

Ref.nr. : 87-119
Dossiernr. : 8722-15445
Datum : november 1987
NP

Titel
VERWERKING VAN METAALHOUDENDE AFVALSTOFFEN
Deelrapport 1: Vliegassen

Auteur(s):
Ir. W.F.J.M. Engelhard
R.K. Bloebaum

Trefwoord(en):
- uitloging
- vliegassen
- TUE/TNO-proces

Bestemd voor:
Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer

VOORWOORD

Het project "verwerking metaalhoudende afvalstoffen" is een project dat in opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer door MT-TNO is uitgevoerd.

De rapportage van dit onderzoek is als volgt:

Hoofdrapport,

Deelrapport 1, Vliegassen,

Deelrapport 2, Afvalbeitszuur.

	Pagina
87-119/R.22/MLG	3
INHOUDSOPGAVE	
SUMMARY	4
SAMENVATTING	6
1. INLEIDING	8
2. ALGEMENE CHEMISCHE- EN FYSISCH GEGEVENS	9
2.1 Samenstelling van vlieggas van chemische afvalstoffenverbranding	9
2.2 Samenstelling van vlieggas van een vuilverbrandingsinstallatie	10
3. UITLOOGEXPERIMENTEN VAN VLIEGASSEN	11
3.1 Algemeen	11
3.2 Resultaten van uitloging van vlieggas van een chemisch afval- en vuilverbrandingsinstallatie	11
4. TOEPASSING VAN HET TUE/TNO-PROCES OP VLIEGASSEN	14
4.1 Algemeen	14
4.2 Vlieggas van een chemische afvalverbrandingsinstallatie	14
4.2.1 Uitloging	14
4.2.2 IJzerextractie	15
4.2.3 Precipitatie van lood	16
4.2.4 Oxydatie van waterfase met natriumhypochloriet	17
4.2.5 Solventextractie van chromaat	18
4.2.6 Solventextractie van koper	19
5. KOSTEN	21
6. CONCLUSIES	22
7. LITERATUUR	25

BIJLAGE: Beschrijving van het TUE/TNO-proces.

SUMMARY

In the project "Treatment of wastes, containing metals", the applicability of TUE/TNO process on fly ashes was investigated. The first stage of the process consists of a leaching step of the heavy metals from the fly ash with acid. The severity of the leaching was investigated in order to obtain a residue which does not contain a heavy metal concentration above the WCA ¹⁾-concentration. The filtrate of the leaching step was treated in the TUE/TNO-process in order to separate selectively metals and to make flyash applicable.

Flyashes from a hazardous waste- and household waste incinerator were investigated.

Firstly, the chemical composition of the flyashes was determined. The flyashes were leached with hydrochloric acid at a pH of 0,1 and 2.

Flyash from hazardous waste incineration showed after being leached at a pH of 0 a lead, arsenic and antimony - content which exceeded the WCA-concentrations.

Flyash from household waste incineration also showed an arsenic and antimony content which exceeds the WCA-concentration after leaching with hydrochloric acid at a pH of 0.

At pH = 1 and 2 no chemical analysis were carried out on arsenic and antimony.

Other metals which were present at a too high a concentration were sufficiently leached out.

About 50 to 75 percent of the total mass of both types of flyashes were leached out at pH = 0,1 and 2. This depends on the origin of the flyash and the composition of the wastes which were incinerated.

The TUE/TNO-process has been applied on the filtrate of the flyash from hazardous waste incineration, which was leached out at pH=0.

If the process is started with 100 kg of flyash about 490 l of water remains after treatment with the TUE/TNO-process and about 53 kg of

¹⁾ WCA = Hazardous Waste Act.

solid waste remains as amongst others precipitates. The solid waste has a too high a heavy metal content and will be regarded as hazardous waste. The total process costs can differ from D.fl. 470 to D.fl. 735 per ton of flyash at a plant capacity of respectively 50.000 and 10.000 tonnes flyash per year.

It is assumed that half of the total mass of flyash must be tipped as hazardous waste. The costs for tipping are approximately D.fl. 175 (C₂ - depony for hazardous wastes in the Netherlands).

SAMENVATTING

Er is in het project "Verwerking metaalhoudende afvalstoffen" onderzocht in hoeverre het TUE/TNO-proces ²⁾ op vliegassen kan worden toegepast. Het onderzoek is eerst gericht op de uitloging van zware metalen in de vliegass met zuur. Er is nagegaan onder welke condities de uitloging zou moeten plaatsvinden opdat het residu geen zware-metaalconcentraties heeft die boven de WCA-concentratiegrens zouden liggen. Het filtraat dat na uitloging vrijkomt en waarin veel van de zware metalen terecht zijn gekomen, is met het TUE/TNO proces behandeld, met als doel metalen selectief uit de vliegass te verwijderen en de vliegass mogelijk geschikt te maken voor toepassingen.

Er is vliegass van een chemische afval- en vuilverbrandingsinstallatie onderzocht.

De twee vliegassen zijn eerst geanalyseerd op hun samenstelling en daarna uitgeloozd met zoutzuur bij pH 0, 1 en 2.

Vliegass van de chemische afvalverbrandingsinstallatie bleek na uitloging bij pH = 0 een lood-, arseen en antimoongehalte te hebben dat boven de WCA-concentratiegrens lag.

Vliegass van de vuilverbrandingsinstallaties (VVI's) bleek na uitloging bij pH = 0 een arseen- en antimoongehalte te hebben dat boven de WCA-concentratiegrens uitkwam. Bij pH = 1 en 2 is het arseen- en antimoongehalte niet gemeten. De overige zware metalen die in deze vliegass in een te hoog gehalte aanwezig waren, werden reeds bij pH = 1 en 2 voldoende uitgeloozd. Er werd met zoutzuur 50 tot 75% van de massa's van de beide soorten vliegassen uitgeloozd bij pH = 0, 1 en 2. Dit is afhankelijk van de herkomst van de vliegass en de samenstelling van de afvalstoffen die worden verbrand. Verder fluctueert de samenstelling van de te verbranden afvalstoffen aanzienlijk in de tijd.

Het TUE/TNO-proces is op het filtraat van vliegass van een chemische afvalverbrandingsinstallatie, dat bij pH=0 is uitgeloozd, toegepast.

2) TUE/TNO-proces = proces dat door de Technische Universiteit Eindhoven en TNO is ontwikkeld. Zie voor de beschrijving van het proces de bijlage.

Indien men van 100 kg vlieggas uitgaat zal na toepassing van het TUE/TNO-proces ca. 490 l waterfase en in het totaal 53 kg vast afval vrijkomen (uitloogresidu en precipitaten). Het vaste afval zal vanwege het te hoge zware-metaalgehalte als chemisch afval worden beschouwd. De kosten die met het volledige TUE/TNO-proces zijn gemoeid worden geschat op f 475 tot f 725/ ton vlieggas bij een verwerkingscapaciteit van respectievelijk 50.000 en 10.000 ton vlieggas per jaar. Er is van uitgegaan dat de helft van de vlieggas als chemisch afval zal moeten worden gestort voor f 175/ ton (uitgaande van de kosten van de C₂-deponie).

Op basis van het bovenstaande moet de conclusie luiden dat het TUE/TNO-proces geen perspectief biedt voor de opwerking van vlieggas van de chemische afvalverbranding.

1. INLEIDING

Vliegas van een chemische afvalverbrandingsinstallatie en van een vuilverbrandingsinstallatie (in Nederland komt respectievelijk ca. 60.000 ton/jaar vrij) (VVI's) ³⁾ zijn bij MT-TNO onderzocht op uitloogbaarheid met zuur en op de toepasbaarheid van het TUE/TNO-proces op de uitgeloopte vloeistof.

Bij MT-TNO is onderzocht of via uitloging van de vliegas met een zuur een vermindering van het zware-metaalgehalte in de vliegas kon worden verkregen met als doel de toepasbaarheid te vergroten.

De beide soorten vliegas zijn met zoutzuur bij een constant gehouden pH van 0, 1 en 2 uitgeloopt.

Het TUE/TNO-proces is uitgevoerd op het filtraat van vliegas van chemische afvalverbranding.

3) VVI = Vuil Verbrandings Installaties.

2. ALGEMENE CHEMISCHE- EN FYSISCHE GEGEVENS

2.1 Samenstelling van vlieggas van chemische afvalstoffenverbranding

Op een monster vlieggas van de chemische afvalverbranding is een chemische analyse op de vaste stof uitgevoerd.

In samenspraak met de begeleidingscommissie van dit project is besloten de vlieggas op een twaalfstal metalen te analyseren, waaronder zware metalen die onder de Wet Chemische Afvalstoffen vallen. De resultaten van de chemische analyses zijn in tabel 1 weergegeven.

TABEL 1: Chemische samenstelling van vlieggas van een chemische afvalstoffenverbrandingsinstallatie.

	mg/kg	WCA-concentratiegrens in mg/kg	Overschrijding WCA-concentratie- grens
Arseen	215	50	ja
Cadmium	560	50	ja
Cobalt	31	5000	neen
Chroom*	515	50/5000 (voor chroom VI/chroom III)	ja/neen (?)
Koper	1920	5000	neen
IJzer	10.800	-	n.v.t.
Mangaan	420	-	n.v.t.
Nikkel	425	5000	neen
Lood	10.000	5000	ja
Antimoon	150	50	ja
Selenium	< 0,1	50	neen
Zink	36.100	20.000	ja

* Er is niet op chroom (III) en chroom (VI) geanalyseerd.

Bij de keuze van boven-staande metalen is rekening gehouden met de selectieve verwijderingsmogelijkheden van het TUE/TNO-proces.

Uit tabel 1 kan worden geconcludeerd dat de WCA-concentratiegrens voor de onderzochte vlieggas voor arseen, cadmium, chroom (indien er meer dan 50 mg/kg chroom (VI) aanwezig is in het afval), lood, antimoon en zink wordt overschreden. De chemische samenstelling van de vlieggas zal in de tijd variëren, hetgeen afhankelijk is van de sterk wisselende samenstelling van de chemische afvalstoffen die worden verbrand.

2.2 Samenstelling van vlieggas van vuilverbrandingsinstallaties

Er is op een monster vlieggas van vuilverbranding ook op dezelfde twaalf metalen geanalyseerd als bij de vlieggas van chemische afvalstoffenverbranding.

De resultaten van de chemische analyses zijn in tabel 2 weergegeven.

TABEL 2: Chemische samenstelling van vlieggas van een vuilverbrandingsinstallatie.

	mg/kg	WCA-concentratiegrens in mg/kg	Overschrijding WCA-concentratie- grens
Arseen	126	50	ja
Cadmium	240	50	ja
Cobalt	18	5000	neen
Chroom*	275	50/5000 (voor chroom IV/chroom III)	ja/neen (?)
Koper	680	5000	neen
IJzer	18.000	-	n.v.t.
Mangaan	1000	-	n.v.t.
Nikkel	78	5000	neen
Lood	6000	5000	ja
Antimoon	125	50	ja
Selenium	< 0,1	50	neen
Zink	12.700	20.000	neen

* Er is niet op chroom (III) en chroom (VI) geanalyseerd.

Bij de keuze van de metalen is ook hier rekening gehouden met de mogelijkheden van selectieve verwijdering van metalen van het TUE/TNO-proces. Uit tabel 2 kan worden geconcludeerd dat de WCA-concentratiegrens voor vlieggas voor arseen, cadmium, chroom (indien er meer dan 50 mg/kg chroom (VI) aanwezig is in het afval), lood en antimoon wordt overschreden.

Er dient te worden opgemerkt dat de samenstelling van vlieggas sterk kan variëren in de tijd. Dit is toe te schrijven aan de wisselende samenstelling van de afvalstoffen die worden verbrand.

3. UITLOOGEXPERIMENTEN VAN Vliegassen

3.1 Algemeen

Er zijn twee vliegassen aan een uitloogonderzoek onderworpen te weten vliegass van een chemische afval- en vuilverbrandingsinstallatie. De uitloogexperimenten zijn bij een constante pH van 0,1 en 2 uitgevoerd.

3.2 Resultaten van uitloging van vliegass van een chemisch afval- en vuilverbrandingsinstallatie

Vliegass van een chemische afvalverbrandingsinstallatie.

Bij kamertemperatuur werd 5 g vliegass met ca. 20 ml demi-water gemengd en in een bekglass geroerd.

De pH van de vloeistof is steeds op een bepaalde waarde gehouden door middel van het toevoegen van geconcentreerd zoutzuur aan het mengsel, omdat basische bestanddelen in de vliegass met het zuur reageren.

In tabel 3 is aangegeven hoeveel zoutzuur is verbruikt. Er zijn uitloogexperimenten uitgevoerd bij een constante pH van 0, 1 en 2.

TABEL 3: Uitloging van vlieggas van de chemische afvalverbrandingsinstallatie, bij kamertemperatuur met HCl.

		pH = 0	pH = 1	pH = 2
Zuurverbruik in equivalenten HCl/kg	-	11	3,4	2
% uitgeloozd van het totaal	-	68	75	75
Vliegassamenstelling vóór uitloging in mg/kg		Vliegassamenstelling na uitloging in mg/kg		
Arseen	215	240 *	-	-
Cadmium	560	0	0	0
Cobalt	31	0	0	0
Chroom	515	676	865	453
Koper	1920	60	77	0
IJzer	10.800	23.963	29.808	28.512
Mangaan	420	381	487	487
Nikkel	425	385	493	493
Lood	10.000	16.875	29.600	29.200
Antimoon	150	261 *	-	-
Seleen	< 0,1	< 0,1*	< 0,1	< 0,1
Zink	36.100	0	0	0

* Slechts geanalyseerd bij pH=0

De vlieggas is na uitloging gefiltreerd en gewassen met demi-water. Daarna is het filtraat tot 500 ml aangevuld met demi-water en geanalyseerd op de 12 metalen of metalloïden. De samenstelling van de vlieggas na uitloging is berekend aan de hand van de concentraties van de metalen in de uitgeloozde vloeistof en samenstelling van de vlieggas vóór uitloging. Het residu is daarna gedroogd en gewogen. Aan de hand van het gewichtsverschil ten opzichte van het aanvangsgewicht kon het uitloogpercentage worden bepaald.

87-119/R.22/MLG

13

Vlieggas van een vuilverbrandingsinstallatie

De vlieggas van een vuilverbrandingsinstallatie is op dezelfde wijze behandeld als vlieggas van de chemische afvalverbrandingsinstallatie. Er zijn ook bij deze vlieggas uitloogexperimenten uitgevoerd bij een constante pH van 0, 1 en 2.

De resultaten van de uitloogexperimenten zijn in tabel 4 weergegeven.

TABEL 4: Uitloging van vlieggas van een vuilverbrandingsinstallatie, bij kamertemperatuur met HCl.

		pH = 0	pH = 1	pH = 2
Zuurverbruik in equivalenten HCl/kg	-	14,4	9,2	8,1
% uitgeloozd van het totaal	-	61	60	58
Vliegassamenstelling vóór uitloging in mg/kg		Vliegassamenstelling na uitloging in mg/kg		
Arseen	126	326 *	-	-
Cadmium	240	0	0	0
Cobalt	18	0	0	0
Chroom	275	0	0	0
Koper	680	70	204	194
IJzer	18.000	26.308	29.250	29.143
Mangaan	1000	256	500	476
Nikkel	78	45	96	91
Lood	10.000	16.875	29.600	0
Antimoon	125	324 *	-	-
Seleen	< 0,1	< 0,1*	< 0,1	< 0,1
Zink	12.700	0	0	0

* Slechts geanalyseerd bij pH=0

Uit de gegevens van tabel 3 en 4 blijkt dat de vlieggas van de chemische afvalverbranding en vlieggas van vuilverbranding, zelfs bij pH=0, niet voldoende wordt uitgeloozd met zoutzuur.

4. TOEPASSING VAN HET TUE/TNO-PROCES OP Vliegassen

4.1 Algemeen

Het TUE/TNO-proces is slechts toegepast op het filtraat van vlieggas van chemische afvalverbranding, dat bij pH=0 is uitgelopen.

De chemische analyses zijn verricht aan de vlieggas zelf en aan de vrijkomende filtraten. De samenstelling van de filterkoeken is steeds berekend met behulp van de samenstelling van de uitgangsstof en de gevormde filtraten vanwege de kostbare vaste stofanalyses. Voor een gedetailleerde uitleg van het TUE/TNO-proces wordt verwezen naar de bijlage.

4.2 Vlieggas van een chemische afvalverbrandingsinstallatie

4.2.1 Uitloging

Voor de uitloging is 200 g vlieggas van een chemische afvalverbrandingsinstallatie met circa 250 ml demi-water en 80 ml 12 N HCl gemengd in een bekersglas en gedurende lange tijd geroerd. De pH van dit mengsel werd op 0 gehouden door toevoeging van zoutzuur; de eind-pH was 0,1.

De vlieggas werd afgefiltreerd, nagespoeld met demi-water en gedroogd. Er werd 96,9 g filterkoek en totaal 470 ml filtraat gevormd. Het water dat voor het naspoelen van de filterkoek is gebruikt, is opgevangen en werd bij het filtraat gevoegd.

De samenstelling van de filterkoek is berekend met de concentraties van de diverse metalen in het filtraat. De resultaten die in tabel 5 zijn weergegeven, zijn herberekend voor 100 kg vlieggas als uitgangsstof.

TABEL 5: Samenstelling van de filterkoek en filtraat.

	vliegias	filtraat	filterkoek
gewicht of volume; pH	100 kg	235 l; pH = 0,1	48,5 kg
Arseen	215 mg/kg	0,042 g/l	240 mg/kg (135*)
Cadmium	560	0,386	0
Cobalt	31	-	0
Chroom	515	0,145	359
Koper	1.920	0,890	0
IJzer	10.800	1,230	16.308
Mangaan	420	0,140	188
Nikkel	425	0,130	246
Lood	10.000	0,890	16.306
Antimoon	150	0,010	261 (390*)
Seleen	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zink	36.100	15,35	0

* Bepaald door chemische analyse van de filterkoek.

De onnauwkeurigheid van de berekende chemische samenstelling van de filterkoek kan groot zijn. Op grond van de verkregen resultaten blijkt, dat de filterkoek tot het chemische afval behoort. De samenstelling van de vliegias na uitloging is voor de metalen cadmium, koper en zink verbeterd. Er is 48,5% van de vliegias als filterkoek overgebleven.

4.2.2 IJzerextractie

Van de 470 ml filtraat werd 400 ml gebruikt voor de solventextractie van ijzer die werd uitgevoerd met een organische fase bestaande uit 20 vol% D2EHPA (di 2 ethyl hexyl phosphoric acid) opgelost in kerosine. De volumeverhouding van het filtraat en organische fase was 1 : 1.

Alvorens de solventextractie uit te voeren is 3 ml 35 vol% H₂O₂ toegevoegd om ijzer te oxyderen van het tweewaardige tot het driewaardige ion.

De analytische gegevens van het filtraat vóór en na de solventextractie zijn weergegeven in tabel 6. Er is uitgegaan van 235 l filtraat die van 100 kg vliegias afkomstig is (zie tabel 5).

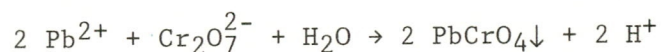
TABEL 6: Samenstelling van het filtraat.

	Vóór Fe-extractie	Ná Fe-extractie
volume; pH	235 l; pH = 0,2	235 l; pH = 0,1
Arseen	0,042 g/l	- g/l
Cadmium	0,386 "	0,390 "
Chroom	0,145 "	0,148 "
Koper	0,890 "	0,840 "
IJzer	1,230 "	0,009 "
Mangaan	0,140 "	0,140 "
Nikkel	0,130 "	0,132 "
Lood	0,890 "	0,890 "
Antimoon	0,010 "	- "
Seleen	- "	- "
Zink	5,35 "	15,35 "

De D2EHPA is bij deze experimenten niet geregenereerd en hergebruikt. Dat is wel in andere experimenten onderzocht. Het ijzer is met een hoge selectiviteit en een hoog rendement van meer dan 99% geëxtraheerd uit het filtraat. Het is niet duidelijk of koper is geëxtraheerd vanwege de verlaagde concentratie na extractie. Vermoedelijk is hier sprake van een meetfout, daar volgens de literatuur bij deze pH koperionen niet door D2EHPA worden geëxtraheerd.

4.2.3 Precipitatie van lood

Van de overblijvende 400 ml waterfase na de solventextractie op ijzer is 300 ml gebruikt voor de precipitatie van het lood. Hierbij wordt door middel van toevoeging van loog de pH op 4 gebracht. De overige 100 ml is achtergehouden voor eventuele analyses ter controle. Aan de 300 ml waterfase wordt 3 ml verzadigde $K_2Cr_2O_7$ -oplossing toegevoegd waardoor $PbCrO_4$ precipiteert door de volgende reactie:



De 3,14 g filterkoek is met demi-water uitgespoeld waardoor in het totaal 415 ml filtraat werd gevormd. Het filtraat is uitsluitend geanalyseerd op chemische samenstelling. De volgende resultaten in tabel 7 zijn

verkregen en berekend op massa of volume, uitgaande van de berekende hoeveelheden uit tabel 6.

TABEL 7: Loodprecipitatie chemische samenstelling.

	Vóór lood-precipitatie	Ná loodprecipitatie		
	waterfase	filtraat*	filterkoek	filterkoek**
hoeveelheid l of kg	235 l	325 l	2,46 kg	2,46 kg
Arseen	- g/l	- g/l	- g	- g
Cadmium	0,390 "	0,302 "	- "	- "
Chroom	0,148 "	0,332 "	- "	- "
Koper	0,840 "	0,170 "	119,6 "	142,2 "
IJzer	0,009 "	- "	- "	- "
Mangaan	0,140 "	0,100 "	1,5 "	0,4 "
Nikkel	0,132 "	0,100 "	0,7 "	- "
Lood	0,890 "	0,030 "	170,7 "	199,4 "
Antimoon	- "	- "	- "	- "
Seleen	- "	- "	- "	- "
Zink	5,35 "	10,9 "	474,8 "	64,8 "

* Inclusief waswater van de filterkoek (gespoeld met demi-water).

** Gegevens berekend aan de hand van de concentraties in waterfase en filtraat.

Naast loodchromaat blijkt een co-precipitatie van een koper- en een zinkverbinding plaats te vinden. De filterkoek blijkt chemisch afval te zijn vanwege het te hoge Pb-, Cr(VI)-, Cu- en Zn-gehalte. De filterkoek zal vermoedelijk verder voor een groot deel uit aluminaten bestaan.

4.2.4 Oxydatie van de waterfase met natriumhypochloriet

Van de 415 ml waterfase is na precipitatie van lood 300 ml geoxydeerd met natriumhypochloriet bij de volgende stap van het TUE/TNO-proces.

In deze stap worden de tweewaardige mangaanionen tot vierwaardige ionen geoxydeerd, waarbij precipitatie van onder andere MnO₂ plaatsvindt.

De resultaten die verkregen zijn, zijn in tabel 8 weergegeven.

TABEL 8: Oxydatie van waterfase met NaOCl.

	Vóór oxydatie	Ná oxydatie		
	waterfase	filtraat*	filterkoek	filterkoek**
hoeveelheid l of kg	325 l	487,5 l	2,49 kg	2,49 kg
Arseen	- g/l	- g/l	- g	- g
Cadmium	0,302 "	0,200 "	- "	- "
Chroom	0,332 "	0,208 "	- "	- "
Koper	0,170 "	0,060 "	24,2 "	26,0 "
IJzer	- "	- "	- "	- "
Mangaan	0,100 "	0,015 "	18,7 "	25,2 "
Nikkel	0,100 "	0,057 "	0,8 "	4,7 "
Lood	0,030 "	0,003 "	6,0 "	8,3 "
Antimoon	- "	- "	- "	- "
Seleen	- "	- "	- "	- "
Zink	10,9 "	5,1 "	864,6 "	1056,3 "

* Inclusief 162,5 l waswater van de filterkoek (gespoeld met demi-water).

** Gegevens berekend aan de hand van de concentraties in waterfase en filtraat.

Uit de resultaten blijkt dat er koper, nikkel, lood en zink is geprecipiteerd. Daarnaast zullen er vermoedelijk ook aluminaten zijn geprecipiteerd.

De filterkoek moet vanwege het te hoge koper- en zinkgehalte als chemisch afval worden beschouwd.

4.2.5 Solventextractie van chromaat

Van de overblijvende filtraatstroom van 300 ml wordt 250 ml gebruikt voor solventextractie. Hierbij wordt chromaat geëxtraheerd door een organische fase bestaande uit een mengsel van TOA (Trioctylamine) en TBP (Tributylfosfaat) opgelost in kerosine (50 g TOA en 95 g TBP per liter kerosine).

De volumeverhouding van de water- en de organische fase is 1:1; de pH van de waterfase is 4.

De verkregen resultaten zijn in tabel 9 weergegeven.

87-119/R.22/MLG

19

TABEL 9: Chromaatextractie.

	Waterfase vóór extractie	Waterfase ná extractie
hoeveelheid in l	487,5 l	487,5 l
Arseen	- g/l	- g/l
Cadmium	0,200 "	0,010 "
Chroom	0,208 "	0,051 "
Koper	0,060 "	0,060 "
IJzer	- "	- "
Mangaan	0,015 "	0,008 "
Nikkel	0,057 "	0,051 "
Lood	0,003 "	0,003 "
Antimoon	- "	- "
Seleen	- "	- "
Zink	5,1 "	2,0 "

Uit de resultaten blijkt dat naast chromaat, cadmium en zink worden geëxtraheerd. Dit is mogelijk vanwege het hoge chloridegehalte in de oplossing, waardoor negatieve cadmium- en zinkchloridecomplexen ontstaan (ZnCl_4^{2-} en CdCl_4^{2-}).

Het is mogelijk om het chromaat uit de organische fase selectief te verwijderen van de cadmium- en zinkchloridecomplexen.

Het chromaat uit de organische fase wordt met een 10% Na_2SO_4 in H_2SO_4 -oplossing gestript. Het is hiermee mogelijk om voldoende scheiding tussen chromaat, zink en cadmium te verkrijgen. Dit is nader bij de TUE onderzocht.

4.2.6 Solventextractie van koper

Van de overblijvende waterfase van 250 ml, wordt 200 ml gebruikt voor de solventextractie van koper. De organische fase bestaat uit een mengsel van CHO (cyclohexanon oxime) en oliezuur in kerosine (17 g CHO en 96 g oliezuur per liter kerosine). De volumeverhouding van de waterfase en organische fase is 1 : 1 en de pH van de waterfase is 5.

Het mengsel van water- en organische fase is gedurende 5 minuten gemengd in een bekglas met roerder. Binnen 5 minuten, na het beëindigen van

87-119/R.22/MLG

20

het roeren, waren de twee fasen volledig ontmengd.

De resultaten die bij deze solventextractie zijn verkregen zijn weergegeven in tabel 10.

TABEL 10: Koperextractie

	Waterfase vóór extractie	Waterfase ná extractie
hoeveelheid in l	487,5 l	487,5 l
Arseen	- g/l	- g/l
Cadmium	0,01 "	0,01 "
Chroom	0,051 "	0,023 "
Koper	0,060 "	0,001 "
IJzer	- "	- "
Mangaan	0,008 "	0,007 "
Nikkel	0,051 "	0,048 "
Lood	0,003 "	0,002 "
Antimoon	- "	- "
Seleen	- "	- "
Zink	2,0 "	2,0 "

Ondanks de vrij lage concentratie in de waterstroom is koper voor meer dan 98% geëxtraheerd. De chroomconcentratie is ook gewijzigd, na de extractie. Vermoedelijk is dit toe te schrijven aan een meetfout.

De overblijvende waterstroom is niet verder meer behandeld met het TUE/TNO-proces vanwege de lage concentraties van de meeste metalen. Alleen de zinkconcentratie is nog voldoende hoog. Men kan het zink verwijderen met bijvoorbeeld een ionenwisselaar.

5. KOSTEN

De kosten van het TUE/TNO-proces zijn reeds in voorgaande studies bepaald. Er is gesteld dat de verwerkingskosten van vliegass dezelfde zullen zijn als van galvanische slib. Vermoedelijk zal het galvanische slib een hoger chemicaliënverbruik vragen vanwege een hogere concentratie in de vloeistoffase, maar ook hogere opbrengsten opleveren aan eventueel verkoopbare produkten.

Gaat men uit van een plantcapaciteit van 10.000 en 50.000 ton vliegass per jaar dan zullen de verwerkingskosten tussen de f 275 en f 525 per ton vliegass liggen.

Daarbij zal nog moeten worden geteld dat per ton vliegass van de chemische afvalverbranding een halve ton residu ontstaat dat als chemisch afval zal moeten worden afgevoerd. Men dient tevens rekening te houden met kosten van lozing van afvalwater met metaalzouten. Indien men voor chemisch afval rekent f 175/ton dan zullen de kosten per ton vliegass tussen f 475 en f 725/ ton vliegass komen te liggen. De opbrengsten van zink, koper, lood en cadmium zijn in deze berekening niet meegenomen.

6. CONCLUSIES

Algemeen

Aangezien de samenstelling van vlieggas sterk kan variëren in de tijd moeten de resultaten van het onderzoek met voorzichtigheid worden gehanteerd en zullen de resultaten meer als indicatief moeten worden beschouwd.

Uitloging van vlieggas van een chemische afvalverbrandingsinstallatie

- De onderzochte vlieggas van chemische afvalverbranding die met HCl bij pH = 0, 1 en 2 is uitgeloozd, zal een residu opleveren dat chemisch afval blijft.
- De totale massa van vlieggas wordt voor 65 tot 75% uitgeloozd door HCl bij pH = 0,1 en 2.
- Bij pH = 1 en 2 blijkt de loodconcentratie in het residu boven de WCA-norm te liggen (> 5000 mg/kg). Er kon in de chemische analyses niet worden aangetoond of het totale chroomgehalte uit Cr(III) en/of Cr(VI) bestond.

Indien uitsluitend Cr(VI) in het residu aanwezig is dan zal het residu ook voor Cr(VI) boven de WCA-concentratiegrens liggen (> 50 mg/kg). (De arseen- en antimoonconcentraties in het residu zijn bij pH = 1 en 2 niet gemeten).

- Bij pH = 0 blijkt de lood-, arseen- en antimoonconcentratie in het residu boven de WCA-concentratiegrens te liggen. Het residu is op grond hiervan chemisch afval.

Uitloging van vlieggas van een vuilverbrandingsinstallatie

- De onderzochte vlieggas van vuilverbranding levert bij pH = 0 een residu op dat op grond van het arseen- en antimoongehalte tot het chemisch afval kan worden gerekend. Bij uitloging bij pH = 1 en 2 is het arseen- en antimoongehalte niet bepaald.
- De concentraties van de overige tien onderzochte metalen in het residu liggen alle onder de WCA-concentratiegrens.

- De totale massa van vlieg-as wordt voor ca. 60% uitgelooft door HCl bij pH = 0, 1 en 2.

Toepassing TUE/TNO-proces op filtraat van vlieg-as van chemische afval-
verbranding

- Er ontstaat, uitgaande van 100 kg vlieg-as 48,5 kg filterkoek (chemisch afval) en ca. 235 l filtraat, na uitloging bij pH = 0.
Het filtraat bestaat enerzijds uit zuur, na de uitloging van de vlieg-as, anderzijds uit het demi-water dat nodig is om het vlieg-as uit te spoelen.
- IJzerionen in het filtraat moeten worden geoxydeerd van tweewaardige tot driewaardige ionen, met bijvoorbeeld H_2O_2 , opdat extractie van D2EHPA kan plaatsvinden.
- Solventextractie van Fe(III) met D2EHPA in kerosine, vindt met een rendement van meer dan 99% plaats en is zeer selectief.
- Precipitatie van lood door middel van toevoeging van chromaat gaat gepaard met co-precipitatie van koper- en zinkverbindingen en vermoedelijk aluminaten. In de filterkoek blijken de concentraties volgens de WCA voor lood, chroom(VI), koper en zink te worden overschreden.
- Bij de oxydatie van de waterfase met natriumhypochloriet blijkt vrijwel al het mangaan te zijn geprecipiteerd. Er heeft co-precipitatie plaatsgevonden van koper-, nikkel-, lood- en zinkverbindingen. Vanwege het te hoge gehalte aan koper en zink moet de filterkoek als chemisch afval worden beschouwd.
- Bij de solventextractie van chromaat met TOA/TBP in kerosine worden ook $ZnCl_4^{2-}$ en $CdCl_4^{2-}$ geëxtraheerd. Bij regeneratie van het solvent zal rekening moeten worden gehouden met voldoende scheiding tussen chromaat, zink en cadmium met het oog op hergebruik.
- De solventextractie van koper met CHO in kerosine verloopt met een hoog rendement en hoge selectiviteit, ondanks de lage beginconcentratie van koper in de waterfase.
- Indien men uitgaat van 100 kg vlieg-as dan zal na toepassing van het TUE/TNO-proces uiteindelijk ca. 490 l waterfase overblijven met relatief lage metaalconcentraties (met uitzondering van zink) en er zal

ca. 53 kg vast afval worden gevormd dat vanwege het te hoge zware-metaalgehalte als chemisch afval moet worden afgevoerd.

Er kan door middel van het TUE/TNO-proces slechts selectief ijzer, chroom(VI), zink, cadmium en koper uit de vlieggas worden verwijderd.

Er is niet nagegaan welke opbrengst de verwijderde metalen zouden kunnen opleveren.

- De verwerkingskosten voor vlieggas van een chemische afvalverbrandingsinstallatie zullen hoog zijn. Uit een globale schatting is naar voren gekomen dat gerekend moet worden op f 475 tot f 725/ton vlieggas, afhankelijk van de schaalgrootte.

Het perspectief van het TUE/TNO-proces lijkt voor de opwerking van vliegassen niet erg gunstig, aangezien het residu en de precipitaten alle chemisch afval zijn.

7. LITERATUUR

W.F.J.M. Engelhard, R.K. Bloebaum, H.M. van der Laan

Development and testing of a sequential procedure for the treatment of toxic waste streams containing heavy metals.

Report D, Recovery experiments of metalsalts from a HCl-leachate of flyash from a household refuse incinerator.

MT-TNO ref. nr. 86-087, March 1986.

H. Poppelsdorf (Chemstobel), H. Boele (Esdex vof)

Development and testing of a sequential procedure for the treatment of toxic waste streams containing heavy metals.

Report F, Economical evaluation of the TUE/TNO-process at large scale.

MT-TNO ref. nr. 86-012755, September 1986.

T.J. Brok

Onderzoek aan de extractiestappen in een proces dat uit hydroxydeslib de zware metalen gescheiden terugwint.

Afstudeerverslag TUE Vakgroep Fysische Technologie, december 1986.

BIJLAGE: BESCHRIJVING VAN HET TUE/TNO-PROCES

Procesbeschrijving

Het TUE/TNO-proces is een proces dat dient om een reeks van in water opgeloste metalen selectief te scheiden door middel van solventextractie, precipitatie en ionenwisseling. De volgende metalen kunnen uit de oplossing worden verwijderd: Fe, Mn, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Cd en Co.

Het proces begint met een oplossing met metaalsulfaten of metaalchoriden bij een pH tussen 0 en 1.

De sulfaten en choriden in oplossing kunnen worden verkregen door uitloging van vaste afvalstoffen (bijvoorbeeld galvanisch slib) met respectievelijk zwavelzuur en zoutzuur. Het TUE/TNO-proces is modulair opgebouwd, hetgeen inhoudt dat in elke module één bepaald metaal selectief kan worden verwijderd.

Het is in dit proces mogelijk om bepaalde modules weg te laten indien een bepaald metaal in de te behandelen waterfase niet aanwezig is.

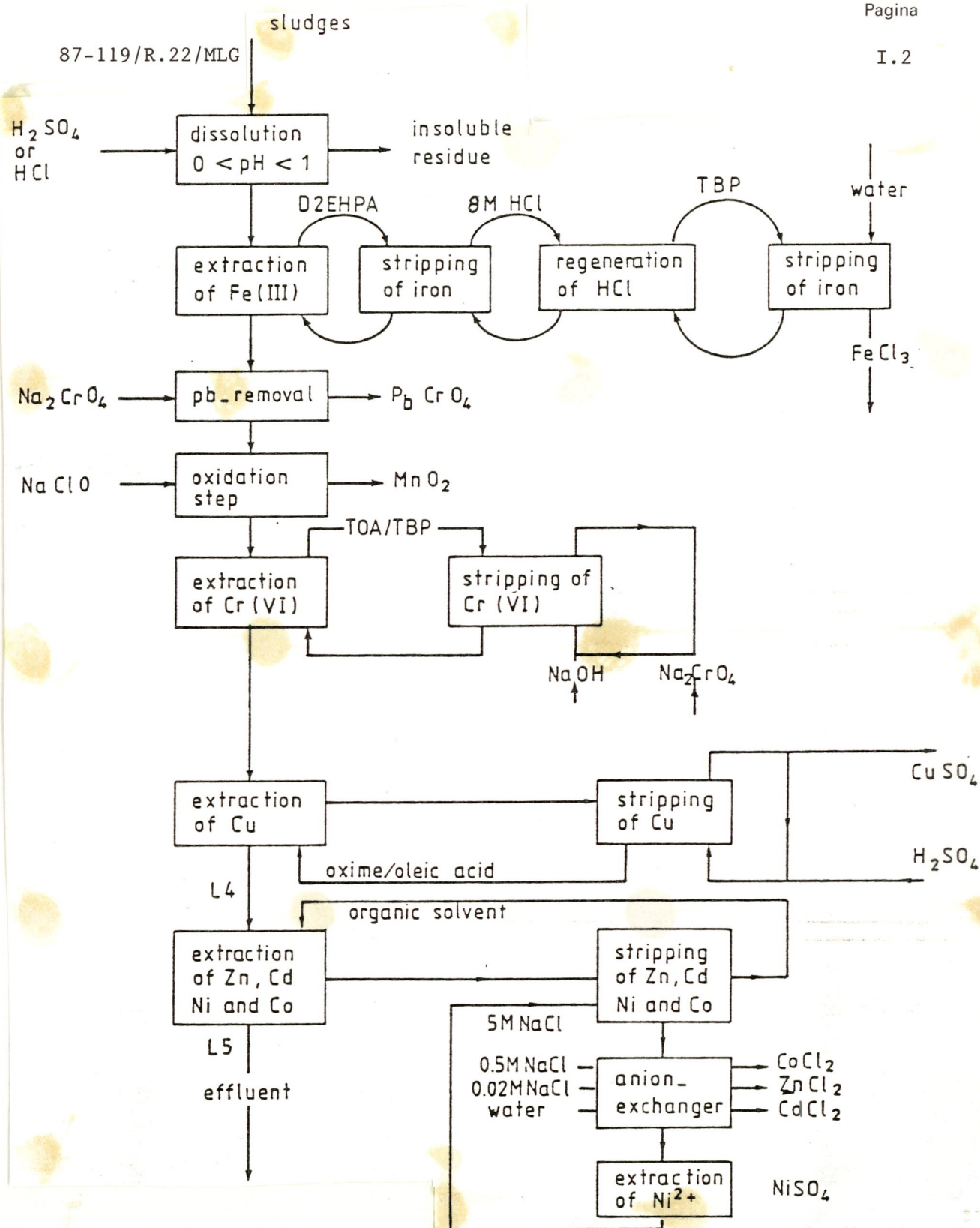
Indien ijzer in de vloeistof zit dan zal met de eerste module moeten worden gestart bij een pH tussen de 0 en 1.

Het volledige schema van het TUE/TNO-proces is in figuur 1 weergegeven.

Het TUE/TNO-proces is onder te verdelen in de volgende stappen:

- extractie van ijzer en regeneratie van het solvent,
- verwijdering van lood,
- oxydatiestap,
- extractie van chroom (VI) en regeneratie van het solvent,
- extractie van koper en regeneratie van het solvent,
- extractie van zink, cadmium, nikkel en cobalt en regeneratie van het solvent,
- anionenwisseling van zink, cadmium en cobalt.

Er zal een toelichting van alle bovengenoemde processtappen van het TUE/TNO-proces worden gegeven.



Figuur 1: Processchema van het TUE/TNO-proces

IJzerextractie

De metalen bevattende oplossing moet een pH tussen 0 en 1 hebben en verder zal ijzer als driewaardig ion aanwezig moeten zijn om door D2EHPA geëxtraheerd te kunnen worden.

Om zeker te zijn dat geen tweewaardige ijzerionen in de vloeistof zitten wordt wat H_2O_2 toegevoegd.

Experimenten tonen duidelijk aan dat Fe (III) zonder enig probleem uit de waterfase kan worden geëxtraheerd met D2EHPA in kerosine.

Het rendement en de selectiviteit van deze stap is ca. 100%.

De extracties met D2EHPA zijn voor ijzerconcentraties tot 50 g/l met succes uitgevoerd. Uiteraard zijn er dan wat aanpassingen nodig in het percentage D2EHPA en de faseverhouding.

Regeneratie van de ijzer(III)-rijke organische fase wordt verkregen door 8 M HCl toe te voegen, waardoor het ijzer in zoutzure fase terecht komt. Door middel van solventextractie met TBP in kerosine wordt het ijzer met zeer hoog rendement verwijderd uit de zoutzuurfase.

Het ijzer uit de organische fase kan door uitspoelen met water worden uitgewassen (eind pH moet wel lager zijn dan 3 om vorming van ijzer-(III)hydroxyde te voorkomen).

Verwijdering van lood

Lood in de oplossing kan worden verwijderd door het verhogen van de pH en het toevoegen van natriumbichromaat. Hierdoor precipiteert loodchromaat kwantitatief. In het precipitaat worden, afhankelijk van de samenstelling van het uitgeloogde slib of galvanische vloeistof, soms ook nog andere verbindingen gevormd.

Oxydatiestap

Aan de oplossing wordt na de verwijdering van lood een hypochlorietoplossing toegevoegd. Hierbij treedt omzetting op van het tweewaardige naar het vierwaardig mangaanion, dat als mangaandioxyde precipiteert. Ook hier treedt soms co-precipitatie op, afhankelijk van de vloeistofsamenstelling.

Extractie van chroom (VI) en regeneratie van het solvent

Bij een pH van ca. 3 wordt chromaat volledig verwijderd door een solvent dat bestaat uit TOA en TBP in kerosine (TOA=tri-octylamine en TPB=tributyl phosphate).

In een sterk chloride milieu treedt co-extractie op van zink- en cadmiumchloridecomplexen.

Dit probleem is door TUE verder onderzocht en men heeft hiervoor een aantal alternatieven bedacht om enerzijds het chromaat selectief te scheiden van de chloridecomplexen of door het chromaat en de chloridecomplexen gezamenlijk te extraheren en deze selectief te wassen. Dit proces brengt zeker hogere kosten met zich mee dan bij het oorspronkelijke TUE/TNO-proces.

Extractie van koper

De extractie van koper wordt met een chelerend extraheermiddel in kerosine uitgevoerd. Het chelerende middel is een mengsel van CHO (cyclohexanonoxim) en oliezuur in kerosine. De molaire concentraties van het cyclohexanonoxim en oliezuur is gelijk en wel 0,3 mol/l kerosine.

Hiermee wordt bij een pH van 4 en 5,5 koper voor vrijwel 100% selectief verwijderd, hetzij in één of meerdere stappen, afhankelijk van de concentratie.

De verhouding tussen de waterfase en organische fase is 1 : 1.

Het met koper beladen extractiemiddel wordt gestript/geregenereerd met zwavelzuur, zodanig dat een sterk geconcentreerde kopersulfaatoplossing ontstaat.

Extractie zink, cadmium, nikkel en cobalt

Bij een pH van ca. 7 kunnen zink, cadmium, nikkel en cobalt in zijn geheel worden verwijderd door solventextractie.

De solvent, waarmee de extractie wordt uitgevoerd is CHO en oliezuur in kerosine. De molaire concentraties van CHO en oliezuur is gelijk en wel 3 mol/l kerosine. De verhouding tussen de waterfase en organische fase is 1 : 1.

Selectieve verwijdering van zink, cadmium, nikkel en cobalt met een anionwisselaar

Uit het extract worden de metalen gestript/geregenereerd met een waterige oplossing, waarin 5 mol/l NaCl is opgelost bij een pH van 5. Omdat het chloridegehalte hoog is, zullen met uitzondering van Ni^{2+} , negatieve chloridecomplexen worden gevormd, die in de sterk basische anionenwisselaar worden geabsorbeerd. De metaalchloriden van Co^{2+} , Zn^{2+} en Cd^{2+} worden naderhand respectievelijk geëluëerd met 0,5 M HCl, 0,02 M HCl en water. Nikkel zal onvertraagd door de anionwisselaar doorlopen. Tenslotte wordt nikkel met een pH tussen 6 en 7 uit de zoutoplossing geëxtraheerd met behulp van solventextractie. Hierbij wordt wederom CHO en oliezuur in kerosine als extractiemiddel toegepast.

De resulterende zoutoplossing kan, na weer op sterkte gebracht te zijn, opnieuw gebruikt worden voor het strippen van de metalen uit het extractiemiddel aan het begin van het proces.