

Ref.nr. : 87-072
Dossiernr. : 8722-15234
Datum : december 1987
NP

Titel
EVALUATIE VAN BESTAANDE EN NIEUWE TECHNIE-
KEN VOOR VERWERKING VAN BULKAFVALSTOFFEN
EN AFVALSTOFFEN UIT DE C₂-CATEGORIE
Deelrapport 1

IJzer-chroomkatalysatoren

Auteur(s):
Ir. W.F.J.M. Engelhard
Met medewerking van K.A.I. Mulder
(stagiair HTS-Breda)

Trefwoord(en):
- C₂-afvallen
- selectie katalysator
- Fe-Cr-katalysator
- uitloging
- solventextractie

Bestemd voor:
Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer

VOORWOORD

Het onderzoekproject "Evaluatie van bestaande en nieuwe technieken van bulkafvalstoffen en afvalstoffen uit de C₂-categorie" is in opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer uitgevoerd door MT-TNO.

De rapportage in dit project is als volgt:

Hoofdrapport

Deelrapport 1 IJzer-chroom katalysatoren

Deelrapport 2 Pigmentslibben

Deelrapport 3 Verfresten uit flotatieslib van gebruikt staalgrit

	Pagina
87-072/R.22/NVE	3
INHOUDSOPGAVE	
SUMMARY	4
SAMENVATTING	5
1. INLEIDING	8
2. ALGEMENE CHEMISCHE- EN FYSISCH GEDEVEN	9
2.1 Karakterisering van Fe-Cr-katalysator	9
2.1.1 Katalysator 1	9
2.1.2 Katalysator 2	10
2.2 Chemische afvallen	12
2.3 Chemische analyses aan de katalysator	13
3. INVENTARISATIE VAN FYSISCH- EN CHEMISCHE VERWERKINGS- MOGELIJKHEDEN	14
3.1 Algemeen	14
3.2 Beknopt overzicht van mogelijke verwerkingsroutes	14
3.2.1 Fase 1	14
3.2.2 Fase 2	17
3.2.3 Fase 3	19
3.2.3.1 Procesparameters die zijn gevarieerd in fase 3	20
3.2.3.2 Procesparameters die niet zijn gevarieerd in fase 3	21
3.2.4 Fase 4	22
4. RESULTATEN VAN EXPERIMENTEN	26
4.1 Algemeen	26
4.2 Overzicht van verkregen resultaten	26
4.3 Processchema en massabalans	29
5. KOSTEN VAN HET PROCES	31
6. CONCLUSIES	32
7. LITERATUUR	34

SUMMARY

New processroutes of two different waste Fe-Cr-catalysts have been investigated at MT-TNO. Because of a too high a chromium(III) content the used Fe-Cr-catalysts are considered as a hazardous waste.

At MT-TNO a process was designed for a selective and complete separation of chromium, by means of data from experiments at the laboratory and also information obtained from literature.

Therefore the Fe-Cr-catalyst was mixed with reagents NaOH or Na₂CO₃ in a weight ratio of catalyst and reagent of 1 : ½.

This mixture was oxidized with air in a furnace at a temperature between 600 and 900 °C.

After cooling, chromate and carbonate were leached with water; a pure solid iron oxide remained in the residu.

Chromate can be selectively extracted with an organic solvent consisting of an organo quaternaire amine chloride compound (Aliquat 336) in kerosine. The carbonate can be cristallized and recycled as a new reagens in the process.

An alternative way to separate chromate from carbonate has been demonstrated at laboratory scale by using the strong reduction agent hydrazine. In the reaction chromium(III) hydroxyde was precipitated and nitrogen gas was formed. In the remaining liquid only carbonate was dissolved, which can be cristallized and sold or reused in the process as reagens.

Global cost estimates indicate that treatment costs will be in the order of DF1 450 per ton of catalyst.

It can be concluded that the process with leaching and solvent extraction of chromate is technically the most attractive route, but that costs are high.

For the alternative way with hydrazine more experiments are necessary to draw a conclusion.

SAMENVATTING

Het onderzoek naar verwerkingsmogelijkheden van katalysatorafvalfen is uitgevoerd als onderdeel van het project "Evaluatie van bestaande en nieuwe technieken van bulkafvalstoffen en afvalstoffen uit de C₂-categorie".

In het project is een selectie uitgevoerd naar katalysatorafvalfen die vanwege het overschrijden van de WCA-concentratiegrenzen tot de chemische afvalfen behoren. Bij de afweging zijn onder andere meegenomen: de hoeveelheden van een bepaald soort katalysator, de continuïteit van de afgevoerde hoeveelheid en het aantal bedrijven dat zo'n katalysator afvoert.

Samen met de begeleidingscommissie van dit project is de Fe-Cr-katalysator geselecteerd. Deze katalysator komt op tamelijk grote schaal vrij bij twee bedrijven in Nederland.

De Fe-Cr-katalysator bevat ca. 70 gew.% ijzeroxyde, 20-25 gew.% kalium- of natriumcarbonaat, 2 tot 6 gew.% chroom(III)oxyde.

De katalysator heeft een chroom(III)-gehalte dat tussen de 1,5 en 4 gew.% ligt. Aangezien voor chroom(III) in afval maximaal 5000 mg/kg, of 0,5 gew.%, is toegestaan, wordt de katalysator als chemisch afval beschouwd.

Bedrijven waarbij dit soort katalysatorafvalfen vrijkomen zullen deze in het buitenland moeten storten tegen hoge kosten.

Bij MT-TNO is een onderzoek uitgevoerd naar verwerkingsmogelijkheden voor de Fe-Cr-katalysator. Er is nagegaan of het chroom van het ijzer is te scheiden zodat verkoopbare produkten ontstaan en het afval niet hoeft te worden gestort. Ondanks het relatief hoge ijzergehalte in deze katalysator blijken chroom en carbonaten een belemmering te vormen in de ruwijzerproduktie, waardoor deze in dat proces niet kunnen worden afgezet.

Bij MT-TNO is het onderzoek in vier fasen uitgevoerd.

In de eerste fase is de Fe-Cr-katalysator uitgeloozd met zwak en sterk zwavelzuur en sterk natron- en kaliloog. Er werd in alle gevallen te weinig chroom (III) verwijderd, waardoor het residu chemisch afval bleef.

In de tweede fase is eenzelfde uitloging uitgevoerd als in de eerste fase, echter de katalysator was toen gegloeid tot een temperatuur tussen de 700 en 900 °C. Verder is naast zwavelzuur ook uitgeloozd met zoutzuur en salpeterzuur. De uitloogresultaten voor chroom waren aanzienlijk beter dan in de eerste fase.

Aangezien bij zure uitloging zowel ijzer als chroom in oplossing komen, zal er relatief veel zuur worden verbruikt; daarom is besloten om het onderzoek uitsluitend te richten op de basische uitloging die selectief ten aanzien van chroom (III) werkt. Ondanks de verbeterde uitloging van chroom (III) in zowel zure als basische fase bleek het chroom(III)-gehalte in het residu nog steeds boven de WCA-concentratiegrenzen was gebleven.

In de derde fase van het onderzoek is aan de Fe-Cr-katalysator in afzonderlijke proeven kaliloog, natronloog en natriumcarbonaat als reagentia toegevoegd. Natriumcarbonaat als reagens wordt ook bij de verwerking van ijzerchromieterts toegepast. Het chroom (III) wordt onder deze omstandigheden in aanwezigheid van zuurstof uit de lucht bij een temperatuur van 600 tot 900 °C omgezet in chroom (VI).

Bij een katalysator - reagens massaverhouding van 1 : $\frac{1}{2}$ blijkt het voor zowel katalysator 1 en 2 mogelijk te zijn het overblijvende residu na uitwassing met water onder de WCA-concentratiegrenzen te brengen voor zowel de chroom (III) als de chroom (VI).

Bij katalysator 1 was uitwassing onder basische condities reeds succesvol, echter bij katalysator 2 moest na uitwassing met water ook nog worden uitgewassen met zuur om tot succesvolle resultaten te komen.

In fase 4 is onderzocht hoe het chromaat selectief kan worden gereduceerd en geprecipiteerd tot chroom (III) hydroxyde en hoe het natriumchromaat onder basische condities uit de waterfase kan worden geëxtraheerd. Onder de basische condities blijkt chroom(III) hydroxyde slechts langzaam te worden gevormd en geprecipiteerd indien hydrazine wordt toegevoegd. Het natriumcarbonaat blijkt zeer goed uit te kristalliseren. Door bijvoorbeeld temperatuursverhoging van de oplossing zal verhinderd moeten worden dat chroomhydroxyde en het natriumcarbonaat beide tegelijk respectievelijk precipiteren en uitkristalliseren zodat deze alsnog goed te scheiden zijn. Dit zal nader moeten worden uitgezocht.

Met behulp van solventextractie blijkt chromaat goed te worden verwijderd uit een natriumcarbonaatoplossing met een solvent bestaande uit een organische quarternaire-ammonium chloride verbinding opgelost in kerosine. Volgens de literatuur kan na de verwijdering van het chromaat het natriumcarbonaat worden uitgekristalliseerd en hergebruikt als reagens bij het uitgloeien van Fe-Cr-katalysator aan het begin van het proces. Aangezien de experimenten op laboratoriumschaal zijn uitgevoerd is het moeilijk om een betrouwbare kostenschatting te geven voor het grootschalige proces.

Uit een voorlopige kostenschatting blijkt, dat de kosten voor dit proces rond de f 450,- per ton katalysator liggen.

Er kan worden geconcludeerd dat de procesroute waarbij chromaat verwijderd wordt met solvent-extractie, technisch gezien, de meest aantrekkelijke route is. De kosten zijn echter hoog.

Voor de verwijdering van chromaat met hydrazine zijn meer experimenten nodig om conclusies te kunnen trekken.

1. INLEIDING

Fe-Cr-katalysatoren bestaan grotendeels uit chroom(III)oxyde en ijzer-oxyde. Het chroom (III)-gehalte in deze katalysator blijkt volgens de WCA-norm te hoog te zijn, waardoor bedrijven de gebruikte katalysator als chemisch afval moeten afvoeren tegen hoge kosten.

Katalysator 1 werd als eerste in het onderzoek betrokken. Dit is een relatief goedkope katalysator, die ca. 5 à 10 gulden/kg kost. Deze katalysator wordt toegepast voor de chemische omzetting van ethylbenzeen naar styreen, waarbij waterstof vrijkomt.

De katalysatorpellets zitten in een gepakt bed waardoorheen het gasvormige ethylbenzeen wordt geleid. Na een zekere tijd neemt de drukval over het katalysatorbed dusdanig toe, door vergruizen van de katalysator, dat deze vervangen moet worden. Mogelijk dat het rendement van omzetting in de tijd ook afneemt maar dat is niet bekend. De vergruisde katalysator wordt afgezeefd en de intacte pellets gaan terug in de reactor die daarna wordt bijgevuld met nieuwe katalysator. De standtijd wordt geschat op 4 jaar. Per jaar komt bij bedrijf 1 ca. 200 ton Fe-Cr-katalysatorafval beschikbaar. De bedrijven hebben bij afvoer een meldingsplicht aan het Ministerie van VROM. De afvoer, naar stortplaatsen in het buitenland, kost honderden guldens per ton. Daarnaast is er bij bedrijf 1 een voorraad van 800 ton geproduceerd katalysatorafval uit het verleden op eigen terrein opgeslagen.

Katalysator 2 is later in het onderzoek meegenomen. Deze katalysator (hoge temperatuur conversiekatalysator) wordt toegepast bij de ammoniakbereiding voor het omzetten van CO in CO₂ met behulp van stoom.

Per jaar moet bij bedrijf 2 ongeveer 50 ton katalysator als chemisch afval worden afgevoerd.

2. ALGEMENE CHEMISCHE- EN FYSISCH GEDEVEN

In dit rapport worden experimenten met twee verschillende Fe-Cr-katalysatoren beschreven. De katalysatoren zullen in de volgende hoofdstukken worden aangegeven met katalysator 1 van bedrijf 1 en katalysator 2 van bedrijf 2.

2.1 Karakterisering van de Fe-Cr-katalysator

2.1.1 Katalysator 1

Katalysator 1 bevat naast hoofdzakelijk ijzeroxyde ook chroom (III) oxyde; voor de samenstelling wordt verwezen naar tabel 2-1 en 2-2.

Het chroomgehalte overschrijdt de concentratiegrens van de Wet Chemische Afvalstoffen. Bedrijf 1 krijgt voor de Fe-Cr-katalysator een ontheffing op het stortverbod van chemisch afval. Als echter een haalbare verwerkingstechniek ontwikkeld is, zal deze ontheffing niet meer worden verleend.

Tabel 2-1: Samenstelling katalysator 1 volgens de WCA-melding.

bestanddelen	gew.%*
H ₂ O	12,5 - 15,3
Cr ₂ O ₃	2,0 - 2,2
Fe ₂ O ₃	78,5 - 86,9
K ₂ CO ₃	17,5 - 25,5
Cr(VI)	0,0005 - 0,0007

* De gewichtsprocenten zijn steeds betrokken op het oorspronkelijke monster.

TABEL 2-2a: Samenstelling katalysator 1 volgens TNO-analyse (zie bijlage A).

TABEL 2-2b: Berekende samenstelling van katalysator 1 met behulp van gegevens uit tabel 2-2a.

Tabel 2-2a

bestanddelen	gew. %
H ₂ O	1,21
Cr-totaal	1,56
Fe-totaal	53,2
C-totaal	2,32
C-organisch	0,16

tabel 2-2b

verbinding	gew. %
H ₂ O	1,21
Cr ₂ O ₃	2,28
FeO	71,5*
Fe ₂ O ₃	
K ₂ CO ₃	24,8
C	0,16
totaal	100

* totaalgehalte is 100 gemaakt met behulp van het ijzeroxyde percentage.

De katalysator bestaat uit een zwart en bros granulaat met een volumieke massa van ca. 1300 kg/m³ en een smeltpunt van 1500 °C. Het heeft sterk magnetische eigenschappen. Bij toevoegen van 60 ml water aan 5 g van dit granulaat wordt de pH 8,8; bij toevoegen van een zuur ontwijkt er CO₂. Holleman (1967) vermeldt dat het chroom- en ijzeroxyde in een dergelijke katalysator vermengd zal zijn als spinel; dit is FeO.Cr₂O₃.

2.1.2 Katalysator 2

Katalysator 2 bestaat voornamelijk uit ijzeroxyde met weinig chroom (III) oxyde (zie tabel 2-3).

87-072/R.22/NVE

11

TABEL 2-3a: Samenstelling katalysator 2 volgens TNO-analyse (zie bijlage A).

TABEL 2-3b: Berekende samenstelling katalysator 2 met behulp van gegevens uit tabel 2-3a.

tabel 2-3a

bestanddelen	gew. %
H ₂ O	< 0,02
Cr(III)	4,23
Cr(VI)	< 0,001
Fe-totaal	53,2
C-totaal	5,04

tabel 3-3b

verbinding	gew. %
H ₂ O	0,02
Cr ₂ O ₃	6,07
CrO ₃	< 0,0019
FeO	72,2*
Fe ₂ O ₃	
Na ₂ CO ₃ koolstof	21,7
totaal	100

* totaalgehalte is 100 gemaakt met behulp van het ijzeroxyde percentage.

De katalysator bestaat uit een zwart poeder met een volumieke massa van 1050 kg/m³. Het heeft sterk magnetische eigenschappen. Bij toevoegen van 50 ml water aan 5 g van deze stof wordt de pH 10,2; bij toevoegen van zuur ontwijkt er, evenals bij katalysator 1, CO₂.

Indien de katalysator in de vlam wordt gehouden wordt de vlam geel, hetgeen de aanwezigheid van natrium aangeeft.

2.2 Chemische afvallen

In de WCA wordt gesteld dat de concentratie aan Cr (III) lager moet zijn dan 5000 mg/kg (ppm_m)¹⁾; voor Cr (VI) is die grens op slechts 50 mg/kg gesteld. Uit tabel 2.4 en voorgaande tabellen blijkt dat de concentratiegrenzen van de WCA voor Cr (III) bij katalysator 1 en 2 worden overschreden.

TABEL 2.4: Concentraties aan Cr (III) en Cr (VI) in katalysator, uitgedrukt in mg/kg. (Analytische gegevens van de WCA-melding van de betrokken bedrijven.)

	katalysator 1	katalysator 2	WCA-conc.-grens	opmerkingen t.a.v. WCA-concentratiegrens
Cr (III)	20.000-22.000	42.000	5000	overschrijding
Cr (VI)	5-7	< 10	50	geen overschrijding

2.3 Chemische analyses aan de katalysator

Er is uit oogpunt van kosten besloten om bij de eerste serie experimenten het chroom- en ijzergehalte alleen in het filtraat te meten. Het chroom(III)-gehalte kan echter niet rechtstreeks worden bepaald, maar kan wel berekend worden uit het verschil tussen de chroom-totaal bepaling en de chroom(VI)bepaling.

Er wordt in dit stadium van onderzoek volstaan met analyse van het totale chroomgehalte in het filtraat, omdat er geen andere valenties dan chroom(III) worden verwacht.

1) ppm_m = parts per million betrokken op massa.

Via de massabalans kan het chroomgehalte in het produkt worden berekend. De chroomhoeveelheid in het produkt is namelijk gelijk aan de chroomhoeveelheid in de oorspronkelijke katalysator minus de hoeveelheid in het filtraat.

3. INVENTARISATIE VAN FYSISCH- EN CHEMISCH VERWERKINGSMOGELIJKHEDEN

3.1 Algemeen

In de inventarisatie van fysisch- en chemisch verwerkingsmogelijkheden voor de Fe-Cr-katalysator is door middel van een literatuuronderzoek nagegaan welke technieken er reeds bestaan op soortelijke stoffen. Op het gebied van metallurgie zijn aanknopingspunten gevonden bij de winning van chroom uit ijzerchromiet-houdende ertsen.

Nadat een groot deel van laboratoriumonderzoek aan Fe-Cr-katalysatoren bij MT-TNO was afgerond, is er een vrij recente publicatie van de "Bureau of Mines" gevonden over dit onderwerp. Hierin was een verwerkingsroute beschreven om chroom uit Fe-Cr-katalysatoren te winnen die compleet overeenkwam met de door MT-TNO voorgestelde procesroute. Bij de "Bureau of Mines" is onderzocht in hoeverre het strategische metaal chroom te winnen is uit een Fe-Cr-katalysator afval. De samenstelling van de onderzochte katalysator bij de "Bureau of Mines" kwam overeen met de samenstelling van katalysator 1 en 2.

Het doel van het onderzoek bij MT-TNO aan de Fe-Cr-katalysator afval was om de katalysatoren na bewerking te kunnen storten of om deze her te gebruiken. Bij de "Bureau of Mines" heeft men zich meer gericht op het strategische metaal chroom.

3.2 Beknopt overzicht van mogelijke verwerkingsroutes

Bij MT-TNO is aan de hand van literatuur en experimenten voor Fe-Cr-katalysatoren de volgende systematiek in het onderzoek aangehouden.

3.2.1 Fase 1

In de eerste fase van het onderzoek is nagegaan hoe het uitlooggedrag van de aanwezige metalen ijzer en chroom was onder invloed van zuren en basen (zie tabel 3-1).

Bij uitloging met zuur bij kamertemperatuur bleek, indien de pH rond de 0 en 1 werd gehouden, dat er relatief weinig ijzer en chroom oploste; ook indien de temperatuur tot rond 80 °C werd verhoogd trad er geen be-

tere uitloging op. Bij het gebruik van 8N zwavelzuur én een temperatuur van 90 °C was de uitloging van ijzer en chroom wel sterker, echter het chroom(III)-gehalte in de katalysator bleef nog steeds boven de WCA-concentratiegrens.

Uit deze resultaten bleek, dat het gebruik van een sterk zuur geen verbetering opleverde ten opzichte van de situatie vóór uitloging. De katalysator bleef dus vallen onder de WCA.

De Fe-Cr-katalysator is ook uitgeloozd met geconcentreerde kaliloog. Hierbij is onderzocht of chroom(III) selectief zou kunnen worden uitgeloozd vanwege zijn amphotere eigenschappen (dat wil zeggen gebruikmakend van het in water oplosbare $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$). Het bleek dat ook toevoeging van geconcentreerde loog aan de katalysator onvoldoende uitloging aan chroom(III) opleverde.

De algemene conclusie die aan de hand van de resultaten van de experimenten in fase 1 kon worden getrokken was, dat uitloging met sterk zwavelzuur op sterke kaliloog geen enkel succesvol resultaat gaf.

TABEL 3-1 Waarnemingen en resultaten van de zure- en basische uitloging van katalysator 1.

proef- nr.:	ingewogen katalysator 1 a gram **	uitloog- tijd min.	uitloog- temp. °C	pH begin	kleur van de vloeistof	pH einde	Cr-gehalte filtraat b µg/ml **	Fe-gehalte filtraat µg/ml	gewicht produkt c gram **	berekend Cr-gehalte produkt mg/kg
1	5,03	15	20	1,03	grijs	8,04	0,25	2,8	-	-
2	5,06	15	20	0,04	grijsgroen	0,29	0,61	290	-	-
3	5,03	15	20	1,35	zwartgroen	1,35*	0,51	1340	-	-
4	5,06	15	80	0,39	groen	-	18	142	-	-
5	5,00	240	20	0,30	lichtgroen	0,30*	3,7	750	3,99	19500
6	5,00	120	90	met 8 N	grijsgroen	-	1110	49100	1,23	18300
7	5,07	15	20	14	kleurloos	-	1,42	16,4	3,75	21100

* pH constant gehouden Cr-gehalte in produkt =
$$\frac{a \times 10^3 \times \frac{1,56}{100} - b \times 50 \times 10^{-3}}{c \times 10^{-3}} \text{ mg/kg}$$

** zie formule

waarin = a : ingewogen katalysator 1 in mg
 10^3 : omrekeningsfactor van g naar mg
 1,56 : percentage chroom in katalysator 1
 b : Cr-gehalte in filtraat in µg/ml
 50 : volume uitloogvloeistof in ml
 10^{-3} : omrekeningsfactor van µg/ml naar mg/ml
 c : gewichtprodukt in g
 10^{-3} : omrekeningsfactor van g naar kg

3.2.2 Fase 2

In een tweede fase van het onderzoek is bekeken in hoeverre een koolstoflaagje op het oppervlak van de katalysator de metaalverbindingen afdekt, waardoor slechts een beperkte uitloging mogelijk is.

Bij de regeneratie van een groot aantal katalysatoren worden eerst koolstof en organische bestanddelen afgebrand bij een temperatuur van 600 °C en hoger gedurende enkele uren.

In de uitgloeistap waren de volgende parameters gevarieerd:

- 1) gloeitemperatuur
- 2) gloeitijd

ad 1) De gloeitemperatuur. Deze is op 700 °C of hoger gehouden.

ad 2) De gloeitijd. Het blijkt dat bij het gloeien een gewichtsreductie van de katalysator optreedt. De kleur verandert van zwart naar bruin. Na 90 minuten worden er geen veranderingen meer waargenomen. De gloeitijd is, uitgaande van het voorgaande met een zekere marge gesteld op 120 minuten.

De gegloeide katalysator bleek, onder vergelijkbare fysische en chemische omstandigheden als in fase 1, voor zowel zuur als base beter uitloogbaar. Verder werd naast zwavelzuur ook zoutzuur en salpeterzuur gebruikt voor uitloging.

De beste uitloging van Cr (III) werd verkregen met KOH waarbij na uitloging een chroomgehalte werd berekend van ca. 8400 mg/kg. De resultaten van deze uitlogingen in fase 2 zijn in meer detail weergegeven in tabel 3.2.

TABEL 3-2 Waarnemingen en resultaten uitloging na thermische behandeling van katalysator 1.

proef- nr.:	uitloog- tijd min.	uitloog- temp. °C	zuur- graad tijdens	met een oplossing van	kleur van de vloeistof	Cr-gehalte filtraat b µg/ml *	Fe-gehalte filtraat µg/ml	gewicht produkt c gram *	berekend Cr-gehalte produkt mg/kg
8	15	20	0,3	H ₂ SO ₄	oranje	970	62	3,75	9700
9	120	90	met 8 N	H ₂ SO ₄	donkerbruin	1500	51100	0,90	11100
10	15	20	14	KOH	geel	945	1,06	4,47	8400
11	45	20	0,3	H ₂ SO ₄	oranje	960	73	-	-
12	15	20	0,3	HNO ₃	oranje	890	26,6	4,42	9200
13	15	20	0,3	HCl	oranje	910	29,5	4,57	8600
Gloeiproef: massa leeg schaalte : 95,17 g massa inclusief kat.1: 121,45 g massa na 2 uur, 700°C: 119,30 g									

* zie toelichting

Toelichting op de resultaten in tabel 3.2

Ook in deze experimenten is alleen het totale chroomgehalte in het filtraat gemeten. Voor berekening van het chroomgehalte in het produkt kan dezelfde formule gebruikt worden als in tabel 3.1. Echter moet het chroomgehalte in de katalysator 1 worden herzien omdat tijdens gloeien het gewicht afneemt door het ontwijken van CO_2 .

Berekening chroomgehalte na gloeien:

$$\begin{aligned} \text{achtergebleven fractie na gloeien} &= \frac{\text{massa katalysator na gloeien}}{\text{massa katalysator vóór gloeien}} \\ &= \frac{119,30 - 95,17}{121,45 - 95,17} \\ &= 0,9182 \end{aligned}$$

$$\text{chromgehalte katalysator 1 na gloeien} : 1,56\% \times \frac{1}{0,9182} = 1,70\% \text{ Cr}$$

De formule wordt:

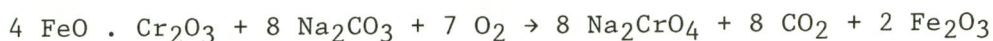
$$\text{Cr-gehalte in produkt} = \frac{5,0 \cdot 10^3 \times \frac{1,70}{100} - b \times 50 \times 10^{-3}}{c \times 10^{-3}} \quad \text{mg/kg}$$

- waarin :
- 5,0 : ingewogen katalysator 1 in g
 - 10^3 : omrekeningsfactor van g naar mg
 - 1,70 : berekend Cr-gehalte in katalysator 1 na gloeien
 - b : Cr-gehalte in filtraat in $\mu\text{g/ml}$
 - 50 : volume uitloogvloeistof in ml
 - 10^{-3} : omrekeningsfactor van $\mu\text{g/ml}$ naar mg/ml
 - c : gewicht produkt in g
 - 10^{-3} : omrekeningsfactor van g naar kg

3.2.3 Fase 3

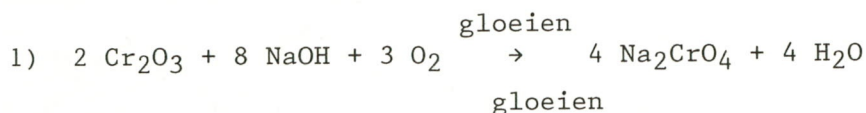
In de derde fase van het onderzoek is onderzocht of Fe-Cr-katalysatoren op analoge wijze konden worden behandeld als bij het chroomwinningsproces uit ijzerchromieterts.

In de literatuur is gevonden dat indien soda aan een ijzerchromhoudend erts wordt toegevoegd en verhit bij een temperatuur tussen de 900 en 1200 °C de volgende reactie zal optreden:



Bij de genoemde temperaturen smelt het carbonaat, waardoor de reactie zich afspeelt in de vloeibare fase. Voor de Fe-Cr-katalysator wordt aan een soortgelijke verwerkingsroute gedacht.

Hierbij wordt in een aantal proeven aan een gemalen katalysator poedervormig natriumcarbonaat (reactie 2) toegevoegd in plaats van NaOH (reactie 1). De volgende reacties zullen dan plaatsvinden:



Bepalend voor de minimale temperatuur van verhitting is onder andere het smeltpunt van het reagens. Voor natriumhydroxyde is het smeltpunt 318 °C en voor natriumcarbonaat is dat 815 °C.

3.2.3.1 Procesparameters die zijn gevarieerd in fase 3

Toegepast reagens

De procesroute voor de verwijdering van chroom uit de katalysator is, ten aanzien van toegevoegde reagentia als volgt doorlopen:

1. Toevoeging van NaOH aan de katalysator.
2. Toevoeging van natriumcarbonaat aan de katalysator.
3. Geen toevoeging van reagentia. Bekeken werd of de oxydatiereactie kon worden verkregen met het in de katalysator aanwezige carbonaat.

Mengverhouding

De mengverhouding tussen de katalysator en het reagens kan op twee manieren worden uitgedrukt:

- overmaat ten opzichte van de stoichiometrische verhouding
- mengverhouding in gewichtsdelen tussen katalysator en reagens.

De eerste manier heeft als nadeel dat de hoeveelheid carbonaat in de katalysator niet wordt meegenomen in de verhouding. Daarom is gekozen voor de laatste manier.

De volgende mengverhoudingen zijn onderzocht: 1:1, 1:½, 1:¼, 1:1/8.

Gloeitemperatuur

De gloeitemperatuur wordt onder andere bepaald door het soort reagens. Er moet echter ook rekening worden gehouden, dat het oxyderen van de koolstof tot CO₂ met voldoende snelheid geschiedt. Eenmaal werd met loog als reagens op 900 °C gegloeid, ook werd zonder toevoeging van een reagens gegloeid bij een lagere temperatuur van 700 en 650 °C.

Gloeitijd

De gloeitijd en de gloeitemperatuur hebben waarschijnlijk de meeste invloed op de bewerkingskosten.

Er is daarom onderzocht of een kortere gloeitijd mogelijk is. De gloeitijden worden gevarieerd tussen 8 en 90 minuten.

3.2.3.2 Procesparameters die niet zijn gevarieerd in fase 3

- De lucht blijkt het chroom en de koolstof bij de onderzochte gloeitemperaturen voldoende te oxyderen. De in het onderzoek toegepaste oven is aan de voorzijde van een opening, en aan de achterzijde van een schoorsteentje voorzien, waardoor er lucht over het materiaal kan stromen.
- Tijdens de agitatie van het gegloeide materiaal met water worden geen reagentia toegevoegd, zodat de pH zichzelf instelt. Voor verdere optimalisatie kan nog gedacht worden aan: het neutraliseren of zelfs aanzuren van de uitwasvloei stof. Wellicht kan het chroom(VI)gehalte in het produkt dan nog lager worden.

- De vast/vloeibaar-verhouding. Steeds wordt 5 g katalysator geroerd in 50 ml water. Bij een kleinere hoeveelheid water kan het in oplossing brengen van het natriumchromaat uit het gegloeide materiaal worden bemoeilijkt, omdat ook Na_2CO_3 zal oplossen.
- De uitloogtijd is op 15 minuten gesteld. Er is aangenomen dat dit vanwege de hoge oplosbaarheid van chromaten voldoende is.
- De uitloogtemperatuur werd op 45 °C gesteld om het chroom(VI) in het produkt goed uit te wassen. Op grote schaal kan wellicht de warmte die vrijkomt bij afkoeling van het gegloeide materiaal gebruikt worden om de uitloogvloeistof op te warmen.

3.2.4 Fase 4

In fase 4 van het onderzoek is gezocht naar de mogelijkheid om chromaat te verwijderen uit een basische carbonaatoplossing met een pH tussen de 10 en 14.

Er is aan twee routes gedacht om dit te verwezenlijken:

- toevoegen van een reductor waardoor onder de basische condities $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zal precipiteren;
- solventextractie die selectief op chromaat werkt.

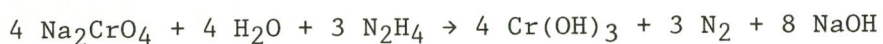
Toevoegen van een reductor

Er is eerst onderzocht welke reductoren geschikt zijn om onder de basische omstandigheden het Cr (VI) te reduceren in Cr (III). Het Cr (III) zal bij een pH van 7 à 8 precipiteren als chroom(III)hydroxide. Een voorwaarde bij de keuze van de reductor is dat er geen extra chemische afvalproblemen mogen ontstaan. Er mogen bijvoorbeeld geen andere precipitaten worden gevormd dan $\text{Cr}(\text{OH})_3$ want hierdoor zal mogelijk de bruikbaarheid van het chroom(III)hydroxide kunnen verminderen.

De volgende reductiemiddelen blijken onder de gegeven basische condities Cr (VI) te reduceren in Cr (III), namelijk natriumdithioniet ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) en hydrazine (N_2H_4). Het natriumdithioniet wordt in reactie met chromaat in natriumsulfiet omgezet. Het natriumsulfiet zal in de waterfase komen

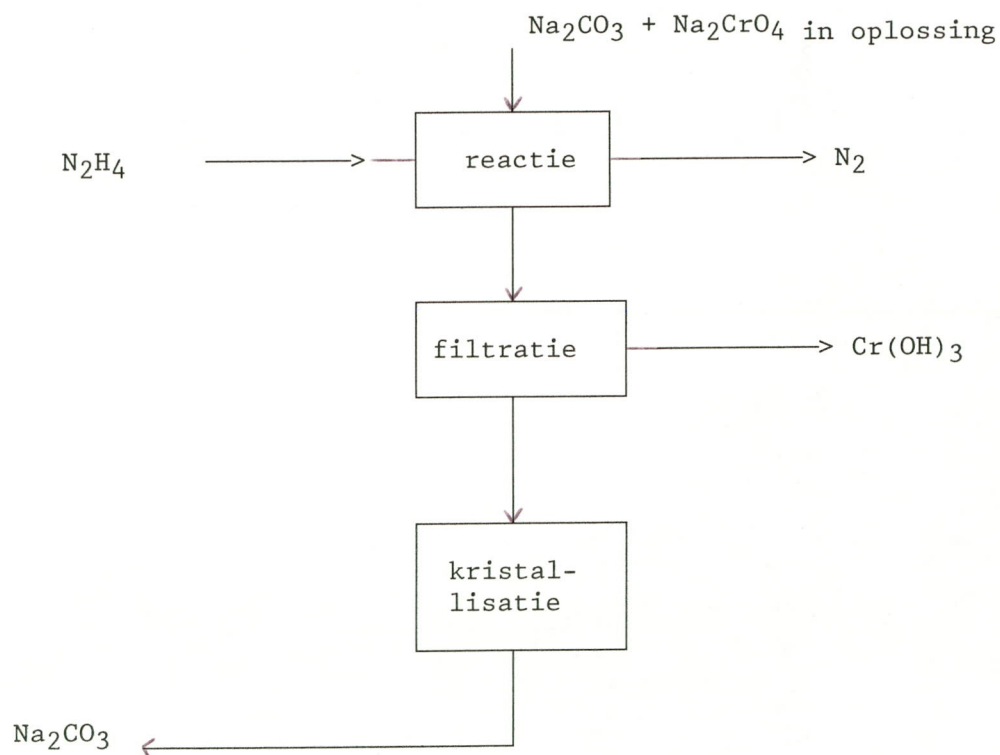
samen met het natriumcarbonaat. Beide stoffen zullen mogelijk samen uitkristalliseren waardoor het natriumcarbonaat niet kan worden hergebruikt. Dit is een aspect dat nader zou moeten worden onderzocht.

Een andere route om het chromaat om te zetten in chroom(III)hydroxide onder de basische condities is het toevoegen van hydrazine. De volgende reactie zal optreden:



Het grote voordeel van deze reactie is dat $\text{Cr}(\text{OH})_3$ is af te filtreren en dat stikstofgas ontwijkt.

De procesroute is als volgt:



Experimenten om Cr (VI) te reduceren in Cr (III) zijn bij MT-TNO uitgevoerd met 300 g/l Na₂CO₃ en 17,5 g/l Na₂CrO₄, opgelost in water. Aan de oplossing is een kleine stoichiometrische overmaat aan hydrazine toegevoegd om er zeker van te zijn dat al het chromaat zal worden omgezet.

87-072/R.22/NVE

24

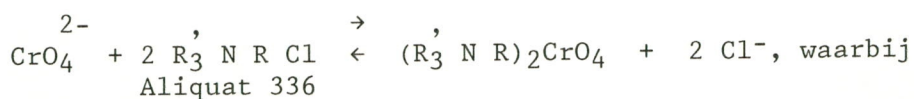
De reactie had bij kamertemperatuur enkele uren nodig om te verlopen. Het zeer fijne $\text{Cr}(\text{OH})_3$ had waarschijnlijk ook tijd nodig om op de bodem van het glas te bezinken. Bij kamertemperatuur vindt echter langzaam kristallisatie van het Na_2CO_3 plaats. Het is daarom gewenst om de temperatuur van de oplossing iets te verhogen, waardoor de oplosbaarheid van het Na_2CO_3 toeneemt. Na een aantal uren bleek dat er een fijne neerslag van $\text{Cr}(\text{OH})_3$ was gevormd. Bij de experimenten heeft de kristallisatie van Na_2CO_3 storend gewerkt bij de precipitatie van het fijn verdeelde $\text{Cr}(\text{OH})_3$, hetgeen aan de groene kleur van de Na_2CO_3 -kristallen was te zien.

Indien de temperatuur van het water tot ca. 35°C zou zijn verhoogd, was de kristallisatie van het Na_2CO_3 waarschijnlijk nog niet opgetreden en was er vermoedelijk uitsluitend $\text{Cr}(\text{OH})_3$ geprecipiteerd. Dit zou experimenteel nog nader moeten worden onderzocht.

Solventextractie

Er is naast het toevoegen van een reductor aan de chromaatoplossing gezocht naar de mogelijkheid om chromaat selectief van het carbonaat te verwijderen met behulp van solventextractie. In een literatuuronderzoek kwam naar voren dat organische quarternaire amine chlorideverbindingen (Aliquat 336), opgelost in kerosine, hiertoe in staat zijn.

In het basische milieu met CrO_4^{2-} en CO_3^{2-} als anionen verloopt de volgende reactie:



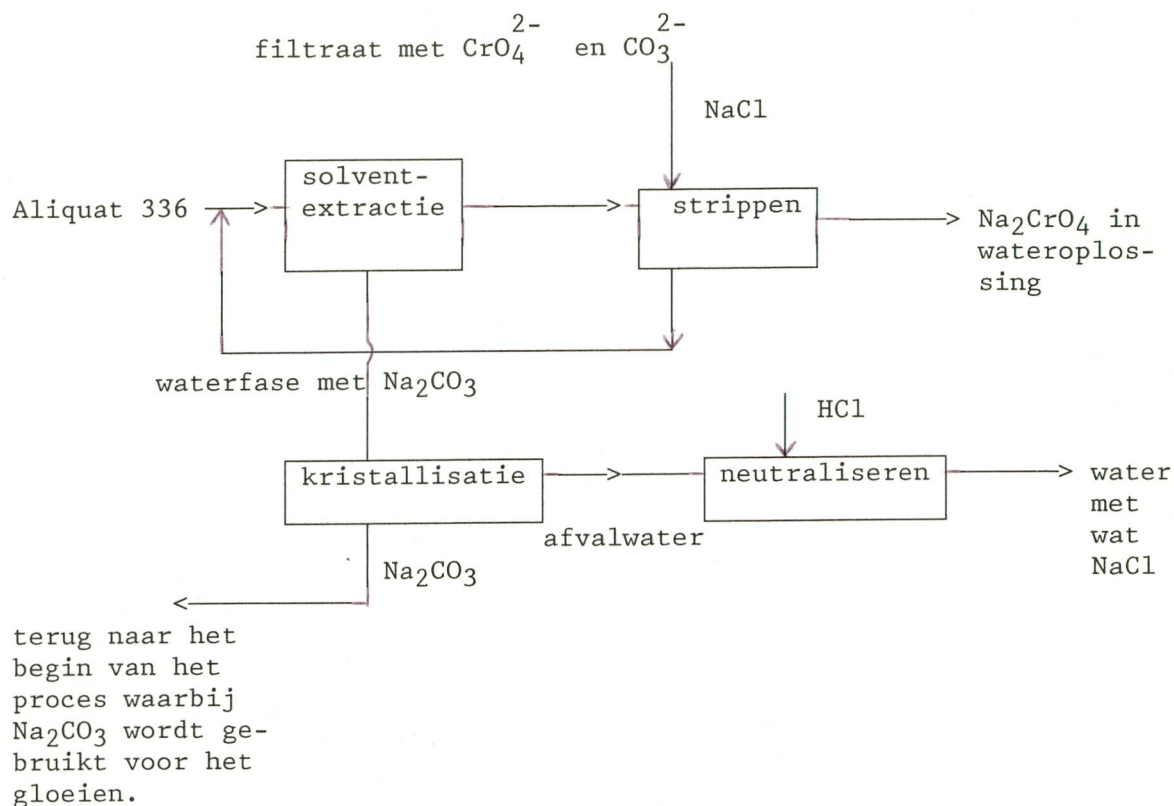
R = methylgroep

R' = C_8 - C_{10} -groep.

Slechts weinig carbonaat zal naast chromaat worden meegeëxtraheerd (ca. 5%).

Met de chemische verbinding aliquat 336 blijkt het chromaat selectief te worden geëxtraheerd.

De volgende solventextractieroute zal vermoedelijk op grote schaal een mogelijkheid kunnen bieden.



Deze route die bij MT-TNO werd bedacht werd ook in een artikel uit 1985 van de "Bureau of Mines" gevonden.

De beschreven route voor solventextractie is bij MT-TNO echter niet experimenteel bevestigd.

4. RESULTATEN VAN EXPERIMENTEN

4.1 Algemeen

In dit hoofdstuk worden alle resultaten besproken die bij MT-TNO in de vier fasen van het onderzoek zijn verkregen voor katalysatoren 1 en 2. Alle procescondities, die nodig kunnen zijn voor een ontwerp op grote schaal zijn in tabel 4.1 weergegeven.

4.2 Overzicht van verkregen resultaten

Alle fysische en chemische resultaten in de diverse fasen van het onderzoek zijn in tabel 5.1 weergegeven. De experimenten van fase 1 en fase 2 zijn uitsluitend op katalysator 1 uitgevoerd. Hiermee is uitgezocht in hoeverre uitgloeien effect had op de uitloging. Verder is alleen op het totale chroomgehalte gemeten vanwege kostenbesparing op analyses. Duidelijk is dat het uitgloeien van de katalysator een positief effect heeft op de verwijdering van Cr(III) en Cr(VI) in zowel de zure als de basische uitloging.

Er is gekozen om de uitloging in fase 3 van het onderzoek voort te zetten met uitsluitend een base omdat daarmee selectief het chroom uit de katalysator kon worden verwijderd.

In fase 3 van het onderzoek is KOH, NaOH of Na₂CO₃ als reagens aan de katalysator toegevoegd alvorens het te gloeien.

Bij experiment 21 en 24 in tabel 4.1 blijkt, nadat katalysator 1 is uitgeloozd met water, dat zowel de Cr (III)- als de Cr (VI)-concentratie in de uitgeloozde katalysatormassa voldoende laag was waardoor deze niet meer onder de WCA viel.

Het gebruik van Na₂CO₃ verdient de voorkeur vanwege de lagere kosten ten opzichte van het natronloog.

De uitloging bij katalysator 2 verliep moeizamer dan bij katalysator 1. Bij katalysator 2 werd NaOH en Na₂CO₃ als reagens gebruikt. De resultaten van de experimenten leken niet bepaald gunstig, omdat steeds of het Cr (VI)- of het Cr (III)-gehalte of de gehalten van beide boven de WCA-concentratiegrens uitkwamen. Slechts bij uitloging met zuur bij een pH van 4 bleek voldoende Cr (III) en Cr (VI) uit de gloeiende katalysator-

massa te zijn verwijderd.

Het blijkt dat katalysator 2 minder goed met dit proces is te behandelen. Het chromaat kan waarschijnlijk onder de zure condities worden gereduceerd met natriumsulfiet en kan bij een pH van ca. 5,5 kwantitatief worden geprecipiteerd als $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Verder zou het eventueel mogelijk kunnen zijn om chromaat te concentreren bij een pH van 4 met solventextractie met bijvoorbeeld trioctylamine in kerosine.

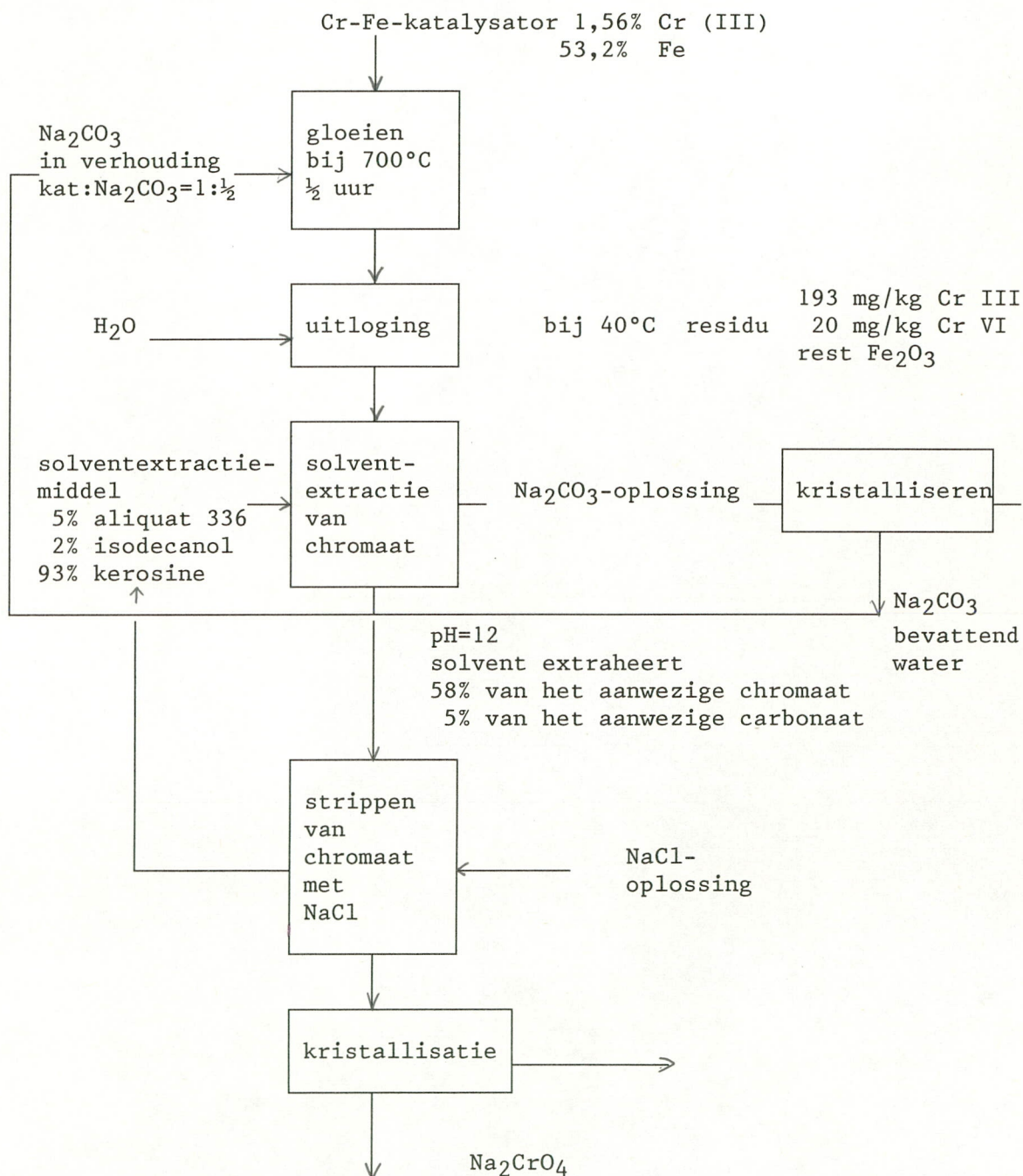
Route	Katalysator 1										Katalysator 2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
	Gloeicondities					Uitlooscondities					Analysegegevens					Gloeicondities					Uitlooscondities					Analysegegevens																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
	m g reage a. kat	T °C	t min	pH	reagen	in Product mg/kg			in Filter µg/ml			m g reage a. kat	T °C	t min	pH	reagen	in Product mg/kg			in Filter µg/ml			m g reage a. kat	T °C	t min	pH	reagen	in Product mg/kg			in Filter µg/ml																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
						Cr III	Cr VI	Fe	Cr III	Cr VI	Fe						Cr III	Cr VI	Fe	Cr III	Cr VI	Fe						Cr III	Cr VI	Fe	Cr III	Cr VI	Fe	Cr III	Cr VI	Fe	Cr III	Cr VI	Fe	Cr III	Cr VI	Fe																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
Uitgangsmateriaal																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	-	-	-	-	-	15	600	532000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabel 4-1: Totale overzichts.

4.3 Processchema en massabalans

Het totale processchema is opgesteld aan de hand van de resultaten uit het MT-TNO-onderzoek en de resultaten van de "Bureau of Mines".

Het totale schema van het chroomverwijderingsproces uit de Fe-Cr-katalysator zal er als volgt uitzien:



Processchema voor de verwijdering van chroom uit een Fe-Cr-katalysator.

Volgens de "Bureau of Mines" is een percentage van extractie van chroom uit de Fe-Cr-katalysator 92% genoemd; bij MT-TNO werd een verwijderingspercentage voor chroom van 98,6% verkregen. Het doel van de beide onderzoeken was verschillend. Bij MT-TNO moest het chroompercentage onder de WCA-concentratiegrens worden gebracht.

Het bovenstaande schema moet eerst geheel geoptimaliseerd worden wil men duidelijke uitspraken kunnen doen over economische haalbaarheid.

5. KOSTEN VAN HET PROCES

Een indicatie van de kosten voor verwijdering en winning van chroom uit een Fe-Cr-metalsator is voor het gloeien, uitlogen, solventextractie inclusief strippen en kristallisatie van Na_2CO_3 gemaakt, waarbij uitgegaan is van het processchema in § 5.3 in dit rapport.

De volgende totale kosten per ton katalysator kunnen worden berekend. Er is uitgegaan van een verwerking van 2.000 ton Fe-Cr katalysator per jaar.

gloeien en uitloging (zie bijlage 1)	f 250/ton kat
solventextractie	- 20/ton kat
kristallisatie	- 250/ton kat
totale kosten	f 520/ton kat.

Hierbij zijn niet berekend de opbrengsten, die kunnen worden verkregen uit bijprodukten zoals Fe_2O_3 (740 kg/ton katalysator) en Na_2CrO_4 (42 kg/ton katalysator).

	Opbrengsten
Voor Fe_2O_3 geldt een prijs van f 35,-/ton →	f 32/ton kat
(de helft van de marktwaarde is hierbij genomen)	
Voor Na_2CrO_4 geldt een prijs van f 1.250,-/ton →	f 50/ton kat
(de helft van de marktwaarde is hierbij genomen)	

Geconcludeerd kan worden, dat de kosten van dit proces netto f 450,-- per ton katalysator zullen bedragen, indien de opbrengsten van Fe_2O_3 en Na_2CrO_4 van de proceskosten worden afgetrokken. De berekende kosten hebben echter een onnauwkeurigheid van 50%, zodat de netto kosten van het proces maximaal f 740/ton kat zouden kunnen gaan bedragen.

6. CONCLUSIES

- Het chroom (III)-gehalte kan door middel van alleen zure- of basische loging niet onder de WCA-concentratiegrens van 5000 mg/kg worden gebracht. Het verhogen van de temperatuur tot 80 °C bij de uitloging en het gebruik van een sterk zuur of base geeft wel een verbeterde uitloging, echter dit blijkt eveneens niet voldoende te zijn.
- Het gloeien van de katalysator blijkt essentieel te zijn om de uitloging met een zuur of base te vergroten. Het blijkt dat de aanwezige koolstof-afzetting op de katalysator sterk remmend werkt op de uitloging. Dit effect wordt ook in literatuurbronnen bevestigd.
- Gloeien van het mengsel van katalysator 1 en 2 met natronloog of natriumcarbonaat, als reagens, in een gewichtsverhouding van 1 : $\frac{1}{2}$, bij een temperatuur van respectievelijk 700 en 900 °C, geeft oxidatie van Cr (III) naar Cr (VI) door zuurstof uit de lucht. Het chroom (III)- en chroom (VI)gehalte in katalysator 1 en 2 is na uitwassen met water volledig onder de WCA-concentratiegrenzen van respectievelijk 5000 en 50 mg/kg te krijgen.
- Het uitgeloogde chromaat in de waterfase kan in het basische milieu door reductie met hydrazine als onoplosbaar chroom (III)-hydroxide worden verwijderd of met anorganische quarternaire ammoniumchloride (Aliquat 336) in kerosine worden geëxtraheerd.
- De reductie van chromaat met hydrazine is een langzame reactie maar lijkt succesvol. Er moet echter wel rekening worden gehouden met het amphotere karakter van Cr (III). Een optimale pH waarbij de precipitatie van chroom (III)-hydroxide kan worden uitgevoerd ligt tussen pH=7 en pH=9.
- Kristallisatie van $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ blijkt langzaam maar goed te verlopen. Na reductie met hydrazine moet eerst voor worden gezorgd dat chroom (III)-hydroxide wordt verwijderd alvorens kristallisatie van $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ mag plaatsvinden. Er treedt anders insluiting van het chroom (III)-hydroxide in de kristallen op. De vloeistof zal daarom op een hogere temperatuur moeten worden gehouden om kristallisatie van $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ te voorkomen. Bovenstaande procedure zal nog nader experimenteel moeten worden onderzocht op haalbaarheid.

- Uit de experimentele resultaten die in de literatuur zijn beschreven met solventextractie van chromaat met Aliquat 336 blijkt, dat de extractie selectief is bij een verkregen pH van ca. 10, waarbij vrijwel geen carbonaat wordt verwijderd. Deze route lijkt technisch gezien de meest haalbare.
 - Het natriumcarbonaat kan door kristallisatie uit de waterfase zeer goed worden verwijderd. Dit kan weer worden hergebruikt in het proces en worden toegevoegd als reagens aan nieuwe Fe-Cr-katalysator.
 - De netto kosten van een proces, waarbij chromaat door middel van solvent-extractie wordt verwijderd, zullen ca. f 450,- per ton katalysator gaan bedragen bij een doorzet van 2.000 ton Fe-Cr-katalysator per jaar.
 - Er kan worden geconcludeerd dat de procesroute waarbij chromaat verwijderd wordt met solvent-extractie, technisch gezien, de meest aantrekkelijke route is. De kosten zijn echter hoog.
- Voor de verwijdering van chromaat met hydrazine zijn meer experimenten nodig om conclusies te kunnen trekken.

87-072/R.22/NVE

34

7. LITERATUUR

Chemical Marketing Reporter, 23 maart 1987.

Holleman, H.F. (1967)

Leerboek der Anorganische Chemie.

Wolters, J.B. Groningen 1967.

Jong, B.W., R.E. Siemens (1985)

Proposed methods for recovering critical metals from spent catalysts.

Conference: Recycling Second Recovery Met., Proc. Int. Symp.,

p. 477-488.

Krismer, B. (1979)

Recycling der Wertstoffe Kobalt und Molybdän aus hydroentsewgelungs-katalysatoren unter Berücksichtigung umweltfreundlicher Verfahren.

Erzmetal. 32 (1979) H.12; 514-518.

Mulder K.A.I. (1986)

Onderzoek naar verwerkingsmogelijkheden voor ijzer-chroom katalysatoren vallend onder de C₂-afvalstoffen.

Afstudeerverslag HTS-Breda.

Perry, R.H. (1984)

Chemical Engineers Handbook

6th Edition Mc Graw-Hill Kogahuska ltd.

Renzo, D.J. de (1978)

Unit operations for treatment of Hazardous Industrial Wastes.

Pollution Technology Review no. 47.

Noyes Data Corporation.

87-072/R.22/NVE

35

Ritcey G.M., A.W. Ashbrook

Solvent Extraction

Principles and application to process metallurgy

Part I and II

Elsevier Science Publishers B.V. 1984.

Ullmann (1983)

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie.

4e druk.

Vrijland, MSA (1982)

Richtlijnen en vuistregels voor economische evaluaties (toepassing bij vergelijking van alternatieven in de chemische procesindustrie).

Universiteit Twente CT/IPP, september 1982.

Webci prijzenboekje, december 1984.

Uitgave Stichting NAP (Vereniging van Nederlandse Apparaten en Proces-apparatenleveranciers).