

H. M. G. TEMMINK en H. F. VAN WIJK

Chemisch afval als grondstof – het terugwinnen van metalen uit slib

Het zogeheten 'metaalhydroxydeslib', een afvalprodukt van de galvanische industrie, vormt ook in ons land een belangrijk milieuprobleem. Het slib heeft meestal een hoog gehalte aan zware metalen en is daarom bijna altijd chemisch afval in de zin van de Wet chemische afvalstoffen. Galvanische afdelingen van metaalverwerkende bedrijven, de grafische industrie en andere galvanische bedrijven doen in Nederland jaarlijks een hoeveelheid van ongeveer 10.000 ton van dit slib ontstaan.

Er zijn een aantal methoden waarmee de waardevolle zware metalen, zoals koper en nikkel, op economische verantwoorde wijze kunnen worden teruggewonnen. Over blijven dan echter metalen als cadmium en zink met een geringere marktwaarde. Bij

ONO wordt gezocht naar methoden om alle zware metalen, dus ook de minder waardevolle, op economisch haalbare manier uit het slib terug te winnen. Ir. H. M. G. Temmink en drs. H. F. van Wijk, medewerkers van TNO, beschrijven in onderstaand artikel dit lopend onderzoek.

Bij de galvanische industrie, waar bewerkingen als verkoperen, vernikkelen, verchromen, en dergelijke worden uitgevoerd, komen afvalvloeistoffen vrij. Daarin bevinden zich betrekkelijk hoge concentraties van de bij die bewerkingen gebruikte metaalionen. De Wet verontreiniging oppervlaktewater belet de lozing van dergelijke hoge concentraties metaalionen. De afvalvloeistoffen vormen een milieuprobleem.

Voordat tot lozing van de afvalvloeistoffen kan worden overgegaan, zal het gehalte aan metalen in deze vloeistoffen tot een aanvaardbaar niveau moeten worden teruggebracht. Aanvaardbaar niveau kunnen daarbij bijvoorbeeld de richtlijnen gelden van de Unie van Waterschappen of de voorlopige grenswaarden van het zogeheten 'Indicatief meerjaren programma voor de bestrijding van de waterverontreiniging' van het ministerie van verkeer en waterstaat (zie tabel 1).

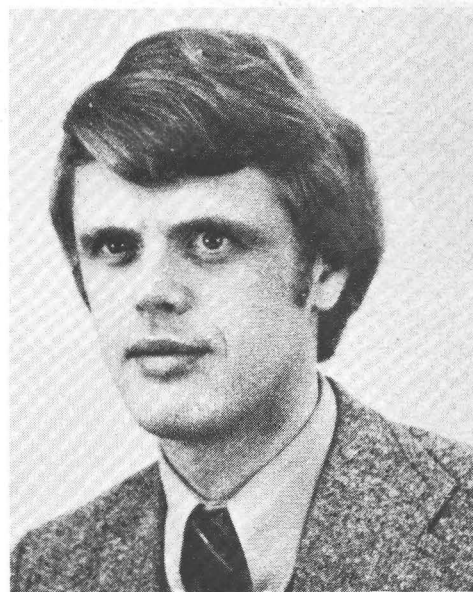
Om de afvalvloeistoffen voor lozing geschikt te maken, worden ze aan een zogenaamde ONO-behandeling onderworpen; hierbij staan de letters ONO voor Ontgiftiging, Neutralisatie en Ontwatering. Door deze behandeling worden de metaalionen in onoplosbare hydroxyden omgezet en uit de vloeistof gefiltreerd. Aldus wordt een steekvaste massa, het hydroxydeslib met circa dertig procent DS (droge stof) verkregen. De verontreinigingen in de afvalvloeistof zijn nu omgezet in een afvalstof, waardoor het volume aanzienlijk is teruggebracht.

Het milieuprobleem is daarmee echter niet opgelost. Immers, het hydroxydeslib zal gezien het hoge gehalte aan metalen vrijwel altijd als chemische afvalstof moeten worden beschouwd. Dit betekent onder meer dat verwijdering van dit slib problematisch en duur zal worden.

Marktwaarde

Reeds gedurende een tiental jaren wordt gezocht naar methoden om de metalen uit metaalhydroxydeslib terug te winnen. Daaruit is een aantal bruikbare methoden naar voren gekomen. Echter, deze methoden worden slechts als bruikbaar beschouwd voorzover ze economisch haalbaar zijn. Dit houdt in dat alleen de waardevolle metalen zoals koper en nikkel worden teruggewonnen. Er resteert dan nog steeds een chemische afvalstof, aangezien de metalen met een geringe marktwaarde zoals zink en cadmium niet worden teruggewonnen.

Voor het Fysisch Chemisch Instituut TNO (FCI-TNO) en de Hoofdafdeling Maatschappelijke Technologie TNO (MT-TNO) was dit aanleiding te gaan zoeken naar een proces waarmee alle metalen uit het hydroxydeslib kunnen worden teruggewonnen, zodat geen chemische afvalstof meer overblijft. In dit artikel wordt ingegaan op het onderzoek dat momenteel door TNO wordt uitgevoerd in opdracht van het ministerie van volksgezondheid en milieuhygiëne. De laboratoriumfase van het onderzoek is nagenoeg afgesloten. Na



Ir. H. M. G. Temmink studeerde chemische technologie aan de TH Eindhoven. Na een korte periode in de plasticverwerkende industrie te hebben gewerkt, kwam hij in 1973 in dienst bij het Centraal Technisch Instituut TNO (thans locatie Apeldoorn van de hoofdafdeling Maatschappelijke Technologie TNO). Daar houdt hij zich voornamelijk bezig met milieuproblemen betreffende afvalwater en afvalstoffen.



Drs. H. F. van Wijk (52) studeerde chemie aan de Rijksuniversiteit te Utrecht. Hij is sinds 1959 werkzaam bij het Fysisch Chemisch Instituut TNO, te Zeist. Zijn werkzaamheden liggen op het gebied van de ontwikkeling van scheidingsmethoden en meetmethoden, thans in het bijzonder op het gebied van het procesonderzoek ten behoeve van de milieuproblemen.

Tabel 1 Richtlijnen met betrekking tot de Lozing van metalen in $\mu\text{g/l}$

Metaal	A*	B*
Cadmium	100	< 5
Chroom (III + VI)	2000	50
Koper	1000	< 50
Lood	3000	50
Nikkel	3000	< 40
Zink	3000	< 200
Ijzer	—	1000

* A = richtlijnen Unie van Waterschappen

B = voorlopige grenswaarden, Indicatief Meerjarenplan voor de bestrijding van de waterverontreiniging

toewijzing van het verzoek om een financiële bijdrage door het ministerie, zal worden begonnen met de beproeving van het proces op semi-technische schaal.

Herkomst, hoeveelheid en samenstelling

Het overgrote deel van de hydroxyde slibstoffen is, zoals reeds vermeld, afkomstig van de galvanische industrie, waartoe ook galvanische afdelingen van metaalverwerkende bedrijven gerekend worden. Andere bronnen van metaalhydroxyden kunnen zijn: de lederindustrie, de grafische industrie, de rayonfabricage, afgewerkte katalysatoren van de synthese van organische produkten, de elektrotechnische industrie, de thermische verzuurrijen, en de papier- en kartonindustrie. Deze opsomming is overigens niet uitputtend.

Het hydroxydeslib komt geografisch gespreid en in betrekkelijke kleine hoeveelheden (0,5-200 ton/jaar) vrij. De schattingen over de totale hoeveelheid in Nederland geproduceerd metaalhydroxydeslib variëren van 2000 tot 20 000 ton slib à dertig procent droge stof per jaar. De meest reële schatting ligt vermoedelijk rond de 10 000 ton per jaar. Een nauwkeuriger getal komt wellicht beschikbaar na afloop van een door de ministeries van economische zaken en volksgezondheid en milieuhygiëne opgezette studie naar de economische gevolgen van de milieumaatregelen in de galvanische bedrijfstak.

De samenstelling van de metaalhydroxydeslibstoffen is sterk afhankelijk van de herkomst. Enkele hoofdstromen zijn:

– Slibstoffen met één metaal, afkomstig van bijvoorbeeld organische synthese of de lederindustrie.

– Slibstoffen met maximaal vier metalen, veelal afkomstig van tamelijk eenduidige processtromen:

Koper-nikkel-zink slib van beitsen/vernikkelen van messing.

IJzer-koper-nikkel slib van de grafische industrie,

Aluminium-chroom-koper slib van het anodiseren van aluminium.

De metalen zijn in de diverse slibstoffen niet evenredig verdeeld. Zo bevat het ijzer-koper-nikkel slib, op droge stof basis, ongeveer 49% ijzer, circa 4% koper en omstreeks 0,5% nikkel naast onder andere natriumverbindingen afkomstig van de neutralisatie met natronloog.

– Slibstoffen met meer dan vier metalen, gewoonlijk afkomstig van de galvanische industrie. De samenstelling vertoont een sterk wisselend en grillig karakter. Dit moge blijken uit de in tabel 2 vermelde samenstellingen van enige door ons behandelde slibstoffen. Uit deze tabel blijkt tevens dat in het slib relatief grote hoeveelheden fosfaat, nitraat, sulfaat en chloride kunnen voorkomen. Het droge stofgehalte kan variëren van twintig tot zestig procent. Tenslotte komen in vrijwel alle slibstoffen organische stoffen en silicaten voor. Het zal duidelijk zijn dat bij het ontwerpen en toe-

Tabel 2 Voorbeelden van samenstellingen van metaalhydroxyde slibstoffen

Slib	A	B	C
Component	%		
Droge stof	60	20	29,7
Ijzer	13,4	0,003	0,3
Nikkel	0,07	1,9	7,8
Chroom	0,45	0,002	0,26
Mangaan	0	0,003	0,01
Koper	5,3	5,9	2,2
Zink	0,01	2,6	0,03
Cadmium	0	0	≈ 0
Lood	0	0	≈ 0
Tin	0	0	≈ 0
Calciumfosfaat	0	n.b.	n.b.
Calciumsulfaat	8,2 *	n.b.	0,85*
Calciumcarbonaat	6,4	n.b.	8,67*
Natriumsulfaat	0,75*	n.b.	1,04*
Natriumchloride	0,9 *	n.b.	2,09*
Natriumnitraat	0,75*	n.b.	0
Organische stof	0,27*	n.b.	0
Onoplosbaar	8	1,5	3,4

* Berekende waarden n.b. = niet bepaald

passen van terugwinningsprocessen met al deze stoffen rekening moet worden gehouden.

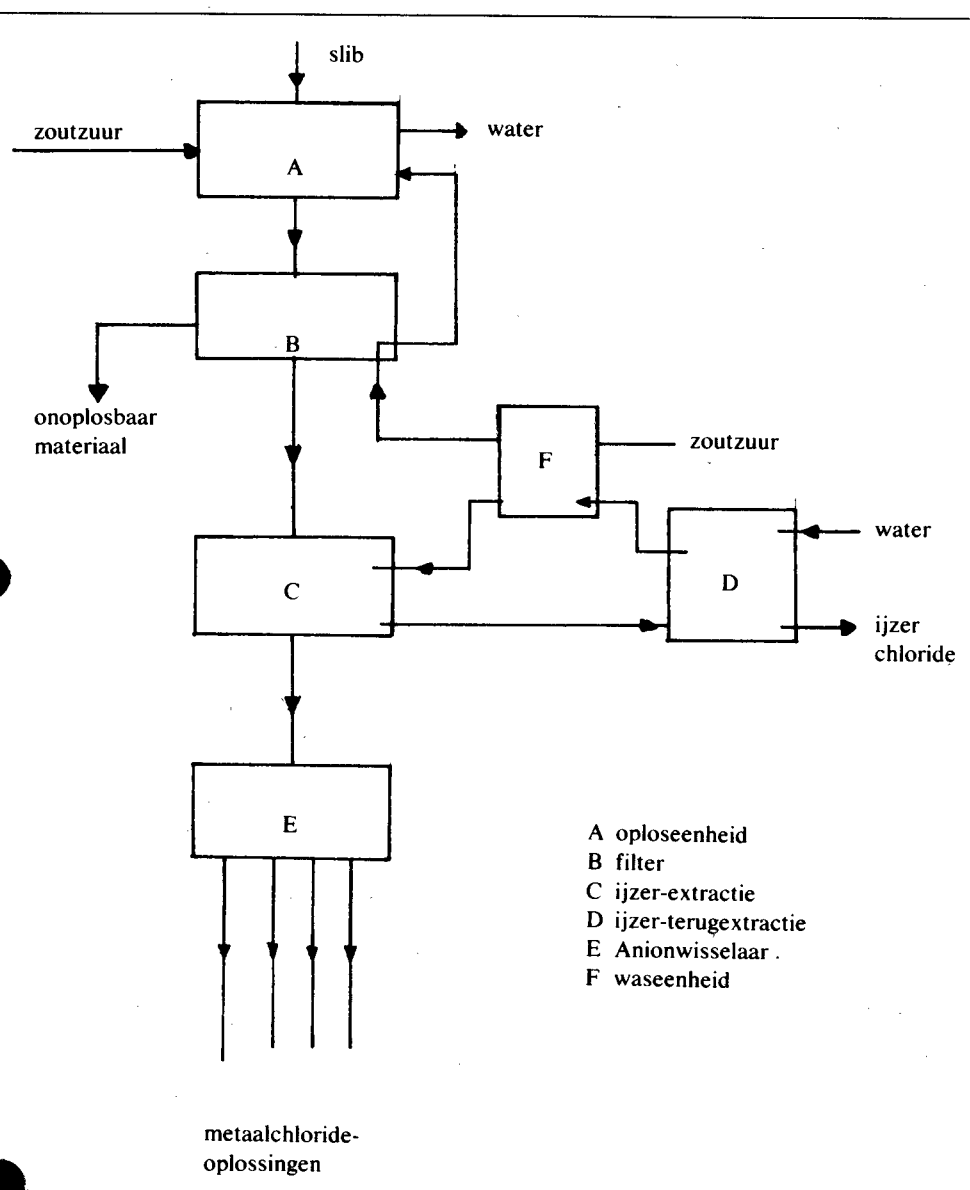
Het TNO-proces

De meeste metaalionen vormen met chloride negatief geladen complexe verbindingen. Elk metaalchloridecomplex heeft zijn eigen 'complexconstante', hetgeen inhoudt dat voor de vorming en instandhouding van zo'n complex een bepaalde concentratie chloride minstens aanwezig moet zijn. Zo vormt cadmium reeds bij ongeveer 0,001 molair chloride complexen, zink bij 0,05 molair, koper pas bij circa 3,5 molair, enzovoorts.

Bij verlaging van het chloride-gehalte tot onder de met de complexconstante overeen komende minimaal vereiste concentratie, ontlede de complexen onder vorming van de neutrale metaalzouten. Van dit mechanisme wordt bij de scheiding gebruik gemaakt. Het hydroxydeslib wordt in 6 molair zoutzuur gedaan. Daarbij lossen de metalen snel en volledig op en worden tevens, met uitzondering van nikkel en chroom, in complexe vorm gebracht. Door het sterk zure milieu is complexvorming van de metalen met fosfaat en/of gluconaat niet mogelijk, hetgeen processtorings door deze complexvormers voorkomt.

De oplossing wordt vervolgens door een met anionwisselaarhars gevulde kolom geleid. Daarbij worden de metaalcomplexen gebonden; nikkel en chroom passeren de kolom en worden gezamenlijk opgevangen. Vervolgens wordt de kolom geëluëerd (uitgespoeld) met stapsgewijze in concentratie verlaagd zoutzuur. Bij de boven vermelde metalen cadmium, zink en koper zal dat bijvoorbeeld kunnen geschieden met resp. 2,5; 0,02 en 0 (= wa molair zoutzuur. Immers bij een chlorideconcentratie van 2,5 molair zal het kopercomplex ontlede, terwijl zink en cadmium in de complexe vorm blijven. Zink en cadmium blijven derhalve ook gebonden aan de anionwisselaar. Het resultaat is dat koper (als koperchloride) selectief wordt geëluëerd. Door daarna de zoutzuurconcentratie tot 0,02 molair te verlagen, wordt zink selectief geëluëerd. Cadmium tenslotte wordt met water geëluëerd.

De hierboven beschreven scheiding van metaalchloride-complexen met behulp van een anionwisselaar, is reeds in 1952 voor de analytische scheiding van metalen beschreven door Kraus en Moore (1). Voor zover bekend is deze techniek echter nog niet op technische schaal toegepast. Het hier beschreven onderzoek heeft aangetoond, dat de techniek ook bij zeer hoge beladingsgraden kan worden ge-



Figuur 1. Processchema

bruikt, zodat ook toepassing op technische schaal mogelijk is.

Uitvoering van het proces

Een sterk vereenvoudigd processchema is opgenomen in figuur 1. In het oplosvat A wordt het slib opgelost in 6 molair zoutzuur. Het met het slib ingebrachte water wordt gedestilleerd zodat de oplossing weer 6 molair wordt. Met behulp van filter B wordt onoplosbaar materiaal (voornamelijk silicaat) gefiltreerd, waarna het met 6 molair zoutzuur wordt gewassen. De wasvloeistof wordt in oplosvat A voor het oplossen van slib gebruikt.

De nu verkregen schone oplossing wordt naar de extractie-eenheid C gevoerd. Hier wordt ijzer uit de oplossing geëxtraheerd met behulp van MIBK (methylisobutylketon). Alhoewel ijzer ook goed over de anionwisselaar van de andere metalen gescheiden kan worden, is toch voor de extractie als scheidingstechniek gekozen. IJzer komt namelijk òn in veel slibstoffen, òn in betrekkelijk hoge concentraties voor; het heeft echter slechts een geringe marktwaarde. Bij scheiding over de anionwisselaar zou een groot deel van de capaciteit van deze (dure) wisselaar door ijzer in beslag genomen worden, hetgeen sterk kostenverhogend zou werken. De met ijzer beladen MIBK

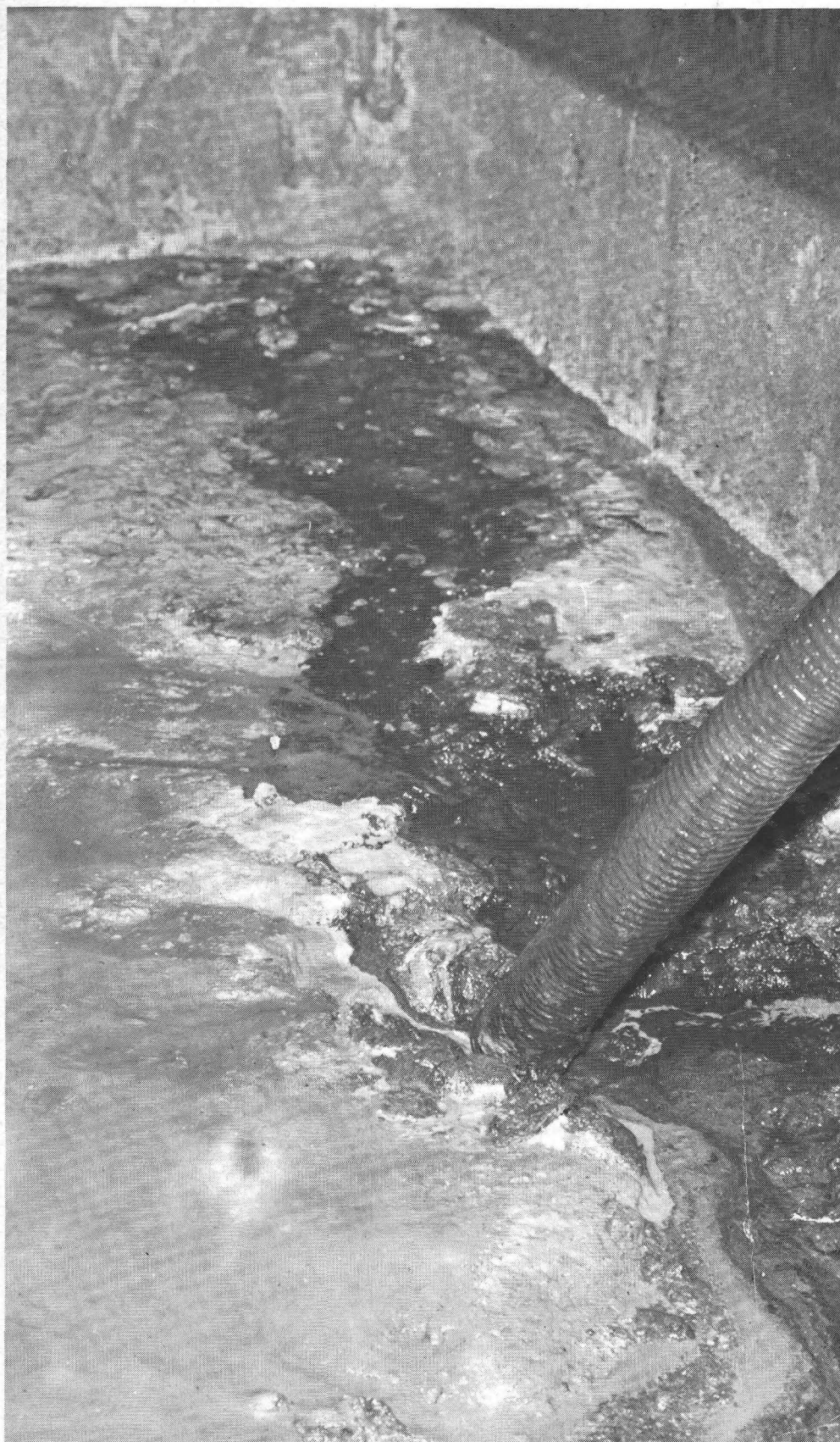
wordt van de oplossing gescheiden en met 6 molair zoutzuur gewassen ter verwijdering van sporen koper. Het ijzer wordt daarna met water uit de MIBK teruggewonnen in de vorm van een verdunde ijzerchloride-oplossing. De ontijzerde oplossing wordt over de anionwisselaar E geleid en verder behandeld zoals hiervoor beschreven. Na de elutie worden verdunde oplossingen van koperchloride (50 à 80 g/l), zinkchloride (15 à 25 g/l), en cadmiumchloride (1,5 à 3 g/l) verkregen naast een oplossing met nikkel en chroom. Indien andere metalen in het slib aanwezig zijn, komen ook daarvan verdunde oplossingen vrij. De verdunde oplossingen moeten tot verkoopbare producten worden opgewerkt. Daarbij wordt aan de volgende mogelijkheden gedacht:

- verkoop als metaal-chloride-oplossing na concentrering, of als vaste stof na kristallisatie;
- verkoop als sulfaten na omzetting van de chloriden in sulfaten, gevolgd door concentrering en eventueel kristallisatie;
- verkoop als metalen na afscheiding van de metalen door elektrolyse.

Om vast te kunnen stellen welke van deze mogelijkheden het meest aantrekkelijk is, wordt momenteel een verkennend marktonderzoek uitgevoerd naar de afzetmogelijkheden van de diverse producten.

Resultaten

Tijdens de laboratoriumfase zijn, op een schaal van ongeveer één kilogram (30% droge stof) per dag, acht sterk van elkaar verschillende slibstoffen verwerkt. De uit deze slibstoffen verkregen metaalchloride-oplossingen hebben een hoge graad van zuiverheid; de verontreinigingen liggen op het niveau van enige mg/kg (ppm, deeltjes per miljoen). Het gehalte aan totaal metaal van de onoplosbare rest is minder dan 25 mg/kg, hetgeen ruimschoots voldoet aan de normen van de Wet chemische afvalstoffen. Zoals eerder vermeld, worden nikkel en chroom niet over de anionwisselaarkolom gescheiden. Voor de scheiding van deze beide metalen dient dus een andere methode te worden toegepast. Momenteel wordt gepoogd deze scheiding te verkrijgen door elektrolyse van het nikkel en oxidatie van het driewaardige chroom tot zeswaardig chroom gevolgd door binding van het dan verkregen chromaat aan een anionwisselaar. Dit onderzoek verkeert nog in het beginstadium, zodat uiteraard nog geen resultaten bekend zijn.



Het 'metaalhydroxydeslib' heeft meestal een hoog gehalte aan zware metalen, waardevolle en minder waardevolle. TNO zoekt naar methoden alle metalen uit het slib te winnen.

Economische evaluatie

Het zal duidelijk zijn dat het hier beschreven proces alleen economisch haalbaar kan zijn, indien de opbrengst van de teruggewonnen produkten plus de besparingen op milieuheffingen, hoger zijn dan de kosten verbonden aan het terugwinnen. Om enig inzicht hierin te verkrijgen is een economische evaluatie van het proces uitgevoerd. Daarbij zijn de volgende uitgangspunten gehanteerd:

1. De verwerkingscapaciteit van de terugwinningsinstallatie bedraagt 10 000 ton slib (à 30% droge stof) per jaar.
2. Het gehalte aan winbare metalen bedraagt, betrokken op de natte stof: ijzer 3%, koper 0,6%, nikkel 0,75%, chroom 1,5% en zink 1,8%
3. De verkregen metaalchloride-oplossing worden omgezet in metaalsulfaatoplossingen, waarna uit de sulfaatoplossingen de metalen door elektrolyse als metaal worden afgescheiden.
4. De opbrengst van de teruggewonnen metalen wordt gesteld op 70% van de thans op de metaalmarkt geldende waarde.
5. Van de in het proces benodigde energie (voornamelijk voor destillaties) wordt 50% teruggewonnen.
6. De installatie wordt in dagdienst (acht uur per dag) bedreven.
7. De installatie wordt in tien jaar afgeschreven.
8. De standtijd van de anionwisselaar bedraagt drie jaar.

Op basis van deze uitgangspunten wordt voor de verwerkingskosten ca f 425,— per ton slib berekend, en voor de bedrijfskosten (hier gedefinieerd als verwerkingskosten minus de opbrengst van de produkten) ca f 160,— per ton slib. In deze bedragen zijn geen kosten voor transport van het slib naar de verwerkingsinstallatie opgenomen. Vergelijking van de hier vermelde bedrijfskosten met de kosten voor transport naar, en storten in verlaten zoutmijnen in Duitsland (ca. f 200,— per ton slib), is dan ook niet zonder meer mogelijk; duidelijk is echter wel dat ze in dezelfde orde van grootte liggen. Een economisch haalbare opwerking van het hydroxydeslib, ook indien de minder waardevolle metalen worden teruggewonnen, is derhalve niet uitgesloten.