 'ruwe' bodemassen, dus voor het wassen en sorteren, verlaten de MSWI-installaties normaal niet, en worden ook niet gebruikt in de wegenbouw. Het is wel zo dat vroeger de bodemassen niet gewassen en gesorteerd werden, en ook vandaag is dit waarschijnlijk niet overal zo. Het is dus mogelijk dat ruwe bodemassen toch ergens voorkomen. Deze zijn echter herkenbaar aan de typische geur (of stank) van huisvuil, en aan de aanwezigheid van plastic, metaal, glas, ... Dit materiaal werd dan ook niet verder opgenomen in de studie.

Van de gewassen, gedroogde en gesorteerde MSWI-bodemassen werden 3 fracties onderzocht: 0-2 mm, 2-6 mm, 6-50 mm. De 0-2 mm fractie (ZA07LH61) ziet eruit als grofkorrelig, lichtgrijs zand. De 2-6 (ZA07LH60) en 6-50 mm (ZA07LH59) fractie zijn volledig gelijkaardig, met uitzondering van het verschil in formaat. Beide bestaan uit een mengeling van slakken en stukjes glas, baksteen en porcelein. De slakken zijn grijsgekleurd met fel-oranje vlekken en lijken enigszins op uitgehard cement.

De MSWI-bodemassen worden gebruikt in beton en cement (Chandler et al., 1997) en zouden dus als dusdanig kunnen voorkomen in wegen. In losse toestand komen ze normaal niet voor.

2.8 Asfalt

(staal ZA07LH62 en ZA07LH65)

Asfalt is uiteraard ook gebruikt in de wegenbouw in de Kempen. Asfalt is gemakkelijk herkenbaar aan de conglomeraat structuur (~beton), met een gitzwarte glanzende grondmassa waarin grotere fragmenten natuursteen (kiezels e.d.) voorkomen. Asfalt is vaak ook bedekt met een steenslaglaag. De kans op verwarring met zinkassen lijkt vrij klein, omdat iedereen vertrouwd is met het uitzicht van asfalt. Ook de petroleumgeur is karakteristiek.

2.9 Steenkool

(stalen ZA07LH52, ZA07LH53)

De steenkoolstalen zijn afkomstig van de mijnterril Winterslag (Genk). Ze zijn zwart gekleurd, met een vettige glans. Ze zijn vaak gelaagd, met vlakke randen, en niet poreus. Ze zijn ook zeer zacht, en geven een zwart poeder af.

Omdat de steenkoolassen vaak onvolledig verbrande steenkool bevatten, is het mogelijk dat ook gewone steenkool voorkomt in wegfunderingen en op opritten e.d. Verwarring met zinkassen lijkt ook hier weinig waarschijnlijk, omdat de meeste mensen wel vertrouwd zijn met het uitzicht van steenkool.

2.10 Cokes

(staal ZA07LH66)

De cokes-stalen zijn afkomstig van Sidmar, Gent. Cokes ontstaat door de droge destillatie van steenkool, waarbij de vluchtige componenten verdampen. De resulterende cokes is daardoor zeer licht en sterk vesiculair, grijs tot zwart gekleurd en vaak sterk glanzend (lijken op scoria, zie bijlage 1). Bij de verbranding van cokes ontstaat weinig of geen rook. Om deze reden, en om hun hoge porositeit, worden ze veel gebruikt als brandstof in hoogovens (referentie Wikipedia). De stalen van de cokes werden slechts in een laat stadium van het project verkregen, daarom konden hier niet alle tests op uitgevoerd worden. Ze zijn echter visueel goed te herkennen.

2.11 Lavasteen – natuurlijke vulkanische gesteenten

Twee soorten lavastenen werden in de studie opgenomen: een lavasteen die teruggevonden werd onder een zinkassenweg (Wateringstraat, Neerpelt) (ZA07LH64) en lavastenen gebruikt voor de aanleg van groendaken (ZA07LH58). Beide zijn sterk vesiculair, maar er is een groot verschil in densiteit. De groendak-lavastenen zijn zeer licht, puimsteenachtig, en hebben verschillende kleuren (grijs, geelbruin, roodbruin). Sporadisch zijn kleine, glanzende insluitsels te zien (mica's, veldspaten). De lavasteen uit de Wateringstraat is veel zwaarder, en roze gekleurd, met kleine insluitsels. Deze laatste lijkt enigszins op de slakken van La Calamine. Het duidelijkste onderscheid tussen de natuurlijke lavastenen en de slakken is de aanwezigheid van mineralen zoals mica's.

Natuurlijke lavastenen zijn dus ook gebruikt voor wegenbouw, en kunnen ook in andere toepassingen voorkomen in het studiegebied.

2.12 Gasfabrieken

(staal ZA07LH67)

Op de vroegere gasfabrieksterreinen worden hoofdzakelijk twee types afvalproducten gevonden: teer en ijzeraarde (cyanideverbindingen). Teer is niet te verwarren met zinkassen, omwille van zijn sterke geur, het is ook volledig zwart gekleurd. Ijzeraarde zijn kleiige aggregaten van aarde, die blauw of groen gekleurd zijn omwille van de aanwezigheid van cyanideverbindingen. Omdat deze stalen slechts in een zeer laat stadium verkregen werden, zijn hier geen testen op uitgevoerd. Ijzeraarde is echter niet te verwarren met zinkassen, omwille van zijn kleur. Bovendien zijn dit geen harde fragmenten, maar aaneengekitte aarde.

2.13 Varia

Hier worden de stalen gegroepeerd waarvan telkens maar 1 staal onderzocht werd.

- Kasseien (ZA07LH56): deze werden mee opgenomen omdat ze eventueel verward zouden kunnen worden met loodslakken. Kasseien zijn min of meer kubische blokken van porfier (afmetingen 15-20 cm), die vrij zwaar zijn ($\rho \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$).

- Gebrande schist (ZA07LH64): ontstaan door verbranden van schiefer op mijnterrils voor recuperatie van steenkool. De structuur is volledig gelijk aan die van schiefer (langwerpig, gelaagd), maar de gebrande schist is oranje-roze gekleurd ipv zwart-grijs.

- Funderingsmateriaal Holsbeek (ZA07LH55): dit materiaal dat werd teruggevonden in de fundering van een huis te Holsbeek (daterend van ca 1920) is een mengsel van steenkoolassen en steenslag (fragmenten baksteen en cement). De baksteenfragmenten werden apart bemonsterd (ZA07LH39) om het verschil te bepalen met de baksteen in contact met zinkassen.

- Beton (ZA07LH63): een staal van beton werd bekeken. Beton bestaat uit een meestal grijsgekleurde grondmassa (cement) waarin natuursteenfragmenten (kiezels, ...) voorkomen. De structuur hiervan is zo sterk verschillend van alle slakfragmenten die onderzocht werden, dat verwarring uitgesloten lijkt. De enige slakken die hier enigszins op lijken zijn de MSWI-assen, maar deze bevatten geen natuursteenfragmenten.

- Staal ijzersmelterij (ZA07LH38): dit staal werd teruggevonden in de funderingen van een huis waar vroeger een ijzersmelterij aanwezig was. Dit fragment lijkt sterk op de glazige slakken van de zinkassen (glasglans, schelpvormige breuken, afgerond) maar is felgroen gekleurd en glanst sterker. Aan de mattere kant komen kleine witte insluitsels voor.

Er werden geen stalen onderzocht van arseenslakken (ontstaan bij de productie van As), omdat hiervan geen stalen meer te vinden waren (vb. vroegere arseenfabriek te Reppel is volledig gesaneerd).

3 Productieprocessen

Bondige beschrijving van het productieproces met schema (met aanduiding van eventuele aanpassingen van het productieproces en de invloed op materialen).

In dit hoofdstuk wordt een kort overzicht gegeven van de processen die aanleiding geven tot de verschillende afvalproducten besproken in hoofdstuk 2. De natuurlijke vormingsprocessen van steenkool, natuursteen e.d. worden hier niet besproken.

3.1 Zinkassen Kempen

3.1.1 Zinkfabrieken van Overpelt en Lommel

Onderstaande tekst werd geschreven door **dh. Jos Sterckx**. Met uitzondering van de naamgeving, die waar nodig werd aangepast naar analogie met de rest van het rapport, werd de tekst integraal overgenomen. Bijkomende informatie uit andere referenties wordt expliciet vermeld.

3.1.1.1 Korte historiek

3.1.1.1.1 Overpelt (B)

De industriële activiteiten werden opgestart in **1888** met een **Arseenfabriek** en in **1889** werd de eerste **loodoven** in bedrijf gesteld. De eigenlijke **zinkproductie** nam een aanvang in **1893** met de in gebruik name van de eerste zinkovens met liggende moffels. De zinkactiviteit werd daarmee de hoofdactiviteit van de fabriek.

Het zink werd voornamelijk gewonnen uit zinkblende, een concentraat van zinksulfide (ZnS) met als mogelijke nevenelementen naast ijzer voornamelijk cadmium, koper en lood. Deze zwavelhoudende ertsen kunnen niet rechtstreeks thermisch verwerkt worden tot zinkmetaal maar moeten eerst worden omgezet naar oxides met de verbranding van het zwavel tot SO₂. Deze operatie noemt men het roosten van de concentraten. De eerste jaren werd het vrijkomende SO₂ geloosd in de atmosfeer! Vanaf 1898 werden de SO₂ roostgassen verder omgezet naar zwavelzuur via het Lodenkamerprocédé wat een grote verbetering qua emissies van SO₂ tot gevolg had.

De manuele roostovens van het Rhenianatype werden in 1928 vervangen door de mechanische Spirletovens. Uiteindelijk werden deze laatste in **1954** vervangen door de in Overpelt ontwikkelde "Fluosolid"ovens, een speciaal type van wervelbedoven. Deze technologie produceerde de korrelvormige gerooste korrels die toelieten bij de gemoderniseerde zinkovens over te gaan tot een mechanische lading. Samen met de nieuwe roosttechnologie werd ook een nieuwe zwavelzuurfabriek gebouwd op basis van het contactprocédé. De wervelbedovens en zwavelzuurfabricage bleven in dienst tot het sluiten van de zinkfabricatie uit ertsen in 1992.

De periode 1954-1956 was ook een revolutie op het gebied van de "liggende moffels" omdat in die periode de "individuele condensoren of tippen" werden vervangen door een globale condensor per ovenhelft. Dit in Overpelt ontwikkelde systeem werd daarna wereldwijd ook door andere thermische zinkfabrieken overgenomen. De vernieuwde technologie liet tevens toe, in combinatie met de nieuwe roosttechnologie, de ovens semi-mechanisch te laden.

Uiteindelijk werd het thermisch procédé definitief verlaten met de start van de hydrometallurgische zinkwinning door elektrolyse in 1974. De primaire zinkproductie (uit ertsen) werd definitief gestopt in 1992.

De loodovens werden voornamelijk gevoed met koper- en loodrijke restproducten van de zinkovens. Deze ovens waren dan ook niet continu in bedrijf. De loodwinning gebeurde in een jaarlijkse campagne waarvan de duur afhankelijk was van de hoeveelheid in het verlopen jaar verwerkte koper- en loodhoudende concentraten. Deze jaarlijkse campagnes liepen tot 1966 waarna deze koper- en loodhoudende residuen in Hoboken werden verwerkt.

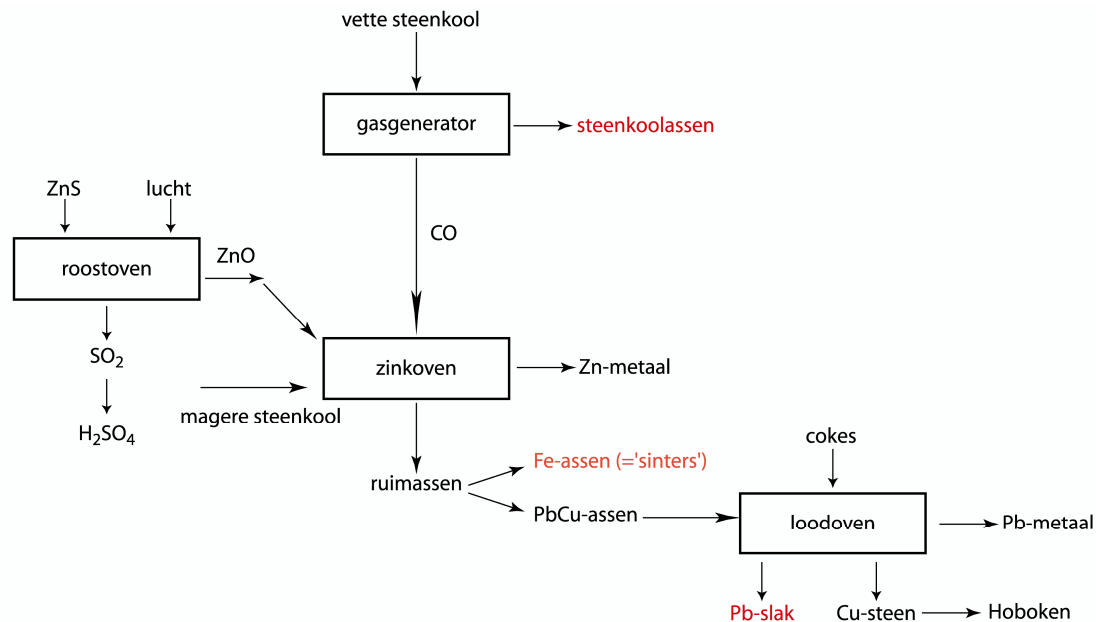
3.1.1.1.2 Lommel (B)

Lommel kende alleen een thermische zinkwinning die in 1904 werd opgestart. Ze verliep zowel qua roosttechnieken als exploitatie van de zinkovens op een gelijkaardige wijze als in het zusterbedrijf van Overpelt. Alleen werd in de tweede helft van de jaren '50 de roost- en zwavelzuurproductie hier volledig stil gelegd en werden de ovens vanaf dan zoals in Overpelt mechanisch geladen met gerooste korrelvormige ertsen uit de roostovens van Overpelt.

De thermische zinkfabriek van Lommel bleef in dienst tot einde 1973, wanneer de productie werd overgeheveld naar de nieuwe zinkelektrolysefabriek van Overpelt.

3.1.1.2 Omschrijving van de processen (zie schema)

We willen ons hier beperken tot een bondige beschrijving van de processen die in het verleden aanleiding hebben gegeven tot het produceren van reststoffen die in de omgeving verspreid werden voor de verharding van wegen. Figuur 2.1 geeft een schematisch overzicht van het productieproces te Overpelt-Lommel.



Figuur 3.1 Schematisch overzicht van productieproces te Overpelt-Lommel met gevormde afvalproducten.

3.1.1.1.3 Roosting en zwavelzuur

Zoals reeds vermeld in de historiek moeten de ertsen eerst worden geroost alvorens ze ingezet kunnen worden in de zinkovens. Deze roosting is in feite een verbranding van de zwavel in de ertsen waarbij een metaaloxide achterblijft en het sulfide (gebonden zwavel) wordt omgezet in het gasvormige SO₂. Dit gebeurt in de roostovens op een temperatuur rond 1000°C. De reactie is “exotherm” waardoor er voldoende warmte vrijkomt bij de verbranding van het sulfide om de temperatuur in de ovens op peil te houden.

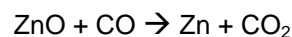
In de loop van de geschiedenis werden verschillende types van roostovens gebruikt. In de eerste periode tot 1928 waren de Rhenania-ovens in gebruik. Deze vroegen zeer zware handenarbeid omdat de te roosteren blendes met de hand, middels zware rakels op de roostvloer moesten omgewoeld worden. Vanaf 1928 beschikte men over ronde etage-ovens, de Spirlet-ovens, waarbij de omwoeling van het roostgoed mechanisch gebeurde. Tenslotte werden vanaf 1954 de wervelbedovens in dienst genomen. Bij deze in Overpelt ontworpen technologie werden de zinkblendes eerst gekorrelt in de Korrelmakerij waarbij als bindmiddel verdund zwavelzuur werd gebruikt. Vervolgens werden deze korrels geïnjecteerd in de roostovens. Vanuit de vloer van deze ovens werd perslucht ingeblazen waardoor de brandende korrels een wervelend bed vormden dat langzaam naar de uitgang van de ovens “vloeyde” vanwaar de naam “Fluo-solid”oven.

De SO₂ gassen werden gereinigd in elektrofilters en wastorens en vervolgens omgezet in SO₃ gas, tot de jaren 1950 via de loden kamers, daarna via het contactprocédé. Uiteindelijk werd het SO₃ in de absorbtietorens omgezet in zwavelzuur.

Gedurende gans dit proces werden geen afvalstoffen gevormd die in aanmerking konden komen voor gebruik in funderingen of wegenwerken.

3.1.1.1.4 Zinkovens

Het zink wordt uit de gerooste ertsen gewonnen door het in de roosting gevormde zinkoxide (ZnO) te reduceren met magere fijne (0-6 mm) kolen. Dit gebeurt in moffels die moeten afgesloten zijn van de lucht en waarbinnen een temperatuur heerst tussen 1400 en 1600 °C. Hierbij treedt een dubbele reactie op:

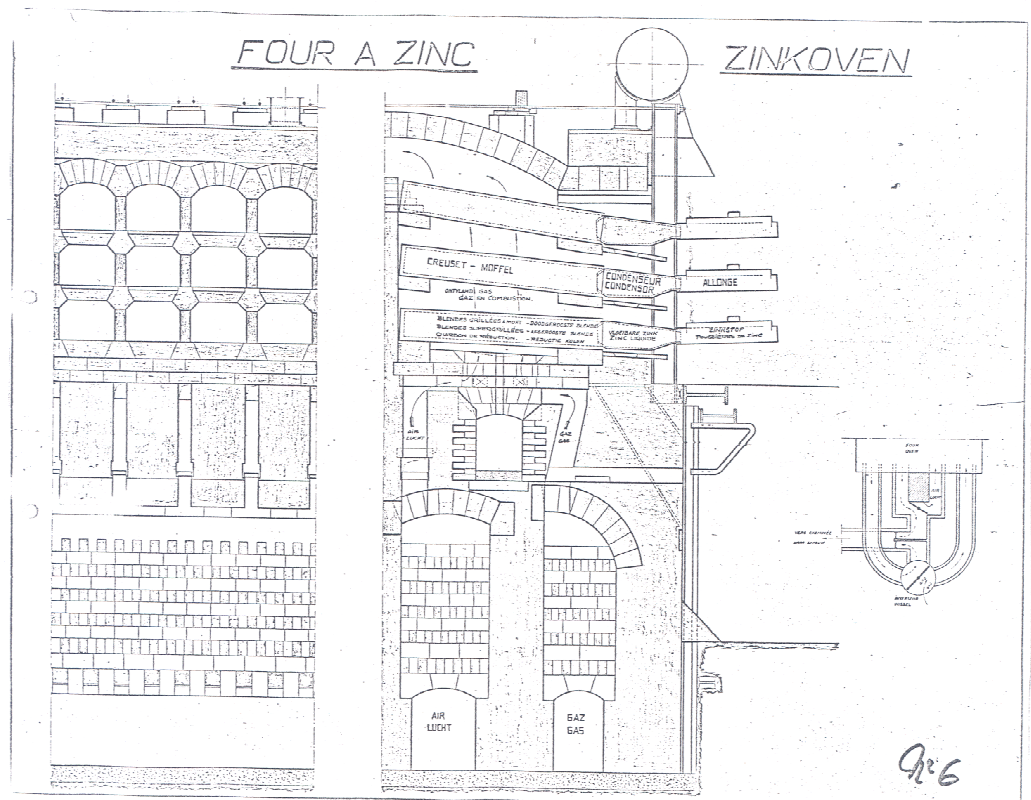


Wat er in feite gebeurt is dat bij het laden van de moffels de steenkool reeds begint te branden door de nog aanwezige lucht. Aangezien de moffels echter van de lucht worden afgesloten ontstaat er een tekort aan zuurstof en dus een onvolledige verbranding tot CO. Door de hoge temperatuur (minimaal 1200 °C) kan het CO zijn tekort aan zuurstof (O) gaan halen bij het ZnO waardoor het verder wordt omgezet tot CO₂ terwijl het Zn als metaal vrijkomt en onmiddellijk in de dampfase gaat. Door de aanwezige koolstof (C) in de steenkool wordt op deze hoge temperatuur en in afwezigheid van vrije zuurstof het in de reactie gevormde CO₂ dadelijk terug gereduceerd tot CO. Samen met het zink worden ook cadmium en een klein deel van het lood vervluchtigd.

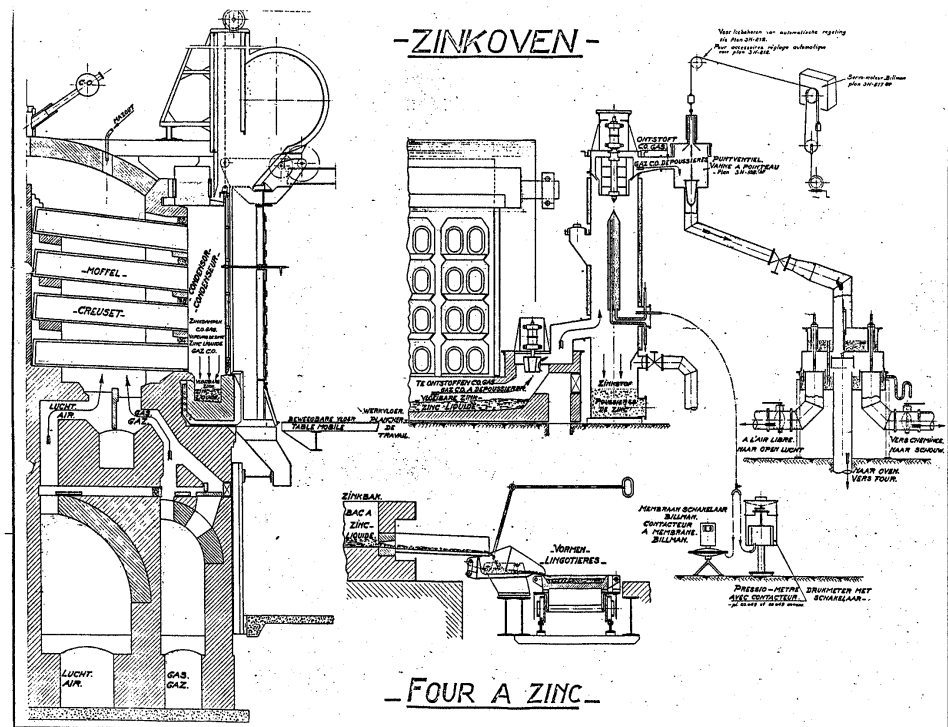
De metaaldampen worden opgevangen in een condensor waar ze condenseren tot vloeibaar metaal. Tot de helft van de jaren 50 (zie figuur 2.2) was er één condensor per moffel (de zgn. “tippen”) in refractair materiaal, waarop dan nog een

metalen verlengbuis werd gezet (de "allonge") waarin de laatste dampen werden opgevangen die er condenseerden onder de vorm van zinkstof. Via deze "allonges" ontsnapte ook een deel CO-gas aangezien de moffels in overdruk werkten. Dit gas werd aan de uitgang verbrand: op iedere "allonge" zag men dan ook een kleine gasvlam. Vanaf 1954-1956 (zie figuur 2.3) werden deze condensors vervangen door één grote condensorkamer per ovenkant. Hierbij werden de CO-gassen die vrij kwamen uit de moffels na een ontstopping gerecycleerd naar de verbrandingskamers van de zinkovens.

Moffels en condensors werden ter plaatse gemaakt in de **moffelfabriek**. Uit een mengeling van "vuurvaste aarden", voornamelijk kleisoorten, werden de moffels geperst en eerst een drietal weken gedroogd in de droogkamers. Daarna werden ze bedekt met een glazuurlaag en na nog twee weken rusten in verwarmde kamers op 80 C, uiteindelijk gebakken in de "tempe rovens" rond 900 C. Ze werden op deze temperatuur gehouden tot ze rechtstreeks naar de ovens werden gebracht.



Figuur 3.2 Zinkoven met 1 moffel per condensor



Figuur 3.3 Zinkoven met 1 grote condensor per ovenkant

De brandstof voor de verhitting van de ovens was tot midden van de jaren '50 generatorgas. Dit werd ter plaatse geproduceerd uit vette steenkool in de **gasgeneratoren**. Hierbij werden als reststof **steenkoolassen** gevormd die hoogst waarschijnlijk eveneens in wegen en voor funderingen zijn gebruikt. Met de bouw van de nieuwe zinkovens in de helft van de jaren 50 werd het generatorgas vervangen door de injectie van zware stookolie waarbij ook het vrijgekomen CO uit de zinkovens in de verbrandingskamers werd gerecycleerd (zie hoger).

Een volledige distillatiecyclus duurde 24 uur. Om 6.00 's morgens werden de ovens open gemaakt en de distillatierest, bestaande uit een overmaat steenkool en de reststoffen van de ertsen verwijderd. Dat vormde de zo genaamde ruimmassen of **sinters**. De samenstelling van de sinters is sterk veranderlijk en hangt af van de grondstoffen (ruwe blende en steenkool), van het type van roost- en reductieovens, van de bereikte temperatuur en van het vakmanschap van het ovenpersoneel (Autenboer et al., 1998).

Vervolgens werden in de loop van de cyclus eventueel gebroken moffels verwijderd en vervangen door nieuwe, voorverhitte moffels waarna opnieuw werd geladen en de oven gesloten met de condensor.

Bij de ruimmassen werd een onderscheid gemaakt tussen deze afkomstig van Pb en Cu houdende ertsen en deze van de hoofdzakelijk Fe houdende. De Pb en Cu rijke ruimmassen werden tot einde jaren 50 gewassen om de overmaat steenkool te verwijderen (cfr de kolenwasserijen in de steenkoolmijnen) en werden voorlopig

gestockeerd in afwachting van de "loodcampagne". De andere (sinters) werden afgevoerd met de ons bekende bestemming.

Vanaf de jaren 60 werden de ruimassen niet langer gewassen maar werd de energie uit de nog resterende steenkool in de assen gerecupereerd in een wervelbedoven (de ruimassen-oven).

De levensduur van een zinkoven was gemiddeld drie jaar. Bij het einde van zijn levensduur werd de oven na afkoelen volledig afgebroken en opnieuw opgebouwd. Het **afbraakpuin** evenals de **gebroken moffels** werden ofwel afgevoerd naar de industriële stortplaats aan de overkant van de Fabriekstraat (het nu afgewerkte Klasse I stort) of werden gebruikt als opvul- of funderingsmateriaal. Aangezien de gebroken moffels niet werden leeggemaakt voor gebruik, kunnen ze hoge metaalconcentraties bevatten.

3.1.1.1.5 Loodovens

Zoals reeds hoger vermeld was de loodoven maar in een beperkte jaarlijks campagne in gebruik voor de verwerking van de Pb- en Cu houdende ruimassen. Het was een verticale schachtoven waarin het Pb met behulp van cokes op hoge temperatuur werd gereduceerd tot metaal. In tegenstelling tot zink verdampt lood nog niet op de reductietemperatuur van boven de 1000 °C, maar werd het als vloeibaar metaal onderaan de oven afgetapt. Door de hoge temperatuur in de oven werden ook de resterende ganggesteenten gesmolten. Het Cu werd onder deze omstandigheden nog niet tot metaal gereduceerd maar vormde verbindingen met het ganggesteente zoals silicaten, gekend als kopersteen. Samen met de gesmolten ganggesteenten werd dit eveneens bij tussenpozen onderaan de smeltoven afgetapt in konische wagentjes waarbij het kopersteen bezonk. Na afkoeling kon het kopersteen gescheiden worden van het ganggesteente. Dit gestolde ganggesteente is de ons bekende **loodslak**, die eveneens verschillende "toepassingen" kreeg zoals in wegen, dijken en bermen. De kopersteen werd verder tot koper verwerkt in de smelter van Hoboken.

3.1.2 Zinkfabriek van Balen

Onderstaande tekst werd geschreven door de heer Jos Sterckx.

3.1.2.1 Korte historiek

Tot het einde van de 19e eeuw was de zinkproductie geconcentreerd in het Luikse bekken waar de Vieille Montagne verschillende thermische zinkfabrieken uitbaatte op basis van het Dony-procédé van de liggende moffels (zoals in Overpelt, zie paragraaf 2.1.1.2). De ertsen werden in de omgeving gedolven (o.a. La Calamine-Moresnet) en waren van het oxidische type. Toen deze mijnen echter uitgeput geraakten moest men overschakelen op sulfidische ertsen die echter eerst moesten geroost worden (ook cfr Overpelt). Dit roostproces veroorzaakte in die periode echter ernstige emissies van SO₂ waardoor een inplanting in dicht bewoonde gebieden uitgesloten was. Daarom werd deze roostactiviteit ingepland in de dunbevolkte en toch qua infrastructuur (spoorweg en kanaal) goed voorziene Noorderkempen.

In 1885 werd dan ook in Balen een industriële installatie gebouwd voor het roosten van zwavelhoudende ertsen, bestemd voor de thermische zinkfabrieken van de Vieille Montagne in het Luikse. Vermoedelijk ging het om dezelfde

technologie als in die tijd toegepast in Overpelt en Lommel (Rhenaniatype). Een **loodfabriek** werd opgestart in 1909. Deze bleef in bedrijf tot 1976.

Vanaf 1929 werd begonnen met de voorbereidingen voor een zinkproductie via elektrolyse. Eerst werd in 1929-1931 de roosting (Spirletovens?) uitgebreid samen met de zwavelzuurproductie. In 1932 werd de **elektrische centrale** gebouwd en in 1935 startte de **elektrolytische zinkwinning**. Hierbij wordt het zink uit de gerooste ertsen opgelost in een zwavelzuur midden. De loogrest met nog een deel zink, lood, zilver en ijzer werd thermisch behandeld in de **cubilotoven** ter winning van het resterende zink in de vorm van een oxide en het lood en zilver in de vorm van metaal. Het ijzer kwam terecht in de slak. In 1956 (zie ook Overpelt) werden de oude roostovens vervangen door Wervelbedovens, gecombineerd met het moderne contactprocédé voor de zwavelzuur productie.

Begin van de jaren 70 werd de zinkelektrolyse gemoderniseerd en werd de thermische residubehandeling vervangen door een langs natte weg (zie verder) zodat in 1973 de cubilotovens werden gesloten, gevolgd zoals reeds hoger vermeld door het stoppen van de loodproductie in 1976.

De slakken van de loodfabriek en van de cubilotovens werden samen gestockeerd op de "slakkenberg". Deze werd in 2001 verwijderd.

3.1.2.2 Korte omschrijving van het proces

Aangezien we niet kunnen beschikken over concrete technische bronnen in verband met Balen moeten we ons hier in grote mate beperken tot een omschrijving op basis van de enkele gegevens waarover we beschikken en de parallellen met Overpelt.

3.1.1.1.6 Roosting en zwavelzuur

De ontwikkeling van deze technologie in Balen loopt, naar we vermoeden, volledig parallel met deze in Overpelt en Lommel. In de eerste periode de manuele roostovens van het Rhenaniatype, na enkele jaren gekoppeld aan het lodenkamerprocédé voor de winning van zwavelzuur uit het vrijgezette SO₂. Zoals in Overpelt, volgde rond 1929 de uitbreiding met de indienstname van Spirletovens. Deze werden in dezelfde periode als Overpelt (in 1956) vervangen door wervelbedovens, ontwerp Vieille Montagne/Dorr Oliver. Deze waren weliswaar van een ander type dan de ovens in Overpelt maar werkten volgens hetzelfde principe, gecombineerd met het contactprocédé voor de zwavelzuurproductie in vervanging van de loden kamers. Zoals in Overpelt werden in dit gedeelte van het proces geen reststoffen gevormd die in aanmerking konden komen voor gebruik in wegeaanleg.

3.1.1.1.7 Zinkproces

In tegenstelling tot Overpelt werd in Balen vanaf de aanvang in 1935 de hydrometallurgische zinkwinning toegepast. Hierbij worden de gerooste ertsen (ZnO) uitgeloozd in zwavelzuur midden. Hierbij gaan metalen zoals zink, koper, cadmium in oplossing onder de vorm van sulfaten. Uit de bekomen oplossing worden de "onzuiverheden" koper, cadmium, cobalt, nikkel,... verwijderd door "cementatieprocessen" (neerslaan van deze metalen via zinkpoeder). De gezuiverde oplossing gaat dan naar elektrolysecellen waar met behulp van elektrische stroom aan de kathode metallisch zink wordt afgezet. Het alzo gewonnen metallisch zink wordt omgesmolten tot zinkblokken van hoge zuiverheid.

Aangezien het elektrolyseproces een aanzienlijke hoeveelheid elektrische stroom vergt, werd vanaf de start in 1935 ook een steenkoolcentrale in dienst genomen. Bij deze centrale werden uiteraard als reststof van de gebruikte steenkool sintels (steenkoolassen) gevormd die mogelijk in de aanleg van wegen zijn gebruikt. Vanaf de jaren 50 werd zeker een deel van de centrale omgebouwd naar stoomturbines gevoed met de stoom afkomstig van de koeling van de roostgassen van de wervelbedovens. Hoelang er nog kolen in de centrale zijn verbruikt is ons niet bekend.

Tot aanvang jaren 70 omvatte de uitloging alleen een “neutrale” en een “lichtzure” stap. Dit had tot gevolg dat naast het lood (en mogelijk zilver) nog een vrij aanzienlijke hoeveelheid zink niet werd opgelost. Dit zink bleef namelijk gebonden aan het in de ertsen aanwezige ijzer onder de vorm van in de roosting gevormde zinkferrieten. Ter recuperatie van dit zink naast het lood (en zilver,...) werden deze residuen, in combinatie met residuen uit de loodovens, verder verwerkt in de “cubilot-ovens”. Dit is een verticale schachtoven waarbij de residuen samen met cokes worden verhit. Door de hoge temperatuur in deze ovens worden de metaalverbindingen in de residuen verbroken en worden de metalen vrijgezet. Terwijl het lood uit de oven komt als een gesmolten metaal wordt het zink bij deze hoge temperaturen vervluchtigd en verbrandt het tot zinkoxide dat in de gasreiniging (cyclonen en filters) wordt opgevangen als een fijn poeder (fumes). Deze zinkoxides werden gerecycleerd via de loging samen met de gerooste ertsen. Het ijzer, silicaten,... verlaten de oven zoals bij de loodovens als een gesmolten slak die na stolling werd afgevoerd naar de “slakkenberg”.

Begin van de jaren 70 werd het uitlogingsproces geperfectioneerd en uitgebreid met verschillende stappen waardoor de zinkferrieten in het zwavelzuurmidden worden afgebroken tot zinksulfaat en ijzersulfaat dat uit het proces wordt verwijderd als “goethiet”. Dit ijzerhoudend residu wordt verwijderd naar een monodeponie. Het loogresidu wordt afgevoerd naar de loodsmelter van UMICORE in Hoboken.

3.1.3 Andere zinkfabrieken Kempen

In de andere zinkfabrieken in de Kempen was het proces gelijkaardig als voor Overpelt en Lommel, met volgende aanpassingen:

- In **Budel** (NL) was er geen Pb-productie en werden de Pb-rijke assen dus niet verder verwerkt. Hier komen dan ook geen loodslakken voor. Bij de zinkassen wordt wel fijn Pb-stof aangetroffen als bijmenging (afkomstig van de filters, cyclonen, ...). Dit anthracietkleurige poeder bevat zeer hoge Pb-concentraties, maar wordt alleen teruggevonden in Budel Dorplein. Er worden soms ook hoge Cu-concentraties aangetroffen (T. Tkamsma, persoonlijke communicatie).

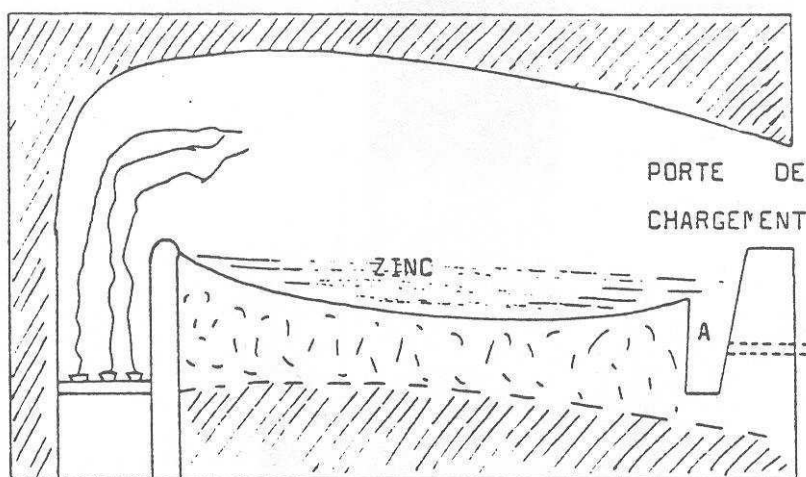
- In de zinkfabriek te **Rotem** (1911 – 1967) werd ook hetzelfde proces toegepast, al werden hier geen ovale maar ronde moffels gebruikt. De kroezen werden ook niet gewassen voor de recuperatie van steenkool zoals in Overpelt (Ottenburgs et al., 1998). Er werd uitsluitend Zn geproduceerd: Cd-stof, Pb-houdend concentraat en Cu-rijke sinters werden doorverkocht (Autenboer et al., 1988). De loodhoudende sinters werden bijvoorbeeld gesorteerd en verkocht voor de recuperatie van Ag, er werden dus geen loodslakken aangetroffen op deze site, die reeds gesaneerd is.

3.2 Zinkassen Plombières – La Calamine

In La Calamine (Kelmis) en Plombières werd zink ook gewonnen volgens het thermisch procédé van Dony, dus analoog aan de zinkproductie in Overpelt en omgeving. Hier werd wel uitsluitend gewerkt met horizontale moffels, die elk voorzien waren van een verlengstuk. Bovendien werden hier lokale ertsen gebruikt.

In Plombières en la Calamine werd reeds vanaf de late Middeleeuwen erts ontgonnen en verwerkt. De industriële uitbating vond plaats van 1806-1882 in La Calamine, en van 1844-1882 in Plombières. Daarna werd de ertsontginning stopgezet omwille van wateroverlast van de rivier de Geul, en een afname van de ertsgehaltenes met de diepte (schijnbare uitputting). Tot 1922 werden er echter nog buitenlandse ertsen verwerkt, die reeds vanaf 1878 werden ingevoerd (Huysentruyt, 1991; Niclaes, 2005).

Het sterk verschillende uitzicht van de slakken van La Calamine (zie hoofdstuk 1) is te wijten aan het verschil in ertssamenstelling. Terwijl in Plombières (zoals ook in Overpelt en omgeving) Pb- en Zn-houdend sulfidisch erts voorkwam, werden in La Calamine oxidische zinkertsen ontgonnen. De zogenaamde 'calamine' bestaat uit een mengsel van smithsoniet ($ZnCO_3$), willemiet (Zn_2SiO_4) en hemimorfiet ($Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot 2H_2O$) aaneengekit met Fe-oxiden en kleien (Niclaes, 2005). Bij deze ertsen was er geen roosting nodig, maar werd Zn bekomen via een zogenaamde 'calcinatie': door verhitten van $ZnCO_3$ in een 'terugkaatsoven' (figuur 2.4) wordt het erts ontbonden in ZnO en CO_2 . Het ZnO wordt dan weer door reductie omgezet in Zn (Delpire, 1981). De reductie gebeurde ook hier volgens de Luikse methode van Dony, discontinu in horizontale moffelovens waarbij de zinkdampen werden opgevangen in condensors en verlengstukken (Lodewyckx, 1992).



Figuur 2.4 'Terugkaatsoven' of 'four a reverbère' (figuur overgenomen uit Delpire, 1981).

Zoals gezegd komen in Plombières ook sinters en moffels voor, die sterk gelijkaardig zijn aan de zinkassen van de Kempen, wat logisch is gezien de sterke gelijkenis van de productieprocessen; in Plombières werd wel nooit gewerkt met de

geautomatiseerde ovens van Overpelt, waarbij de meer korrelige sinters gevormd werden. Dit verklaart het ietwat verschillend uitzicht van de sinters.

In Plombières komen wel nog 2 soorten slakken voor, waarvoor het reductieproces geen verklaring biedt. Doordat de zware, massieve slakken gelijken op loodslakken, en ook veel Fe (tot 30%) en Pb (1-2%) bevatten (Kucha et al., 1996), is het te verwachten dat ze volgens een gelijkaardig proces gevormd werden. Mogelijk zijn de slakken ontstaan tijdens de raffinage van de Zn die werd opgevangen uit de moffels. Dit zink bevatte veel Fe en Pb, en was bovendien te visceus voor gebruik. Daarom werd de Zn omgesmolten in een terugkaatsoven (figuur 2.4) waarna de bekomen Zn in lagen uitgespreid kon worden. Tijdens dit proces werden Fe en Pb afgezet op de bodem en afgetapt als slakken. Bij hoge Pb-concentraties in de slakken werden deze nog verder verwerkt (Delpire, 1981).

Voor de poreuze slakken is er niet meteen een verklaring te vinden. Gezien hun sterke gelijkenis met de steenkoolassen, zowel qua uitzicht als samenstelling, wordt aangenomen dat deze slakken het resultaat zijn van energieproductie op de site. Gezien de mineralogie (zie hoofdstuk 4) werd hierbij waarschijnlijk wel pyrietrijke steenkool gebruikt.

3.3 Steenkoolassen

3.3.1 Steenkoolassen afkomstig van stoomlocomotieven

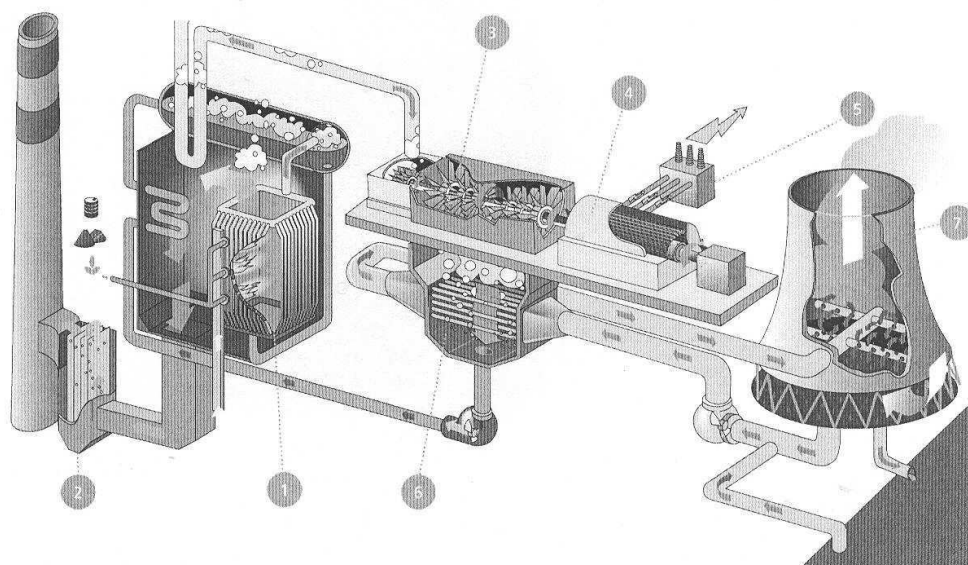
De steenkoolassen (ook wel asballast genoemd) zijn de resten van verbranding van steenkool, gebruikt als brandstof voor de stoomtractie.

3.3.2 Steenkoolassen uit moderne steenkoolcentrales

De kolengestookte electriciteitscentrales van Electrabel in Vlaanderen zijn allen van het type 'poederkoolcentrale'. In een poederkoolcentrale worden de kolen zeer fijn vernalen (ongeveer 90% < 75 µ) en vervolgens samen met de verbrandingslucht in de verbrandingsketel geblazen. Verschillende soorten kolen kunnen daarbij gebruikt worden: bruinkool, subbitumineuze en bitumineuze kolen. In Europa, en zeker in België, worden alleen bitumineuze kolen verstoekt (de andere twee hebben een lagere stookwaarde en worden daarom alleen gebruikt in de landen van herkomst). Deze kunnen echter van verschillende landen komen, en dus van samenstelling verschillen. In Langerlo worden voornamelijk kolen uit Zuid-Afrika verstoekt (P. Savat, persoonlijke communicatie).

Bij de verbranding treden temperaturen op van 1300-1400°C, waardoor er een zeer goede uitbrand plaatsvindt. De warmte die ontstaat wordt gebruikt om stoom te genereren, die door het aandrijven van een turbine zorgt voor de uiteindelijke electriciteitsproductie. Naast rookgassen, die gereinigd worden met een elektrofilter alvorens ze in de schouw terecht komen, ontstaan bij de verbranding van steenkool in een poederkoolcentrale bodem- en vliegassen. De poederkoolvliegassen (PKVA) zijn zeer fijn, en worden samen met de rookgassen opgevangen door de elektrofilter. Ze bestaan uit kleine glasachtige korreltjes, en lijken op heel fijn grijs zand of cement (Vliegasunie, 2003). Bij goede vermaling vormen vliegassen 90-95% van de gevormde afval (P. Savat, persoonlijke communicatie).

De poederkoolbodmassen of E-bodmassen ontstaan door smelting en sintering van asdeeltjes in de verbrandingsketel, en worden onderaan de ketel opgevangen in water. Door het contact met water worden de hete brokken as opgebroken in kleinere fragmenten (Vliegasonie, 2003). Bij goede verbranding en hoog smeltpunt van de as vormen bodmassen slechts een kleine fractie van het afval. De E-bodmassen zijn grofkorrelig, goed waterdoorlatend en drainerend, en normaal gemakkelijk verbrijzelbaar. Glasachtige en harde bodmassen worden alleen bij ijzerrijke kolen en in een reducerende atmosfeer (om NOx vorming te beperken) gevormd (P. Savat, persoonlijke communicatie).



Figuur 2.5 Overzicht productieproces poederkoolcentrale (Electrabel, 2007).
1: stoomketel, 2: elektrofilter, 3: stoomturbine, 4: alternator, 5: transformator, 6: condensor, 7: koeltoren

3.4 Slakken staalindustrie

3.4.1 LD-slakken

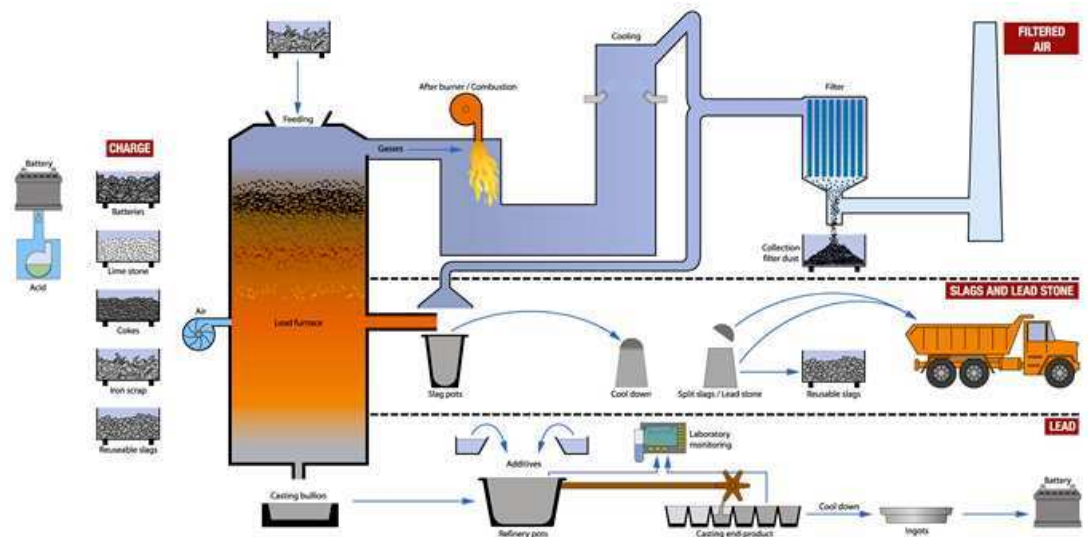
Tijdens het 'Basic oxygen steelmaking', ook het Linz-Donawitz-proces (LD-proces) genoemd, wordt staal gemaakt uit koolstofrijk gesmolten ijzer. Het proces vindt plaats in een vat dat ongeveer 280 ton staal bevat en omgeven is door vuurvaste stenen. Gesmolten ijzer (afkomstig van een hoogoven) wordt samen met staalfragmenten ('scrap') in het vat gebracht, waarna 99% zuivere zuurstof in het vat wordt geblazen. Hierbij stijgt de temperatuur tot 1700°C, wat ervoor zorgt dat het staal smelt en het koolstofgehalte van het gesmolten ijzer daalt. Dit draagt ook bij tot het verwijderen van ongewenste chemische elementen. Fluxen van gebrande kalk of dolomiet worden toegevoegd, die slakken vormen waarin onzuiverheden van het staalproces worden opgenomen. Tijdens het 'blazen' (toevoegen van zuurstof) vormt het metaal in het vat een emulsie met de slakken, wat het raffinage-proces vergemakkelijkt. Na afloop wordt het vat gekanteld en het staal afgegoten. Nadat het staal verwijderd is, worden de slakken (gevuld met onzuiverheden) afgegoten en afgekoeld. Deze slakken bestaan voornamelijk uit

kalksteen of dolomiet, waarin ook fosfaat is opgenomen (afkomstig van het ijzererts) (referentie Wikipedia).

3.4.2 LD grind

LD-grind wordt bekomen door de LD-slakken te stabiliseren door toevoeging van SiO_2 onder de vorm van zand en/of glas en zuurstof in de sinteroven. Hierdoor wordt de vrije kalk in de LD-slak geneutraliseerd.

3.5 Slakken Campine



Figuur 3.6 Overzicht loodrecyclageproces Campine NV (www.campine.be)

Onderstaande informatie komt uit Campine (2007). Het is belangrijk op te merken dat hetgeen volgt slaat op het huidige productieproces. Over het vroegere proces werd tijdens dit project geen informatie verzameld.

De loodslakken en loodsteen van Campine NV worden gevormd tijdens de loodrecyclage. Daarbij worden verschillend loodhoudend afval, samen met smeltmiddelen, cokes en blaaslucht, aan de loodhoogoven (LHO) gevoed. In de LHO treden diverse reacties op, met als doel de productie van tot 99% zuiver werklood, dat achteraf verder geraffineerd wordt. Daarnaast wordt een slak- en ijzersteen (of loodsteen) fase gevormd die op het werklood drijven en een gasfase die bovenaan de LHO verlaat en na zuivering via de schouw uitgestoten wordt. Figuur 3.6 geeft een overzicht van het ganse proces.

De input van de LHO bestaat uit batterijen, diverse secundaire loodproducten, loodcarbonaat, ijzerplaatjes, kalksteen, hergebruikte slakken en cokes. De cokes zorgt samen met de (met zuurstof verrijkte) blaaslucht voor de reducerende werking door de vorming van CO bij verbranding. Het hoofdbestanddeel van de voeding bestaat uit volledige batterijen. De voorbehandeling van de batterijen, die het hoofdbestanddeel van de voeding vormen, is vrij beperkt, zodat nog een

zekere zuurrest in de batterijen kan achterblijven. Daarom wordt kalksteen toegevoegd (hoofdzakelijk CaCO_3) dat deels reageert tot CaSO_4 met de resten van H_2SO_4 uit de batterijen, en deels tot CaO wat een onderdeel vormt van de slak. Het CaSO_4 heeft een lagere dichtheid dan de slak (2.6 g/cm^3) en drijft er bijgevolg bovenop. De andere loodafvalfen die gebruikt worden als input hebben bepaalde gemiddelden aan Pb inhoud en ook aan S inhoud. Ter reductie van aanwezig PbS wordt een equivalente hoeveelheid ruw ijzer toegevoegd, in verhouding tot de S inhoud. Ijzer (Fe) vormt immers een stabielere sulfide dan Pb en zal PbS dus preferentieel reduceren tot Pb, waarbij FeS gevormd wordt.

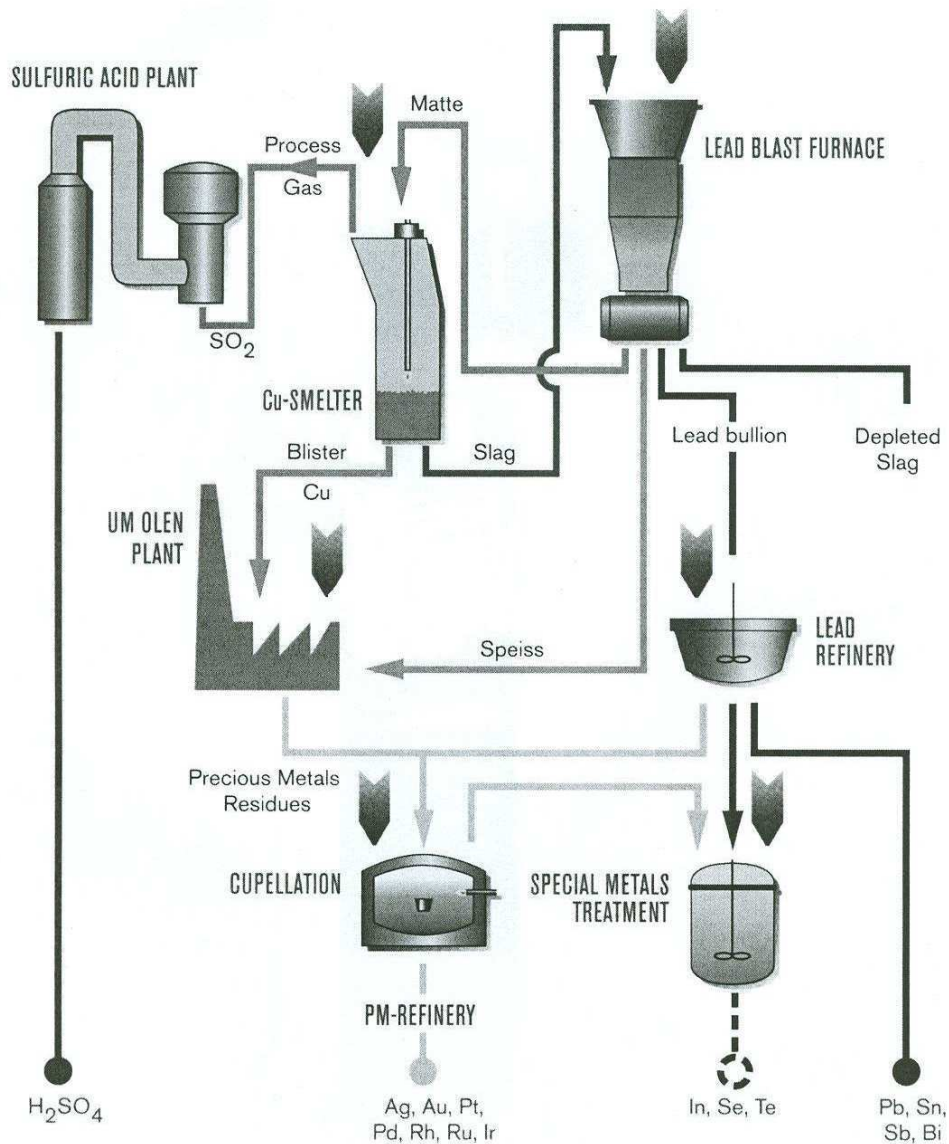
De slak is een oxidische fase die vooral uit FeO, SiO_2 , Al_2O_3 en CaO bestaat en in mindere mate uit Sb_2O_3 en PbO of nog niet uitgezakt metallisch Pb. Slakken zijn enerzijds een noodzakelijk bijproduct door de aanwezigheid van bovengenoemde componenten in ondermeer de asrest van de cokes en wordt daarnaast gevormd in tal van reacties waaronder de reductie van PbO door Fe tot Pb en FeO. De slak zorgt ook voor een eerste raffinerende stap in het proces door ongewenste vloeibare en vaste elementen op te nemen. Verder vormt de slak, die op het werklood drijft, een fysieke scheiding tussen smelt en omgevingsatmosfeer die de doorgang van gasvormige stoffen tot in het werklood verhindert. Tenslotte vormt de slak ook een thermisch deken en verhindert ze te vroeg smelten van het aanwezig plastic. Omdat een deel van het Pb niet voldoende tijd heeft om af te zakken tot in het werklood, zal dit achterblijven in de slak, dit zijn de zogenaamde loodverliezen. De slakken bestaan grotendeels uit herbruikte slakken, die telkens worden aangevuld met asresten van de cokes, CaO van de kalksteen en FeO gevormd door reductie van Pb of toegevoegd. Door het hergebruik wordt de slak op de gewenste samenstelling gehouden.

Indien er een aanzienlijke hoeveelheid S of Cu in de charge zit die niet meer oplosbaar is in de slakfase ontstaat een aparte fase, de ijzersteen of loodsteen. De voornaamste componenten zijn FeS, PbS en FeO. Eventueel kunnen er sporen van Cu, As en Ni in sulfidische vorm aanwezig zijn. Slak en ijzersteen worden aanvankelijk in eenzelfde pot afgetapt waarin de ijzersteen naar onder zakt en de slak bovenop drijft. Nadien worden deze potten omgedraaid waarna de resulterende vaste kegels gescheiden worden in een aparte ijzersteen- en slakfase. De slak wordt enerzijds voor een groot deel herbruikt, daarnaast wordt het onder andere afgevoerd voor gebruik in wegenwerken.

Samengevat bestaat de output van de LHO dus uit vier fasen: werklood (~75%), slak (~15%), ijzersteen (~10%) en een topgasfase. De topgassen verdwijnen bovenaan de LHO, de andere drie fasen worden gescheiden op basis van dichtheitsverschillen (Slak 3.7 kg/l, ijzersteen 4.7 kg/l, werklood 11.4 kg/l).

3.6 Hoogovenslakken Umicore Hoboken

Onderstaande informatie werd overgenomen uit Verguts (2005). Figuur 3.7 geeft een overzicht van het huidige productieproces bij Umicore te Hoboken, dat sinds 1996 in gebruik is.

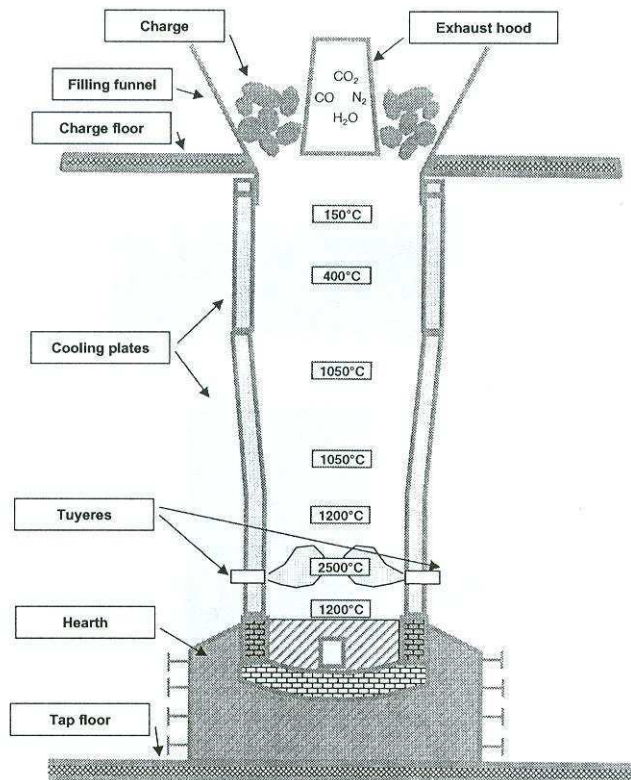


Figuur 3.7 Productieproces van edele metalen in Umicore Hoboken (overgenomen uit: Verguts, 2005).

De Cu-smelter is een Isa-type smelter, waarbij lucht rechtstreeks geïnjecteerd wordt in een smelt. De lading bestaat uit koperrijke materialen en de 'matte' die gevormd wordt in de loodhoogoven. De Cu-smelter produceert ruwe koper, dat het merendeel van de edele metalen bevat, en loodslakken. Verdere raffinage van de ruwe koper gebeurt in Umicore Olen, door electro-raffinage. Daarbij worden naast pure koperplaten ook residues geproduceerd die rijk zijn aan edele metalen. Deze residues worden verder behandeld in de 'Duitse oven' in Hoboken, een cuppelatie-oven. De 'zilver bullion' die in deze cuppelatie-oven gevormd wordt, ondergaat verder raffinage om de erin vervatte edele metalen (Ag, Au, Pt, Pd en Rh) te recupereren.

De Pb-rijke slakken die uit de Isa-smelter komen vormen het belangrijkste input materiaal voor de **loodhoogoven** (ongeveer 50% van de lading). Deze slakken bevatten typisch 25-35% Pb, 2-10% Cu, 4-12% Fe, 4-8% CaO en 14-25% SiO₂. Naast de loodslakken worden ook nog andere materialen als input gebruikt in de loodhoogoven, veelal Pb-rijke residues van het raffinageproces van de ruwe lood (de lood bullion). Soms worden ook 'retour'-slakken in de hoogoven gebracht voor een tweede cyclus. Dit zijn slakken die nog veel metalen bevatten, meestal door problemen tijdens het productieproces.

Naast de Pb-rijke materialen moeten ook fluxen toegevoegd worden aan de lading om een ideale samenstelling van de slakken te verkrijgen. Mogelijke fluxen zijn kalksteen (CaCO₃) als bron van CaO, schrootijzer om de reductie te verbeteren, en zand of silica. Om de productie van slakken te minimaliseren (wat nodig is uit economische overwegingen) worden slechts twee van deze fluxen tegelijkertijd toegevoegd. Tenslotte moet ook cokes toegevoegd worden, die voor 85% uit C bestaat en ongeveer 10% assen bevat (SiO₂, As₂O₃, MgO). De cokes zorgt voor de nodige warmte om de producten te smelten en doet tegelijkertijd ook dienst als reductans.

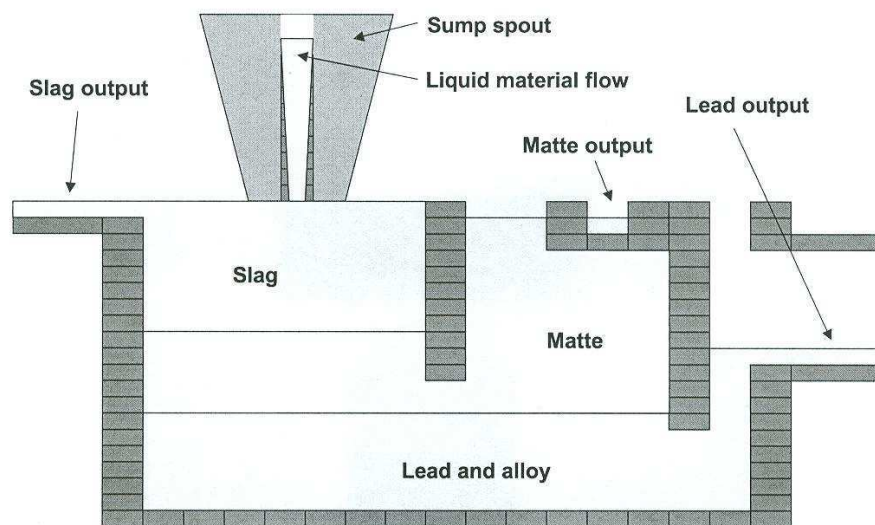


Figuur 3.8 Doorsnede van de loodhoogoven te Hoboken (overgenomen uit Verguts, 2005)

De loodhoogoven (zie figuur 2.8) is een counter-current reactor. Dit betekent dat de lading en de gasstroom in tegengestelde richting bewegen. De lading wordt bovenaan ingebracht, en beweegt naar beneden door verschillende temperatuurszones: voorverwarming (tot ca. 200°C), reactie- of reductiezone (tot

ca. 900°C), smeltzone (tot ca. 1150°C) en verbrandingszone. De lucht, die verrijkt is met zuurstof, wordt onderaan in de verbrandingszone in de oven geblazen. De zuurstof reageert met cokes tot CO₂, waarbij veel warmte vrijkomt. De CO₂ wordt verder gereduceerd door de C in de cokes tot CO, dat het belangrijkste reductans is.

Het vloeibare product wordt onderaan opgevangen in een bezinkingsbad, dat speciaal gevormd is om de verschillende producten te scheiden (zie figuur 3.9)



Figuur 3.9 Bezinkingsbad van de loodhoogoven te Hoboken (overgenomen uit Verguts, 2005)

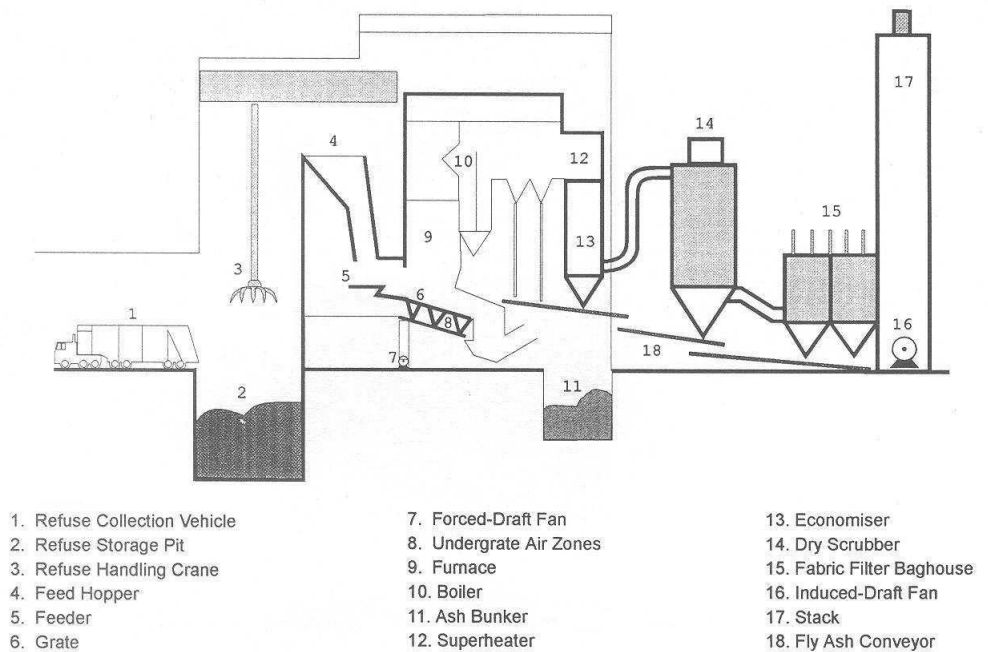
Het ruwe lood, de zogenaamde lood bullion, wordt verder geraffineerd om elementen zoals Bi, Sn, Sb en Te te recupereren. Naast de lood bullion worden in de oven ook een slakfase en een 'matte' gevormd. De 'matte' bestaat uit sulfiden, en wordt gevormd wanneer er zoveel zwavel aanwezig is dat deze niet langer kan oplossen in de lood bullion of de slakken. In de hoogoven in Umicore Hoboken is de 'matte' een Pb-Cu-Fe sulfide. Deze 'matte' bevat typisch 20-35% Cu, en wordt als input gebruikt in de Cu-smelter. Na afkoelen van de lood bullion (in gietijzeren emmers) kan ook nog een speiss gevormd worden. Of deze al dan niet gevormd wordt, hangt af van de hoeveelheid Ni en As in de lading van de oven. De speiss wordt verder behandeld in Olen.

De slakken zijn noodzakelijk in het metallurgische proces om onzuiverheden zoals Zn, Fe, SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, Cr₂O₃ en BaO te verwijderen. Daarnaast zijn ze ook belangrijk voor de warmtebalans van de hoogoven. In tegenstelling tot de loodslakken die in de Cu-smelter gevormd worden, zijn de slakken van de loodhoogoven eindproducten in Hoboken. Dit zijn de slakken die in deze studie onderzocht werden. Ze worden momenteel gebruikt voor de verharding van wallen, een grote hoeveelheid wordt ook verkocht voor de betonindustrie. Als de slakken nog veel edele metalen bevatten, worden ze als retour-slakken opnieuw in de hoogoven gebracht voor een tweede cyclus. De hoogovenslakken zijn de enige

echte afvalproducten die ontstaan tijdens het proces, de rest wordt opnieuw gebruikt.

Zoals gezegd is het huidige productieproces slechts sinds 1996 in gebruik. Tevoren werden gesinterde ertsen gebruikt als input in de loodhoogoven. Het doel van het sinteren van loodconcentraten was zoveel mogelijk zwavel te verwijderen van de galeniet (het belangrijkste looderts) en van de begeleidende Fe, Zn en Cu-sulfiden. De vrijgekomen SO₂ werd opgevangen voor zwavelzuurproductie. Tegelijkertijd werden aggregaten gevormd die zowel qua sterkte als porositeit geschikt waren voor het verdere reductieproces. Deze gesinterde aggregaten hadden een hoge porositeit en dus een groot specifiek oppervlak, wat de reactiesnelheid van de reacties tussen de sinters en de gassen bevorderde. De overgang naar de niet-poreuze slakken had daarom een grote invloed op het productieproces van de loodhoogoven. Hierop wordt in dit rapport echter niet verder ingegaan.

3.7 MSWI-assen



Figuur 3.10 Overzicht van huisvuilverbrandingsinstallatie (Chandler et al., 1997)

Onderstaande informatie is overgenomen uit Chandler et al. (1997), tenzij anders vermeld.

Het algemene productieschema van een municipal solid waste incinerators (MSWI) is weergegeven in figuur 3.10. Huishoudelijk afval wordt in een verbrandingsinstallatie verbrand om warmte-energie vrij te zetten. Deze warmte wordt dan via een boiler omgezet in bruikbare energie. Tijdens het hele proces worden verschillende afvalstoffen geproduceerd. De verbrandingseenheid

produceert het grootste deel van de residues, de zogenaamde 'bodemassen' (85-95% van alle residues). Dit zijn de onbrandbare resten van het huishoudelijk afval. Andere afvalstoffen zijn fijn poedervormig residue van de warmte-recuperatie en APC (air pollution control) systemen, afvalwater van de opslag en 'ash quenching' afdelingen en uitgestoten gassen (Chandler et al., 1997). De bodemassen zijn de enige slakvormige residues, en bijgevolg ook de enige producten die eventueel met zinkassen verward kunnen worden. Alleen deze afvalproducten zullen dus verder besproken worden.

De meeste verbrandingsinstallaties in Europa bestaan uit een gelaagde verbranding, waarbij afval op een rooster getransporteerd wordt door de oven. Hierbij worden verschillende temperatuurszones doorkruist. Omdat bodemassen nog koolstof kunnen bevatten nadat ze door het verbrandingssysteem zijn gegaan, die kan blijven smeulen, worden de bodemassen na verbranding in water gebracht. Dit zorgt ervoor dat alle brandbare stoffen uitgedoofd worden ('quenched') en dat de as afkoelt. Door het afkoelen breken de grotere brokstukken in kleinere partikels. In een opslagbunker worden de assen nog verder ontwaterd. Bodemassen worden vaak nat getransporteerd om stofemissies te vermijden. MSWI-bodemassen worden veel gebruikt als vervanging voor aggregaten. Voor gebruik worden de bodemassen nog verder behandeld. Ferro en non-ferro metalen worden verwijderd, en de assen worden gewassen, gedroogd en verdeeld in verschillende korrelgrootte-fracties (0-2, 2-6, 6-50 mm). Door de hoge pH van de assen wordt bij contact met water een sterk basische vloeistof gegenereerd. Daarbij vormen de meeste zware metalen en sporenelementen hydroxiden of andere relatief onoplosbare componenten.

Assen die bestemd zijn voor gebruik worden buiten opgestapeld en enige tijd verouderd. Bij verouderen neemt de sterkte van bodemas immers toe door de vorming van mineraalfasen die zorgen voor een betere aaneenkitting van partikels. Oxidatie van Fe in bodemassen leidt tot de vorming van ijzeroxides zoals goethiet (FeOOH) en gehydrateerd ijzerhydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). De opname van atmosferische CO_2 door het basische materiaal resulteert in een pH-daling (finale pH 8-8.5) en neerslag van calciëet (carbonatatie) (Sabbas et al., 2003). Deze verweringsprocessen hebben ook een gunstig effect op de uitloging van contaminanten (sorptie, vorming van stabielere minerale fasen).

3.8 Asfalt

Asfalt is een mengsel van grind (of steenslag), zand en een zeer fijne vulstof dat met bitumen aan elkaar wordt gekleefd. Bitumen wordt in olieraffinaderijen geproduceerd door middel van destillatie van ruwe, speciaal geselecteerde aardolieën die voor 50 tot 80% uit bitumen bestaan. Bij dit proces van achtereenvolgens verdampen en condenseren worden de vluchtige bestanddelen, zoals benzine en gasolie, uit de aardolie afgescheiden. Tenslotte blijft het zwaarste deel -het bitumen- als reststof over. In het asfalt is het bitumen het bindmiddel dat door zijn hechteigenschappen het mineraalaggregaat (steen, zand en vulstof) aan elkaar bindt. Soms wordt voor de minerale componenten gebruikt gemaakt van alternatieve grondstoffen, meestal zijn dit echter natuurstenen.

Het productieproces in een asfaltmenginstallatie bestaat uit het drogen en verwarmen van het mineraal aggregaat (180 - 200 °C) en het mengen van deze

componenten in de juiste verhouding met een bepaalde hoeveelheid warme bitumen. De verbrandingsgassen die ontstaan bij het drogen en het verwarmen van zand en steen worden voordat zij de schoorsteen verlaten gereinigd. Het opgevangen stof wordt weer teruggevoerd in het proces en als vulstof in het asfaltmengsel gebruikt (www.vbwasfalt.org).

3.9 Gasfabrieken

Alle informatie over de productieprocessen van gasfabrieken is overgenomen uit De Vries et al. (2003). Gasfabrieken zijn in België vanaf 1818 en in Nederland vanaf 1826 in gebruik geweest. Vanaf 1920 verminderde het aantal gaslantaarns aanzienlijk, het laatste gaslicht werd gedoofd in 1936.

Het gas werd geproduceerd door de droge destillatie van steenkool, waarbij steenkool verhit werd tot hoge temperaturen onder afsluiting van lucht, zodat allerlei kleine, gasvormige stoffen ontstonden en cokes als vaste reststof achterbleef. De optimale vergassingstemperatuur lag tussen de 1200 en 1400°C. Aanvankelijk gebeurde de destillatie in roosterovens waarin lucht slechts vanaf de onderzijde kon worden ingelaten, spoedig ontstonden echter halfgenerator – en later volgeneratorovens. In de halfgeneratorovens was een tweede luchtinlaat boven de cokes aangebracht. Daardoor vond een meer volledige verbranding plaats. In de volgeneratorovens werd lucht opnieuw alleen vanaf de onderzijde door een dikke laag gloeiende cokes geleid. Bij verbranding ontstond in eerste instantie vooral CO₂ dat vervolgens echter in de hogere lagen van de gloeiende cokes weer reduceerde tot CO. Het CO vormde het brandbare bestanddeel van het zogenaamde generatorgas, dat kon worden afgevangen, getransporteerd en op de gewenste plek en tijd onder toevoeging van zuurstof kon worden verbrand.

Droge destillatie gebeurde aanvankelijk in retorten, 2 à 3 m lange vuurvaste stenen buizen, die aan beide uiteinden konden worden afgesloten met gietijzeren deksels. De retorten werden gevuld met steenkool en doorgaans met een stuk of acht tegelijk in de ovens verhit. Aanvankelijk waren de retorten horizontaal geplaatst (horizontale retortovens); later werden ze verticaal geplaatst, omdat ze dan gemakkelijker gevuld en geleegd konden worden. Men ging toen ook over op smalle, maar hoge en diepe stenen bakken, zogenaamde kamers, die een grotere capaciteit hadden. Deze konden ook weer aan de onderzijde worden geleegd (verticale kamerovens) of met een soort stootblok vanaf de zijkant worden leeggestoten (horizontale kamerovens). Al deze systemen werden gelijktijdig gebruikt, de keuze voor een bepaald systeem was afhankelijk van de grootte van het bedrijf keuze

Tijdens het verhitten viel de koolstofstructuur van de steenkool uiteen in tal van kleinere, bij die temperatuur gasvormige verbindingen. Door polymerisatie ontstonden meer gecondenseerde (poly)cyclische aromaten. Het gasmengsel werd uit de retorten gezogen waarbij het afkoelde en waarbij de zwaardere polymerisatieproducten condenseerden. Deze vormden de primaire **teer**. De hoeveelheid, aard en viscositeit van de teer hangt af van het temperatuurverloop, de aanwezigheid van zuurstof of stoom en de grondstof.

Na condensatie werd het gas verder gezuiverd, door natte of droge zuivering. Onder andere cyaanwaterstof (HCN) moest verwijderd worden wegens zijn giftigheid en corrosieve werking. In de meeste gasfabrieken vond verwijdering plaats via een droge zuivering met kalk of ijzeraarde. In enkele grotere

gasfabrieken werd een **natte zuivering** toegepast, waarbij het gas door een wasvloeistof werd geleid. Hierbij waren verschillende reacties mogelijk:

- Bueb-reactie: ijzersulfaat, opgelost in het waswater, reageert samen met de in het gas aanwezige ammoniak (NH_3) met HCN tot slecht oplosbare ijzercyaniden die vermoedelijk werden afgefiltreerd.

- Rutten-reactie: naast ijzersulfaat werd ook ongebluste kalk (Ca(OH)_2) en kaliumcarbonaat (K_2CO_3) gebruikt. Hierbij werd het onoplosbare kaliumferrohexacyanide (geel bloedloogzout) en de geoxideerde vorm ervan (kaliumferrihexacyanide of rood bloedloogzout) gevormd, evenals verontreinigde kalk. Mogelijk reageerde het gevormde ferrohexacyanide met in de bodem aanwezige ijzermineralen, waarbij Berlijns blauw of andere ijzerdubbelzouten werden gevormd. Een indicatie hiervoor is de aanwezigheid van blauw- en/of groengekleurde kalk met cyanidegehalten tussen 96 en 560 mg/kg op bepaalde terreinen.

Bij de **droge zuivering** gebeurde de eerste zuivering in zogenaamde kalkkisten, waarin een mengsel van Laming (ijzersulfaat, kalkhydraat en houtzaagsel) werd aangebracht. Hierbij kwam ook kalk vrij, die veel cyaniden bevatte. Later werd ijzeraarde gebruikt om zwavelwaterstof (H_2S) en cyaanwaterstof (HCN) te verwijderen. Het gas werd door kisten met ijzeraarde geleid. Het werkzame bestanddeel van de ijzeraarde was ijzerhydroxide (Fe(OH)_3). Tijdens het gebruik kleurde de ijzeraarde van (roest)bruin naar zwart. De zwarte aarde was uitgewerkt, maar kon worden geregenereerd door de ijzeraarde uit de zuiveringskisten te nemen en uit te spreiden over de grond. Door blootstelling aan de lucht werden de ijzersulfiden weer omgezet in ijzerhydroxiden en zwavel, terwijl uit de gevormde ijzercyaniden Berlijns blauw-achtige verbindingen werden gevormd ($\text{Fe}_4(\text{Fe(CN)}_6)_3$). Wanneer het zwavelgehalte ongeveer 50% bedroeg kon de ijzeraarde niet meer verder worden geregenereerd en bevatte dan tot 15% ijzercyanideverbindingen. De regeneratie kon worden vereenvoudigd door aan het te zuiveren gas lucht toe te voegen, zodat de zuivering en regeneratie tegelijk gebeurde. Hierdoor werd de hoeveelheid Berlijns blauw verminderd (van 15% naar 8%), maar werd er meer thiocynaat gevormd.

3.10 Varia

- Gebrande schist (ZA07LH64) is leisteen met een laag C-gehalte, afkomstig van de terrils voor electriciteitscentrale. De C die nog aanwezig was in de leisteen werd gerecupeerd m.b.v. wervelbedden. Het roodachtige restmateriaal werd veel gebruikt voor opritten e.d., en kan nog steeds overal gekocht worden. In Overpelt was zo een wervelbed-installatie aanwezig tot '70. Waarschijnlijk kwamen deze ook voor op de mijnsites.

- Beton (ZA07LH63): bestaat uit 3 componenten: cement, zand (0-4 mm) en grind (4-14 mm). Het cementpoeder wordt gevormd door kalksteen en klei te verhitten tot 1450°C, waarbij een poeder van CaO (70%), SiO_2 (20%) en Al_2O_3 (3-5%) ontstaat, met sulfaten (cementklinker). Beton ziet er dan ook uit als een soort conglomeraat, waarbij grotere fragmenten worden samengekit door de cement.

4 Scheikundige samenstelling

Voor de scheikundige samenstelling worden de concentraties van hoofd-, neven- en sporenelementen aangegeven met marges. De marges geven weer waarbinnen men, op basis van de bestaande informatie en eventueel op basis van bijkomende metingen, verwacht dat de samenstelling zich meestal situeert.

In dit hoofdstuk wordt per materiaal een overzicht gegeven van de concentraties van hoofd-, neven- en sporenelementen die in de literatuur werden teruggevonden, aangevuld met eigen metingen. Van alle types zinkassen, en van de andere slakachtige materialen werden representatieve stalen uitgekozen en geanalyseerd door een erkend en gecertificeerd chemisch labo (ALS CHEMEX). Daarbij werden de concentraties van Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W en Zn bepaald. Verder werd met XRF ook de totale samenstelling (whole rock analysis) bepaald, nl. het percentage SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, Cr₂O₃, TiO₂, MnO, P₂O₅, SrO, BaO en LOI. In dit hoofdstuk worden alleen de elementen die van belang zijn voor de studie besproken, de volledige resultaten zijn terug te vinden in bijlage 3. Voor de zinkassen van de Kempen werden steeds meerdere stalen geanalyseerd per type, om de variabiliteit na te gaan. Daarnaast werd ook de variabiliteit binnen een zinkassenweg bestudeerd aan de hand van de onbedekte zinkassenweg Kastanjedreef te Neerpelt (zie 4.10).

4.1 Zinkassen Kempen

4.1.1 Literatuur

Er werden verschillende studies uitgevoerd op zinkassen in de Kempen, maar daarbij is niet altijd duidelijk tot welk type de geanalyseerde stalen behoren. Tabel 4.1 geeft een samenvatting van de gegevens.

Ottenburgs et al. (1998) onderzocht sinters, moffels en afbraakmateriaal op de (voormalige) storthoop van Rotem. Van Autenboer et al. (1988) onderzochten op dezelfde storthoop verschillende materialen, die werden ingedeeld volgens hun kleur en vermoedelijke oorsprong: zwarte sinters (ZS) vermoedelijk afkomstig van de reductieovens, bruine sinters (BS) eveneens afkomstig van de reductieovens maar vermoedelijk ontstaan uit Fe-rijk zinkerts of pyrietrijke cokes, rode sinters (RS) die voornamelijk bestaan uit grof puin (scherven met of zonder glazuur, bakstenen, vuurvaste stenen, grote brokken metaalslakken afkomstig van kroezen, condensoren, herstelwerken, ruimen ovens), grijze slakken (GS) vermoedelijk gevormd in de gasovens en blauwe sinters (BLS) die waarschijnlijk in de reductieovens gevormd zijn uit Cu-rijk erts. Het is moeilijk om deze materialen te linken aan de eigen stalen. De rode sinters zijn een mengeling van moffels en afbraakmateriaal, maar hebben in vergelijking met de eigen analyseresultaten (zie tabel 3.2) zeer hoge Zn-concentraties. De grijze slakken zouden volgens de beschrijving (aanwezigheid van 'lobben') steenkoolassen kunnen zijn, maar bevatten hiervoor te veel Zn. De rest zijn waarschijnlijk allemaal sinters, zij het met verschillende kleuren te wijten aan een verschillende ertssamenstelling.

Van den Broeck et al. (2000) bemonsterden 15 zinkassenwegen in de Kempen, en onderzochten eveneens zuivere stalen van sinters (in het rapport 'zinkassen' genoemd), loodslakken en moffels (afkomstig van Umicore). Uit de analyse van de zuivere stalen blijkt duidelijk dat loodslakken meer Pb en minder Cu bevatten dan de sinters, terwijl in de moffelstukken alle concentraties lager zijn. Op basis van de verhoudingen tussen de elementen, evenals visuele kenmerken, werd dan afgeleid welk materiaal gebruikt werd in de zinkassenwegen. Dit is echter niet aangegeven voor alle wegen, en zuiver op basis van de elementverhoudingen is niet altijd met zekerheid te zeggen om wat voor materiaal het gaat. In tabel 4.1 worden daarom alleen de resultaten weergegeven voor de zinkassenwegen waar de oorsprong duidelijk werd aangegeven. Over de glazige slakken werd nergens informatie teruggevonden in de literatuur.

Tabel 4.1 Samenvatting van literatuurgegevens over de chemische samenstelling van zinkassen in de Kempen

	ROTEM					ZINKASSENWEGEN			ZUIVER MATERIAAL UMICORE			
	Ottenburgs et al. (1)	Van Autenboer et al. (2)				Vandenbroeck et al. (3)			Vandenbroeck et al.			
		ZS	BS	RS	GS	BLS	sinters	loodslakken	moffels	sinters	loodslakken	moffels
%												
Ca	0.47-5.05											
Fe	5.34-20.26											
K	0.22-1.39											
Mg	0.22-1.03											
Mn	0.13-0.79											
Na	0.35-1.46											
Zn	0.47-16.51	2.66	0.97	3.82	2.56	4.39	1.39-6.73	3.68-5.25	0.32	6.73	6.11	0.19
LOI	3.5-35.9											
mg/kg												
As							166-1573	122-399	200	4173	780	55
Cd	7-60	12	9	21	15	90	11-23	4-14	9	130	12	12
Co	53-193									423	363	65
Cr										133	33	65
Cu	600-15800						1676-6694	748-1251	887	17815	1889	1045
Mo										180	45	7
Ni	58-244									772	116	24
Pb	700-54000						3330-7676	6506-29295	509	11310	20042	383
Sb										394	683	8

(1) studie van sinters, moffels en afbraakmateriaal; (2) ZS= zwarte sinters afkomstig van reductieovens, BS = bruine sinters ontstaan in reductieovens uit Fe-rijk zinkerts of pyrietrijke cokes, RS = rode sinters bestaande uit grof puin, GS = grijze slakken gevormd in gasovens, BLS = blauwe sinters gevormd in reductieovens uit Cu-rijk erts; (3) aard materiaal in zinkassenwegen bepaald op basis van elementverhoudingen en visuele waarnemingen

4.1.2 Metingen

Tabel 4.2 geeft een korte samenvatting van de elementconcentraties (range en gemiddelde) voor de eigen stalen. Tabel 4.3 geeft de samenstelling van de stalen weer in functie van de belangrijkste oxiden. Zoals vermeld in de inleiding wordt hier slechts een deel van de resultaten weergegeven, de volledige gegevens zijn te vinden in bijlage 3.

Tabel 4.2 Samenvatting van de eigen metingen voor de chemische samenstelling van zinkassen in de Kempen. Alle concentraties zijn gegeven in mg/kg, minimum-maximum met gemiddelde tussen haakjes, het aantal metingen is aangegeven bij de staaltypes.

	moffels (4)	sinters (5)	loodslakken (3)	glazige slakken (6)	afbraakmateriaal (2)
As	6-49 (20)	588-7170 (2772)	562-997 (817)	14-209 (107)	<5-7
Cd	4-30 (14)	10-42 (25)	3-10 (6)	4-68 (25)	19-22 (21)
Cr	60-125 (82)	36-412 (203)	89-345 (231)	38-135 (92)	70-98 (84)
Cu	55-627 (322)	5980-14100 (9774)	2350-4960 (3590)	4020-29500 (5054*)	41-52 (47)
Ni	15-54 (30)	92-2200 (860)	41-121 (78)	86-1360 (646)	16-33 (25)
Pb	143-1320 (673)	3030-38100 (12340)	9400-12000 (10833)	1270-3210 (2237)	163-296 (230)
Zn	1210-3470 (2173)	25000-54000 (41720)	40800-66900 (56667)	36000-135000 (75133)	1210-1640 (1425)

Tabel 4.3 Samenstelling van de zinkassen in de Kempen op basis van XRF-whole rock analysis. Alle concentraties zijn gegeven in %, minimum-maximum met gemiddelde tussen haakjes. Het aantal metingen is gegeven bij het type.

	moffels (4)	sinters (5)	loodslakken (3)	glazige slakken (6)	afbraakmateriaal (2)
SiO₂	68.1 - 83.1 (76.8)	18.6-41.6 (25.0)	27.2 - 34.4 (30.8)	49.5 - 66.2 (56.3)	77.2 - 81.1 (79.1)
Al₂O₃	9.4 - 20.8 (15.0)	2.5 - 7.5 (5.2)	6.3 - 7.1 (6.7)	10.7 - 13.8 (12.3)	9.2 - 17.6 (13.4)
Fe₂O₃	0.8 - 2.9 (1.7)	15.2 - 37.2 (27.0)	25.5 - 37.1 (32.2)	6.2 - 23.7 (14.3)	2.2 - 4.2 (3.2)
CaO	0.3 - 0.5 (0.4)	1.0 - 3.9 (1.5)	11.2 - 21.2 (15.9)	1.2 - 6.4 (2.6)	0.2 - 0.4 (0.3)
MnO	0.01-0.07 (0.04)	0.2 - 1.1 (0.5)	0.5 - 3.3 (1.7)	0.1 - 0.8 (0.4)	<0.01 - 0.1
LOI	2.6 - 4.1 (3.3)	20.9 - 37.8 (28.0)	<0	<0	0.3 - 1.0 (0.6)

De concentraties stemmen over het algemeen overeen met de literatuurwaarden, al is een directe vergelijking zoals gezegd niet altijd mogelijk.

Het is duidelijk dat voor alle zinkassen, en zeker voor de sinters, de concentraties aan zware metalen sterk kunnen variëren. Over het algemeen bevatten de moffels en het afbraakmateriaal veel minder Zn, Pb en Cu dan de andere zinkassen, hoewel de Cd-concentraties gelijkaardig zijn. Zowel bij de moffels als bij het afbraakmateriaal zijn de belangrijkste componenten SiO₂ en Al₂O₃, wat logisch is gezien het feit dat zowel de moffels als baksteen bestaan uit gebakken klei.

De sinters bevatten veel meer Zn (%-niveau), terwijl de concentraties As, Pb en Cu sterk kunnen verschillen. Deze variatie is o.a. het gevolg van verschillen in ertsamenstelling (zie hoofdstuk 2). De grote hoeveelheid Pb die wordt teruggevonden in staal ZA07LH24 (sinters afkomstig van Budel) stemt overeen met het feit dat Pb-rijke assen hier niet werden gerecupereerd. De sinters zijn ook zeer rijk aan Fe (15-37 % Fe₂O₃) en kunnen veel SiO₂ bevatten (afhankelijk van de hoeveelheid kiezels en zand die mee aaneengekit worden). De hoge LOI is waarschijnlijk te wijten aan de aanwezigheid van onverbrande steenkool.

De loodslakken bevatten ook veel Pb en Zn (%-niveau), vrij veel Cu en As en veel Fe (25-37%). Op basis van deze elementconcentraties is het verschil met de sinters niet eenduidig, de loodslakken bevatten wel meer Ca (11-21% CaO). Er is geen gloeiverlies.

De glazige slakken bevatten zeer veel Zn (tot 13.5%), en vrij veel Pb (1000-3000 mg/kg) en Cd (tot 68 mg/kg). De hoeveelheid Cu bedraagt overwegend 4000-8000 mg/kg, met een uitschieter voor staal ZA07LH34 (2.95%). De glazige slakken bestaan, zoals te verwachten, voornamelijk uit SiO₂, maar bevatten ook vrij veel Al₂O₃ en Fe₂O₃. Ook hier is het gloeiverlies <0.

Er werden ook enkele bulkstalen van zinkassenwegen (mengsels van zinkassen en aarde, afkomstig van Soresma) opgenomen in de studie. De analyseresultaten van deze stalen zijn samengevat in onderstaande tabel (tabel 4.4). De stalen van Wildlaan, Woudweg en Larkendreef hebben zeer hoge Zn (2.3-2.9%), Cd (410-630 mg/kg (!) en Pb concentraties (~0.5%), hier werden dus zeker zinkassen gebruikt (dit werd ook bevestigd door waarnemingen). De stalen MM1-MM3 bevatten minder zware metalen, maar nog steeds vrij hoge concentraties, en zijn vermoedelijk zinkassenwegen waar voornamelijk moffels werden gebruikt. De stalen van Misseweg hebben duidelijk veel lagere concentraties, en bleken ook geen stalen van zinkassenwegen te zijn. Op deze plaats zijn duidelijk steenkoolassen gebruikt voor funderingen.

Tabel 4.4 Analyseresultaten van bulkstalen van (veronderstelde) zinkassenwegen, afkomstig van Soresma. Alle concentraties zijn gegeven in mg/kg. De naamgeving verwijst naar de locaties waar de stalen genomen werden, en werd integraal overgenomen.

	Misseweg 1	Misseweg 2	Wildlaan	Woudweg	Larkendreef	MM1	MM2	MM3
As	88	18	4000	690	1100	17	65	50
Cd	3	1.4	450	410	630	24	96	13
Cr	61	23	69	60	67	11	20	27
Cu	200	48	3000	2800	2500	95	780	450
Hg	0.22	0	29	22	18	0.2	1.3	0.51
Pb	220	84	5900	5300	4900	120	960	470
Ni	66	17	110	83	70	11	37	30
Zn	370	170	29000	23000	26000	1000	7300	2300

Misseweg 1: mengstaal van Misseweg 23.01, Misseweg 3 en Misseweg 19.02 (steenslaglaag) (Balen); Misseweg 2: mengstaal Misseweg 19/2 en Misseweg 23/2.1 (steenslaglaag) (Balen); Wildlaan: Wildlaan, Achelse Heide (Neerpelt); Woudweg: Woudweg, Achelse Heide (Neerpelt); Larkendreef: Larkendreef, Achelse Heide (Neerpelt); MM1: Kievitstraat, Achelse Heide (Neerpelt); MM2: Tortelstraat, Achelse Heide (Neerpelt); MM3: Hoop, Achelse Heide (Neerpelt).

4.2 Zinkassen Plombières – La Calamine

4.2.1 Literatuur

Op de storthopen van Plombières en La Calamine werden reeds verschillende onderzoeken uitgevoerd. Ook hier is het echter niet altijd mogelijk de onderzochte stalen te correleren met de verschillende types slakken zoals beschreven in hoofdstuk 1. Tabel 3.5 geeft een overzicht van alle literatuurgegevens. Lodewyckx (1992) vond een ongewoon hoge concentratie Zn in de moffels. Als deze waarde niet in acht wordt genomen, is de maximale concentratie 3500 mg/kg Zn voor de moffels. De samenstelling van de sinters is gelijkaardig aan die van de zinkassen in de Kempen, met hoge concentraties Zn en Fe, en variabele Pb-gehalten. De massieve silicaatslakken zijn rijk aan Fe, Mn, Zn, Pb en bevatten vrij veel Cu maar slechts weinig Cd. Verder zijn er een aantal metingen waarbij de oorsprong van het materiaal niet volledig duidelijk is, maar waar het gezien de omschrijving ('gruisachtig materiaal ontstaan door onvolledige verbranding in de reductieovens') en de samenstelling vermoedelijk om sinters gaat. De slakken te La Calamine zijn minder bestudeerd, maar aangezien ze zeer homogeen zijn is hier minder variatie te verwachten (Martens et al., 1996). Deze slakken worden verondersteld gevormd te zijn uit Zn-carbonaat ertsen, zonder bijmenging van Cd, Cu of Pb. De hoge Zn, en lage Cd, Cu en Pb concentraties die gevonden werden stemmen hiermee overeen. Ook deze slakken bevatten vrij veel Fe (6.3%). Over de poreuze slakken is geen informatie terug te vinden.

Tabel 4.5 Samenvatting literatuurgegevens over de chemische samenstelling van de zinkassen van La Calamine en Plombières

	PLOMBIERES				LA CALAMINE
	moffels (1), (2), (3)	sinters (1), (2)	massieve slakken (3), (4)	onbekend, sinters? (3), (4)	slak (5)
Cd	2-4 mg/kg	40 mg/kg	1.6-1.8 mg/kg	13-57 mg/kg	3 mg/kg
Cu	58 mg/kg	2100 mg/kg	555-1000 mg/kg	252-1250 mg/kg	41 mg/kg
Pb	100-1000 mg/kg	0.5-3%	0.93 - 2.18 %	0.49 - 11.29 %	150 mg/kg
Zn	769 - 111000 mg/kg	2.5 - 7%	0.62 - 5.41 %	0.82 - 10.05 %	2%
Ag	3 mg/kg	109 mg/kg			
As		<1 mg/kg		52-2310 mg/kg	
Al	6-10.3 %				
Fe	1.54%	10 - 40%	21.8-46.3 %	5.6-21.2 %	6.30%
Ca		3-7 %			1.40%
Mg	2500 mg/kg	0.5-1.2%			
Mn	82 mg/kg	627 mg/kg	0.85 - 1.08 %	0.15 - 0.37 %	0.26%
Na	1249 mg/kg	1972 mg/kg			
K	6792 mg/kg	6962 mg/kg			2.10%

(1) Lodewyckx, 1992; (2) Huysentruyt, 1991; (3) Martens et al., 1995 en 1996; (4) Kucha et al., 1996; (5) Martens et al., 1992

4.2.2 Eigen metingen

De resultaten van de eigen metingen zijn gegeven in tabellen 3.6 en 3.7. Bij de moffels valt op dat staal ZA07LH30 buitengewoon veel Zn bevat (21%!), en ook veel meer Pb (2.6%) dan de andere moffels. Deze paarsblauwe moffel is vermoedelijk tijdens het reductieproces gebroken, waarbij het gloeiende materiaal in de moffel geïnfiltreerd is. Om na te gaan of deze paarskleuring altijd wijst op hoge concentratie zware metalen, werd (in het eigen labo) nog een staal van een paarsblauw gekleurde moffel geanalyseerd (afkomstig van Padjé Vriesput, Lommel). Hoewel de concentraties hiervan niet zo hoog waren (2.89% Zn, 489 mg/kg Pb, 7 mg/kg Cd), is de hoeveelheid Zn toch hoger dan gemiddeld bij de moffels. Het is mogelijk dat ook bij Lodewyckx (1992) dergelijk moffels geanalyseerd werden, wat de hoge Zn-concentraties zou kunnen verklaren.

De samenstelling van de sinters is zoals gezegd sterk gelijkaardig aan die van de sinters in de Kempen. De samenstelling van de massieve (silicaat)slakken en de slakken van La Calamine stemmen overeen met de literatuurgegevens. De poreuze slakken bevatten weinig zware metalen, en zijn voornamelijk opgebouwd uit SiO₂, Al₂O₃ met kleinere hoeveelheden Fe₂O₃ en CaO.

Tabel 4.6 Samenvatting van de eigen metingen voor de chemische samenstelling van zinkassen te Plombières en La Calamine. Alle concentraties zijn gegeven in mg/kg, minimum-maximum met gemiddelde tussen haakjes, het aantal metingen is aangegeven bij de staaltypes.

	Plombières				La Calamine
	moffels (3)	sinters (1)	massieve slak (1)	poreuze slak (1)	slak (1)
As	<5 - 20 (12)	494	104	123	34
Cd	1-5 (3)	26.8	2.2	3.3	1
Cr	53-107 (85)	60	365	163	112
Cu	59-172 (108)	1220	380	51	57
Ni	21-42 (31)	65	<1	204	752
Pb	799 - 25800 (9593)	19000	18100	748	117
Zn	2670 - 212000 (74073)	30700	19200	454	10900

Tabel 4.7 Samenstelling van de zinkassen te Plombières en La Calamine op basis van XRF-whole rock analysis. Alle concentraties zijn gegeven in %, minimum-maximum met gemiddelde tussen haakjes. Het aantal metingen is tussen haakjes gegeven bij het type.

	Plombières				La Calamine
	moffels (3)	sinters (1)	massieve slak (1)	poreuze slak (1)	slak (1)
SiO ₂	45.1 - 71.3 (62.1)	34.0	23.3	39.0	60.2
Al ₂ O ₃	12.4 - 23.5 (19.1)	8.8	4.2	39.5	16.8
Fe ₂ O ₃	2.0 - 2.3 (2.1)	21.9	63.0	8.2	10.3
CaO	0.3 - 0.5 (0.4)	3.8	2.2	4.8	2.6
MnO	0.01 - 0.05 (0.03)	0.7	3.6	0.0	0.4
LOI	0.3 - 1.2 (0.6)	19.5	<0	1.8	0.7

4.3 Steenkoolassen

4.3.1 Steenkoolassen afkomstig van stoomlocomotieven

Voor de steenkoolassen werden de resultaten van de eigen metingen vergeleken met een database van de NMBS (tabel 3.8). Volgens de eigen metingen bevatten de steenkoolassen slechts weinig zware metalen (gemiddeld 252 mg/kg Zn, 0.7 mg/kg Cd, 145 mg/kg Cu, 76 mg/kg Pb). In de database van de NMBS komen wel enkele stalen voor met hogere concentraties, maar het gemiddelde (dat sterk beïnvloed wordt door de outliers) en de mediaan van de gegevens komen wel ongeveer overeen met de eigen metingen. Naar aanleiding van afwijkende resultaten voor de Zn-test (zie later), werd voor de steenkoolassen van de Kuringersteenweg ook een deel fijn materiaal (<2mm) geanalyseerd. Dit bleek hogere concentraties metalen te bevatten dan de geanalyseerde slakfragmenten van deze site (5.82% Fe, 1300 mg/kg Zn, 1329 mg/kg Pb, 207 mg/kg Cu, 9 mg/kg Cd). Het fijne materiaal van de steenkoolassen kan dus hogere concentraties zware metalen bevatten dan de slakken.

Over het algemeen zijn de concentraties aan zware metalen in de steenkoolassen dus veel lager dan in de zinkassen, enkele hogere waarden (vooral in de fijne fractie) komen voor. Voor de gegevens van de database is het natuurlijk niet zeker dat de hoge concentraties niet gemeten werden op plaatsen waar er naast de steenkoolassen ook andere vervuilingbronnen zijn (zoals bijvoorbeeld op de site van Budel, waar de zinkassen te vinden zijn naast een spoorweg en vermengd zijn met steenkoolassen).

Tabel 4.8 Vergelijking van data uit database NMBS (Vandekerckhove, 2007) met eigen metingen. Concentraties zijn gegeven in mg/kg tenzij anders aangegeven. NA = niet geanalyseerd.

	Database NMBS					eigen metingen (n=4)		
	Min	Max	Avg	Median	Aantal (n)	min	max	Avg
% Droge stof	77.3	99.6	85.7	84.2	68			
% Klei	2.3	9.8	6.6	7.2	4			
% Organische stof	1.7	23.7	8.7	2.7	8			
As	<0	838	13	9	215	<5	<5	<5
Ba	190	190	190	190	1	660	850	788
Cd	<0	237	6	1	219	<0.5	0.9	0.7
Co	11	11	11	11	1	43	98	70
Cr	3	514	35	26	215	133	154	147
Cu	3	2600	146	85	247	82	205	145
Hg	<0	6	0	0	215	NA	NA	NA
Mo	3	3	3	3	1	3	4	4
Ni	-5	306	27	21	215	104	163	146
Pb	<0	7192	222	81	240	39	160	76
Sb	7.2	7.2	7.2	7.2	1	9	13	11
Se	<0	<0	<0	<0	1	NA	NA	NA
Sn	10	10	10	10	1	NA	NA	NA
V	66	66	66	66	1	226	288	243
Zn	<0	10944	356	129	215	167	377	252

Tabel 4.9 Samenstelling van de steenkoolassen op basis van XRF-whole rock analysis (alleen eigen metingen, n=4). Alle concentraties zijn gegeven in %.

	minimum	maximum	gemiddelde
SiO ₂	41.2	53.1	47.2
Al ₂ O ₃	22.6	31.1	25.5
Fe ₂ O ₃	6	10.4	8.6
CaO	1.4	10.5	5.9
MnO	0.03	0.20	0.12
LOI	0	17.4	4.4

Steenkoolassen, afkomstig van de stoomlocomotieven of de moderne poederkoolcentrales, bestaan voornamelijk uit de niet-brandbare zand- en kleiresten van de steenkool. De hoofdbestanddelen van de steenkoolassen zijn dan ook SiO₂ en Al₂O₃ (tabel 3.9). Daarnaast komen variabele hoeveelheden Fe₂O₃ en CaO voor. De aanwezigheid van Fe is vaak op de handstukken te zien door de roestkleur. Het gloeiverlies is overwegend (zeer) laag, met 1 uitschieter (17.4%), en waarschijnlijk sterk afhankelijk van de hoeveelheid onvolledig verbrande steenkool.

4.3.2 Steenkoolassen uit moderne steenkoolcentrales

Deze stalen werden slechts in een laat stadium van het project bekomen, vandaar werden hier geen eigen metingen op uitgevoerd. Vliegassunie (NL) beschikt echter over een uitgebreide database van de poederkoolvliegassen (PKVA) en E-bodemassen (tabel 3.10). De door hen verstrekte gegevens werden dan ook verondersteld een goed beeld te geven. Door de variatie in brandstof kan de

samenstelling natuurlijk variëren. Uit tabel 3.10 blijkt dat terwijl de concentraties van de PKVA en de E-bodemas gelijklopend zijn voor de hoofdelementen, vliegias overwegend toch iets meer zware metalen bevat. Qua samenstelling lijken de PKVA en de E-bodemas op de steenkoolassen van de stoomlocomotieven, de hoeveelheid zware metalen is beperkt. Zoals de steenkoolassen afkomstig van de stoomlocomotieven, bestaan ook de PKVA en E-bodemassen voornamelijk uit SiO₂ en Al₂O₃, met variabele hoeveelheden Fe₂O₃ en CaO (tabel 3.10 en 3.11).

Tabel 4.10 Gemiddelde chemische samenstelling van poederkoolvliegias (PKVA) en E-bodemas (Vliegiasunie, NL, 2007)

	PKVA	E-bodemas
concentraties in %		
Al	14	14
Ca	2.8	2.8
Cl	0.001	0.001
Fe	4.4	4.4
K	1	1
Mg	1	1
Na	0.3	0.3
P	0.3	0.1
Si	25	25
Ti	0.8	0.8
concentraties in mg/kg		
As	22	1.6
Ba	1605	1284
Br	1	0.1
Cd	0.1	0.1
Co	46	32
Cr	192	172
Cu	82	41
Fe	141	70
Hg	0.3	0.04
Mo	20	10
Ni	126	88
Pb	42	17
Sb	5	1
Se	18	0.3
Sn	11	5
V	240	168
Zn	138	69

Tabel 4.11 Samenstelling poederkoolvliegias (Wevers, 2007)

Chemische bestanddelen	gemiddelde waarde
SiO ₂	52 %
Al ₂ O ₃	27,3 %
CaO	2,88 %
MgO	1,42 %
TiO ₂	1,19 %
Na ₂ O	0,45 %
SO ₃	0,98%
Vrij CaO	0.004%

4.4 Slakken staalindustrie

Hoewel er verschillen zijn tussen de literatuurgegevens en de eigen metingen, zijn de algemene trends toch gelijklopend (tabel 3.12). De belangrijkste componenten van LD-slakken zijn Fe (26-28% FeO, 48% Fe₂O₃), CaO (38-50%) en SiO₂ (6-12%). Door het hoge gehalte aan CaO kunnen de slakken gebruikt worden om kalksteen te vervangen als fluxmateriaal (Das et al., 2007). Het LD-grind wordt gevormd door toevoeging van kwarts (zand) tijdens het smeltproces, en bevat dus logischerwijze meer SiO₂ (21.9%). Verder bevatten zowel de LD-slakken als het LD-grind vrij veel MnO (2-3% voor de eigen metingen).

De LD-slakken en het LD-grind bevatten slechts weinig zware metalen: 51-129 mg/kg Zn, 34-68 mg/kg Pb, <0.5-0.6 mg/kg Cd, 28-33 mg/kg As, 41-42 mg/kg Cu. Alleen voor Cr worden vrij hoge waardes aangetroffen: 580 mg/kg voor de LD-slakken, 1330 mg/kg voor het LD-grind.

Tabel 4.12 Chemische samenstelling van LD-slakken en Ld-grind. Vergelijking tussen literatuurgegevens (Das et al., 2007) en eigen metingen.

	Das et al., 2007		Eigen metingen	
	LD-slak 1	LD-slak 2	LD-slak	LD-grind
%				
SiO ₂	12.16	12.0	6.44	21.9
Al ₂ O ₃	1.22	1.58	0.77	2.18
FeO	26.30	27.89	47.94*	30.42*
CaO	47.88	50.0	38.34	39.03
MnO	0.28	-	2.19	3.36
MgO	0.82	1.50	1.98	1.17
P ₂ O ₅	3.33	3.35	1.21	1.58
S	0.28	0.30	0.05	0.07
LOI	7.54	-	<0	<0
Na ₂ O	0.036	-	0.06	0.11
K ₂ O	0.071	-	<0.01	0.02
mg/kg				
As	-	-	33	28
Cd	-	-	0.6	<0.5
Cr	-	-	580	1330
Cu	-	-	42	41
Pb	-	-	34	68
Zn	-	-	51	129

*: gemeten als Fe₂O₃

4.5 Slakken Campine NV

Volgens literatuurgegevens (Campine, 2007) bestaan de slakken (van het huidige productieproces) benaderend uit 40% FeO, 32% SiO₂, 8.5% Al₂O₃, 7.5% CaO en een kleine hoeveelheid Sb₂O₃ (~0.2%) en PbO (~2%) met sporen van metallisch Pb. De loodsteen (of ijzersteen) bestaat voornamelijk uit FeS (50%), PbS (6%) en FeO (34%), of als elementaire samenstelling uit Fe (58%), Pb (5.4%) en S (19.3%). De gegeven percentages zijn gemiddelden. De lading van de recyclage-hoogoven kan immers variëren, en dus ook de samenstelling van de slakken en loodsteen die gevormd worden.

Tabel 4.13 geeft de resultaten van de eigen metingen. Deze komen (qua hoofdsamenstelling) goed overeen met de hierboven gegeven waarden. Alleen CaO wordt in hogere concentraties aangetroffen (15%). Bij de vergelijking van de samenstelling van de loodsteen met de literatuurgegevens moet rekening gehouden worden met het feit dat alle Fe wordt weergegeven als Fe₂O₃, in plaats van opgedeeld in FeO en FeS.

Wat de concentraties aan zware metalen betreft, deze zijn overwegend hoger in de loodsteen dan in de slakken. De loodsteen bevat vooral zeer hoge concentraties Pb (6.5-6.9%) en Cu (1.3-1.4%). Voor Zn is er minder verschil tussen de verschillende slakken (4970-7930 mg/kg). Voor Cr is de situatie omgekeerd: de slakken bevatten meer Cr (1380-1910 mg/kg) dan de loodsteen (167-225 mg/kg). Verschillen in samenstelling tussen de hard lood en zacht lood varianten zijn beperkt.

Tabel 4.13 Samenstelling slakken Campine NV (eigen metingen)

	loodsteen		slakken	
	hard lood	zacht lood	hard lood	zacht lood
%				
SiO ₂	1.02	6.20	30.70	32.10
Al ₂ O ₃	0.17	0.63	8.83	8.39
Fe ₂ O ₃	94.70	87.20	41.80	42.20
CaO	0.39	0.22	15.2	14.8
MnO	0.27	0.18	0.53	0.6
LOI	1.78	2.51	<0	<0
S	>10	>10	1.82	1.74
mg/kg				
Ag	4.7	4.1	0.8	<0.5
As	661	1440	34	45
Cd	6.6	2.3	0.6	1.3
Cr	225	167	1910	1380
Cu	12900	13800	447	491
Mo	50	58	21	16
Ni	545	1210	11	27
Pb	64800	69100	6510	8500
Sb	2340	2280	667	215
Zn	5440	5010	4970	7930

4.6 Hoogovenslakken Umicore Hoboken

De verschillende fracties (0-4 mm en 4-32 mm) hebben ongeveer dezelfde samenstelling (tabel 3.14). De hoogovenslakken bevatten zeer veel Pb (1.7-2.3%) en Zn (4.4-5.2%) en vrij veel Cu (3600-4100 mg/kg) en Cr (1760-1840 mg/kg). Ze zijn hoofdzakelijk opgebouwd uit SiO₂ (25-27%), Fe₂O₃ (34-35%) en CaO (19-21%), met ~6% Al₂O₃.

Tabel 4.14 Samenstelling hoogovenslakken Umicore Hoboken (eigen metingen)

	Hoogovenslakken Umicore Hoboken	
	0-4 mm	4-32 mm
%		
SiO ₂	26.6	24.5
Al ₂ O ₃	5.6	6.3
Fe ₂ O ₃	35.1	34.2
CaO	18.7	20.7
MgO	1.5	1.4
MnO	0.6	0.4
LOI	<0	<0
mg/kg		
Ag	12	6.5
As	704	617
Cd	6.9	5.2
Cr	1760	1840
Cu	4100	3640
Mo	177	203
Ni	447	412
Pb	23400	17400
Sb	754	673
Zn	44200	52300

4.7 MSWI-assen

Huishoudelijk afval is zeer heterogeen. Bijgevolg is ook de samenstelling van de MSWI-assen zeer variabel. Tabel 3.15 geeft een overzicht van de gemiddelde samenstelling van MSWI-bodemassen en vliegassen, evenals de range die wereldwijd aangetroffen wordt voor de bodemassen. Gezien de grote hoeveelheid gegevens die reeds bestaan voor deze materialen, werden geen eigen analyses uitgevoerd.

Zware metalen kunnen in vrij hoge concentraties voorkomen, waarbij de vliegassen steeds meer aangerijkt zijn dan de bodemassen. In bodemassen zijn de concentraties van Zn, Pb en Cd normaal lager dan in de meeste types zinkassen, uitgezonderd de moffels. De belangrijkste hoofdelementen zijn O (dat voorkomt in allerhande oxiden) en Si, met sterk variabele concentraties van Fe, Ca en Al. De hoeveelheid C is sterk afhankelijk van de kwaliteit van de uitbrand, in goed-verbrande bodemas is dit 2-4% (Chandler et al., 1997).

Tabel 4.15 Samenstelling (gemiddelde en range) van MSWI-bodemas en vlieggas (Chandler et al., 1997)

Element	Gemiddelde concentratie		Range wereldwijd
	Bodemas	Vliegas	Bodemas
%			
Al	-	-	2.19-7.28
Fe	-	-	0.41-15
Ca	-	-	0.037-12.3
O	-	-	40-50
Mg	-	-	0.04-2.6
Na	-	-	0.29-4.2
Si	-	-	9.1-30.8
C	-	-	1-6
mg/kg			
As	1-80	40-120	0.12-36.9
Cd	<0.5-10	50-1000	0.3-70.5
Cr	-	-	23-3170
Cu	-	-	190-8240
Hg	<1	1-30	0.02-7.75
Pb	350-5000	2500-12000	98-13700
Sb	10-80	40-120	10-432
Tl	<0.5	<0.5	-
Ni	-	-	7-4280
Mn	-	-	83-2400
Mo	-	-	2.5-276
S	-	-	1000-5000
Zn	800-6000	5000-80000	613-7770

4.8 Vulkanisch gesteente

Tabel 4.16 geeft een overzicht van de samenstelling van natuurlijke vulkanische gesteenten. Deze tabel is gebaseerd op een uitgebreide database (>100 referenties) die ter beschikking werd gesteld door dhr. Romain Meyer (Geologie, K.U.Leuven). De gemiddelden en range van concentraties werden weergegeven voor zowel de volledige database, als voor enkele aparte soorten vulkanische gesteenten. De naamgeving van vulkanische gesteenten wordt o.a. bepaald door de samenstelling (SiO₂-gehalte, Fe/Mg-gehalte). Zure gesteenten zoals rhyoliet bevatten meer kwarts en minder Fe₂O₃ en MgO dan basische gesteenten zoals basalt. Ook het gehalte aan zware metalen kan verschillen, en kan uitzonderlijk hogere waarden bereiken (tot ~1000 mg/kg). Overwegend zijn de concentraties echter vrij laag (~achtergrondwaarden).

Tabel 4.16 Samenstelling van vulkanische gesteenten, gebaseerd op database van Meyer, R. Min = minimum, max = maximum, gem = gemiddelde, n = aantal metingen

	alle data			n	Alkali basalt	Basalt	Basaniet	Rhyoliet	n	
	gem	min	max		min-max (gem)	min-max (gem)	min-max (gem)	min-max (gem)		
%										
SiO ₂	45.8	29.1	76.1	1317	42-51 (46)	80 39-52 (45)	26 39-49 (43)	218 67-76 (71)	13	
TiO ₂	2.5	0.0	5.8	1270	1.5-3 (2.4)	80 2-4 (3)	26 2-4 (3)	218 0-0.4 (0.2)	12	
Al ₂ O ₃	14.0	6.3	23.1	1272	10-18 (13)	80 12-16 (14)	26 8-17 (13)	218 13-16 (15)	13	
Fe ₂ O ₃	10.7	0.0	17.7	1273	10-14 (12)	80 11-14 (13)	26 10-16 (12)	218 1.0-2.2 (1.6)	13	
MnO	0.2	0.0	0.7	1267	0.1-0.2 (0.2)	80 0.1-0.3 (0.2)	26 0.1-0.3 (0.2)	218 0-0.2 (0.1)	12	
MgO	8.1	0.0	21.4	1316	4-18 (10)	80 4-12 (8)	26 5-15 (11)	218 0.1-1.1 (0.3)	13	
CaO	10.1	0.1	25.6	1272	8-13 (10)	80 7-15 (11)	26 8-16 (12)	218 0.1-2.9 (0.7)	13	
Na ₂ O	3.8	0.4	11.7	1272	2-4 (3)	80 2-4 (3)	26 2-5 (3)	218 3-7 (5)	13	
mg/kg										
Cr	248	0.6	1348	954	23-1050 (402)	65 27-353 (132)	10 4-857 (325)	139 2-24 (9)	9	
Ni	153	0.4	795	952	17-618 (243)	67 13-178 (78)	9 14-448 (207)	145 3-22 (7)	10	
Pb	7	0.0	76	515	2-19 (5)	42 2.8-3.5 (3.1)	2 1-13 (4)	83 8-22 (17)	5	
Cu	58	0.2	1155	697	32-77 (56)	40 28-116 (58)	9 32-389 (70)	92 1-12 (7)	9	
Zn	107	7.3	1147	808	84-143 (109)	48 93-135 (116)	9 10-145 (97)	110 33-115 (77)	12	

4.9 Varia

Enkele bijkomende stalen werden geanalyseerd:

- Staal ijzersmelterij (ZA07LH38): bevat weinig zware metalen (<0.5 mg/kg Cd, 17 mg/kg Cu, 38 mg/kg Pb, 47 mg/kg Zn). Verder bestaat het grotendeels uit SiO₂ (54%) en CaO (23%), met 9% Al₂O₃ en 10% Fe₂O₃.

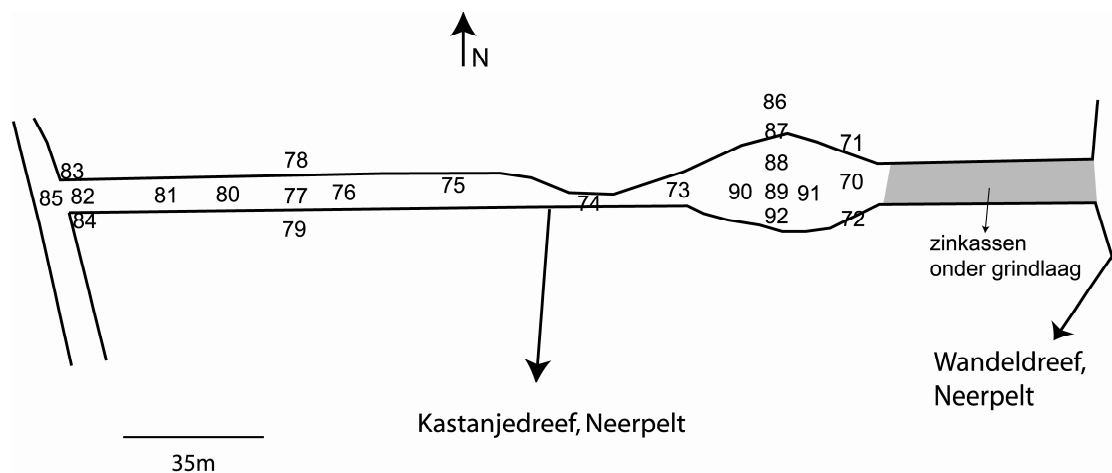
- Staal ZA07LH39: baksteen uit funderingsmateriaal, dus in contact met steenkoolassen. Dit staal werd geanalyseerd om het verschil te zien met staal ZA07LH22, een baksteen afkomstig van de zinksmelters. Het kan aanzien worden als een 'normale' baksteen. Dit staal bevat vooral SiO₂ (82%), Al₂O₃ (7.5%), Fe₂O₃ (10%) en K₂O (2%), dus bestaat het voornamelijk uit klei en kwarts. De concentraties aan zware metalen zijn zeer laag (<0.5 mg/kg Cd, 10 mg/kg Cu, 31 mg/kg Pb, 48 mg/kg Zn).

Op de chemische samenstelling van steenkool, asfalt, kasseien en gebrande schist werd niet nader ingegaan. Deze zijn allemaal (opgebouwd uit) natuurlijke materialen. Hun chemische samenstelling kan dus sterk variëren, maar de concentraties aan zware metalen zijn veel lager (achtergrondwaarden). Beton is normaal gezien opgebouwd uit natuurlijke materialen, maar zoals vermeld in hoofdstuk 1 kunnen hiervoor ook afvalmaterialen gebruikt worden. Dit zal natuurlijk een invloed hebben op de chemische samenstelling.

4.10 Variabiliteit zinkassenweg

Om na te gaan hoeveel staal genomen moet worden van een zinkassenweg om een representatief beeld te bekomen, werd een onbedekte zinkassenweg gedetailleerd bemonsterd. De variabiliteit werd daarbij bekeken op verschillende

niveaus. Er werd gekozen voor een onbedekte zinkassenweg om de bemonstering te vergemakkelijken. Na terreinverkenning werd de Kastanjedreef te Neerpelt geselecteerd. Op deze weg waren duidelijk verschillende types zinkassen te zien (moffels, sinters, glazige slakken, ...). De sinters waren overwegend omgevormd tot een harde ijzerpan. De weg werd zowel in de lengte- als in de breedterichting bemonsterd. Het deel van de weg dichtst bij de Wandeldreef werd niet bemonsterd, omdat er hier duidelijk een grindlaag over de zinkassen was aangebracht (zie figuur 4.1). Aan het andere einde van de weg (stalen ZA07LH82-ZA07LH85) is de weg duidelijk zandiger dan tevoren, waarschijnlijk is hier ook zand aangebracht. De zinkassen zijn echter nog duidelijk zichtbaar aan de oppervlakte. Stalen ZA07LH70-ZA07LH85 zijn mengstalen. Per locatie werden 5 stalen genomen van de oppervlakte (centraal en in de 4 windrichtingen, op ongeveer 0.5m afstand), die gemengd werden (totaal +/- 0.5 kg). Stalen ZA07LH85-ZA07LH92 zijn enkelvoudige stalen, waarbij een kleine hoeveelheid staal genomen werd van het oppervlak (+/- 100 g). De stalen werden vervolgens gedroogd op 40°C, gezeefd op 2 mm en gekwarteerd om een zo homogeen mogelijk staal te bekomen. Vervolgens werd 1 gekwarteerd deel fijngemalen (SPEX). De stalen werden opgelost met 4 zuren (HClconc, HNO₃ conc, HFconc en HClO₄ conc) en de concentraties van Zn, Pb, Cu, Cd, Fe werden gemeten met AAS. De resultaten zijn gegeven in tabel 4.17. Staal ZA07LH79 kon niet gemeten worden door een ongeluk in het labo. Staal ZA07LH89 werd in 3 delen gesplitst (89-1, 89-2 en 89-3) om de homogeniteit binnen 1 staal te bepalen. 2 delen werden gezeefd, 1 deel werd niet gezeefd (89-3) maar in zijn geheel vermalen, om het effect van de zeping na te gaan.



Figuur 4.1 Staalname Kastanjedreef, totale lengte van weg is ongeveer 250 m. Nummers 70-92 komen overeen met stalen ZA07LH70-ZA07LH92.

Tabel 4.1 Resultaten van Kastanjedreef, in mg/kg tenzij anders vermeld

Staal	Zinkassen (1)	Waarnemingen (2)	Fe (%)	Zn (%)	Pb	Cu	Cd
ZA07LH70	+++	vooral B, V met beetje GL, K	3.12	1.65	2400	1083	190
ZA07LH71	+++	GL, beetje B, V, K	4.27	0.91	2700	1863	36
ZA07LH72	+++	vooral B, V	6.78	1.06	3600	2700	15
ZA07LH73	+++	STA, B, V	8.12	2.21	7700	2700	52
ZA07LH74	+	STA, B, V, GL	1.40	0.17	1552	557	12
ZA07LH75	++	GL, beetje B, V, K	2.84	0.56	16400	816	24
ZA07LH76	++	GL, beetje B, V, K	1.44	0.50	2100	868	19
ZA07LH77	+++	M, GL, B, V	1.66	0.80	1422	1407	16
ZA07LH78	+	STA, B, V, GL	0.72	0.08	569	199	7
ZA07LH79	+	blauwe GL, grotere GL					
ZA07LH80	+++	veel GL (tot 2 cm), K	1.82	1.23	1411	2000	39
ZA07LH81	+++	GL, STA	1.19	0.31	815	408	9
ZA07LH82	++	M, GL, beetje B, V, K, zandiger	1.38	0.27	764	1422	21
ZA07LH83	+	GL, STA, zandiger	0.65	0.13	337	194	10
ZA07LH84	++	M, GL, beetje B, V, K, zandiger	1.22	0.63	767	742	19
ZA07LH85	++	M, GL, STA	2.27	0.67	1194	1808	20
ZA07LH86	+	STA, B, V, GL	1.56	0.19	1676	775	18
ZA07LH87	++	GL, STA	2.40	0.41	1537	881	19
ZA07LH88	+++	GL, beetje B, V, K	3.41	1.30	2600	1482	49
ZA07LH89-1	+++	gezeefd, M, GL, STA	3.46	2.68	4000	1410	162
ZA07LH89-2	+++	gezeefd, M, GL, STA	2.67	1.63	2300	1251	110
ZA07LH89-3	+++	niet gezeefd, M, GL, STA	3.99	2.68	3200	1624	111
ZA07LH90	+++	M, STA, B, V, GL	2.78	2.46	3300	936	121
ZA07LH91	+++	M	3.85	4.49	5800	1963	356
ZA07LH92	+++	M, GI, B, V, K, STA	2.90	1.23	2100	813	62

(1) +++: zeer veel zinkassen aanwezig, ++: veel zinkassen aanwezig, +: zinkassen aanwezig als kleine fragmenten, op terrein niet zichtbaar

(2) types zinkassen herkend in staal en/of op terrein: B = baksteen, V = vuurvaste steen, STA = steenkoolassen, GL = glazige slakken, M = moffelfragmenten, k = kiezels

Uit de resultaten blijkt duidelijk dat er een grote variatie is in concentraties van alle elementen langsheen de weg, en dit zowel op grote als kleine schaal (i.e. binnen 1 staal, zie staal 89-1 en 89-2). Het effect van het zeven is geringer dan de heterogeniteit van de stalen.

Overwegend zijn de concentraties van de verschillende elementen positief gecorreleerd, al zijn er ook uitzonderingen (vb ZA07LH75: minder Zn dan elders maar veel meer Pb). De concentraties zijn duidelijk het hoogste aan het begin van de weg, waar zeer veel zinkassen aan de oppervlakte liggen en er ook een harde sinter-korst aanwezig is. Aan het einde van de weg zijn de concentraties lager, wat overeenkomt met het meer zandige karakter. Vermoedelijk is hier dus zand aangebracht op de zinkassen. Naast de weg zijn de concentraties ook duidelijk lager dan in het centrum van de weg. Overwegend is de hoeveelheid zichtbare zinkassen ook een indicatie voor hogere Zn-concentraties, al is hier ook de aard van de afvalproducten en de eventuele bijmenging van zand e.d. een belangrijke factor.

Als besluit kan dus gesteld worden dat zinkassenwegen zeer heterogeen zijn qua samenstelling, waarbij de concentraties snel afnemen naast de weg. Staalname zou dan ook steeds moeten gebeuren in het centrum van de weg.

5 Mineralogie

Mineralogische samenstelling opgedeeld in hoofd-, neven- en sporemineralen (neven- en sporemineralen zijn die mineralen die in het kader van de milieucontext van belang zijn). Combinatie van bestaande informatie en eigen metingen.

Voor de mineralogie werden eerst literatuurgegevens verzameld. Vooral voor de storthopen van Plombières en La Calamine zijn er immers reeds zeer veel gegevens voorhanden. De literatuurgegevens werden vervolgens aangevuld met eigen metingen, met name XRD-opnames, SEM-analyses en petrografische analyse van slijpplaatjes. De aandacht ging hierbij vooral uit naar de zinkassen en de steenkoolassen. Voor de andere materialen was ofwel reeds veel literatuur beschikbaar, ofwel de kans dat ze voorkomen in het gebied en verward worden met zinkassen zeer klein. Deze keuze werd gemaakt omwille van de beperkte looptijd van het project.

Voor de XRD werden eerst totaalopnames gemaakt van een 10-tal representatieve stalen. Vervolgens werden enkele stalen uitgekozen, waarvan de 100-250 µm fractie werd opgedeeld in verschillende fracties d.m.v. een magnetische en densiteitsscheiding. Deze scheidingen zijn nodig omdat XRD een hoge achtergrondruis bezit waardoor het achterhalen van neven en sporemineralen enkel mogelijk is na het maken van concentraten. De scheidingen en XRD-opnames zijn echter tijdrovend. Omwille van de beperkte tijd die voorhanden was, werden daarom slechts een beperkt aantal stalen uitgekozen voor deze scheidingen. In dit hoofdstuk worden alleen de belangrijkste resultaten van de XRD opgenomen, voor een volledige beschrijving van de methodologie en de resultaten zie bijlage 4. Het is belangrijk op te merken dat verschillende mineralen vaak gelijkaardige diffractiepatronen hebben, wat de identificatie bemoeilijkt.

Er werden ook slijpplaatjes gemaakt van representatieve stalen, die bekeken werden onder de microscoop. De volledige resultaten met bijhorende fotoreportage zijn te vinden in bijlage 5.

Met SEM (scanning electron microscopy) werden tenslotte ook een 10-tal representatieve stalen bekeken. Door de combinatie van SEM met EDX (energy dispersive X-ray) is het mogelijk niet alleen een zeer goed beeld te krijgen van het oppervlak van de stalen, maar eveneens de samenstelling te bepalen. Door combinatie van de SEM-EDX resultaten met XRD is het mogelijk om de verschillende fasen te identificeren. Wederom worden alleen de belangrijkste resultaten opgenomen in dit hoofdstuk, de volledige resultaten (met foto's) zijn te vinden in bijlage 6. Door het combineren van al deze verschillende technieken werd een goed beeld verkregen van de mineralogie van de zinkassen en de steenkoolassen.

Om de leesbaarheid van de tekst te verhogen worden de chemische formules van de mineralen niet hier vermeld, maar gegroepeerd in bijlage 7. Op de mineralogie van natuursteen (vb bestanddelen van asfalt, vulkanische gesteenten, schist, ...) werd niet ingegaan. Deze kunnen immers sterk variëren.

5.1 Zinkassen Kempen

5.1.1 Literatuur

Ottenburgs et al. (1998) bestudeerden de mineralogie van de sinters op de voormalige storthoop van Rotem. Er werd daarbij een verschil gemaakt tussen de primaire mineralen, afkomstig van de erts en de ertsverwerking, en de secundaire mineralen, ontstaan door verwerking (oxydatie, hydrolyse, hydratatie, carbonatatie). Doordat de Pb-rijke slakken op deze site verwijderd werden voor de recuperatie van Ag, werd op deze site Pb alleen teruggevonden in secundaire

mineralen, terwijl Zn, Cu en Fe zowel in primaire als in secundaire mineralen voorkomen.

Bij de primaire mineralen zijn ijzeroxiden en kool/anthraciet/grafiet veelvoorkomende fasen (hoofdmineralen). De hoofdmineralen van de matrix van harde fragmenten zijn Ca-Al-silicaten (meliliet) en Ca-silicaten. In deze silicaatmatrix komen inclusions voor (nevenmineralen) van typische producten van het extractieproces zoals metallisch Fe, Cu-Zn legeringen, sulfiden van Fe, Zn, Cu en spinellen van Fe en Al; andere primaire fasen zijn pyroxenen van het type augiet, alkali-veldspaten, mulliet, Ca-silicaat (mogelijk wollastoniet) en korund.

Bij de secundaire mineralen worden vooral sulfaten van Ca, Cu en Fe (serpieriet, gips, chalcoalumiet, brochantiet, jarosiet) aangetroffen, samen met ijzerhydroxiden (goethiet, lepidocrociet) en carbonaten van Ca en Zn (calciet, hydrozinciet). Secundaire Pb-mineralen zijn linariet en caracoliet.

De Al-houdende fasen korund en mulliet zijn voornamelijk afkomstig van het refractair materiaal, gebruikt bij de ovenconstructies.

De secundaire mineralen zijn van belang voor de identificatie, omdat het vooral deze mineralen zijn die aan de sinters hun typische witte, gele, blauwe kleuren geven. Zo hebben de secundaire Cu-houdende sulfaten meestal een levendig blauwe kleur, terwijl hydrozinciet wit is. Dit laatste komt veel voor omdat het gevormd wordt door de reductie van zinciet, het primaire product van de roosting. Andere mineralen met kenmerkende kleuren zijn serpieriet (blauwgroen), gips (kleurloos of wit-grijs), calciet (wit tot melkwit), chalcoalumiet (wit met blauwe tint), brochantiet (blauw), linariet (azuurblauw), goethiet en lepidocrociet (okergeel tot bruinoranje), jarosiet (geel).

Over de mineralogie van de andere types zinkassen werd geen informatie teruggevonden. De mineralogie van de moffels en het afbraakmateriaal zal echter sterk gelijkaardig zijn aan het materiaal van Plombières, waar wel veel onderzoek op gebeurd is (zie 4.2).

5.1.2 Metingen

5.1.2.1 Moffels

Met XRD werden in staal ZA07LH01 volgende mineralen geïdentificeerd: cristobaliet (hoge temperatuurspolymorf van kwarts), kwarts, mulliet (hoge temperatuursklei), grafiet, korund. Dit komt grotendeels overeen met de resultaten van Lodewyckx (1992) voor moffels van Plombières. Deze XRD-resultaten worden bevestigd door de petrografische analyse van ZA07LH02 en ZA07LH31, waaruit bleek dat de moffels bestaan uit een fijnkorrelige kleimatrix met daarin grofkorrelig kwarts (als afzonderlijke korrels of aggregaten). Daarnaast komen ook kleine hoeveelheden Fe-oxiden en hydroxiden voor.

5.1.2.2 Sinters

Met XRD werden 2 stalen van sinters geanalyseerd: ZA07LH13 en ZA07LH24. Bij de totaalanalyse kon bij ZA07LH13 alleen kwarts geïdentificeerd worden, in ZA07LH24 kwarts, goethiet, lepidocrociet en kleine hoeveelheden sfaleriet en (eventueel) anglesiet. Door het maken van concentraten van ZA07LH13 konden meer mineralen geïdentificeerd worden, namelijk kwarts, magnesioferriet, magnetiet, chromiet, goethiet, lepidocrociet en smithsoniet. Hoewel smithsoniet duidelijk geïdentificeerd werd, is de aanwezigheid van dit mineraal eigenaardig

gezien de zandige ondergrond in de Kempen (Ottenburgs et al., 1998). Uit de XRD-opnames blijkt dus dat de belangrijkste mineralen kwarts en Fe-oxiden/hydroxiden zijn, met kleine bijmengingen van Zn-houdende mineralen. Het grotere aandeel van kwarts in ZA07LH13 wordt verklaard door het feit dat hier grind en kiezels aan het staal gesinterd zijn.

De petrografische analyse (ZA07LH13, ZA07LH17, ZA07LH24) bevestigt de XRD-opnames. De sinters bestaan uit fragmenten zoals kwartskorrels, glasfasen, slakfragmenten en vermoedelijke steenkoolfragmenten die aaneengekit zijn met Fe-hydroxiden. De slakfragmenten bestaan uit kleine restanten van het erts (pyriet of sfaleriet) omgeven door een verweringsrand van Fe-hydroxiden in een matrix van roodachtige, langwerpige mineralen (mogelijk Zn-silicaten).

Een meer gedetailleerde studie met SEM/EDX (ZA07LH24 en ZA07LH04) toont dat de sinters bestaan uit knolvormige aggregaten waarvan het oppervlak overkorst is met stervormige Zn-silicaatkristallen (waarschijnlijk willemiet) met sporen Fe. De verschillende componenten worden aaneengekit door een netwerk van draden. Daarnaast komen ook bolvormige Fe-oxides voor, en naaldvormige aragonietkristallen. In staal ZA07LH04 werden ook gipskristallen geïdentificeerd, en vesikels die opgevuld zijn met een Cu-houdend mineraal (mogelijk malachiet). Dit staal bevatte inderdaad veel Cu (~1%).

Samengevat blijkt uit de verschillende analysemethoden dat de sinters bestaan uit een mengsel van verschillende componenten, aaneengekit door Fe-oxiden en hydroxiden, die ook secundaire mineralen zoals gips bevatten.

5.1.2.3 Loodslakken

Volgens de XRD-analyse (staal ZA07LH14) bestaan de loodslakken voornamelijk uit kwarts, hardystoniet en akermaniet. In de concentraten konden verder nog hercyniet, magnesioferriet, wurtziet, chromiet, monticelliet en maghemiet geïdentificeerd worden. De loodslakken bestaan dus uit silicaten en Fe-oxiden waarin Zn is opgenomen. Verder blijkt uit de hoge ruis dat er ook veel amorfe fasen aanwezig zijn. In deze glazige fasen wordt vermoedelijk ook veel Zn en Pb opgenomen.

Uit de petrografische analyse blijkt dat de loodslakken bestaan uit een matrix van melilieten (vaste oplossing van akermaniet en hardystoniet) en oxiden. Daarnaast komen ook fijnverdeelde sulfiden voor. De grootte van de kristallen kan sterk verschillen, waarschijnlijk tengevolge van verschillende afkoelsnelheden.

Ook met SEM/EDX-analyse (staal ZA07LH19) is te zien dat de loodslakken deels bestaan uit een glasfase, deels uit een massieve slak bezet met kleine kristallen. De glasmatrix bestaat voornamelijk uit Si, Ca, Fe met iets minder Al en Zn. Dit bevestigt dus dat Zn ook opgenomen is in de amorfe fasen. De massieve slak is een Fe-silicaat (vermoedelijk fayaliet) met Cu, Zn en Pb. De kleine kristallen bevatten voornamelijk Si, Fe en Ca, met een beetje Al en sporen van Zn en Pb. Dit komt dus overeen met de XRD-analyse: silicaten en oxiden van Fe en Ca, waarin Zn en Pb zijn opgenomen.

5.1.2.4 Glazige slakken

Deze slakken bestaan overwegend uit amorfe fasen (hoge achtergrondruis, tot 50%). Met XRD zijn dan ook alleen kwarts en cristobaliet te herkennen (ZA07LH06, ZA07LH07). In staal ZA07LH05 konden geen duidelijke mineralen geïdentificeerd worden, alleen eventueel Cu-Mn-oxides.

Bij de petrografische analyse zijn in staal ZA07LH05 wel enkele interessante structuren te herkennen, dit staal vertoont ook macroscopisch vloeipatronen en diverse kleuren. In de glazige matrix komen naaldvormige silicakristallen voor (crystaliet). In en rond alle poriën zijn kristalafzettingen te zien, vaak ook in verschillende generaties. Deze gelijken qua samenstelling op de glasmatrix, maar bevatten meer Fe. In de kleinste poriën vormen deze structuren sferulieten. Aan de randen van dit fragment komen kwartskorrels voor in een fijnkristallijne matrix, die aan de buitenrand gebakken zijn. Dit laat vermoeden dat dit staal gevormd is in contact met moffels, dus tijdens het reductieproces. Staal ZA07LH06 is zeer gelijkaardig, met kwartskorrels en –fragmenten in een glazige matrix. Er komen wel geen vloeipatronen voor. Ook hier komen ook kristalafzettingen voor (vooral rond de kwartskorrels, ook sferulieten) maar deze zijn veel kleiner en fijnkorreliger dan bij staal ZA07LH05.

SEM/EDX-analyse (stalen ZA07LH05 en ZA07LH06) toont een glazige matrix (overwegend Si, met een beetje Al, Ca en een weinig K) met vele ronde vesikels. De witte insluitels die macroscopisch waarneembaar zijn in ZA07LH06, zijn bolvormige silicastructuren (waarschijnlijk crystaliet). In ZA07LH05 komen lokaal kleine bolvormige aggregaten voor, die wederom voornamelijk bestaan uit Si met een beetje Al, K en Ca. Het voorkomen van Cu-Mn-oxides (volgens XRD) lijkt dus weinig waarschijnlijk.

5.2 Zinkassen Plombières – La Calamine

5.2.1 Literatuur

Er is veel mineralogisch onderzoek gebeurd op deze storthopen, maar meestal op bulkstalen, waarbij niet duidelijk is aangegeven om welke slakken het juist gaat. Hieronder zijn daarom alleen de gegevens verzameld die duidelijk te relateren zijn aan een bepaald type slak. Over de poreuze slakken werd geen informatie teruggevonden.

5.2.1.1 Moffels

Lodewyckx (1992) vond volgende mineralen in de moffels van Plombières: kwarts, tridymiet, crystaliet, gahniet, willemiet, mulliet en jarosiet. Samengevat dus weinig mineralen van metalen, enkel Zn en Al komen voor.

5.2.1.2 Sinters

Lodewyckx (1992) identificeerde in de sinters van Plombières galeniet, lanarkiet, wurtziet, sfaleriet, wustiet, cassiteriet, fayaliet, akermaniet, tefroit, tungusiet, dimorfiet, angelelliet en wegscheideriet. Silicaten maken ongeveer 30% van het totaal uit. Samengevat werd er dus een grote variëteit aan mineralen aangetroffen die veel zware metalen bevatten zoals Zn, Pb, Sn, en As.

Martens et al. (1996) onderzochten “limonietrijk gruis” dat mogelijk gerelateerd is aan de sinters, gezien hun hoge Fe-gehalte. De voornaamste mineralen die geïdentificeerd werden zijn ijzeroxiden (goethiet, amorfe ijzeroxiden). Andere mineralen die voorkomen zijn anglesiet, Zn-houdend sideriet, Fe-houdend smithsoniet, pyriet en melnikoviet. De ijzeroxiden en melnikoviet zijn rijk aan As, Pb en Zn en bevatten TI als spoorelement.

5.2.1.3 Massieve slakken te Plombières (silicaatslakken)

Deze slakken zijn uitvoerig onderzocht (Martens et al., 1996; Kucha et al., 1996).

Deze slakken bestaan vooral uit Ca-Fe-silicaten (meliliet) rijk aan Zn en Mg-Fe-silicaten (fayaliet, olivijn) rijk aan Zn. Deze mineralen bevatten het grootste deel van het Fe, en ongeveer 50% van het aanwezige Zn van de slakken (hoofdmineralen). Aangezien bij het uitkristalliseren van lava in een eerste fase Fe_2SiO_4 of Mg_2SiO_4 (olivijn) gevormd wordt, geeft de aanwezigheid van fayaliet aan dat deze slak gevormd werd in het onderste deel van een smelt.

In de silicaatmatrix komen allerhande insluitels voor zoals metallisch Fe, Pb, Cu en Zn, Fe-Zn legeringen, carbiden (coheniet), fosfiden (schreibersiet), en sulfiden van Fe (pyrrhotiet), Zn (sfaleriet, wurtziet), Cu (chalcopyriet, borniet) en Mn (alabandiet) en (Fe, Ni)As. Spinellen van Fe en Al komen veel voor. Het Fe of Al is dikwijls gesubstitueerd door Zn, V, Cr, Ti, Mg en Ca. Andere primaire fasen zijn korund, apatiet, Fe(hydr)oxiden en anthraciet/grafiet/steenkool dat werd toegevoegd als reductiemiddel.

Zink (de resterende 50%) is vooral aanwezig in sulfiden (sfaleriet, wurtziet), Zn-spinellen, Zn-legeringen, metallisch Zn, willemiet en in geringe mate in zinciet. Cadmium komt voor in metallisch Zn, in Zn-legeringen, in zinciet en sfaleriet. De meeste Zn-mineralen hebben echter een laag Cd-gehalte. Lood komt voor als PbS (galeniet) en als metallisch Pb. Arseen is vooral aanwezig in (Fe,Ni)As en het komt voor als spoorelement in metallisch Fe, coheniet, schreibersiet en pyrrhotiet. Thallium is aanwezig in waarneembare hoeveelheden met SEM-EDX in ZnO en in ijzeroxiden. Fosfor is vooral aanwezig in apatiet en schreibersiet, Ba in Ba-rijk meliliet. Mineralen van het meliliet-type komen veel voor in vulkanische lava en in hoogovenslakken (Martens et al., 1996).

5.2.1.4 Slakken La Calamine

Lodewyckx (1992) identificeerde volgende mineralen in de slakken van La Calamine: kwarts, tridymiet, cristobaliet, mulliet, willemiet, cordiëriet, hematiet, gahniet, spinel, magnesioferriet en gips. Martens et al. (1992) vonden dat de slakken van La Calamine hoofdzakelijk (80%) bestaan uit een fijnkorrelige glasfase met inclusies. De belangrijkste fasen zijn fayaliet, aan het oppervlak vervangen door ijzerhydroxiden en meliliet. Als nevenmineralen (15%) komen ijzerhydroxiden voor. De sporemineralen komen voor als inclusies (5%), hierbij werden alabandiet, schreibersiet, coheniet, pyrrhotiet, metallisch Zn, Zn-alabandiet, Ti- en Fe-oxiden en metallisch Fe gevonden. Aangezien de elementen grotendeels gebonden zijn aan glasfases gaan ze moeilijk in oplossing (Martens et al., 1992).

5.2.1.5 Secundaire mineralen (korstjes)

Aan de oppervlakte van het storthoopp materiaal van La Calamine en Plombières worden korsten van secundaire mineralen aangetroffen. Bij de slakken van La Calamine komen deze echter maar weinig voor (Martens et al., 1992). Deze secundaire mineralen zijn sulfaten (gips, jarosiet, rozeniet, serpieriet, linariet, anglesiet), carbonaten (aragoniet, calciet, hydrozinciet, malachiet, azuriet, smithsoniet, cerussiet) en oxiden (goethiet, lepidocriet, zinciet, litharge, hematiet, magnetiet). De meest voorkomende secundaire mineralen zijn goethiet, gips, hydrozinciet en jarosiet (Martens et al., 1996). Volgens Van Tassel (1979) bestaan de witte korstjes op de slakken voornamelijk uit hydrozinciet, gips en aragoniet. Martens et al. (1993) vonden witte korsten bestaande uit goslarriet en gips.

Schuiling (1992) vond witte korsten van goslariet op de storthopen van La Calamine.

5.2.2 Eigen metingen

5.2.2.1 Moffels

Wat de moffels betreft, is er weinig verschil met de zinkassen van Kempen, met uitzondering van staal ZA07LH30 met zijn extreem hoge Zn-concentratie. Daarom werd vooral dit staal nader onderzocht.

Met XRD werden de Zn-mineralen willemiet en gahniet (syn en ferroan) als hoofdmineralen geïdentificeerd, naast kwarts en cristobaliet. Het voorkomen van willemiet komt overeen met de resultaten van Lodewyckx (1992), dit zou kunnen verklaren waarom deze auteur ook zeer hoge Zn-concentraties vond in de moffels.

Uit de petrografische analyse (ZA07LH29 en ZA07LH30) bleek dat de moffels ook te Plombières bestaan uit kwartskorrels (eventueel in grotere aggregaten) in een fijnkristallijne matrix. Aan de binnenkant van de moffels kan er een amorfe zone voorkomen, dit zijn de restanten van de sinters. Bij ZA07LH30 komen ook glasfragmenten voor met kwartsinclusies. In dit staal is er duidelijk een intrusie geweest van Fe-rijk materiaal: in het (macroscopisch) oranje gekleurde deel zijn alle poriën gevuld met Fe-hydroxides, in de paarsblauwe zone is dit niet het geval. De grens tussen beide zones is duidelijk afgelijnd. Dit wijst erop dat de hoge Zn-concentraties te wijten zijn aan een intrusie van vloeibaar materiaal, vermoedelijk bij het breken van de moffel tijdens het reductieproces.

Met SEM/EDX werd duidelijk dat in alle holtes van het poreuze oppervlak van ZA07LH30, dat alleen Zn en Si bevat, met een weinig Fe, kleine geblokte willemiet-kristallen voorkomen. Het oppervlak bevat meer Si dan Zn, wat erop wijst dat hier ook veel kwarts aanwezig is. In alle holten komen ook kleine vlokke kristallen voor, die qua samenstelling overeenkomen met gahniet syn, eventueel met een kleine bijmenging van gahniet ferroan.

5.2.2.2 Sinters

Ook de sinters zijn grotendeels gelijkaardig aan de sinters van de Kempen. Hiervan werd dan ook maar 1 staal verder bekeken (ZA07LH32; op dit staal werd ook geen XRD-analyse uitgevoerd). De analyses van de sinters van de Kempen hadden immers aangetoond dat voor een goede identificatie scheidingen nodig waren, waarvan er zoals gezegd slechts een beperkt aantal werden uitgevoerd. Petrografische analyse toonde dat deze sinters ook bestaan uit door Fe-oxides en hydroxides aaneengekitte fragmenten, zoals fijnkorrelige aggregaten van kwarts en klei, glasfasen met kwartsinlusies, slakfragmenten en vermoedelijke steenkoolfragmenten. De Fe-oxides/hydroxides vormen oranje-rode, vaak gebande coatings die soms naaldvormig geprecipiteerd zijn.

Dit komt overeen met het beeld verkregen door SEM/EDX. Zoals bij de stalen van de Kempen, bestaan de sinters ook hier uit agglomeraten, aaneengekit door coatings in een 'boxwork' structuur, die overkorst zijn met (soms gelaagde) Fe-oxi/hydroxides. De korst bevat veel Mn, minder Fe, Zn en Pb, en mogelijk ook S (sulfaat). De boxwork structuur bevat vooral Si en Zn (vermoedelijk willemiet), en minder Fe en Cu. Er worden ook kleine zeshoekige kristallen waargenomen, sulfiden van (vooral) Mn en (minder) Fe en Zn. Dit zijn waarschijnlijk de restanten van de ertsmineralen die in het slijpplaatjes gezien werden in de slakfragmenten. Verder worden stervormige en rosette-vormige kristallen aangetroffen,

mogelijkerwijze de witte kristallen van het staal, die vooral Zn bevatten, met minder Si en een beetje Fe en sporen Pb (willemiet met insluitels van Fe en Pb?). Daarnaast werd ook anglesiet geïdentificeerd, evenals plaatvormige Zn-silicaatkristallen met een beetje Fe.

5.2.2.3 Massieve (silicaat)slakken

Gezien de grote hoeveelheid literatuurgegevens, werd ook hier slechts 1 staal onderzocht.

Uit de XRD-analyses bleek dat de massieve slakken voornamelijk uit fayaliet bestaan met een kleine hoeveelheid galeniet.

In het slijpplaatje is te zien dat de matrix hier bestaat uit granulaire fayalietkristallen. Daarnaast komen ook opake Fe-oxiden voor, en fijnverdeelde sulfiden. De mineralogie is duidelijk verschillend van de loodslakken, dit wijst erop dat het vormingsproces van beide materialen toch verschillend is.

SEM/EDX toonde glasschilfers op het oppervlak van de massieve slak (bestaande uit fayaliet), en lokaal kleine gasbelletjes. Aangezien bij het uitkristalliseren van lava in een eerste fase fayaliet of olivijn gevormd wordt, geeft de aanwezigheid van fayaliet aan dat deze slak gevormd werd in het onderste deel van een smelt.

5.2.2.4 Poreuze slakken

Zoals reeds eerder gezegd, lijken deze slakken qua uitzicht en chemische samenstelling sterk op de steenkoolassen. Uit de mineralogische analyses blijkt echter dat er verschillen zijn, die vermoedelijk te wijten zijn aan een andere soort steenkool.

Bij de XRD-opnames van dit staal (ZA07LH33) werd duidelijk dat er een grote hoeveelheid amorf materiaal aanwezig is (20-30% ruis). Verder werd overwegend korund gevonden, met een bijmenging van mulliet, en eventueel anorthiet en albiet (wat ook overeenkomt met de steenkoolassen).

De petrografische analyse toonde pyrietkorrels en Fe-oxides in een fijnkorrelige tot glazige matrix van kleien met naaldvormige kwarts kristallen (cristobaliet). Pyriet komt veel voor, in fijnkorrelige zones of in holtes. Verder worden ook amorfe glasfasen aangetroffen en vesikels opgevuld met Fe-oxides en hydroxides. Er komen ook restanten voor van steenkoolfragmenten. Het is mogelijk dat deze slakken ontstaan zijn door de verbranding van pyrietrijke steenkool.

Met SEM/EDX werd een vrij massief oppervlak waargenomen met lokaal vesikels. Het oppervlak is rijk aan Si, Fe en Al, met een beetje K en Ca en sporen van Zn en Mn. Dit komt dus overeen met de XRD-opnames en petrografische analyse (Al- en Fe-oxides met kwarts en kleien). Ook hier werden vesikels waargenomen die opgevuld zijn met Fe-oxides (soms in verschillende lagen).

5.2.2.5 Slakken La Calamine

Met XRD wordt overwegend veel ruis aangetroffen (10% tot >50% afhankelijk van de fractie), wat overeenkomt met het hoge percentage amorfe fasen (crf. Martens et al., 1992). In het totaalstaal konden alleen kwarts en cristobaliet met zekerheid geïdentificeerd worden. Door het maken van concentraten werden ook nog hematiet, gahniet (syn en ferroan), cordieriet (ferroan), hercyniet, maghemiet, en mogelijk anorthiet en albiet herkend, evenals een kleine hoeveelheid willemiet.

Naast de amorfe glasfase en kwarts worden dus vooral veel Fe-mineralen aangetroffen, en enkele Zn-mineralen.

De SEM/EDX-opnames tonen dat het staal grote vesikels bevat, waarbij het hele oppervlak en ook sommige poriën opgevuld zijn met kleine kristallen. Het EDX-spectrum bevat voornamelijk Si en Fe, met Al, K en kleine hoeveelheden Ca, Zn en Mn. Dit komt overeen met de XRD-metingen. De kleine kristallen (qua samenstelling identiek aan het ganse oppervlak) vormen een mat die het hele oppervlak bezetten, lokaal komen ook bolvormige structuurtjes voor die ten opzichte van het oppervlak sterk aangerijkt zijn aan Fe.

5.3 Steenkoolassen

5.3.1 Steenkoolassen afkomstig van stoomlocomotieven

Voor deze stalen is alleen de informatie gekomen uit de eigen metingen voorhanden. Verschillende stalen werden geanalyseerd (ZA07LH20, ZA07LH23, ZA07LH36).

Met XRD werd zeer veel ruis gemeten (30-0%), wat aangeeft dat een groot percentage van deze stalen bestaat uit amorfe fasen. Verder werden vooral silicaten (kleien?) aangetroffen (mulliet, albiet, anorthiet, en een beetje kwarts en cristobaliet).

De petrografische analyse toonde gelijkaardige structuren voor de 3 stalen, hoewel er wel een groot verschil is in textuur (grootte van kristallijne fasen). ZA07LH20 is een zeer homogeen staal, met zeer fijnkorrelige kleien (waarschijnlijk mulliet) in een glazige matrix, met slechts weinig kwartskorrels. Lokaal komen fijne donkergekleurde bandjes voor, die vermoedelijk bestaan uit steenkoolfragmenten of assen, en hier en daar Fe-oxides. In staal ZA07LH23 is dan weer veel cristobaliet aanwezig in een eveneens fijnkorrelige tot glazige matrix bestaande uit kleien (volgens XRD bestaande uit anorthiet-albiet) en lokaal alteratieproducten. Dit staal is ook vrij homogeen. Staal ZA07LH36 tenslotte lijkt sterk op staal ZA07LH23 maar is veel grofkorreliger.

Samengevat bestaan de steenkoolassen dus uit fijnkorrelige kleien met cristobaliet in een glazige matrix, waarbij de grootte van de kristallijne fasen sterk kan verschillen.

Met SEM/EDX werd slechts 1 staal bekeken (ZA07LH20). Op het oppervlak zijn zeer veel vesikels te zien, die overwegend geen minerale fasen bevatten. Lokaal zijn de gasbelholten opgevuld met kristallen, met eenzelfde samenstelling als het oppervlak (Al, Si en een weinig K en Ca, dus kleien, mogelijkerwijze mulliet).

5.3.2 Steenkoolassen uit moderne steenkoolcentrales

Deze stalen werden slechts in een laat stadium van het project bekomen, vandaar werden hier geen eigen metingen op uitgevoerd. Vliegasonie (NL) beschikt echter over een uitgebreide database van de poederkoolvliegassen (PKVA) en E-bodemassen (zie tabel 4.1). Deze gegevens worden als representatief beschouwd. Zowel de PKVA als de E-bodemassen bestaan uit de niet-brandbare resten van steenkool, en hebben ongeveer dezelfde samenstelling als kleien. Ze bevatten voornamelijk Al-Fe-silicaten met wat Ca, K, Na (Vliegasonie, 2003).

Tabel 5.1 Mineralogische samenstelling van poederkoolvliegias (PKVA) en E-bodemas (Vliegiasunie, 2007)

Classificatie	PKVA	E-bodemas
Altijd aanwezig	Amorfe fasen Onverbrande organische fasen	Amorfe fasen Onverbrande organische fasen
Altijd of bijna altijd aanwezig	Anhydriet vrij kalk (CaO) kwarts hematiet mulliet	kwarts hematiet mulliet
Soms aanwezig	calciet magnetiet	calciet magnetiet
Incidenteel aanwezig	periklaas rutiel korund sillimaniet veldspaten	veldspaten apatiet pyriet

5.4 Slakken staalindustrie

De belangrijkste fasen van LD-slakken zijn Ca-silicaten en oxiden van Mg, Ca, Fe, Al en Mn (tabel 5.2). Verder kunnen ze ook reactieve minerale fasen bevatten zoals $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ en vrij CaO en MgO (Das et al., 2007)

Tabel 5.2 Belangrijkste mineralen aanwezig in staal-slakken (Das et al., 2007, naar Goldring and Juckes, 1997)

Fase	m%
Tricalcium silicate, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_5$	0-20
Dicalcium silicate, Ca_2SiO_4	30-60
Other unethed silicated	0-10
Magnesiocalciowustite (Mg, Ca, Fe)O	15-30
Dicalcium aluminoferrite ($\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_5$)	10-25
Magnesium type phase (Fe, Mn, Mg, Ca)O	0-5
Lime phase (Ca, Fe)O	0-15
Periclase (Mg, Fe)O	0-5
Fluorite CaF_2	0-1

5.5 Slakken Campine

De loodsteen bestaat voornamelijk uit sulfiden van Fe (pyriet) en Pb (galeniet) en FeO. Eventueel kunnen er sporen van Cu, As en Ni in sulfidische vorm aanwezig zijn. De slak is een oxidische fase die vooral uit FeO, SiO_2 , Al_2O_3 en CaO bestaat

en in mindere mate uit Sb_2O_3 en PbO of nog niet uitgezakt metallisch Pb (Campine, 2007).

5.6 Hoogovenslakken Umicore Hoboken

De hoogovenslakken van Umicore bestaan vooral uit mineralen zoals akermaniet, hardystoniet en kirschsteiniet (melilieten en olivijngroep) samen met sfaleriet en wustiet. Andere mineralen zoals anorthiet, beliet (larniet), sjogreniet en kwarts kunnen ook aanwezig zijn in kleine hoeveelheden. Met XRD worden alleen Zn-houdende mineralen geïdentificeerd, geen Pb-mineralen (Saikia et al., 2007). Dit is waarschijnlijk te wijten aan het verschillend gedrag van deze elementen. Zink lost op in het silicaatsmelt tijdens de vorming van de slakken en vormt daarbij kristallijne silicaatmineralen. Lood lost niet op, en kan aanwezig zijn als inclusies in de amorfe glasfase, in metallische vorm of als sulfides, die echter niet in voldoende hoge concentraties aanwezig zijn om de detectielimiet van de XRD te overschrijden (Ettler et al., 2001)

Volgens Ettler et al. (2005) bestaan Pb-hoogovenslakken uit hoge temperatuur-aluminosilicaten (olivijn, meliliet, clinopyroxen), spinel oxides, glasfasen en metaalfasen (vooral PbS , ZnS en Pb). Deze mineralen kunnen veel Zn bevatten. Piatak et al. (2004) vond tot 1.25% ZnO in de olivijnen en pyroxenen en tot 2.07% ZnO in de spinellen. Ook andere elementen zoals Co , Ni , Cu , As , Ag , Sb en Pb werden teruggevonden in de glasfase, in sulfides en in metallische fasen.

De mineralogie van deze hoogovenslakken komt grotendeels overeen met de mineralogie van de (vroegere) loodslakken die gebruikt werden in wegen.

De textuur van de hoogovenslakken kan verschillen naargelang de afkoelsnelheid (Piatak et al., 2004). Slakken die snel in water worden afgekoeld bevatten alleen sulfiden als kristallijne fasen, terwijl slakken die aan de lucht gedroogd zijn kristallijne silicaten en oxiden bevatten. Deze laatste vertonen ook snel afgekoelde, glazige randen aan de buitenkant en de kristalliniteit neemt toe van de randen naar het centrum toe. Ook bij de (vroegere) loodslakken kunnen glazige fasen (met vesikels) voorkomen aan de randen terwijl in het centrale deel kristallen zichtbaar zijn.

5.7 MSWI-assen

MSWI-bodemassen bestaan voornamelijk uit glasfasen (ongeveer 75%) (Zevenbergen et al., 1996). Deze glasfasen kunnen ook sporenelementen opnemen, wat meestal wordt aangegeven door typische kleuren (Chandler et al., 1997). Belangrijke mineralen zijn bijvoorbeeld de veldspaten, die 5-10% van bodemas kunnen uitmaken, en melilieten (> 10%). Ook enkelvoudige oxiden komen voor, vooral magnetiet (tot 10%) maar ook Fe_2O_3 , FeO , Cr_2O_3 en Al_2O_3 (< 5%) en een kleine hoeveelheid spinellen (Chandler et al., 1997). Bij veroudering en verwerking van MSWI-bodemassen ontstaan verschillende minerale fasen: calciet >> Fe oxides \geq kwarts \geq sulfaten en/of ettringiet. Calciet wordt veruit het meeste afgezet tijdens de veroudering van bodemassen, en ontstaat door de carbonatatie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ook anhydriet en gips komen voor (Piantone et al., 2004). Kleien kunnen ook gevormd worden tijdens verwerking (Zevenbergen et al., 1996).

Tabel 5.3 Minerale fasen in bodemas (in volgorde van afnemende hoeveelheid) (uit Chandler et al., 1997). De chemische formules staan hier voor specifieke minerale componenten.

Stämpfli (1992)	Vehlow et al. (1992)	Kirby and Rimstidt (1993)	Eighmy et al. (1994)
SiO ₂	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
CaCO ₃	SiO ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O	MgCa ₂ Si ₂ O ₇
Fe ₃ O ₄	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg)(Si,Al) ₂ O ₇	3(Al ₂ O ₃).2(SiO ₂)	Fe ₃ O ₄
Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	FeAl ₂ O ₄
Fe ⁰	KAlSi ₃ O ₈	FeO	SiO ₂
FeO	NaAlSi ₃ O ₈	CaSO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂
Ca ₂ Al(OH) ₇ .6.5H ₂ O	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	KCl	Fe ₂ O ₃
Na ₂ Si ₂ O ₅	FeCr ₂ O ₄	NaCl	CaSO ₄
CaSO ₄	Ca(Mg,Fe)Si ₂ O ₆		CaO
(Ca,Na)(Al,Si) ₂ O ₈	Fe ₂ SiO ₄		Al(OH) ₃
NaAlSi ₃ O ₈	Cr ₂ O ₃		NaCl
	Fe ₂ O ₃		ZnCl ₂
	CaMgSiO ₄		NaAlSi ₃ O ₈
	Al ₂ O ₃		Al ₂ SiO ₅
	Ca(OH) ₂		TiO ₂
	CaSO ₄		

5.8 Gasfabrieken

Naargelang de oxidatietoestand van het milieu komen verschillende ijzercyanidemineralen voor: Berlijns bruin FeFe(CN)₆; Berlijns groen (formule niet gespecificeerd), Berlijns blauw Fe₄(Fe(CN)₆)₃; Turnbull's blauw Fe₃(Fe(CN)₆)₂; Berlijns wit of Williamson's zout Fe₂Fe(CN)₆.

Berlijns bruin bevat alleen Fe³⁺ en kan alleen ontstaan onder sterk oxiderende omstandigheden, Berlijns wit bevat alleen Fe²⁺ en ontstaat dus alleen onder extreem anoxische omstandigheden. Berlijns blauw is de stabiele vorm in meer oxiderende milieus, Turnbull's blauw in meer reducerende milieus. Deze laatste twee mineralen zijn echter zeer moeilijk te onderscheiden, ze hebben dezelfde kleur (blauw) en dezelfde diffractiepatronen. Naast zuivere ijzercyanidemineralen (alleen Fe en CN) kunnen ook ijzercyanidemineralen voorkomen waarbij een deel van het Fe is vervangen door andere kationen, meestal alkali- of aardalkalimetalen, vaak ook Mn en soms andere zware metalen. De bekendste zijn rood en geel bloedloogzout (K₃Fe(CN)₆ en K₄Fe(CN)₆). Verder ook mangaanijzercyaniden (donkerbruin tot helderbruin Mn₃(Fe(CN)₆)₂ of wit tot

geelachtig wit $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$) en calciumijzercyaniden $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (groengeel tot heldergeel) (De Vries et al., 2003).

6 Eenvoudig waarneembare kenmerken

Eenvoudig waarneembare kenmerken (waaronder de visuele met uitgebreide digitale fotoreportage)

Bij het opstellen van een classificatiesysteem werden eerst de visuele kenmerken van de verschillende materialen (opgesomd in hoofdstuk 1) bestudeerd. Daarbij werd reeds duidelijk welke materialen sterk op elkaar gelijken en dus mogelijk verward kunnen worden (zie 5.1). Bij de verdere analyses en bepalingen werd dan ook het meeste aandacht besteed aan de materialen die macroscopisch sterk op elkaar gelijken.

In eerste instantie werd het classificatiesysteem uitgewerkt op basis van afgezonderde, duidelijke fragmenten van de verschillende materialen. Naderhand werd nagegaan of de uitgewerkte methodologie ook toepasbaar was op fijnverdeeld materiaal (grotendeels < 2mm). Hierbij moest overgegaan worden op testen, aangezien de macroscopische kenmerken niet zo eenvoudig waarneembaar zijn op het fijnverdeeld materiaal. Algemeen is het wel zo dat er ook bij het fijner materiaal meestal wel minstens enkele groter fragmenten aanwezig zijn, die wel goed herkenbaar zijn.

Verskillende aspecten van de materialen werden bekeken, namelijk de macroscopische, fysische en specifieke chemische eigenschappen. In dit hoofdstuk worden alle kenmerken die bestudeerd werden afzonderlijk besproken, met aandacht voor de procedure en de resultaten. In hoofdstuk 6 zullen deze resultaten dan samengevoegd worden in een overzichtelijk schema, dat gebruikt kan worden om de verschillende materialen van elkaar te onderscheiden.

6.1 Macroscopische eigenschappen

6.1.1 Algemene beschrijving – visuele kenmerken – foto's

Een algemene beschrijving van de verschillende materialen is gegeven in hoofdstuk 1. In bijlage 2 op bijgevoegde CD-rom zijn kleurenfoto's te vinden van alle materialen. In de voorbeeldbak die samen met dit rapport wordt afgeleverd, zijn ook voorbeelden te vinden van de belangrijkste materialen.

Vele materialen zijn op basis van hun algemeen uitzicht reeds gemakkelijk te onderscheiden. Bij volgende materialen is er verwarring mogelijk:

- sinters en steenkoolassen: op grote fragmenten is het verschil goed zichtbaar, hoewel er verwarring kan optreden omdat beide types gelijkaardige kleuren kunnen hebben, en er ook korrelige types steenkoolassen bestaan. Het onderscheid wordt echter moeilijker wanneer ze in fijnverdeelde toestand (met kleinere fragmenten van maximum ~1cm) voorkomen

- loodslakken en gewone kasseien: kunnen overeenkomen qua grootte, zijn beide grijs gekleurd, zwaar en hard.

- Loodslakken, slakken van Campine, hoogovenslakken Umicore, staalslakken: deze materialen zijn zeer gelijkaardig qua uitzicht en samenstelling, en worden volgens een gelijkaardig proces gevormd (in hoogoven).

- slakken van La Calamine en lavasteen ZA07LH64: beide zijn roze gekleurd, zeer poreus, met grillige vormen

- Moffels: zijn als fragmenten overwegend gemakkelijk te herkennen aan de glazuurkant. In sterk opgebroken toestand kunnen ze echter verward worden met sinters, steenkoolassen of gewone bodem. In de stalen die hier onderzocht

werden, waren er echter steeds een paar duidelijke voorbeelden (met glazuurrand en gekromd uiterlijk) aanwezig.

- Puimsteenachtige lavastenen (vb ZA07LH58) en de poreuze fragmenten van E-bodemas: beide zijn zeer licht, sterk vesiculair en variëren in kleur (grijs, roodachtig). De E-bodemassen komen normaal wel niet in losse toestand voor, alleen in beton.

- glazige slakken en de glazige fragmenten van E-bodemas: beide zijn glazig, sterk glanzend en vesiculair, en kunnen zwart zijn. De glazige slakken kunnen in grotere fragmenten voorkomen, terwijl de E-bodemas voornamelijk kleine brokstukken zijn. De E-bodemassen komen normaal wel niet in losse toestand voor.

In wat volgt werd dan ook steeds de nadruk gelegd op het onderscheid tussen deze materialen.

6.1.2 Aanwezigheid van secundaire mineralen

In hoofdstuk 4 werd uitvoerig ingegaan op de secundaire mineralen die gevormd kunnen worden door verwerking en veroudering van de asmaterialen. Voor de herkenningsprocedure zijn deze materialen vooral belangrijk bij de identificatie van de sinters. Deze worden, zeker als ze op onbedekte zinkassenwegen voorkomen, gekenmerkt door neerslagen van verschillende kleuren, bijvoorbeeld wit (gips, arsenoliet, goslarriet), groen (malachiet), blauw (azuriet, linariet), okergeel tot bruinoranje (goethiet, lepidocrociet), De steenkoolassen hebben deze neerslagen niet, maar kunnen ook wel verschillende kleuren hebben. Het is echter de vraag of het onderscheid tussen een gekleurde neerslag en een gekleurd oppervlak steeds gemakkelijk te maken is zonder gebruik te maken van mineralogische technieken. Deze secundaire mineralen zijn ook veel moeilijker te herkennen wanneer het materiaal fijn verdeeld is, dan is alleen de roodbruine hoofdkleur van het materiaal duidelijk.

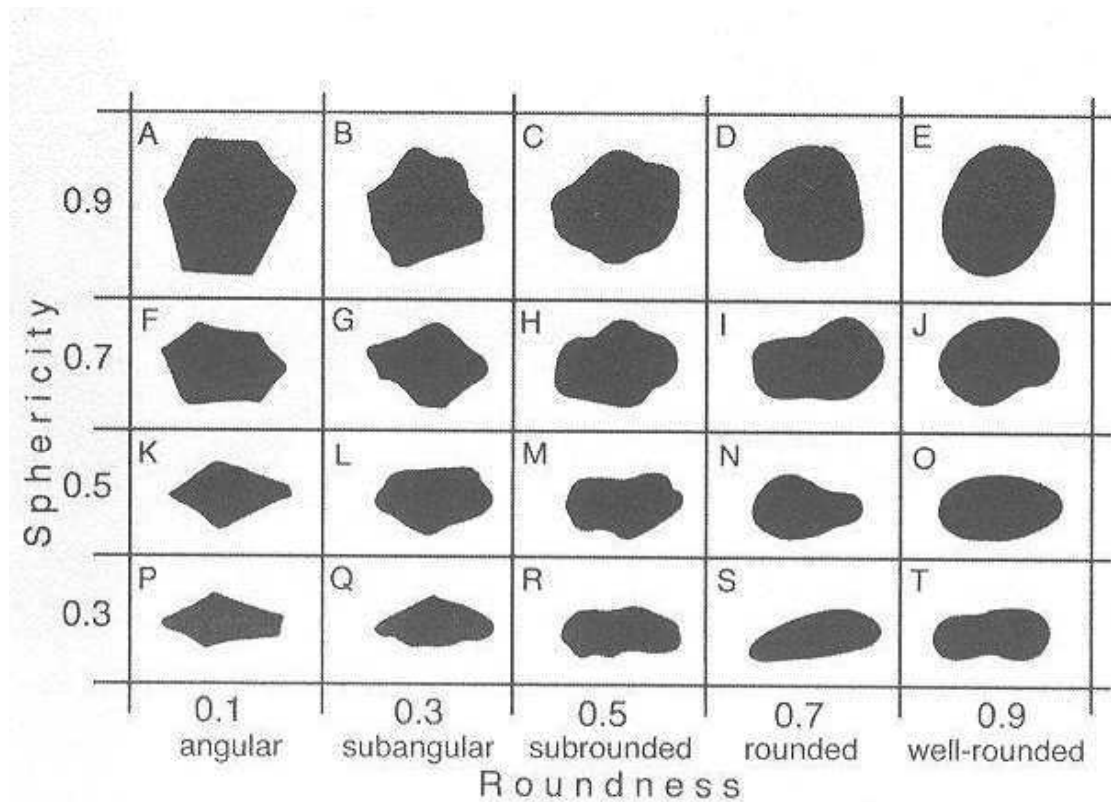
6.1.3 Objectieve kleurbepaling met Minolta CR-200

Objectieve kleurmetingen werden uitgevoerd met een Minolta CR-200, de resultaten hiervan zijn gegeven in bijlage 8. De meting gebeurt door de meetopening van het toestel op het te meten staal te brengen, waarna het toestel een lichtflits genereert (met de samenstelling van daglicht) en de kleur meet. De metingen werden uitgevoerd op de fijngemalen poeders (SPEX) en voor een aantal stalen op 'slabs' (schijven van +/- 1 cm dikte) die gemaakt werden voor de bepaling van de vacuolaire structuur of op het oppervlak. Omdat het toestel alleen gebruikt kan worden voor (min of meer) vlakke oppervlakken, werden de poeders in houdertjes gebracht. De resultaten van de kleurmeting zijn getallen, waarmee de exacte positie van het staal in verschillende kleurruimtes bepaald kan worden. Voorwaarde is wel dat men dan over kleurkaarten beschikt (~Munsell Colour Chart) om de getallen opnieuw te relateren aan een kleur. Deze kleurkaarten zijn echter vrij duur. Ervaring met de Munsell-kleurkaarten leert bovendien dat er vaak verschillende combinaties mogelijk zijn die sterk op elkaar lijken, en dat de keuze voor een bepaalde kleur zeer subjectief is. Met andere woorden, door de noodzaak aan kleurenkaarten wordt opnieuw een subjectieve factor geïntroduceerd. Belichting kan bijvoorbeeld ook al een grote rol spelen bij het vergelijken van stalen met de kleurkaarten. Voor de stalen in deze studie bleek bovendien dat het onderscheid in kleur tussen de stalen ofwel zeer duidelijk is (vb grijs van loodslak t.o.v. roodbruin, geel, wit van de sinters) ofwel niet de enige parameter is (vb de sinters tov de steenkoolassen).

Een exacte kleurbepaling lijkt daarom niet meer voordelen te bieden dan een algemene beschrijving van de aanwezige kleuren (in termen van grijs, roodbruin, wit, geel, ...). Bijgevolg werd deze parameter niet verder opgenomen in de identificatieprocedure. Er wordt hier dan ook niet verder ingegaan op de verschillende kleurruimtes.

6.1.4 Vacuolaire structuur

Vesikels zijn holtes die ontstaan door de aanwezigheid van gasfasen op het ogenblik van verglazing of kristallisatie, en zijn kenmerkend voor een vormingsproces waarbij sterke verhitting wordt gevolgd door een snelle afkoeling. Macroscopisch werden vesikels waargenomen op verschillende types materialen, o.a. de vulkanisch-glas achtige slakken, loodslakken, lavastenen, steenkoolassen, ... Deze vesikels werden nader bekeken onder de microscoop om na te gaan of hun aard, type, verdeling en vorm kenmerkend zijn voor bepaalde materialen. Daarvoor werden schijven ('slabs') van +/- 1 cm dikte afgezaagd en bekeken met een microscoop (Stereo discovery V8). De vorm of sfericiteit van de vesikels (hoekig, afgerond, ...) werd vergeleken met figuur 5.1 (Flügel, 2004), de sorteringsgraad met figuur 5.2 (Flügel, 2004) en de abundantie met figuur 5.3 (Stoops, 2003). Niet alle stalen werden zo onderzocht, alleen de stalen met een duidelijke porositeit. In bijlage 9 worden de resultaten gedetailleerd weergegeven, met foto's. Hier worden alleen de belangrijkste resultaten herhaald, waarbij de nadruk ligt op vesikels die ook met het blote oog waarneembaar zijn.



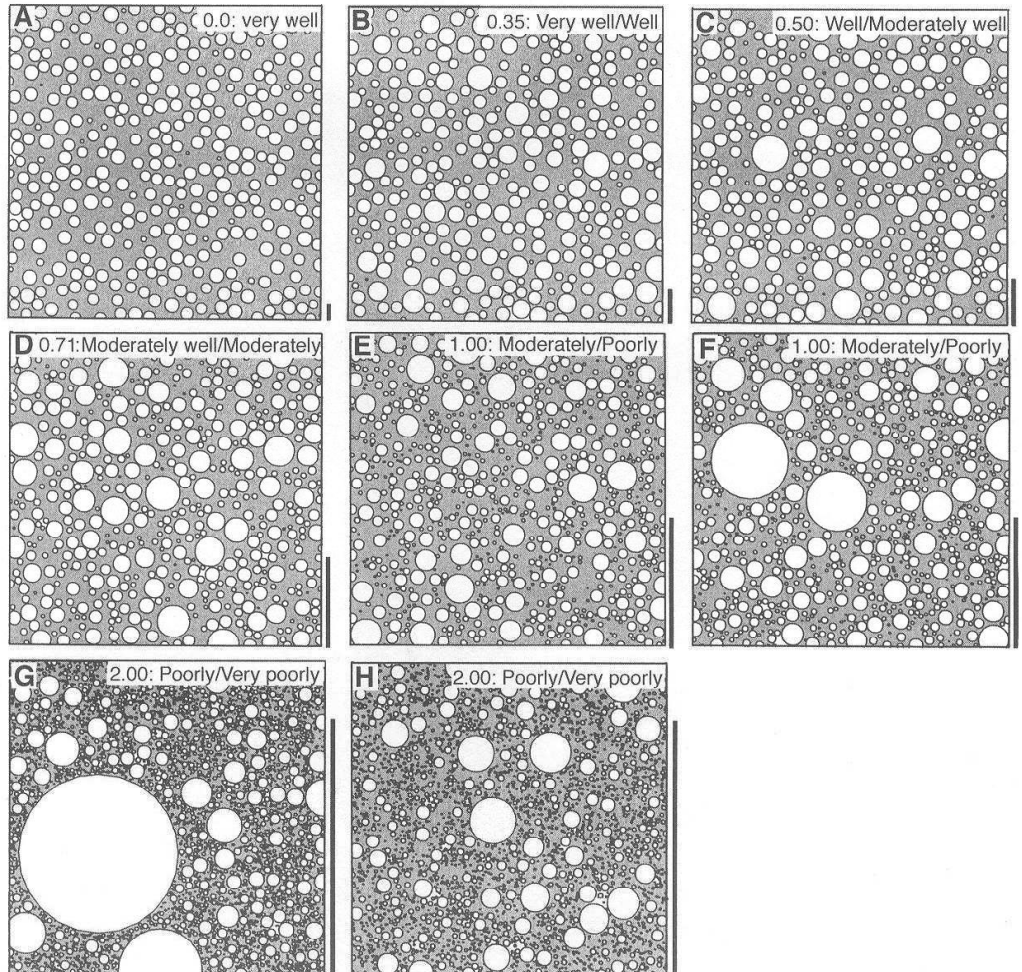
Figuur 6.1 Vorm of sfericiteit van vesikels (uit Flügel, 2004)

De sinters hebben geen duidelijke vesikels, er zijn alleen interparticulaire holtes aanwezig tussen het aaneengekitte materiaal. Deze zijn onregelmatig, grillig gevormd, maximum 1 mm in doorsnede, en kunnen <5 tot 50% van de ruimte innemen.

Ook de moffels hebben geen echte vesikels, maar er komen wel holten en scheuren voor, voornamelijk ontstaan door het verdwijnen van insluitsels. De porositeit kan daarvoor vrij groot zijn, met onregelmatig gevormde poriën. Daarnaast zijn er ook nog poriën aanwezig tussen de verschillende partikels maar deze zijn niet met het blote oog waarneembaar. Er kunnen wel min of meer ronde, glad gepolijste vesikels voorkomen van 1 tot enkele mm doorsnede aan de binnenzijde van de moffel, indien er gesmolten laag aanwezig is (restanten van de sinters).

De loodslakken zijn grotendeels massief, met hier en daar kleine ronde vesikels (<5%, tot 0.5mm, op handstukken soms 5mm, goed gesorteerd).

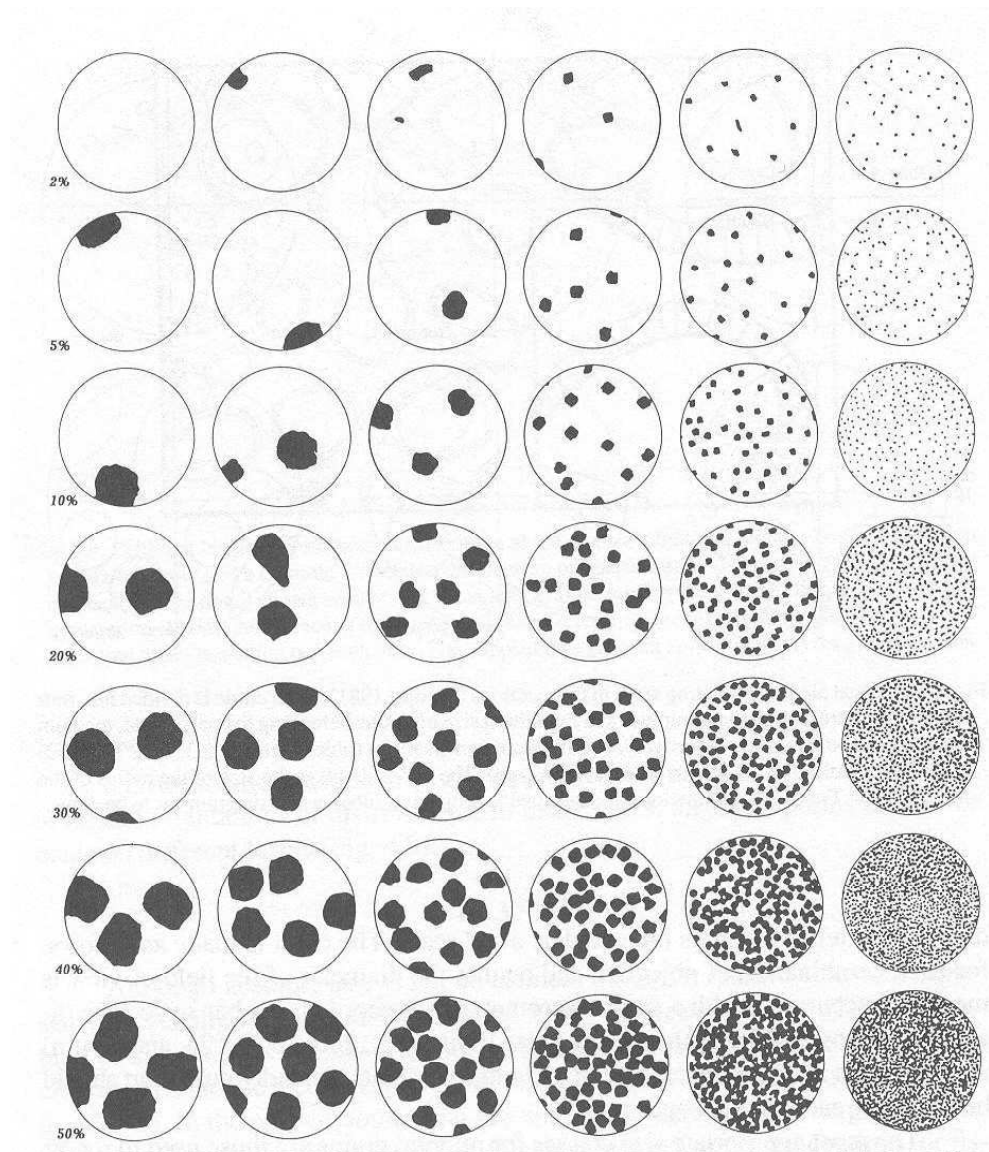
De staalslakken hebben ook slechts weinig vesikels. De LD-slakken bevatten naast enkele kleinere vesikels (<10%, ~0.1mm) ook enkele grotere holtes van enkele mm doorsnede. De vesikels zijn willekeurig verspreid. Het LD-grind bestaat uit verschillende lagen, er komen slechts enkele, kleine, sferische vesikels voor (<5%, 0.1-0.4mm).



Figuur 6.2 Sorteringsgraad van de vesikels (uit Flügel, 2004)

De massieve silicaatslakken van Plombières zijn ook overwegend massief, met slechts zeer kleine vesikels (<2%, zeer goed gesorteerd, 0.1-0.2mm). Bij de Umicore-hoogovenslakken komen centraal kleine (<0.1 tot max 0.5mm), min of meer sferische vesikels voor in een vrij massieve matrix. Lokaal kan 10-20% vesikels aanwezig zijn.

Bij de glazige slakken zijn er 2 types. De vesiculaire (eventueel vitrofyrische) slakken hebben zeer veel mooi afgeronde (sferisch of ellipsoïde), gladde vesikels (meestal 30-50%). Zowel kleine (0.1-1mm) als grotere (5-10mm) vesikels kunnen voorkomen, die matig tot slecht gesorteerd zijn. Daarbij kan er een groot verschil zijn tussen verschillende delen van een staal. De niet-vesiculaire glazige slakken lijken qua vesiculariteit op de loodslakken. Overwegend zijn ze massief, maar hier en daar (tot 5%) komen kleine (0.1-5mm) vesikels voor die min of meer sferisch zijn. Er zijn ook kleinere vesikels aanwezig, maar die zijn met het blote oog niet waarneembaar. Aan de buitenzijde zien de slakken er massief uit.



Figuur 6.3 Abundantie van de vesikels (uit Stoops, 2003)

De slakken van La Calamine zijn zeer licht, poreus en lijken op puimsteen. Naast enkele grotere barsten (enkele mm) zijn er voornamelijk klein poriën aanwezig in een sponsachtige structuur (40-50%, 0.1-0.5mm, goed gesorteerd).

De lavasteen is ook zeer poreus, met centraal kleinere poriën dan aan de randen, in een sponsachtige structuur. Aan de randen komen >50% grillig gevormde vesikels voor, die overwegend ovaal zijn, matig gesorteerd, 2-5 mm doorsnede, enkele mm lang. In het centrum komen 30% vrij goed gesorteerde, kleine min of meer sferische vesikels voor (0.1-0.5mm doorsnede).

De steenkoolassen kunnen verschillende vormen aannemen. De slakvormige steenkoolassen zijn overwegend vrij tot sterk poreus, met mogelijk grote variaties tussen het centrale deel en de randen (grotere vesiculariteit). Aan de randen kunnen tot > 50% vesikels voorkomen, die onregelmatig gevormd zijn (min of meer ovaal of rond) en een sponsachtige structuur hebben. De grootte kan variëren van

0.1 tot >2mm. In het centrale deel is de porositeit meestal lager (20-30%), ook hier zijn de vesikels 0.1mm tot enkele mm groot. Er kunnen ook grotere scheuren voorkomen (enkele cm lang). De zeer poreuze, puimsteenachtige steenkoolasfragmenten (cokes) hebben zeer kleine vesikels (<0.1mm), enkele grotere vesikels (0.1-0.2mm) kunnen voorkomen.

De poreuze slakken van Plombières lijken qua vesiculariteit sterk op de steenkoolassen. De vele vesikels (~50%) zijn grillig gevormd (min of meer sferisch tot langgerekt ovaal), en variëren in grootte van 0.1 tot >5mm. De glazige fragmenten van de E-bodemas zijn te klein om door te zagen en werden zo bekeken. Ze zijn sterk vesiculair (tot 50% vesikels). De vesikels zijn overwegend klein (0.1- max 1 mm) en mooi afgerond. Vergeleken met de glazige vesiculaire slakken hebben ze meer en kleinere vesikels, maar het verschil is beperkt.

Besluit:

Voor de identificatieprocedure is het verschil in vesiculariteit tussen de sinters (waar geen echte vesikels voorkomen) en de steenkoolassen (zeer veel vesikels) van belang. Het onderscheid tussen de vesiculariteit van slakken van La Calamine en de lavasteen is beperkt, zeker in het centrale deel. Deze parameter kan hier dus niet eenduidig gebruikt worden, zeker omdat er een grote variatie mogelijk is in natuurlijke lavastenen. De slakken zijn wel grilliger gevormd, met grotere scheuren. Er moet echter rekening mee gehouden worden dat de lavasteen die hier onderzocht werd slechts 1 voorbeeld is van de grote natuurlijke variabiliteit. Ook voor de identificatie van de loodslakken, hoogovenslakken, Campine-slakken en massieve silicaatslakken van Plombières is de vesiculariteit geen duidelijke parameter. De grote gelijkheid in vesiculariteit tussen de steenkoolassen en de poreuze slakken van Plombières is opnieuw een argument om te besluiten dat ook de poreuze slakken eigenlijk steenkoolassen zijn, zij het met insluitsels van pyriet (mogelijk afkomstig van pyrietrijke steenkool). De moffels hebben een duidelijk andere structuur.

6.1.5 Aanwezigheid van insluitsels/kristallieten

In hoofdstuk 1 werd bij de beschrijving van de stalen reeds vermeld of er al dan niet insluitsels of fenocrysten aanwezig zijn. Hieruit bleek reeds dat insluitsels zowel voorkomen bij de zinkassen als bij andere materialen, zoals de steenkoolassen, lavasteen, ...

De sinters zijn aggregaten van allerhande partikels, waaronder ook soms fragmenten met een metaalglans. Dit zijn niet echt insluitsels te noemen. De steenkoolassen kunnen kleine insluitsels hebben in een glazige matrix. Het verschil in structuur is hier belangrijker dan de aanwezigheid van insluitsels.

De poreuze slakken van Plombières hebben vele goudkleurige insluitsels (pyriet). Ook de loodsteen van Campine (ZA07LH08, ZA07LH11) heeft vaak een goudkleurige glans of goudkleurige insluitsels (eveneens pyriet). Deze materialen zijn echter verder niet gelijkaardig. De LD-slakken hebben metalige insluitsels. Zowel de slakken van La Calamine als de lavastenen (beide soorten) hebben sporadisch kleine insluitsels. Bij de lavastenen zijn dit voornamelijk mica's en veldspaten, wat wel karakteristiek is. Het verschil met de andere insluitsels is mogelijk niet duidelijk voor een leek.

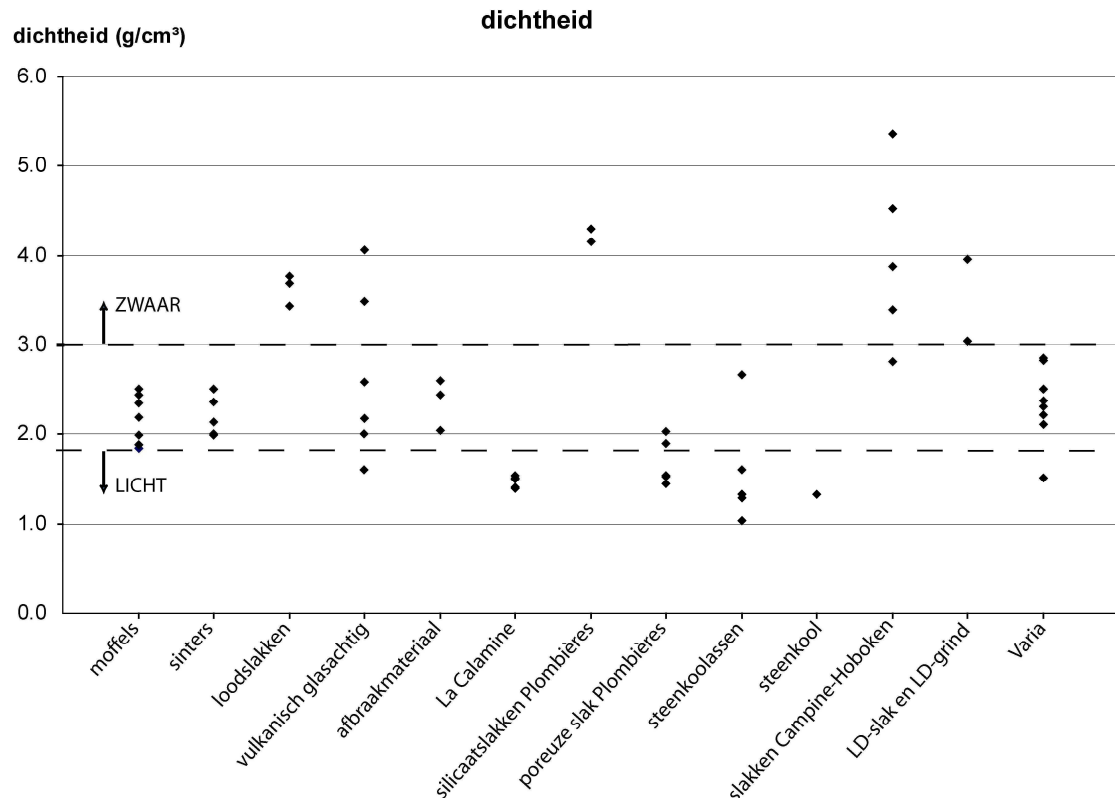
De vesiculair-vitrofyrische glazige slakken hebben duidelijk fenocrysten, terwijl de glazige slakken van de E-bodemassen dit niet hebben. Echter, de glazige slakken kunnen ook voorkomen zonder fenocrysten, en zeker bij kleine fragmenten is niet altijd een insluitel aanwezig. Als er fenocrysten voorkomen, dan is dit echter een duidelijk kenmerk om de vesiculair-vitrofyrische slakken te onderscheiden van de E-bodemassen. De moffels en vuurvaste stenen hebben een karakteristieke structuur, met kwartsfragmenten in een fijnkorreliger matrix.

6.2 Fysische eigenschappen

6.2.1 Densiteit

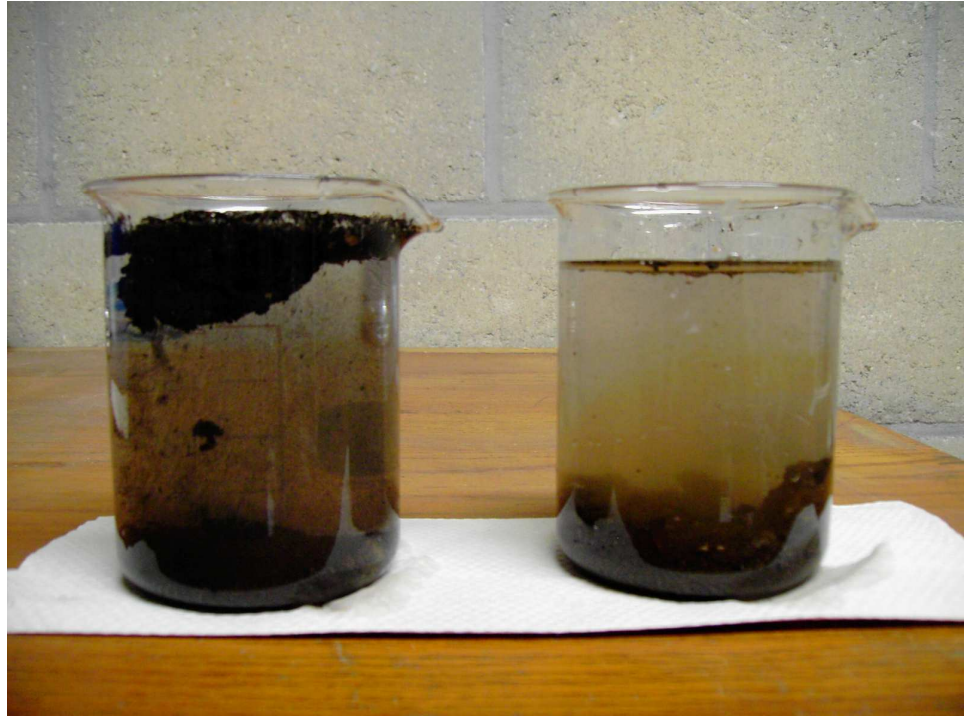
Om de densiteit te bepalen werden de stalen eerst gewogen op een massabalans (massa in g). Vervolgens werden ze ondergedompeld in een beker, volledig gevuld met water, die geplaatst werd in een grotere beker of in een bak (afhankelijk van de grootte van het staal). Het water dat uit de beker stroomde werd opgevangen in de beker of bak, en het volume werd bepaald m.b.v. een maatglas. Op deze manier werd het volume bepaald (wet van Archimedes) in de veronderstelling dat 1 ml water overeenkomt met 1 cm³. Deze volumebepaling is slechts benaderend: er blijven waterdruppels achter in de beker of bak, bij het inbrengen van zware stalen (m.b.v. lepel om breken van glas te vermijden) kan extra water verplaatst worden, een maatglas is niet erg exact, ... De densiteitsbepaling is dan ook vrij rudimentair, en als een benadering te beschouwen. Voor de identificatieprocedure bleek dit echter voldoende. Omdat de afwijking groter wordt voor kleinere fragmenten, werden vaak ook verschillende fragmenten samen gemeten om de onnauwkeurigheid op de meting te verminderen.

Tabel 6.1 geeft een samenvatting van de fysische eigenschappen, waaronder ook de densiteit. De volledige densiteitswaarden, samen met de andere fysische eigenschappen, zijn terug te vinden in bijlage 10. Figuur 6.4 geeft een overzicht van de belangrijkste resultaten. Hierbij werd ook een 'gevoelsmatige' indeling toegevoegd, die uiteraard subjectief is maar toch een algemeen idee geeft. Vergelijking van de indeling met de stalen uit de voorbeeldbak laat toe om de gewichten in te schatten. Stalen met een densiteit > 3 g/cm³ werden als 'zwaar' ervaren, stalen met een densiteit < 1.8g/cm³ als 'licht'. Tussen deze waarden werd het gewicht van de stalen als 'normaal' ervaren t.o.v. hun volume. Tot de 'zware' materialen behoren de loodslakken, de silicaatslakken van Plombières, de Campine-slakken (uitgezonderd de zacht lood-slakken, die schillen vormen), de hoogovenslakken van Umicore en de LD-slakken en LD-grind. De dichtheid van de vulkanisch-glas achtige slakken varieert sterk, afhankelijk van de vesiculariteit. Staal ZA07LH35 is opnieuw een uitzondering, en is zeer zwaar (4.1 g/cm³). De steenkoolassen (uitgezonderd ZA07LH36), cokes (deel van de steenkoolassen), steenkool, de slakken van La Calamine en de lavastenen afkomstig van het groendak zijn lichter dan verwacht op basis van hun grootte. De rest van de stalen heeft een 'normaal' gewicht.



Figuur 6.4 Overzicht van de belangrijkste resultaten van de densiteitsbepaling, met een gevoelsmatige indeling. Tussen de 'lichte' en 'zware' stalen bevinden zich de stalen met een 'normaal' gewicht.

Voor de identificatie is vooral het verschil in gewicht tussen de sinters en de steenkoolassen een belangrijke factor, vooral omdat tijdens de densiteitsbepaling opgemerkt werd dat een deel van de steenkoolassen blijft drijven op water. Om na te gaan of dit effectief als kenmerk gebruikt kan worden, werden nog verdere tests gedaan met dit materiaal, zowel op de grotere fragmenten (>2mm) als op de totaalstalen (zoals ze werden bemonsterd, dus ook met fijn bodemmateriaal). Als een handvol van de >2mm fragmenten in water wordt gegooid, blijft er steeds een deel drijven. Dit is ook zo voor de totaalstalen: met een lepel werd een hoeveelheid van de steenkoolassen in water gebracht, deze bleven steeds gedeeltelijk drijven en gedragen zich zelfs zeer hydrofoob. Dit experiment werd ook uitgevoerd met de zinkassen van Budel (Fabrieksstraat) waar ook steenkoolassen werden aangetroffen. Dit materiaal (bulkstaal van de zinkassen) zakt meteen naar de bodem (zie figuur 5.5). Deze test lijkt dan ook zeer geschikt om zinkassen waar toevallig ook steenkoolassen aanwezig zijn te onderscheiden van locaties met alleen steenkoolassen.



Figuur 6.5 Verschillend gedrag van steenkoolassen en zinkassen in water. De steenkoolassen (links) drijven op water, de zinkassen (rechts) zakken meteen naar de bodem.

Het onderscheid tussen de loodslakken, Campine-slakken, hoogovenslakken, silicaatslakken en staalslakken onderling is moeilijk te maken op basis van de dichtheid, hoewel er wel verschillen zijn. Zo zijn de Campine-slakken bijvoorbeeld lichter dan de loodsteen. De gemeten dichtheid komt voor deze stalen overeen met literatuurgegevens, namelijk slak 3.7 g/cm^3 , loodsteen 4.7 g/cm^3 (Campine 2007). Zuiver gevoelsmatig is het verschil tussen 'zwaar' en 'zwaarder' echter moeilijk te maken, omdat de grootte van de fragmenten hier een belangrijke rol speelt. Dit is zeker het geval wanneer de stalen niet alle voorhanden zijn (vb. op terrein). Hetzelfde geldt voor het onderscheid tussen de loodslakken en kasseien. De dichtheid van kasseien ligt rond de 2.8 g/cm^3 . Ze zijn dus iets lichter dan de loodslakken, maar tegelijk ook groter van formaat. Het verschil voelen is dus niet zo evident.

Ook voor het onderscheid tussen de slakken van La Calamine en de lavasteen is dichtheid van belang, de lavasteen is zwaarder. Maar gezien de grote natuurlijke variabiliteit in vulkanische gesteenten (vb puimsteen) kan deze parameter niet als eenduidig beschouwd worden.

Tabel 6.1 Samenvatting van de fysische eigenschappen

type	streek (a)	hardheid (b)	HCl (c)	verbrijzelen (d)	magnetisme (e)	densiteit (g/cm ³)
Moffels: centrale deel	zwart, wit, grijs, of geen streek	- , x of o	-	Z, H, T	0 of ~0	1.8-2.5 (2.2)
sinters	bruin, soms zwart of grijs of geen streek	overwegend -, soms o	-	Z	++ of +++	2.0-2.5 (2.2)
loodslak	zwart of grijs-zwart	-	o	ZH	~0 tot +++	3.4-3.8 (3.6)
glazige slakken	overwegend -	meestal x, soms - of o	o	T - H, uitz ZA35 ZH	0 tot +++	1.6-3.5 (2.4) uitz ZA35 4.1
vuurvaste steen	(verbrokkelt)	- (verbrokkelt)	-	Z	0	2.6
baksteen	oranje of roodbruin	- of o	-	T	~0	2.0-2.4 (2.2)
cement aan baksteen	-	x	x	Z	0	n.d.
slak La Calamine	roodbruin (soms)	o	o	T	++	1.4-1.5 (1.5)
massieve silicaatslak Plombières	zwart-bruin	o	o	ZH	~0	4.2-4.3 (4.2)
poreuze slak Plombières	-	x of o	o of -	T	++	1.4-1.9 (1.6)
steenkoolassen - slakken	bruin of -	x of o	- of o	T-H	+	1.0-2.7 (1.6)
Cokes (uit steenkoolassen)	zwart	-	o	T-H	+	1.0-1.6 (1.3)
steenkool	zwart (vet), schrijft op papier	-	o	Z	0	1.3
E-bodemas	-	- of o	-	Z	++ (*)	
Campine, hard lood, loodsteen 5%	zwart (dik)	-	+/-	ZH	+++	4.5
Campine, hard lood, slakken	zwart (dun)	x	+/-	ZH	0	3.4
Campine, zacht lood, slakken	zwart (dun)	-	+/-	T	0	2.8
Campine, zacht lood, loodsteen 5%	zwart (dik)	-	+/-	H	+++	5.4
hoogovenslakken Umicore 4-32 mm	zwart	-	o	ZH	+++	3.9
LD-grind	zwart	-	buitenlaag x, binnenste -	T	+++	3.0
LD-slakken	zwartbruin	-	buitenlaag x, binnenste -	ZH	+++	4.0
slak ijzersmelterij	-	o	o	H (schilfert)	~0	2.8
gebrande schist	-	x	o	ZH	0	2.9
funderingsmateriaal	zwart-bruin of -	o	-	Z-T	++	2.1
kasseien	-	x	o	ZH	0	2.8
lavasteen groendak	-	x	o	Z-T	++	1.5
MSWI-bottom ash slakken	-	-	x	T	+++	2.3
MSWI-bottom ash roestvlekken op slakken	lichtbruin, oker	-	-	T	+++	n.d.
MSWI-bottom ash 0-2 mm	te fijn materiaal	-	x	fijn materiaal	+++	n.d.
asfalt	zwart	-	o	ZH	++	2.4
beton	-	-	x	T	0	2.5
lavasteen	-	x	-	ZH	+	2.2

(a) '-': geen streek; (b) 'x': krast, '-': krast niet, 'o': krast slecht lichtjes; (c) 'x': bruist, '-': bruist niet, hydrofiel, 'o': bruist niet, hydrofoob, '+/-': bruist soms licht, maar niet altijd en niet bij herhaling; (d) na enkele keren stevig kloppen is staal 'Z': (deels) verpulverd, 'T' in stukken gebroken, 'H' bijna intact, alleen schilfers afgebroken, 'ZH' volledig intact; (e) test met handmagneet: 0: niet magnetisch, ~0: enkele korrels zijn magnetisch, +: licht magnetisch, klein percentage (vnl losse korrels) wordt aangetrokken door de handmagneet, ++: magnetisch, groter percentage losse korrels wordt aangetrokken, ook enkele grotere aggregaten, +++: sterk magnetisch, ook grotere fragmenten (>1cm) worden aangetrokken; (*) grofkorreliger materiaal is deels magnetisch, grote fragmenten niet

6.2.2 Magnetische fractie

Met behulp van een handmagneet werd nagegaan of de materialen (geheel of gedeeltelijk) magnetisch zijn. Daarbij werd eerst gekeken of de stalen als groot fragment magnetisch waren. Hieruit bleek dat alleen de loodslakken (sommige fragmenten), hoogovenslakken van Umicore, MSWI-assen en staal ZA07LH35 magnetisch zijn als geheel. Om een beter beeld te krijgen, werden vervolgens de verbrijzelde stalen (afhankelijk van de hardheid fijn poeder tot fragmenten van maximum 1 cm) getest op magneticiteit met een handmagneet. De resultaten hiervan zijn ook weergegeven in tabel 5.1 en bijlage 10.

De moffels zijn overwegend niet-magnetisch, af en toe zijn enkele korreltjes magnetisch. De sinters zijn magnetisch tot sterk magnetisch, een groot percentage van de korrels en ook enkele grotere fragmenten worden aangetrokken door de magneet. De steenkoolassen zijn in mindere mate magnetisch, maar ook hier wordt een deel van de korrels aangetrokken. Deze parameter is dus niet geschikt om beide stalen te onderscheiden. Bij het fijne materiaal is het onderscheid zeker niet duidelijk, zowel bij de steenkoolassen als bij de zinkassen wordt een deel aangetrokken door de magneet. Hetzelfde geldt voor de slakken van La Calamine en de lavasteen.

Met uitzondering van staal ZA07LH35 zijn de vesiculaire glazige slakken niet-magnetisch, de niet-vesiculaire glazige slakken zijn sterk magnetisch. Ook de glazige fragmenten van de E-bodemassen zijn niet magnetisch, een deel van het fijne materiaal echter wel. Bij de Campine-slakken zijn de loodsteenfragmenten sterk magnetisch, terwijl de slakken niet magnetisch zijn. Het onderscheid tussen deze 2 soorten kan zo dus gemaakt worden. Bij de loodslakken is er zeer veel variatie mogelijk, van zo goed als niet magnetisch tot sterk magnetisch. De silicaatslakken van Plombières zijn niet magnetisch. Het onderscheid tussen de loodslakken en de silicaatslakken valt dus niet te baseren op het magnetisch gedrag.

6.2.3 Streep of streep, hardheid, verbrijzelbaarheid, reactie met HCl

In tabel 5.1 en bijlage 10 zijn ook de resultaten weergegeven van enkele eenvoudige herkenningstechnieken voor mineralen, zoals de streep, hardheid en reactie met HCl.

Streep of streep: dit is de intrinsieke kleur van een mineraal, in fijnverdeelde toestand, en wordt bepaald door het staal tegen een ruw porceleinen plaatje te schrapen. Bij stalen die harder zijn dan porcelein is geen streep zichtbaar.

Hardheid werd op 2 manieren getest. Enerzijds werd getest of het staal een kras kan maken op een glasplaatje (zo ja, dan is het harder dan glas). Anderzijds werd ook bepaald hoe gemakkelijk het staal te verbrijzelen is met een (geologische) hamer.

Met HCl 1M kan nagegaan worden of er kalk aanwezig is. Enkele druppels HCl worden op het staal gebracht en er wordt gekeken of reactie (bruisen) optreedt. Daarbij werd ook genoteerd of de stalen hydrofiel (HCl wordt opgenomen) of hydrofoob (HCl blijft als druppel op oppervlak staan) zijn. het bruiseffect kan ook bekomen worden door een druppel azijn op de stalen aan te brengen. Dit kan interessant zijn voor testen op terrein of bij particulieren.

Bij het bepalen van deze eigenschappen werd duidelijk dat deze kunnen variëren van plaats tot plaats, zeker voor de zeer heterogene materialen zoals de sinters en de steenkoolassen. Het is dus aangewezen de test steeds herhaaldelijk uit te voeren.

Op basis van deze eenvoudige testen konden enkele materialen van elkaar onderscheiden worden:

Sinters vs steenkoolassen: beide kunnen een bruine streek hebben, bruisen niet met HCl en krassen glas niet of nauwelijks. De sinters zijn wel gemakkelijker verbrijzelbaar, en hydrofiel (nemen water op, zakken in water). De steenkoolassen daarentegen zijn hydrofoob (waterdruppels blijven op het oppervlak staan, drijft op water).

Loodslakken (en soortelijke) vs kasseien: de loodslakken hebben een zwarte streek en zijn zachter dan glas, kasseien hebben geen streek en krassen glas. De andere Pb-rijke slakken (hoogovenslakken Umicore, slakken Campine, silicaatslakken Plombières) en de staalslakken (LD-slakken en LD-grind) hebben alle ook een zwarte (of zwartbruine) streek. De dikte van de streep kan wel sterk verschillen. De staalslakken zijn herkenbaar aan het feit dat de buitenkant bruist met HCl. Daarbij moet opgemerkt worden dat ook de Campine-slakken soms (maar niet op elk fragment) licht bruisen. Bij herhaling (opnieuw HCl-druppel op hetzelfde oppervlak) bruisen deze echter niet meer. De staalslakken en Campine-slakken zijn ook sterk verschillend qua uitzicht.

Bakstenen zijn gemakkelijk te herkennen aan hun oranje kleur, oranje streek en indien cement aanwezig is, bruist dit met HCl. Visueel is niet te zien of baksteen afkomstig is van afbraakmateriaal van zinksmelters, tenzij er verkleuringen optreden. Hier moet dus rekening gehouden worden met de aanwezigheid van andere materialen (zinkassen of vuurvaste steen).

MWSI-bodemassen zijn herkenbaar aan de reactie met HCl, naast de kleur en het voorkomen van glas. Steenkool is zeer zacht, heeft een vette zwarte streek en schrijft op papier. Cokes is iets harder dan steenkool, maar heeft ook een vette zwarte streek, op papier een dunne zwarte streek.

Zowel de slakken van La Calamine als de lavasteen (beide soorten) kunnen glas krassen. Ook het verschil in streek is niet duidelijk genoeg om een onderscheid te maken. Ook de verbrijzelbaarheid is geen duidelijk kenmerk: de lavasteen van de Wateringstraat is weliswaar veel harder dan de slakken van La Calamine, maar de andere lavastenen zijn ook gemakkelijk verbrijzelbaar.

De steenkoolassen en poreuze slakken van Plombières hebben ongeveer dezelfde eigenschappen.

Algemeen is het zo dat de zinkassen, of andere non-ferro afvalproducten niet bruisen met HCl. Cement en beton bruist echter wel. Zodra de zinkassen dus gemengd worden met afbraakmateriaal, kan er wel een reactie optreden. Dit werd bijvoorbeeld waargenomen voor de fijnverdeelde stalen van Soresma.

Typisch voor de glasachtige slakken zijn de schelpvormige breuken, en de 'schillen' die afbreken na herhaaldelijk kloppen.

6.3 Chemische eigenschappen

Eenvoudige sneltesten (Merckoquant, Merck ®) werden uitgetest voor Zn, Pb en As. Daarbij werd de nadruk gelegd op eenvoud van de procedure, en niet zozeer op nauwkeurigheid van de resultaten. De testen zijn colorimetrisch, concentraties worden semikwantitatief bepaald door het vergelijken van de kleur van de teststrip met een kleurschaal. De volledige informatie over de testen is gegeven in paragraaf 6.2.

6.3.1 Merckoquant sneltest Zn

6.3.1.1 Werkwijze

Deze test werkt volgens het principe dat Zn-ionen in alkalisch milieu een rood complex vormen met dithizone in de teststrip. Het meetbereik is 10-250 mg/l.

De procedure voor waterstalen is als volgt:

- 1) 5 ml oplossing wordt in een recipiënt gebracht (met maatstreep)
- 2) Afhankelijk van de pH worden 5-10 druppels Zn-1 reagens toegevoegd. Dit reagens bevat NaOH en heeft als doel de pH aan te passen tot de oplossing voldoende basisch is
- 3) De teststrip wordt in de oplossing gebracht en na 15 seconden wordt de kleur van de strip vergeleken met een kleurschaal op de verpakking. Daarbij verandert de kleur met toenemende concentratie van oranje naar rood en tenslotte paars (>250 mg/l).

Aangezien de test hier gebruikt werd voor vaste stalen, moest de procedure aangepast worden.

Aangepaste procedure:

- 1) een hoeveelheid staal wordt geschud met NaOH of HCl, om Zn-ionen vrij te zetten. Aanvankelijk werden de stalen gedurende 1 minuut geschud, later bleek dat ook kortere schudtijden (30s of minder) volstaan.
- 2) de oplossing wordt vervolgens gedecanteerd. De oplossingen werden niet gefilterd omdat dit de procedure bemoeilijkt en overwegend geen effect heeft op het resultaat
- 3) vervolgens wordt de procedure voor waterstalen gevolgd
- 4) controle werd uitgevoerd door de oplossingen achteraf te filtreren en te meten met AAS.

Wanneer NaOH gebruikt wordt, kunnen stap 2 en 3 overgeslagen worden.

De methode werd eerst uitgetest op stalen van sinters en steenkoolassen. Deze materialen werden gekozen omdat ze in fijnverdeelde toestand sterk op elkaar gelijken, en beide met zekerheid voorkomen in het doelgebied. De Zn-test moest

dus zeker een onderscheid kunnen maken tussen deze stalen om in aanmerking te komen voor verder onderzoek.

Daarbij werd eerst NaOH uitgeprobeerd als reagens, in verschillende concentraties (0.25M, 0.5M, 1M). NaOH heeft het voordeel dat er onmiddellijk een basische omgeving wordt gecreëerd, zodat geen Zn-1 reagens moet worden toegevoegd en de teststrip rechtstreeks in de oplossing gebracht kan worden. Verschillende vast:vloeistof verhoudingen werden ook uitgetest (1:10, 1:20, 1:40). Daarbij werd een wisselende hoeveelheid staal afgewogen, waaraan steeds 20 ml reagens werd toegevoegd. De keuze voor dit volume werd gemaakt op basis van het beschikbaar materiaal in het labo (buisjes van 50 ml). Uit de resultaten (zie bijlage 11) bleek dat sinters en zinkassen in alle omstandigheden goed van elkaar te onderscheiden zijn. Zelfs indien zeer fijn poeder (afkomstig van SPEX) van de steenkoolassen gebruikt werd, is het onderscheid zeer duidelijk.

De test werd vervolgens toegepast op met de hamer opgebroken materiaal van stalen ZA07LH01-ZA07LH64. Omdat bij een aantal stalen (zie 5.3.1.2 en bijlage 11) slechts weinig Zn werd opgelost met NaOH, werd de test herhaald met HCl (na eerst weer te testen op de sinters en steenkoolassen). Met HCl werd meer Zn opgelost, en konden meer materialen herkend worden (zie 5.3.1.2). Nadelen van HCl zijn echter dat de procedure omslachtiger is (Zn-1 reagens moet toegevoegd worden in apart recipiënt) en dat er vaak een neerslag gevormd wordt bij het opnieuw basisch maken van de oplossing. Om de neerslag te minimaliseren, werd HCl 0.5M gebruikt, bij een vast:vloeistof verhouding van 1:20. Daarbij volstaan 10 druppels Zn-1 reagens.

6.3.1.2 Resultaten

Alle resultaten zijn gegeven in bijlage 11. Hier worden alleen de belangrijkste conclusies vermeld.

De sinters en steenkoolassen kunnen zowel met NaOH als met HCl goed onderscheiden worden (paarse kleur voor de sinters vs oranje kleur voor de steenkoolassen). Uit praktische overwegingen is de NaOH-procedure aan te raden. Voor deze stalen is er ook een goede overeenkomst tussen de test en de AAS-metingen.

Voor de loodslakken, Campine-slakken, Umicore hoogovenslakken en staalslakken is de test niet geschikt. Met NaOH wordt zeer weinig Zn vrijgezet, met HCl wordt (soms) meer Zn vrijgezet, maar dit wordt niet gemeten met de test door de vorming van een neerslag bij het toevoegen van Zn-1 reagens. Voor deze stalen is er dus een groot verschil tussen de AAS-concentraties en de resultaten van de test. Ook de massieve silicaatslak van Plombières wordt niet herkend. Bij de Campine-slakken en LD-slakken wordt wel H₂S gevormd, wat een zeer karakteristieke geur van rotte eieren heeft. Vooral voor de Campine-loodsteen is deze zeer sterk, omwille van de grote hoeveelheid pyriet en andere sulfiden.

Voor de moffels zijn de resultaten variabel, maar alleszins beter met HCl. Zo wordt uit staal ZA07LH30 (21% Zn) veel meer Zn vrijgezet met HCl dan met NaOH.

Bij de niet-vesiculaire glazige slakken wordt haast geen Zn vrijgezet, bij de vesiculair-vitrofyrische zijn de resultaten variabel.

Uit de slakken van La Calamine werd slechts weinig Zn vrijgezet, wat te verwachten was aangezien ze grotendeels uit glasfasen bestaan (zie hoofdstuk 4).

Uit staal ZA07LH64, dat qua uitzicht sterk lijkt op de Calamine-slakken, wordt zelfs evenveel Zn vrijgezet, ondanks de lage totaalconcentratie (300 mg/kg Zn).

Bij de opgebroken stalen is dus alleen het onderscheid tussen sinters en zinkassen altijd duidelijk met de Zn-test. Hierbij is wel op te merken dat de test wel gebruikt kan worden om een idee te krijgen over het uitloogrisico.

De Zn-test werd vervolgens ook uitgetest op fijnverdeeld materiaal, i.e. materiaal dat zeer sterk opgebroken is, vermengd met bodem en dat qua uitzicht dus moeilijk te identificeren is. Hierbij was het onderscheid tussen zinkassen en andere stalen opnieuw erg duidelijk. Vanaf een totaalconcentratie van ~1000 mg/kg wordt een duidelijke rood-paarse kleur waargenomen (100-250 mg/l). Een uitzondering is het fijnverdeelde materiaal van de steenkoolassen (Kuringersteenweg, Hasselt). Hier gaf de Zn-test een licht positief resultaat (~40mg/l), de totaalconcentratie bedraagt 1300 mg/kg Zn.

Naar analogie met de Pb-test werd de Zn-test ook rechtstreeks op het oppervlak van enkele stalen uitgetest. Hier was echter geen eenduidig positief signaal, het onderscheid tussen sinters en steenkoolassen was niet duidelijk. Bovendien is dit niet handig voor fijnverdeeld materiaal, dat aan de teststrip blijft kleven. Ook het toevoegen van enkele druppels Zn-1 reagens aan fijn materiaal geeft geen positief resultaat, het Zn-1 reagens is niet agressief genoeg om Zn vrij te zetten uit de matrix.

6.3.1.3 Besluit

Deze test is interessant om sinters te onderscheiden van steenkoolassen, en om fijnverdeeld materiaal (vb. in wegfunderingen) te testen. Het onderscheid tussen stalen met hoge en lage Zn-concentraties is duidelijk te maken. Vanaf 1000 mg/kg Zn is er een verschil te zien. De test is wel sterk afhankelijk van de hoeveelheid Zn die vrijgemaakt kan worden uit de matrix, en niet zozeer van de totaalconcentraties, en is daarom niet geschikt om loodslakken of vulkanisch-glas type slakken te onderscheiden. Hierdoor geeft de test wel een indicatie over het uitloogrisico.

6.3.2 Sneltest Pb

Deze test werkt volgens het principe dat Pb(II)-ionen in zuur midden reageren met rhodizonic zuur (in de teststrip) ter vorming van een rood complex. Verschillende procedures werden uitgetest. Alle resultaten zijn gegeven in bijlage 12.

6.3.2.1 Pb-Test in oplossing

Omdat de test in zuur midden werkt, werd geprobeerd om Pb te meten in dezelfde oplossing als die van de Zn-test (1g staal in 20ml 0.5M HCl). Probleem is echter dat de pH in de range 2-5 moet liggen, en dit is moeilijk uit te voeren. De pH moet dan met NaOH aangepast worden, maar de ideale range wordt snel overschreden. Bijgevolg werd dit niet als een optie beschouwd, maar werd getest wat de reactie is van Pb met de teststrip in de oplossing van HCl 0.5M, zonder aanpassing van de pH. De teststrip werd daarvoor 1s in de oplossing gebracht en na 2 min werd de

kleur afgelezen. Er bleken hoge Pb-concentraties (>100 mg/l) nodig te zijn voor een beperkte kleuring. De loodslakken en Campine slakken werden niet herkend, bijgevolg werd deze procedure niet geschikt bevonden.

6.3.2.2 Pb-test op oppervlak

Voor deze test werd 1 druppel Pb-1 reagens op de teststrip gebracht, die vervolgens gedurende 2 minuten op het oppervlak gedrukt werd. Na deze tijd wordt de kleur van de teststrip dan afgelezen, waarbij elke roze-kleuring beschouwd wordt als een positief resultaat.

Ook met deze procedure wordt niet altijd (waar nodig) een positief resultaat bekomen. Zeker op een verweerd oppervlak is de test niet diagnostisch, de loodslakken worden niet altijd herkend. Voor de hoogovenslakken en de Campine slakken is de test wel diagnostisch, zij bevatten over het algemeen dan ook veel meer Pb en hebben nog 'verse' breukvlakken (geen verwerking of bedekking met grond). De silicaatslakken van Plombières geven ook een positief resultaat (lichte verkleuring).

6.3.2.3 Pb-test op fijn materiaal

Met deze procedure wordt een beetje fijn materiaal in een recipiënt gebracht, en 5 druppels Pb-1 worden toegevoegd. Na 1 min reageren wordt de teststrip gedurende 1s in contact gebracht met de oplossing. De kleur van de teststrip wordt na 1 min afgelezen. Er kan eventueel meer Pb-1 worden toegevoegd, afhankelijk van de hoeveelheid vast materiaal. De teststrip moet immers in contact gebracht worden met de oplossing. Indien te weinig vloeistof wordt gebruikt, wordt een 'pajje' gevormd. Materiaal blijft dan aan de teststrip kleven, wat het aflezen van de kleur bemoeilijkt.

Met deze methode worden de loodslakken wel duidelijk herkend, ook op kleine brokstukken (i.p.v. fijn poeder). De Campine-slakken en hoogovenslakken (Umicore) worden duidelijk herkend, ze geven een veel sterkere kleuring dan de loodslakken. Het resultaat van de sinters is sterk afhankelijk van de Pb-concentratie, de test kan dus ook gebruikt worden om een idee te krijgen van het Pb-gehalte van de sinters. De glazige slakken geven weinig Pb vrij. Ook de E-bodemassen (geheel werd getest) geven een negatief resultaat met de Pb-test. Voor het bodemmateriaal rond de loodslakken (< 2mm fractie van Poeder, Lommel en station NMBS, Lommel) moet voldoende materiaal genomen worden om een positieve test te bekomen (+/- mespunt). Afhankelijk van de hoeveelheid materiaal kan de sterkte van de verkleuring wel variëren.

6.3.2.4 Besluit

Alleen de procedure met fijn materiaal (poeder of kleine fragmenten) is betrouwbaar. De test is vooral interessant om in geval van twijfel loodslakken te herkennen. De loodslakken enerzijds en hoogovenslakken Umicore/Campine-slakken anderzijds kunnen onderscheiden worden op basis van de test op het oppervlak. Het is wel aan te raden om kleine fragmenten van de loodslakken te testen i.p.v. bodemmateriaal, omdat dit een duidelijkere kleuring geeft.

6.3.3 Sneltest As

Deze test werkt volgens het principe dat bij toevoegen van Zn en zwavelzuur aan verbindingen van As(III) of As(V), As-hydride (gas) wordt vrijgezet. Dit reageert met Hg(II)bromide in de teststrip ter vorming van geelbruine gemengde As-Hg-

halogeniden. De concentratie wordt semiquantitatief bepaald door visuele vergelijking met een kleurschaal.

6.3.3.1 Werkwijze

De test is normaal bedoeld voor het bepalen van As in vloeistoffen. Er zijn 2 mogelijke werkwijze, afhankelijk van het gewenste concentratiebereik. Hier werd de procedure met het ruimste concentratiebereik (0.1-3 mg/l As) toegepast. Met een bijgevoegd spuitje wordt 5 ml staal in een speciaal (bijgeleverd) recipiënt gebracht. Aan het staal wordt 1 schepje As-1 reagens (Zn-poeder) en 10 druppels As-2 reagens (zwavelzuur) toegevoegd, waarna het recipiënt wordt afgesloten met een schroefdop. In deze schroefdop is een houdertje voorzien, waarin de teststrip aangebracht wordt. Deze moet boven de vloeistof blijven, zodat het gevormde gas kan reageren met de teststrip. Na 30 min wordt de teststrip verwijderd en in water gedompeld, waarna de kleur wordt vergeleken met een kleurschaal om de concentratie (semiquantitatief) te bepalen.

Om As in oplossing te brengen, werd een hoeveelheid staal geschud met HCl 0.5M (idem Zn-test). Doordat met HCl meteen een zuur milieu wordt gecreëerd, is het niet nodig om As-2 reagens toe te voegen, het As-1 reagens (Zn-poeder) volstaat. In basisch milieu (schudden met NaOH) werkt de test niet, omdat de hoeveelheid As-2 reagens niet voldoende is om de base te neutraliseren.

6.3.3.2 Resultaten

De resultaten zijn gegeven in bijlage 13. Uit de resultaten blijkt duidelijk dat de oplossingen gefilterd moeten worden voor een betrouwbaar resultaat. Zonder filteren is er mogelijk een te grote interferentie van vaste partikels en/of andere metalen zoals Zn. Met de gefilterde stalen geeft de As-test een duidelijke indicatie van de totaalconcentratie As, of beter gezegd van de hoeveelheid As die eenvoudig kan worden vrijgezet. Het is niet steeds nodig om 30min te wachten vooraleer de kleur vergeleken kan worden, overwegend is er na 15-20 min reeds geen kleurverandering meer.

6.3.3.3 Besluit

De test geeft, indien uitgevoerd op gefilterde stalen, een goede indicatie van de hoeveelheid As (vrijgezet met HCl 0.5M). De procedure is echter omslachtig en tijdrovend (schudden, filteren, test uitvoeren, ~30 min wachten). Bovendien kan de test alleen uitgevoerd worden in de speciale recipiënten (2 per testkit), en zijn de benodigde reagentia (Zn-poeder) niet milieuvriendelijk. Deze test lijkt dan ook niet geschikt om snel informatie te krijgen over het As-gehalte van meerdere stalen.

6.3.4 Vlamtest

De vlamtest werd uitgeprobeerd met een eenvoudige methode (Sanger en Phelps, 2004): een wattenstaafje werd achtereenvolgens kort in water en fijn (te testen) materiaal ondergedompeld en dan in de vlam van een bunzenbrander gehouden. Eerst werden Cu-, Zn- en Pb-zouten en -poeders getest als referentie. Hierbij bleek meteen dat Zn geen duidelijke kleur geeft. Alleen voor Cu is er een duidelijke blauw-groene vlam (Pb geeft een wittige kleur die ook niet zo duidelijk is). Fijn poeder van de sinters en loodslakken gaf geen duidelijk kleursignaal. Deze test werd dan ook niet verder uitgevoerd.

6.4 Draagbare XRF

De mogelijkheden van een draagbare XRF als hulpmiddel bij de identificatie van zinkassen werd ook nagegaan. Eerst werden twee verschillende toestellen (XLt500 en X-MET TXS) uitgetest tijdens een demonstratie, waarbij enkele stalen werden gemeten met de XRF. De gemeten concentraties werden vervolgens vergeleken met de eigen labo-analyses om de betrouwbaarheid en reproduceerbaarheid van de analyses na te gaan (zie bijlage 14 voor de resultaten). Uit deze eerste testen bleek dat de draagbare XRF veelbelovend is voor de identificatie van zinkassen. Om de techniek verder uit te testen op het terrein, werd een derde type toestel (Innov-X A4000 Analyzer) gehuurd voor 1 week. Ook met dit toestel werden eerst een aantal stalen gemeten om de concentraties te vergelijken met de eigen labo-analyses. Vervolgens werden een groot aantal terreinmetingen uitgevoerd. Een eerste doel hierbij was om na te gaan of draagbare XRF gebruikt kan worden om in situ zinkassen te identificeren (wanneer deze bijvoorbeeld visueel niet herkenbaar zijn). Een tweede doelstelling was na te gaan of dit toestel aangewend kan worden om verontreinigingen af te bakenen, en om bij saneringen te controleren of voldoende materiaal is verwijderd. De volledige resultaten van de metingen zijn te vinden in bijlage 14. Hier wordt slechts een kort overzicht gegeven van de belangrijkste resultaten.

6.4.1 Principe

Het monster wordt bestraald met een X-stralenbron, waarvan de energie hoger is dan de bindingsenergie van het electron van het te bepalen element. Hierdoor wordt het electron weggeschoten. De lege positie wordt ingevuld door een electron van een hogere schil. Omwille van het verschil in bindingsenergie tussen beide niveaus zal hierbij energie worden vrijgegeven. De vrijgave van energie resulteert in een emissie van X-stralen die karakteristiek is voor elk element. Bij XRF-analyse kunnen twee types interferenties optreden: spectrale interferenties door overlappingsen van spectraallijnen van twee elementen en matrixeffecten. Het eerste type is vrij gemakkelijk te corrigeren door wiskundige berekeningen. Voor matrixeffecten is een ingewikkelder calibratie nodig m.b.v. fundamentele parameters (Vanhoof et al., 2004).

Bij de huidige draagbare XRF-toestellen worden X-stralen geproduceerd met een X-stralenbuis, door het aanleggen van een spanningsveld. Er wordt dus alleen straling geproduceerd bij activatie (in tegenstelling tot de vroeger apparaten, waarbij een radioactieve bron aanwezig was).

6.4.2 Werkwijze

De werkwijze van de verschillende XRF-toestellen is vrij gelijkaardig. In wat volgt zal daarom alleen de Innov-X A4000 Analyzer besproken worden, omdat hiermee het meeste ervaring werd opgedaan.

De draagbare XRF-toestellen zijn zeer gebruiksvriendelijk. Het meetvenster wordt tegen het te meten staal gehouden en na indrukken van een knop wordt een spectrum opgemeten. De nauwkeurigheid en de gehaalde detectielimieten zijn daarbij afhankelijk van de meettijd, die ingesteld kan worden door de gebruiker. In onze studie werd een meettijd van 60s gebruikt. De hiermee bereikte detectielimieten waren voldoende voor de doelstellingen in deze studie, behalve voor Cd. Voor Cd is de detectielimiet echter minimaal 30 mg/kg, zelfs bij langere meettijden, wat betekent dat draagbare XRF voor dit element geen optie is. Dit bleek ook reeds uit andere studies (Vanhoof et al., 2004). Voor Zn, Cu, As en Pb

liggen de detectielimieten onder de 10 mg/kg, wat zeker voldoende is, zowel voor de identificatie van zinkassen als voor controle van saneringen. De penetratie van de X-stralen is beperkt, er wordt dus alleen een oppervlaktemeting uitgevoerd.

Bij het meten van poedervormige stalen, of metingen rechtstreeks op het grondoppervlak moet het meetvenster beschermd worden. Daarom werd bij deze metingen steeds een plastic zak tussen het meetvenster en het monster gebracht. Aangezien deze bestaan uit C, H en O, wat met de draagbare XRF niet gemeten wordt, heeft dit geen effect op de metingen.

De meetresultaten kunnen eenvoudig getransfereerd worden naar een computer en verder verwerkt.

6.4.3 Vergelijking XRF-metingen met labo-analyses

Overwegend komen de XRF-metingen en labo-analyses goed overeen. Zoals blijkt uit bijlage 14, zijn voor sommige elementen de afwijkingen tussen de metingen van XRF en labo-analyses echter vrij groot. Daarbij moet echter ook rekening gehouden worden met de heterogeniteit van de stalen, zodat afwijkingen tussen de XRF-metingen op het oppervlak en de labo-analyses op een fijn poeder te verwachten zijn. In het geval van de Innov-X A4000 Analyzer was het toestel ook gecalibreerd in 'Soil Mode', met de nadruk op zware metalen. Er was geen specifieke calibratie voorzien voor zeer hoge Fe-gehaltes (>10%), wat interferentie tot gevolg kan hebben. Uit bijlage 14 blijkt inderdaad dat er hogere afwijkingen zijn bij ijzerrijke stalen (vb ZA07LH37 in tabel B14.3). Voor Zn, Pb, en Cu zijn de resultaten over het algemeen wel sterk gelijkaardig, en zeker voldoende voor het doel, zijnde een onderscheid te maken tussen stalen met hoge en lage concentraties waarbij de exacte waarden minder van belang zijn. Het is wel aan te raden om in het geval van 'grensgevallen' (waarbij beslist moet worden of er al dan niet gesaneerd moet worden) ook stalen te laten analyseren door erkende labo's, ter controle.

6.4.4 Doelstelling identificatie van materialen

Voor de identificatie van zinkassen en andere materialen is de draagbare XRF zeker geschikt. In bijlage 14 (tabel B14.5) zijn enkele voorbeelden gegeven. Zo was de Greesstraat te Herentals door de gemeente opgegeven als een zinkassenweg. Er waren hier inderdaad glazige slakachtige fragmenten aanwezig, maar geen verdere aanwijzingen voor zinkassen. Uit de metingen bleek duidelijk dat het hier niet om non-ferro slakken gaat. Ook het verschil tussen steenkoolassen en zinkassen (vb Doelstraat, Balen vs Esstraat, Overpelt) is duidelijk.

6.4.5 Doelstelling afbakenen van verontreiniging en controle van saneringen

Ook voor de afbakening van verontreinigingen en controle van saneringen is de draagbare XRF geschikt. Voorbeelden zijn gegeven in tabel B14.6. Overwegend worden hoge concentraties gemeten wanneer er duidelijk zinkassen aanwezig zijn, en dalen de concentraties naarmate er minder zinkassen voorkomen. Soms worden echter ook hoge concentraties gemeten zonder dat er zinkassen visueel waarneembaar zijn (vb. Waaltjes, Lommel; Fabrieksstraat, Hamont-Achel). In dit geval is een draagbare XRF dus zeker nuttig om te bepalen tot waar de verontreiniging gaat, en dit zowel lateraal als verticaal.

Daarbij is het wel belangrijk op te merken dat het meetvenster en de penetratiediepte van de XRF beperkt is. In het geval van heterogene materialen, zoals de zinkassen, kunnen er dus grote verschillen zijn afhankelijk van de meetlocatie. Het is daarom aan te raden om meerdere metingen uit te voeren. Bovendien is het aan te raden om ook steeds enkele stalen ter controle te laten analyseren door een labo, zeker wanneer het gaat om grensgevallen.

6.4.6 Besluit

Draagbare XRF-toestellen hebben vele voordelen: ze zijn eenvoudig in gebruik, op terrein uitvoerbaar, er is geen staalvoorbereiding nodig (dus geen chemicalia), de metingen zijn niet-destructief en er worden geen afvalproducten gevormd. Nadeel is de kostprijs (~ 35 000-50 000 euro). Voor de identificatie van zinkassen en andere non-ferro materialen zijn ze zeer nuttig. Ook voor het afbakenen van verontreinigingen kunnen draagbare XRF-toestellen gebruikt worden. Hierbij is het wel aangeraden om steeds controlemetingen uit te voeren (m.b.v. referentiematerialen of labo-analyses). Voor het meten van Cd is de draagbare XRF niet geschikt, de detectielimieten zijn hier te hoog. In bijlage 14 zijn ook prijsoffertes gegeven van enkele draagbare XRF-toestellen ter informatie.

7 Herkenningshefboom

Hoe tewerk gaan bij herkenning. Kan differentiatie o.b.v. eenvoudige waarnemingen en indien niet welke metingen zijn bijkomend noodzakelijk (voorkeur van gemakkelijke technieken). Eventuele opname van nieuwe technologieën (draagbare XRF) doch geen evaluatie van deze technieken

Op basis van alle kenmerken die in de voorgaande hoofdstukken bestudeerd werden, wordt hier een identificatieprocedure uitgewerkt. Dit is schematisch weergegeven in paragraaf 6.1. In paragraaf 6.2 wordt dieper ingegaan op de benodigdheden bij de identificatie, evenals de procedures.

Bij dit rapport hoort ook een 'determinatiedoos', waarin voorbeelden van de belangrijkste materialen gegeven zijn, met fiches waarop hun belangrijkste eigenschappen zijn samengevat. Deze fiches zijn ook gegeven in bijlage 15. Een eerste stap bij de identificatie van een onbekend staal is dan ook het bekijken van deze voorbeelden, om na te gaan met welk soort materiaal het eventueel overeen zou komen of waar verwarring mogelijk is. Dit kan eventueel ook gebeuren op basis van de beschrijvingen in hoofdstuk 1 en de foto's in bijlage 2. In paragraaf 6.1 wordt dan ook alleen verder uitgewerkt hoe sterk op elkaar lijkende stalen onderscheiden kunnen worden. Materialen die op basis van hun uiterlijk alleen al meteen te herkennen zijn, worden dan ook niet verder behandeld.

Bij het uitwerken van de identificatieprocedure of 'herkenningshefboom' wordt de voorkeur gegeven aan eenvoudig waarneembare kenmerken. Er wordt dus niet altijd ingegaan op alle verschillen tussen mogelijk verwisselbare materialen, alleen op die kenmerken die duidelijk het onderscheid kunnen bepalen.

7.1 Identificatieprocedure

De identificatieprocedure is schematisch weergegeven. Voor sommige stalen is het onderscheid niet duidelijk op basis van eenvoudige testen, hier is het best om naar de voorbeelden te kijken (of kleurenfoto's in bijlage 2 op bijgevoegde CD-rom). Het is in elk geval aan te raden om na het doorlopen van de herkenningshefboom het onbekende staal te vergelijken met het geïdentificeerde materiaal (fiche, voorbeeld, foto's). Daarbij is het ook belangrijk om na te gaan of dit materiaal als los materiaal kan voorkomen, of alleen in beton of cement (zie fiche). In geval van twijfel kan een meting met draagbare XRF steeds de oplossing bieden.

De identificatieprocedure is opgedeeld in 2 delen, naargelang er al dan niet duidelijke fragmenten aanwezig zijn.

7.1.1 Duidelijke fragmenten aanwezig

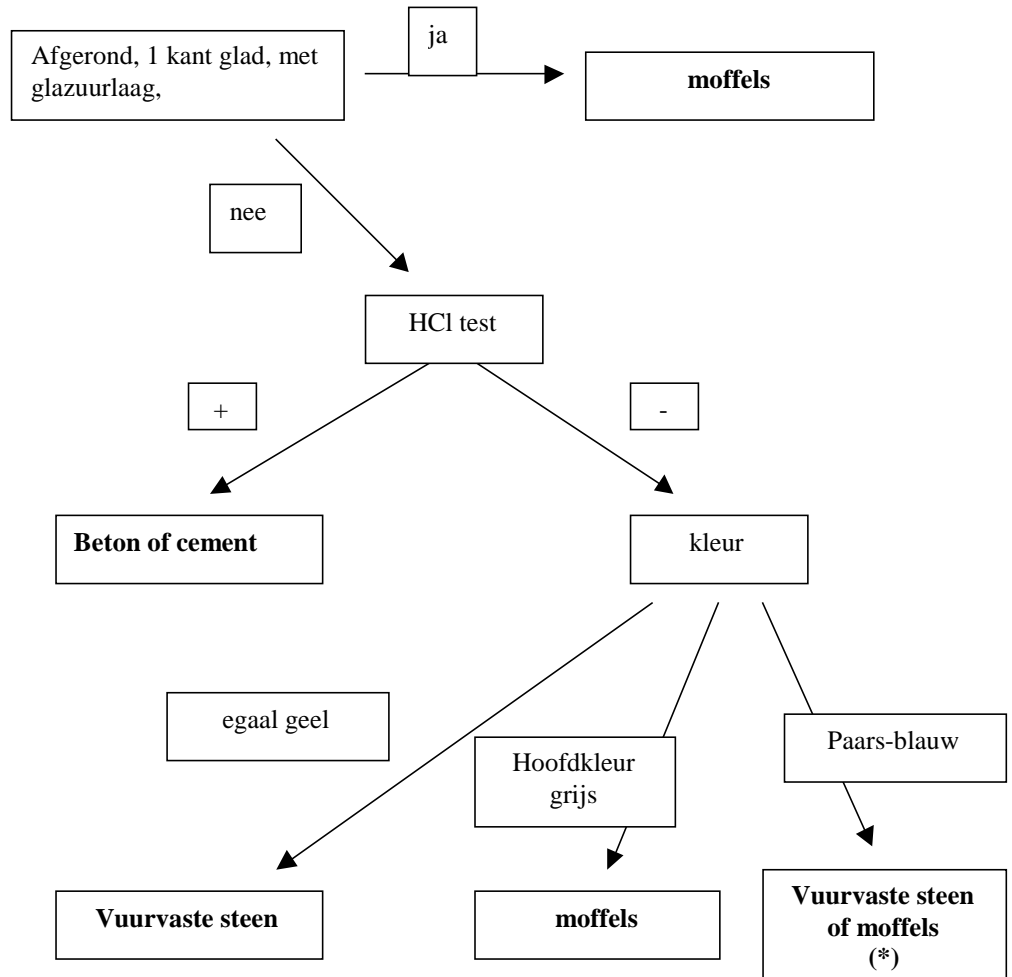
Textuur ~beton, fijnkorrelige matrix met grofkorreliger fragmenten: ga naar 7.1.1.1

Textuur glazig, al dan niet met insluitels of vesikels: ga naar 7.1.1.2

Textuur massief: ga naar 7.1.1.3

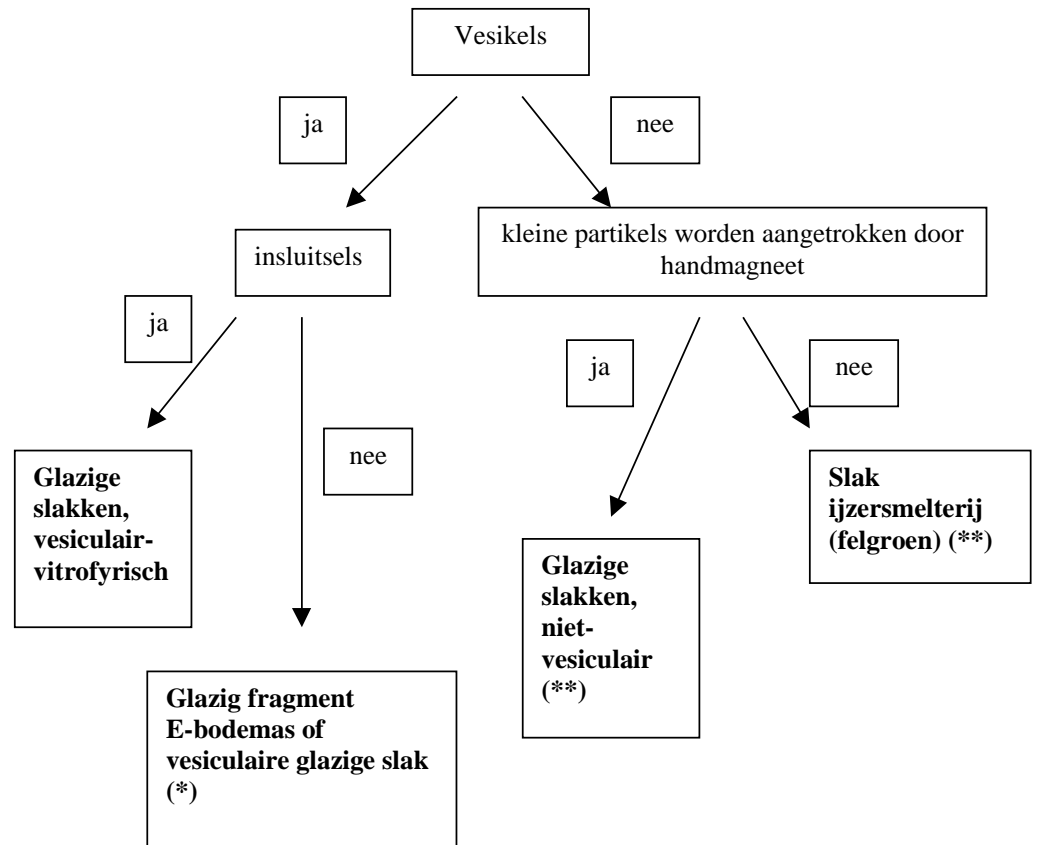
Andere textuur: ga naar 7.1.1.4

7.1.1.1. Structuur ~beton: grofkorrelig materiaal in fijnere matrix



(*): zowel de vuurvaste stenen als de moffels kunnen paarsblauw gekleurd zijn. Ze hebben echter een duidelijk verschillend uitzicht (zie voorbeeldbak).

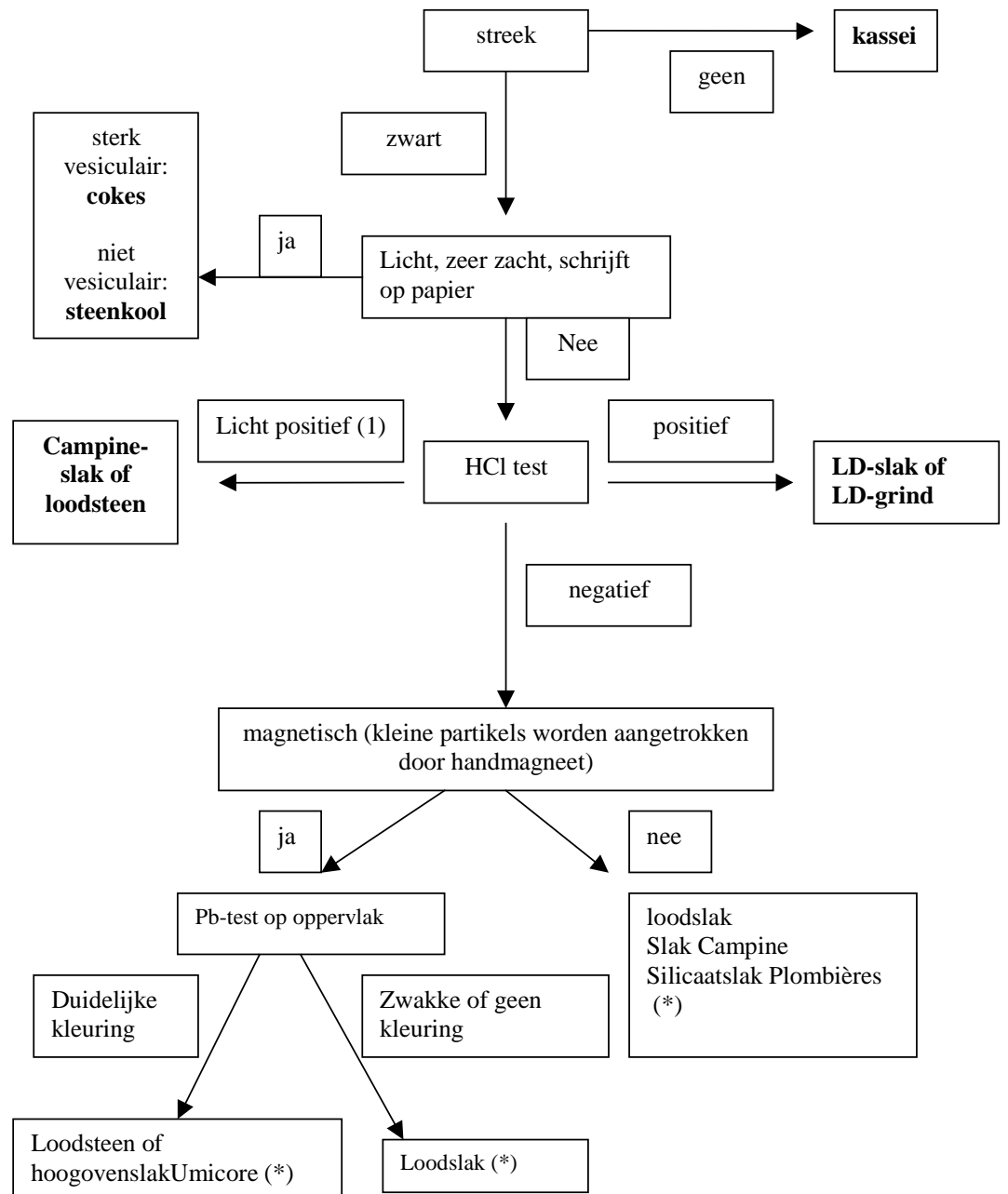
7.1.1.1 Textuur glazig



(*) voor onderscheid tussen deze 2 materialen: zie voorbeeldbak voor verschil in vesiculariteit. De glazige E-bodemas komt normaal alleen voor samen met andere E-bodemas fragmenten (puimsteenachtig, fijn materiaal magnetisch) en alleen in beton, de vesiculaire glazige slakken komen normaal voor samen met andere zinkassen

(**) het is niet uit te sluiten dat er ook niet-magnetische, niet-vesiculaire glazige slakken zijn, in deze studie werden ze echter niet gevonden. Bij twijfel is meting met draagbare XRF aangewezen

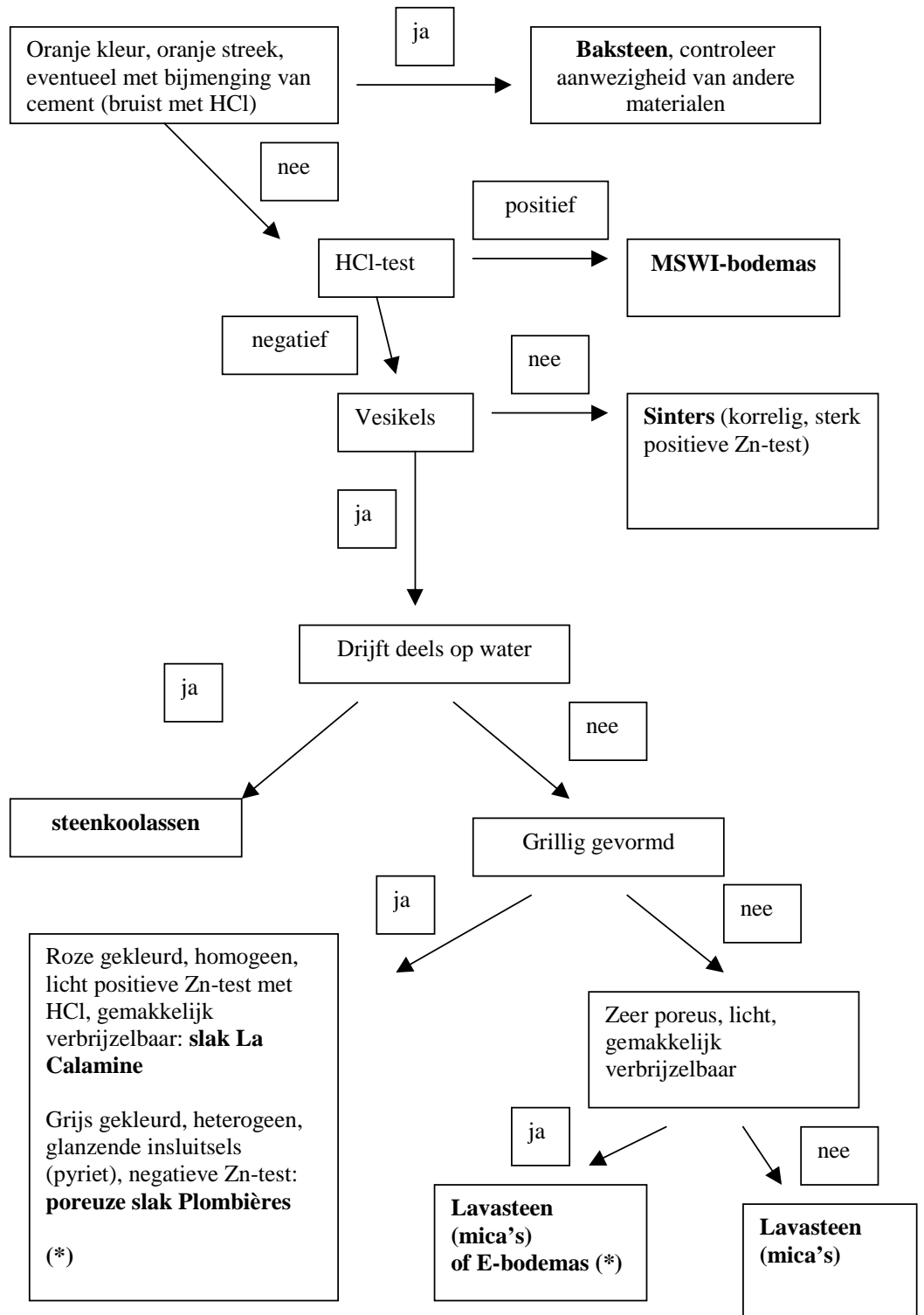
7.1.1.2 Massieve textuur (kleur zwart, lichtgrijs of donkergrijs)



(1) staal bruist lichtjes met HCl, niet bij herhaling

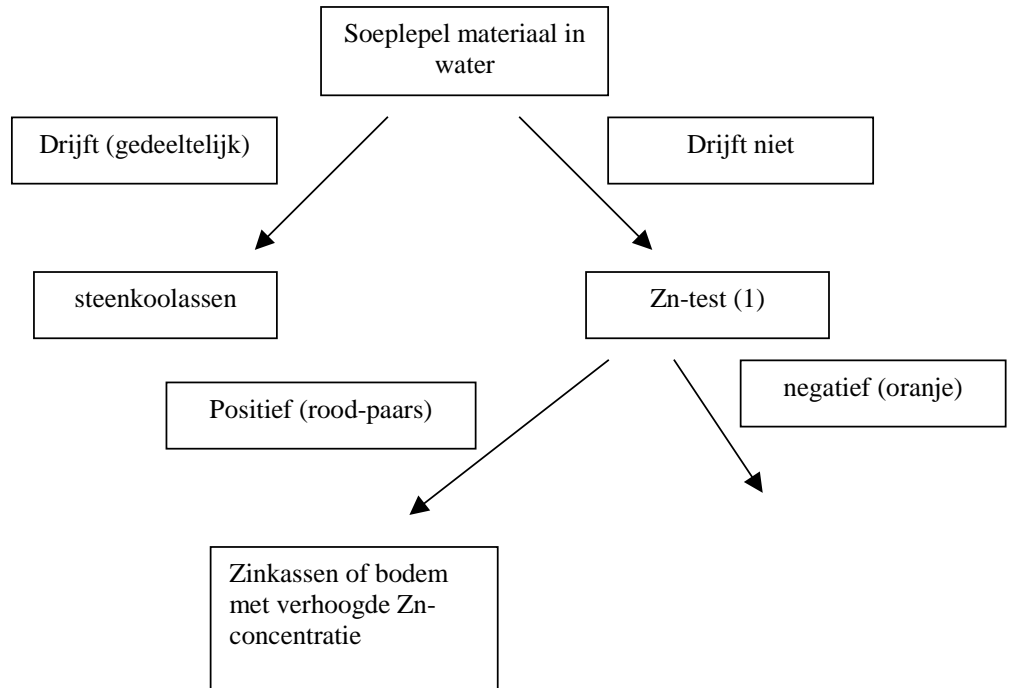
(*) onderscheid tussen deze materialen is niet eenvoudig door hun sterke gelijkenis qua samenstelling, uitzicht en eigenschappen. Meting met draagbare XRF kan oplossing bieden. Normaal komen alleen de loodslakken en silicaatslakken van Plombières voor als los materiaal, de rest alleen in beton. Onderscheid tussen de loodslakken en silicaatslakken is zeer moeilijk omdat ze zeer gelijkaardig zijn qua uitzicht, eigenschappen, samenstelling en voorkomen.

7.1.1.3 **Andere textuur**



(*) zie voorbeeldbak of foto's: duidelijk verschil in structuur. Voor slak La Calamine: mogelijke verwarring met lavasteen, bekijk voorbeelden of meet met draagbare XRF

7.1.2 Fijnverdeeld materiaal, geen duidelijke fragmenten



(1) voor praktische redenen is test met NaOH 1M aan te raden, test met HCl 0.5M kan echter ook gebruikt worden

7.1.3 Besluit

Op basis van de schema's gegeven in 6.1.1 en 6.1.2 kunnen de meeste materialen herkend worden. Hier en daar is er echter twijfel mogelijk, in dit geval kan een meting met draagbare XRF uitkomst bieden. Bij sommige materialen is het onderscheid zelfs op basis van de totaalconcentraties moeilijk te maken (loodslakken, Campine-slakken, Umicore-hoogovenslakken, silicaatslakken Plombières). Van deze materialen komen echter alleen de loodslakken en de silicaatslakken van Plombières als dusdanig voor, de rest wordt gebruikt als aggregaten in beton. Het onderscheid tussen de loodslakken en silicaatslakken is zeer moeilijk te maken (zelfde chemische samenstelling, zeer gelijkaardig uitzicht, gelijkaardige eigenschappen). Deze materialen zijn echter zo gelijkaardig, dat de vraag zich stelt of het onderscheid van belang is.

Belangrijk op te merken is ook dat de zinkassenwegen vaak verschillende soorten materialen bevatten, en verschillende fragmenten per soort. Bij twijfel over een bepaald fragment kan dan rekening gehouden worden met de aanwezigheid van andere, duidelijk identificeerbare fragmenten (van hetzelfde of een ander type).

Bij de fijnverdeelde stalen geeft de Zn-test een snelle indicatie van het Zn-gehalte. Bodems met verhoogde Zn-concentraties van andere bron zullen ook een positieve test geven. Er werd echter verondersteld dat in het doelgebied alleen zinkassen als bron van verontreiniging voorkomen.

7.2 Consequenties

Consequenties van herkenbaarheid voor de aanvaarding van materialen bij de verwijderingsstructuur (bvb. noodzaak dat een bepaalde techniek (XRF, chemische analyse kit) die beschikbaar moet zijn bij de beoordeling.

Volgende materialen moeten aanwezig zijn bij de identificatieprocedure:

- voorbeeldbak met fiches of fotoreportage met fiches
- porceleinen plaatje, potje HCl 1M of azijn, glasplaatje
- Zn-test, Pb-test
- Recipient voor Zn-test (vb proefbuisjes) en test met water (vb beker)
- water
- Recipiënt voor afval van Zn-test en Pb-test
- Eventueel draagbare XRF

De Zn-test en Pb-test (Merckoquant, Merck ®) zijn verkrijgbaar (info van 2007) bij VWR (Zn-test: 31.60 € voor 100 bepalingen, Pb-test 39.60 € voor 100 bepalingen).

De verschillende procedures die mogelijk zijn voor de Zn-test en Pb-test werden uitgebreid besproken in hoofdstuk 5 (paragraaf 5.3). Hier worden alleen de procedures herhaald die gebruikt kunnen worden voor de identificatie.

Zn-test

- met NaOH (bij voorkeur): breng een halve theelepel staal in een recipiënt met 20 ml NaOH, schud krachtig gedurende +/- 30s en breng teststrip in vloeistof. Vergelijk kleur van teststrip met verpakking na 15s.

- met HCl: breng een halve theelepel staal in een recipiënt met 20 ml HCl 0.5M, schud krachtig gedurende +/- 30s en giet 5 ml vloeistof af in recipiënt (meegeleverd met Zn-test). Voeg 10 druppels Zn-1 reagens toe, meng en breng teststrip in vloeistof. Vergelijk kleur van teststrip met verpakking na 15s.

Pb-test

- op oppervlak: breng 1 druppel Pb-1 reagens aan op teststrip, en druk deze gedurende 2 minuten op het te testen oppervlak. Indien de teststrip na deze 2 minuten enigszins roze kleurt, is de test positief

- op fijn materiaal: breng ongeveer een mespunt fijn materiaal, of enkele kleine fragmenten in het recipiënt bijgeleverd bij de Pb-test. Voeg 5 druppels (of meer naargelang de hoeveelheid staal) Pb-1 reagens toe. Laat reageren gedurende 1 minuut, breng de teststrip gedurende 1 s in contact met de vloeistof en vergelijk de kleur van de teststrip na 1 minuut met de verpakking.

- Eventueel (vb voor sinters): volg procedure van Zn-test met HCl. Breng Pb-teststrip in oplossing en vergelijk de kleur van de teststrip na 1 minuut met de verpakking. Indien de strip paars kleurt (aan de randen of helemaal) is de test positief.

8 Referenties

Campine, 2007. Massabalans van een loodhoogoven. Stage Campine 2004-2005. Informatie verstrekt door Campine NV.

Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartbén, J., Hjelmar, O., Kosson, D.S., Sawell, S.E., Van der Sloot, H.A. en Vehlow, J., 1997. Municipal waste incinerator residues. The International Ash Working Group (IAWG), Studies in Environmental Science 67. Elsevier, Amsterdam. ISBN 0-444-82563-0. 962pp

Das, B., Prakash, S., Reddy, P. S. en Misra, V. N., 2007. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. Resources Conservation and Recycling 50: 40-57.

De Vries, P.P., Van der Sterren, G., Comans, R. en Gemoets, J., 2003. Rapport SV-318. Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen. Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem (SKB), Gouda. 124 p + 38 pp bijlagen.

Delpire, J., 1981. Historique de l'industrie minière dans la région de Moresnet. Ecole Royale militaire, Mémoire, 136pp

Eighmy, T.T., Euseden, J.D. Jr., Marsella, K., Hogan, J., Domingo, D., Krzanowski, J.E. en Stämpfli, D., 1994. Particle petrogenesis and speciation of elements in MSW incineration bottom ashes. In: Goumons, J.J.J.R., Van der Sloot, H.A. and Albers, Th.G. (editors), Environmental aspects of construction with waste materials. Elsevier Science B.V., Amsterdam, p111.

Electrabel, 2007. Klassieke thermische centrals, sterk door verscheidenheid. Brochure. www.electrabel.be

Ettler, V., Jehlicka, J., Masek, V. en Hruska, J., 2005. The leaching behaviour of lead metallurgical slag in high-molecular-weight (HMW) organic solutions. Mineralogical Magazine 69(5): 737-747.

Flügel, E., 2004. Microfacies of carbonate rocks. Springer, 976pp.

Gee, C., Ramsey, M. H., Maskall, J. en Thornton, I., 1997. Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead. Journal of Geochemical Exploration 58: 249-257.

- Huysentruyt, 1991. Studie van de milieuaspecten rond de storthopen van de oude Pb-Zn mineralisaties van Plombières. Thesis K.U.Leuven
- Kirby, C.S. en D.J. Rimsstidt, 1993. Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environmental Science and Technology* 27:652-660.
- Kucha, H., Martens, A., Ottenburgs, R., De Vos, W. en Viaene, W., 1996. Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behaviour at Plombières, Belgium. *Environmental Geology* 27: 1-15.
- Lodewyckx, P., 1992. Mineralogisch onderzoek van de afvalmaterialen van de Pb-Zn winning in Kelmis en Plombières met XRD en chemische analyse. Thesis REGA, K.U.Leuven.
- Martens, A., De Vos, W., Ottenburgs, R. en Viaene, W., 1992. Eindrapport project NAT/91-1.B. Experimenteel geochemisch en mineralogisch onderzoek van storthopen.
- Martens, A., De Vos, W., Ottenburgs, R. en Viaene, W., 1995. Eindrapport project NAT/9.-1.4. Experimenteel geochemisch en mineralogisch onderzoek van storthopen.
- Martens, A., De Vos, W., Ottenburgs, R. en Viaene, W., 1996. Professional paper. Experimenteel geochemisch en mineralogisch onderzoek van storthopen van Pb-Zn winning te Plombières (Oost-België, PL. 109W).
- Piatak, N.M., Seal II, R.R. en Hammarstrom, J.H., 2004. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites, *Applied Geochemistry*, 19: 1039-1064.
- Niclaes, M., 2005. Studie van gebaggerde bezinkings sedimenten en overstromingssedimenten van de Pb-Zn mijn te La Calamine, Oost-België. Thesis K.U.Leuven
- Nielsen, P. en Kenis, C., 2005. Vertrouwelijk rapport: gebruik van gebroken non-ferro slakken in beton-milieuhygiënische analyse. VITO, 2005/MAT/R/111.

Nieuwkoop, J., 1993. Bodemverontreiniging op voormalige bedrijfsterreinen. De erfenis van anderhalve eeuw industriële ontwikkeling in Noord-Brabant. Eindhoven, 563pp.

Ottenburgs, R., Viaene, W., Martens, A. en De Vos, W., 1998. Experimenteel geochemisch en mineralogisch onderzoek van storthopen van zinkwinning te Rotem (PL. 64W). Eindrapport project NAT/94 – 3.2.

Piantone, P., Bodénan, F. en Chatelet-Snidaro, L., 2004. Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals. *Applied Geochemistry* 19: 1891-1904.

Piatak, N. M., Seal, R. R. II en Hammarstrom J.M., 2004. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry* 19: 1039-1064.

Rapport ABO, 2004. Bepaling grenswaarden voor humaan risico en grenswaarden voor uitloogbaarheid voor assenlagen aanwezig op NMBS-terreinen. Projectnummer 04/04325.

Sabbas, T., Poletini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., Lechner, P., 2003. Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Management* 23: 61-88.

Saikia, N., Cornelis, G., Mertens, G., Elsen, J., Van Balen, K., Van Gerven, T. en Vandecasteele, C., 2007. Assessment of Pb-slag, MSWI bottom ash and boiler and fly ash to use as a fine aggregate in preparation of cement mortar. Artikel in voorbereiding.

Sanger, M. J. en Phelps, A. J., 2004. Simple flame test techniques using cotton swabs. *Journal of Chemical Education* 81(7): 969-970.

Schuiling, R. D., 1992. Goslarite: threat or promise for the environment of the Geul Valley? *Journal of Geochemical Exploration* 42: 383-386.

Stoops, G., 2003. Guidelines for analysis and description of soil and regolith thin sections. Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 184pp.

Ettler, V., Legendre, O., Bodenan, F., en Touray, J.C., 2001. Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Pribram, Czech Republic, *The Canadian Mineralogist* 39: 873-888.

Van Gerven, T., Geysen, D., Stoffels, L., Jaspers, M., Wauters, G. en Vandecasteele, C., 2005. Management of incinerator residues in Flanders (Belgium) and in neighbouring countries. A comparison. *Waste Management* 25: 75-87.

Vanhoof, C.; Noten, B. en Tirez, K., 2004. Inzetbaarheid van ED-XRF bij bodemanalysen. Studie in opdracht van OVAM, 2004/MIM/R/30, 32pp.

Vehlow, J. , Pfrang-Stotz, G. en Schneider, J., 1992. Reststoffe-charakterisierung, behandlung, verwertung. In: Symposium 25 Jahre LIT 5 Jahre TAMARA, Forschung und Entwicklung in Kernforschungszentrum Karlsruhe zur Hausmüllverbrennung Kfk, Karlsruhe, Germany, p. 124.

Van Autenboer, T. (coördinator), Van Houtte, P. en Cammaer, C., 1988. Blackpoint Zinkfabriek Rotem. Limburgs Universitair Centrum (LUC).

Verguts, P., 2005. Een tweedimensionaal wiskundig simulatiemodel voor en non-ferro hoogoven. PhD thesis, K.U.Leuven, 180pp.

Vliegasonie, 2003. Poederkoolvliegasonie en gezondheid. Nieuwegein, 17pp.
<http://www.vliegasonie.nl/>

Vliegasonie, 2007. Gegevens over chemische en mineralogische samenstelling. Persoonlijke communicatie.

Wintgens, L., 1981. Infobrochure. Oorsprong van de Vieille Montagne.

Zevenbergen, C., Van Reeuwijk, L.P., Bradley, J. P., Bloemen, P. and Comans, R. N., 1996. Mechanisms and conditions of clay formation during natural weathering of MSWI bottom ash. *Clays and Clay Minerals* 44(4): 546-552.

