

Ref.nr. : 87-133
Dossiernr. : 8722-15445
Datum : november 1987
NP

Titel
VERWERKING VAN METAALHOUDENDE AFVALSTOFFEN
Deelrapport 2: Afvalbeitszuur

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

Trefwoord(en):
- afvalbeitszuur
- TUE/TNO-proces

Bestemd voor:
Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer

VOORWOORD

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

De rapportage van het onderzoek is als volgt:

Hoofdrapport,

Deelrapport 1: Vliegassen,

Deelrapport 2: Afvalbeitszuur.

	Pagina
87-133/R.22/JAV	3
INHOUDSOPGAVE	
SUMMARY	4
SAMENVATTING	6
1. INLEIDING	8
2. ALGEMENE CHEMISCHE- EN FYSISCH GEGEVENS	9
2.1 Samenstelling afvalbeitszuur	9
3. TOEPASSING VAN HET TUE/TNO-PROCES OP HET AFVALBEITSZUUR	10
3.1 Algemeen	10
3.2 Solventextractie van ijzer uit afvalbeitszuur	10
3.3 Solventextractie van ijzer uit ijzerbevattende model- oplossing	12
3.4 Solventextractie van ijzer uit afvalbeitszuur bij constante pH	14
3.5 Verwijdering van overige metalen met uitzondering van zink	15
3.6 Regeneratie van met ijzerbeladen D2EHPA	15
4. CONCLUSIES	23
5. LITERATUUR	25

BIJLAGE: beschrijving van het TUE/TNO proces

SUMMARY

In a number of Dutch thermal zinc coating industries objects made of steel are pickled in a bath of hydrochloric acid. In this process waste pickling acid is formed with a high zinc and iron concentration of about 140 g/l (total). Also other metals are present in a low concentration such as lead, manganese, cadmium, chromium, copper and nickel.

The waste acid must be treated as hazardous waste.

In the project "Treatment of wastes, containing metals" the separation of the metals from the waste pickling acid has been investigated with the TUE/TNO-process. The goal of this project was to demonstrate the suitability of this process. Pure metal salts of zinc and iron can be separated and sold.

The remaining metals in the solution can also be separated and possibly reused.

At MT-TNO solvent extraction experiments were carried out in order to extract iron selectively with 20 vol% D2EHPA ¹⁾, dissolved in kerosine.

The iron concentration of the waste pickling acid was 60 g/l.

The pH of the waste pickling acid was 0.5. In principle this means that the pH during the solvent extract has not to be adapted.

Firstly H₂O₂ was added to the waste pickling acid in order to oxidize the Fe²⁺ to Fe³⁺. The reaction gave a raise in pH which can be corrected by the addition of a hydrochloric acid solution.

Because of the high iron and zinc concentration in the waste pickling acid a high volume ratio of organic- and waterphase of 10 : 1 and in the organic phase a high D2EHPA-concentration has been chosen. The solvent extraction experiments of iron showed good results, because about 70% of the iron could be extracted in one step from the waste pickling acid. More extraction steps would be necessary.

Theoretically, it was expected that iron in the waste pickling acid would be extracted with an efficiency of 99.9%.

1) D2EHPA = di 2 ethyl hexyl phosphoric acid.

Therefore a model solution of FeCl_3 was taken with the same iron concentration and pH as in the waste pickling acid.

The iron in the model solution was extracted for almost 100%. The experiment showed a disturbance in the extraction of iron from waste pickling acid.

The extraction of iron from the pickling acid was carried out at a constant pH of 0,5. Under these condition also some zinc was extracted. Therefore it is preferred, to choose a pH between 0 and 0,5.

In this project also attention has been paid to regeneration experiments of an iron loaden D2EHPA-kerosine solution.

The results of these experiments showed that regeneration will give no problems. One has to take care of the formation of two organic layers. This can hamper the separation of the organic and water phase.

The separation of other metals, which were present in the waste pickling acid, has not been investigated.

It can be concluded, that on basis of the results, the TUE/TNO-process offers possibilities to extract iron, zinc and eventually other metals from the waste pickling acid.

SAMENVATTING

Bij vrijwel alle thermische verzinkerijen in Nederland worden stalen voorwerpen met zoutzuur gebeitst in het verzinkingsproces. Bij dit proces wordt afvalbeitszuur gevormd met een hoge concentratie aan zink en ijzer van ca. 140 g/l. Ook zitten in het beitszuur, in lagere concentraties lood, mangaan, cadmium, chroom, koper en nikkel.

Het afvalbeitszuur moet, indien de pH te hoog wordt en het zuur te zeer beladen is met metalen, worden afgevoerd als "chemisch afval".

Bij MT-TNO is in het project "Verwerking van metaalhoudende afvallen" onderzoek gedaan naar de verwijdering van metalen uit een afvalbeitsvloeistof met behulp van het TUE/TNO-proces. Het doel van het onderzoek was om de geschiktheid van dit proces voor afvalbeitszuur aan te tonen. Metaalzouten van zink en ijzer kunnen zuiver worden afgescheiden, zodat deze mogelijk verkoopbaar zijn. De overige zouten kunnen eventueel ook worden afgescheiden, zodat het overblijvende zuur, of kan worden hergebruikt, of voor een andere bestemming kan worden toegepast.

Er zijn bij MT-TNO solvent extractie experimenten uitgevoerd om ijzer selectief te extraheren met 20 vol % D2EHPA ²⁾ in kerosine. Het ijzer was in een concentratie van 60 g/l in het afvalbeitszuur aanwezig.

De pH van het afvalbeitszuur was 0,5. Dit betekende in principe dat de pH bij solvent-extractie van ijzer niet behoefde te worden aangepast.

Aan het afvalbeitszuur is eerst H₂O₂ toegevoegd om de tweewaardige ijzerionen te oxyderen tot driewaardige ionen. Deze reactie gaat gepaard met een pH-stijging, zodat de pH gecorrigeerd moet worden door toevoeging van zoutzuur.

Vanwege de hoge ijzer- en zinkconcentratie in de vloeistof werd voor een hoge volumeverhouding van organische- en waterfase van 10:1 gekozen en een hoge concentratie aan D2EHPA in kerosine.

²⁾ D2EHPA = di 2 ethyl hexyl phosphoric acid.

De resultaten van de solventextractie van ijzer waren gunstig, omdat in één stap 70% van het ijzer selectief kon worden verwijderd. Een tweede extractiestap zou echter nodig zijn of een iets hogere volumeverhouding tussen organische- en waterfase om het ijzer voor vrijwel 100% te verwijderen uit het afvalbeitszuur.

Op grond van berekening kon echter worden aangetoond dat de extractie van ijzer voor meer dan 99,9% zou moeten verlopen. Onderzocht is welke extractierendementen zouden kunnen worden behaald met een modeloplossing, indien uitsluitend met FeCl_3 zou worden gewerkt bij eenzelfde concentratie en pH als bij het afvalbeitszuur. De extractie van ijzer verliep hierbij voor bijna 100%. Dit experiment toonde aan dat de solventextractie van ijzer in afvalbeitszuur gestoord werd. De extractie van ijzer uit afvalbeitszuur is ook uitgevoerd bij een constante pH van 0,5. Onder deze condities bleek dat naast ijzer ook zink werd geëxtraheerd. Het is daarom noodzakelijk de pH tussen 0 en 0,5 te kiezen, opdat ijzer selectief zal worden verwijderd.

Bij MT-TNO is verder aandacht besteedt aan regeneratie-experimenten van de met ijzer beladen D2EHPA in kerosine.

De resultaten van deze experimenten toonden aan dat regeneratie geen problemen zal opleveren. Men moet echter oppassen voor de vorming van twee fasen in de organische fase. Dit kan het scheiden op een bepaald fasegrensvlak bemoeilijken.

De verwijdering van de overige metalen uit de overblijvende vloeistof is bij MT-TNO niet onderzocht.

Er kan aan de hand van de resultaten worden geconcludeerd dat het TUE/TNO-proces mogelijkheden biedt om ijzer, zink en eventueel andere metalen te extraheren uit het afvalbeitszuur.

1. INLEIDING

Bij vrijwel alle thermische verzinkerijen in Nederland worden stalen voorwerpen met zoutzuur gebeitst voorafgaande aan het verzinkingsproces. Bij dit proces wordt de pH geleidelijk hoger door het verbruik aan zuur en neemt de concentratie van metalen toe tot concentraties tot soms wel 200 g/l voor zink en ijzer.

De totale hoeveelheid beitszuur die in Nederland jaarlijks vrijkomt, bedraagt 6000 ton.

In het beitszuur zit een relatief lage concentratie lood, mangaan, cadmium, chroom, koper en nikkel.

Het TUE/TNO-proces is een proces dat metalen selectief verwijdert (zie bijlage), waardoor verkoopbare produkten ontstaan.

Er is onderzocht welke mogelijkheden er voor het TUE-TNO-proces voor dit afvalbeitszuur bestaan wat betreft het terugwinnen van ijzer en zink en het hergebruik van het zuur in het verzinkingsproces.

2. ALGEMENE CHEMISCHE- EN FYSISCHЕ GEGEVENS

2.1 Samenstelling van het afvalbeitszuur

Het afvalbeitszuur waarmee de proeven zijn uitgevoerd bestaat uit zoutzuur en metaalchlorides.

De samenstelling van de metaalchlorides in het zuur hangt af van samenstelling van het te verzinken staal en zal daardoor kunnen variëren.

Aan de hand van een lijst van mogelijk aanwezige metalen in staal die bij de verzinkerij worden verzinkt is bij MT-TNO een chemische analyse gemaakt. De resultaten van de analyse zijn weergegeven in onderstaande tabel 1.

Tabel 1: Chemische samenstelling
afvalbeitszuur

pH = 0,5	mg/l
Cadmium	10,3
Chroom	29
Koper	5,7
IJzer	60.000
Mangaan	300
Nikkel	80
Lood	300
Zink	80.000

3. TOEPASSING VAN HET TUE/TNO-PROCES OP HET AFVALBEITSZUUR

3.1 Algemeen

Met het TUE/TNO-proces is het afvalbeitszuur onderzocht om met name ijzer en zink die in hoge concentraties aanwezig zijn, te verwijderen. Eerst is nagegaan hoe zo optimaal mogelijk ijzer kan worden geëxtraheerd. Er is gekeken hoe de resultaten waren met solvent-extractie van ijzer op een modeloplossing met eenzelfde ijzerconcentratie als het afvalbeitszuur.

In dit hoofdstuk is een beschrijving gegeven van de regeneratie van een met ijzer beladen organische fase (D2EHPA in kerosine), waarbij een continu proces werd gesimuleerd.

Het TUE/TNO-proces wordt in de bijlage algemeen beschreven; in de volgende paragrafen zal worden aangegeven welke resultaten met het afvalbeitszuur zijn bereikt.

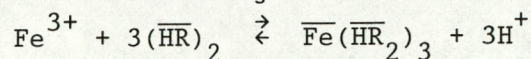
3.2 Solventextractie van ijzer uit afvalbeitszuur

De solventextractie wordt vooraf gegaan door een oxydatie met H_2O_2 en het op pH = 0,5 brengen van het afvalbeitszuur met behulp van zoutzuur. Aan 250 ml afvalzuur wordt 35 ml 35 vol % H_2O_2 toegevoegd waardoor het tweewaardige ijzerion wordt geoxydeerd tot het driewaardige ion. Deze reactie gaat gepaard met een pH-stijging. Er wordt daarom 6 ml 10 N HCl toegevoegd om de pH op 0,5 te krijgen. De concentraties van ijzer, zink en lood in het beitszuur zijn toen nogmaals gemeten.

De ijzerextractie is uitgevoerd met een volumeverhouding van de organische fase en de waterfase van 10:1, dat wil zeggen dat voor 50 ml afvalzuur 500 ml organische fase is gebruikt.

De organische fase bestond uit 20 vol % D2EHPA dat in kerosine was opgelost. (De technische D2EHPA die bij MT-TNO is gebruikt blijkt tot 50% mono 2 ethyl hexyl phosphoric acid (M2EHPA) te kunnen bevatten (fabrikant FLUKA)).

De volgende reactie vindt bij de solvent-extractie van ijzer plaats:



— betekent, in organische fase

Door deze reactie zal de pH in de waterfase afnemen en zal bijvoorbeeld loog moeten worden toegevoegd om de pH van 0,5 te handhaven. Er is 7,2 ml 10 M natronloog-oplossing toegevoegd aan de waterfase. De eind-pH werd 0,2.

De volgende resultaten zijn bij de solventextractie van ijzer verkregen.

Samenstelling van het afvalbeitszuur

	Vóór Fe-extractie (H ₂ O ₂ toegevoegd)	Na Fe-extractie
	- pH = 0,5 - 50 ml afvalbeitszuur - 500 ml organische fase (20 vol % D2EHPA in kerosine)	- pH = 0,2 * - 46 ml afvalbeitszuur - 500 ml organische fase (idem)
IJzer	51 g/l	15,7 g/l
Zink	64 "	63 "
Lood	0,35 "	0,35 "

* Er was 7,2 ml 10 M natronloog toegevoegd om de pH op 0,2 te houden.

Na de solventextractie van ijzer is in de organische fase een tweelagen-systeem ontstaan. De 500 ml organische fase blijkt te bestaan uit 450 ml heldere fase als bovenlaag en een visceuse en troebele fase van 50 ml als onderlaag. De som van de volumina vóór extractie blijkt groter te zijn dan na extractie.

Uit experimenten bij MT-TNO is gebleken dat in de heldere fase weinig ijzer zit en dat er een in kerosine slecht oplosbare ijzer-D2EHPA-verbinding is ontstaan in de onderlaag.

De vorming van een tweede fase in de organische fase werkt bij een continu bedreven solventextractie storend.

In latere experimenten is aangetoond dat het niet nodig is om de pH op 0,5 te houden om de solvent-extractie succesvol te kunnen laten verlopen. Het is gebleken dat juist door loogtoevoeging twee lagen in de

organische fase ontstaan. De extractie van ijzer verloopt zelfs nog goed bij een pH van 0 en lager. Na de extractie hoeft geen loog te worden toegevoegd. Het blijkt de evenwichtcurve in fig. 1 van Fe^{3+} en een D2EHPA- M2EHPA-mengsel veel meer naar links ligt.

Het is beter om de extractie in twee of drie stappen uit te voeren, zodat de ijzerconcentratie in de organische fase minder hoog hoeft te worden. Dit is ondermeer te bereiken door de D2EHPA-concentratie in de kerosine te verlagen of door toevoeging van een zogenaamde modifier die de vorming van een tweelagen-systeem voorkomt.

3.3 Solventextractie van ijzer uit een ijzerbevattende modeloplossing

Bij de solventextractie van ijzer uit afvalbeitszuur zou, theoretisch berekend, meer dan 99,9% van het ijzer uit de waterfase moeten worden geëxtraheerd.

Uitgaande van een molecuulmassa van D2EHPA van 322 g/mol en een soortelijke massa van ca. 1 g/ml kan de opnamecapaciteit van D2EHPA worden berekend. In 1 liter organische fase, bestaande uit kerosine waarin 20 vol % zuivere D2EHPA is opgelost, kan maximaal 11,5 g Fe^{3+} worden opgenomen. Indien naast D2EHPA 50 vol % M2EHPA aanwezig is, zal theoretisch zelfs 23,5 g Fe^{3+} kunnen worden opgenomen.

Er is nagegaan wat de oorzaak zou kunnen zijn, dat niet al het ijzer uit de oplossing in de organische fase is terecht gekomen, terwijl dit op theoretische gronden wel verwacht zou worden. Dit kan veroorzaakt zijn door storende stoffen die in het afvalbeitszuur zitten (o.a. beitsremmers en inhibitoren).

Met een modeloplossing waarin uitsluitend ijzer was opgelost met eenzelfde concentratie als bij het afvalbeitszuur, is onderzocht of de extractie vrijwel volledig zou verlopen.

De volgende resultaten werden hierbij verkregen:

Samenstelling van de modeloplossing

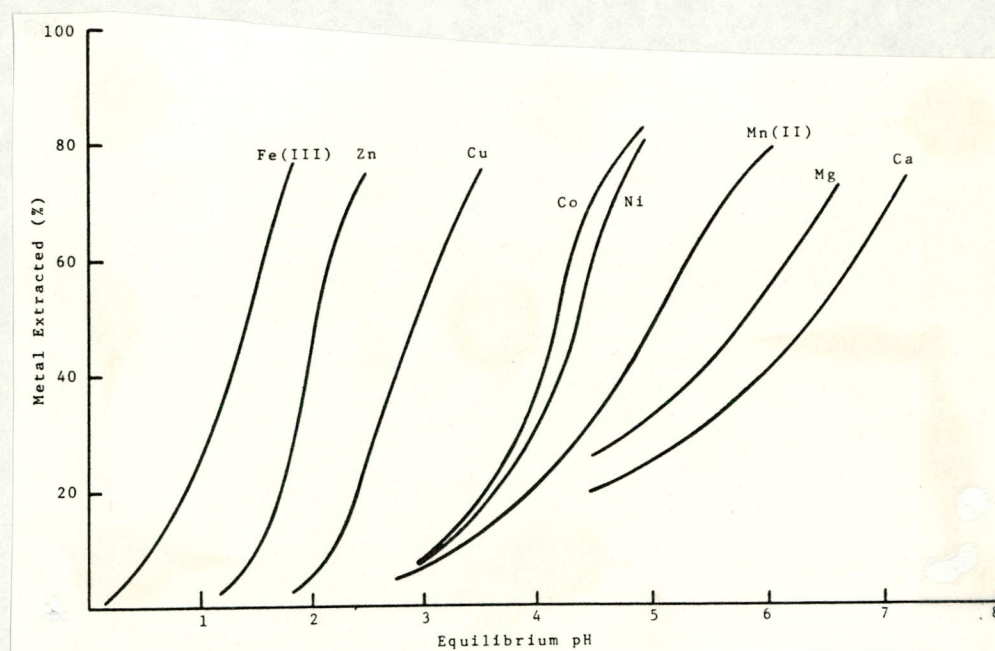
	Vóór Fe-extractie (H_2O_2 toegevoegd)	Na Fe-extractie
	- pH = 1,0 - 50 ml modeloplossing - 500 ml organische fase (20 vol % D2EHPA in kerosine)	- pH = 0,5* - 44 ml modeloplossing - 500 ml organische fase (idem)
ijzer	51 g/l	0,002 g/l
zink	-	-
lood	-	-

* Er was 11,6 ml 10 M natronloog toegevoegd om de pH op 0,5 te houden.

Gezien de extractieresultaten van de modeloplossing zou de extractie van het afvalbeitszuur volledig moeten zijn. Ook hier geldt dat de som van de volumina vóór extractie groter is dan na extractie.

Kennelijk is er dus wel iets in het afvalbeitszuur dat verstorend werkt. De extractiecurve in figuur 1 van Fe^{3+} en Zn^{2+} met zuivere D2EHPA geeft aan dat een kleine verandering in de pH grote gevolgen heeft op de selectiviteit en het extractierendement.

Figuur 1.



De ijzerextractie zal door de pH-afname worden tegengewerkt, zoals uit het bovenstaande figuur is af te lezen.

Bij technische D2EHPA (met maximaal 50% M2EHPA) zijn de extractiecurven voor Fe^{3+} naar links verschoven. De extractie blijkt zonder natronloog toevoeging goed te verlopen waarbij geen neerslag wordt gevormd.

3.4 Solventextractie van ijzer uit afvalbeitszuur bij constante pH

Bij de solvent-extractie van ijzer uit afvalbeitszuur bij constante pH is nagegaan in hoeverre de extractie kon worden verbeterd.

De volgende resultaten werden bij de extractie verkregen:

Samenstelling van het afvalbeitszuur

	Vóór Fe-extractie (H_2O_2 toegevoegd)	Na Fe-extractie
	- pH = 0,5 - 50 ml afvalbeitszuur - 500 ml organische fase (20 vol % D2EHPA in kerosine)	- pH = 0,5 * - 50 ml afvalbeitszuur - 500 ml organische fase (idem)
IJzer	51 g/l	10,8 g/l
Zink	64 "	43 "
Lood	0,350 "	0,305 "

* Er was 13,4 ml 10 M natronloog toegevoegd om de pH op 0,5 te houden.

Het blijkt dat er meer ijzer is geëxtraheerd door de hogere pH van 0,5 (ten opzichte van pH = 0,2 in § 4.3), maar tevens blijkt dat er wat zink en lood is geëxtraheerd.

Mogelijk dat er bij lood een meetfout is gemaakt, omdat uit de vele experimenten die met D2EHPA in het verleden zijn uitgevoerd nooit is gebleken dat lood werd geëxtraheerd.

Uit figuur 1 is duidelijk af te lezen dat bij pH = 0,2, dus bij een lagere pH, zeer weinig zink zal worden geëxtraheerd.

Evenals bij de vorige experimenten blijkt de som van de volumina vóór extractie groter te zijn dan na extractie.

3.5 Verwijdering van overige metalen

Als ijzer met solventextractie is verwijderd uit het afvalbeitszuur, kunnen een aantal andere metalen met solventextractie, precipitatie, of ionenwisseling in het TUE/TNO-proces worden verwijderd. Hierbij zal eerst met natriumhypochloriet het tweewaardige mangaan tot het vierwaardige ion moeten worden geoxydeerd, zodat bij pH = 3 tot 4 mangaandioxyde precipiteert.

Het lood kan worden verwijderd door toevoeging van natriumbichromaat, waardoor loodchromaat precipiteert.

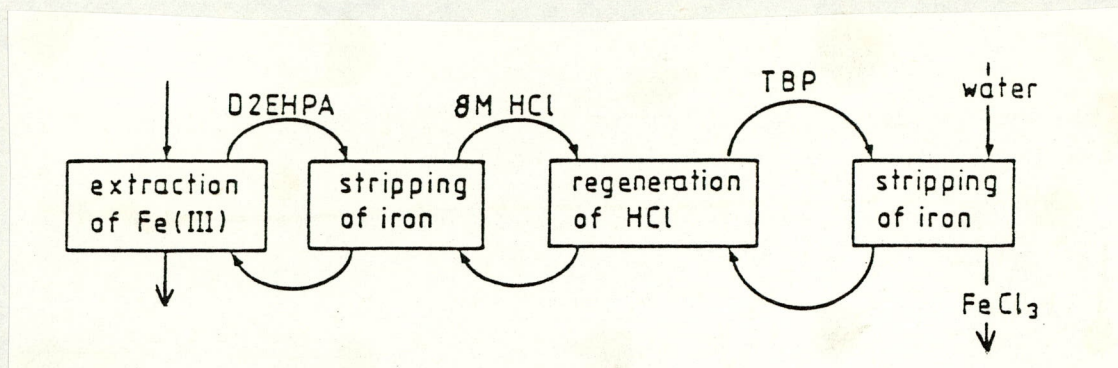
De overmaat aan chromaat kan eventueel worden verwijderd door gebruik te maken van solventextractie met TOA/TBP opgelost in kerosine (TOA = triocyl-amine en TBP = tributylphosphate). Bij deze solvent extractie zal ook zink grotendeels worden geëxtraheerd, indien er voldoende chlorides in de oplossing aanwezig zijn. De chlorides vormen een negatief complex met Zn in de vorm van ZnCl_4^{2-} . Dit anion wordt evenals het chromaat geëxtraheerd. Door TUE is een verbetering in deze solvent extractie aangebracht, waardoor chromaat selectief van zink kan worden gescheiden. De overige metalen kunnen eventueel met ionenwisselaars worden verwijderd.

Verder bestaan er nog mogelijkheden om lood selectief door middel van elektrolyse uit een ijzerbevattende oplossing te verwijderen. Hiermee zijn in het verleden succesvolle onderzoeken bij MT-TNO verricht.

3.6 Regeneratie van met ijzerbeladen D2EHPA

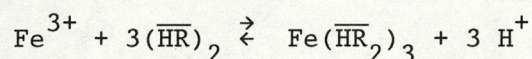
De regeneratie van de solvent zal evenals bij de extractie van ijzer in de praktijk op continue wijze moeten verlopen.

Het principeschema van het regeneratieproces van ijzer is in figuur 2 weergegeven:



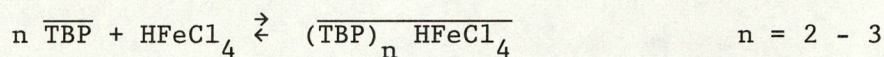
Figuur 2.

Het grootste gedeelte van het ijzer uit de organische fase zal met 8 M HCl moeten worden gestript door omkering van het evenwicht naar links:



In dit zure milieu zal het HFeCl_4 -complex worden gevormd. Dit complex kan weer worden geëxtraheerd met TBP, opgelost in kerosine.

De volgende reactie treedt hierbij op:



Deze extractie verloopt volledig naar rechts af maar geeft vaak twee lagen in de organische fase.

Het strippen van de ijzerhoudende TBP-fase gaat onvolledig. Het intensief roeren kan een tamelijk stabiele emulsie opleveren tussen de organische- en waterfase, indien het zoutgehalte in de waterfase te laag is. De ijzerbevattende TBP-oplossing kan worden uitgewassen met loog, carbonaat of water.

Het strippen van ijzer uit de TBP-fase blijkt onvolledig te verlopen.

Bij MT-TNO zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd op discontinue wijze met een modeloplossing van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in water om de continue regeneratie van ijzer aan te tonen. De concentratie van ijzer (III) is 3,83 g/l en de pH van de oplossing is 0,75. Er is een volumeverhouding tussen de organische fase en waterfase van 1:1 aangehouden.

De organische fase bevatte 10 vol % D2EHPA, opgelost in kerosine.

87-133/R.22/JAV

17

De volgende resultaten bij de extractie van de ijzeroplossing met D2EHPA zijn verkregen.

1ste ronde*

Fe³⁺-extractie met D2EHPA

	vóór extractie		na extractie	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
Waterfase (pH = 0,75)	250	3,83	249 (pH = 0,5)	0,0043
Organische fase (10 vol % D2EHPA in kerosine)	250	0	251	3,82

* In één ronde wordt de gehele regeneratie van ijzer in stappen beschreven zoals in figuur 2 is weergegeven.

De organische fase wordt tijdens de 5 minuten durende extractie wit troebel en vlokt uit indien dat een tijdje blijft staan**. Het uitgevlokte materiaal (Fe-D2EHPA-verbinding) blijkt zeer visceus te zijn.

Strippen van Fe³⁺ uit D2EHPA, met een 8 M HCl-oplossing

	vóór strippen		na strippen	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
Organische fase (10 vol % D2EHPA in kerosine)	250	3,82	250	0,98
8 M HCl-oplossing	250	0	250	2,84

Na 5 minuten roeren treedt er een snelle ontmenging op waarbij een donkergele waterfase en een lichtgele organische fase ontstaat.

** In een ander onderzoek bij MT-TNO is aangetoond dat pH-aanpassing met loog niet in aanwezigheid van de organische fase mag plaatsvinden, waardoor troebeling wordt voorkomen.

Extractie van Fe^{3+} in 8 M HCl-oplossing, met TBP

	vóór extractie		na extractie	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
8 M HCl-oplossing	250	2,84	250	0,008
Organische fase (10 vol % TBP in kerosine)	250	0	250	2,83

Na 5 minuten roeren treedt in de organische fase een snelle ontmenging op, waarbij een organische fase wordt gevormd uit 24 ml zware fase (donkergeel) en 226 ml lichte fase (lichtgeel). Ontmenging in de organische fase kan worden voorkomen door toepassing van een modifier of ander oplosmiddel.

Strippen van Fe^{3+} in TBP, met een 0,1 M Na_2CO_3 -oplossing

	vóór strippen		na strippen	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
Organische fase (10 vol % TBP in kerosine)	250	2,83	245	1,16
0,1 M Na_2CO_3 -oplossing	250	0	255	1,68

Er is ongeveer een half uur langzaam geroerd, omdat de organische fase een sterke neiging vertoonde om een emulsie te vormen met de waterfase. (Later is gebleken dat emulsievorming tegen kon worden gegaan door toevoeging van zout aan de waterfase.)

De pH van de Na_2CO_3 -oplossing was voor de extractie 9 en werd door H^+ -overdracht naar de waterfase 1,8 (de pH mag niet boven de 3 komen om precipitatie van $\text{Fe}(\text{OH})_3$ te voorkomen).

In het oorspronkelijke TUE/TNO-proces wordt bij het strippen van demineraliseerd water gebruik gemaakt.

Hierbij vindt ook H^+ -overdracht plaats en verder blijkt de evenwichts-

87-133/R.22/JAV

19

concentratie van Fe^{3+} ongeveer gelijk te zijn in de organische- en waterfase.

De gedachte was dat met een base meer Fe^{3+} uit de TBP-fase zou zijn te halen; dit bleek uiteindelijk nauwelijks het geval te zijn.

2^{de} ronde

Fe^{3+} -extractie met D2EHPA

	vóór extractie		na extractie	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
Waterfase (pH = 0,75)	250	3,83	250	0,007
Organische fase (10 vol % D2EHPA in kerosine)	250	0,98	250	4,80

Er is 5 minuten geroerd, waarbij weer een vlokkerige neerslag ontstond. De organische fase, die bij het strippen van de D2EHPA met 8 M HCl-oplossing in de eerste ronde is vrijgekomen, wordt nu hergebruikt om Fe^{3+} te extraheren uit een verse $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -oplossing. Dit is een na- bootsing van een recycling.

Strippen van Fe^{3+} uit D2EHPA, met 8 M HCl-oplossing

	vóór strippen		na strippen	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
Organische fase (10 vol % D2EHPA in kerosine)	250	4,80	250	1,03
8 M HCl-oplossing	250	0,008	255	3,77

Dezelfde verschijnselen als bij het strippen van Fe^{3+} in de eerste ronde werden waargenomen.

De organische fase is afkomstig van de Fe^{3+} -extractie met D2EHPA uit de tweede ronde.

De 8 M HCl-oplossing is afkomstig van de extractie van Fe^{3+} met TBP uit de eerste ronde.

87-133/R.22/JAV

20

Extractie van Fe^{3+} uit een 8 M HCl-oplossing, met TBP

	vóór extractie		na extractie	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
8 M HCl-oplossing	250	3,77	250	0,006
Organische fase (10 vol % TBP in kerosine)	250	1,16	250	4,92

Dezelfde soort verschijnselen als in de eerste ronde traden op, namelijk de vorming van twee lagen in de organische fase.

De 8 M HCl-oplossing is afkomstig van de extractie van Fe^{3+} met TBP uit de eerste ronde.

De organische TBP-fase is afkomstig van het strippen van Fe^{3+} met een 0,1 M Na_2CO_3 -oplossing uit de eerste ronde.

Strippen van Fe^{3+} uit TBP, met een 0,1 M Na_2CO_3 -oplossing

	vóór strippen		na strippen	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
Organische fase (10 vol % TBP in kerosine)	250	4,92	272	2,00
0,1 M Na_2CO_3 -oplossing	250	0	228	2,93

Er trad ondanks het voorzichtig roeren toch nog enige vermenging op tussen de waterfase en de organische fase bij het overbrengen van de vloeistoffen naar de scheitrechter (zie opmerking in de eerste ronde).

De organische fase is afkomstig van de extractie van Fe^{3+} uit een 8 M HCl-oplossing met TBP van de tweede ronde.

87-133/R.22/JAV

21

3de ronde

 Fe^{3+} -extractie met D2EHPA

	vóór extractie		na extractie	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
Waterfase (pH = 0,75)	250	3,83	250	0,001
Organische fase (10 vol % D2EHPA in kerosine)	250	1,03	250	4,85

Dezelfde verschijnselen treden op als bij de extractie in de eerste en tweede ronde.

De organische fase is afkomstig van het strippen van Fe^{3+} uit D2EHPA met een 8 M HCl-oplossing uit de tweede ronde.

Strippen van Fe^{3+} uit D2EHPA, met 8 M HCl-oplossing

	vóór strippen		na strippen	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
Organische fase (10 vol % D2EHPA in kerosine)	250	4,85	250	1,48
8 M HCl-oplossing	250	0,006	255	3,38

Dezelfde verschijnselen treden op als bij het strippen van Fe^{3+} in de eerste en tweede ronde.

De 8 M HCl-oplossing is afkomstig van de Fe^{3+} extractie uit 8 M HCl-oplossing met TBP uit de tweede ronde.

87-133/R.22/JAV

22

Extractie van Fe^{3+} in 8 M HCl-oplossing, met TBP

	vóór extractie		na extractie	
	ml	g Fe/l	ml	g Fe/l
8 M HCl-oplossing organische fase (10 vol % TBP in kerosine)	250	3,38	250	0,01
	250	2,00	250	5,37

Dezelfde verschijnselen traden op als bij de extractie bij de eerste en tweede ronde (zie opmerking eerste ronde). Er ontstaat weer circa 25 ml zware en 225 ml lichte organische fase. Het sterke vermoeden bestaat dat vrijwel al het Fe^{3+} zich in de zware fase van de organische fase geconcentreerd heeft.

De HCl-oplossing is afkomstig van het strippen van Fe^{3+} uit D_2EHPA met een 8 M HCl-oplossing uit de derde ronde.

De organische fase is afkomstig van het strippen van Fe^{3+} met een 0,1 M Na_2CO_3 -oplossing uit de tweede ronde.

Bij het strippen zijn geen metingen meer verricht aan Fe^{3+} -concentratie in de waterfase. De pH van de Na_2CO_3 -oplossing die aanvankelijk 9 was loopt terug naar 2,7.

Er ontstaat een bruingele heldere oplossing met daarboven een wit-geel schuim.

De regeneratieexperimenten met ijzer zijn na drie rondes beëindigd.

4. CONCLUSIES

- Solvent extractie van ijzer uit het afvalbeitszuur zal bij $\text{pH} = 0,5$ zonder veel problemen mogelijk zijn.

Bij de hoge ijzer- en zinkconcentratie in het afvalzuur is in één extractiestap een organische fase met een relatief hoge D2EHPA-concentratie van 20 vol % en hoge volumeverhouding van organische fase en waterfase toegepast.

- Vanwege de hoge ijzerconcentratie in de organische fase ontstond er een tweede organische fase. De vorming van deze fase kan worden voorkomen door een lagere D2EHPA-concentratie in de organische fase toe te passen. Dit houdt in dat een grotere volumeverhouding van organische- en waterfase nodig zal zijn. Er kan ook een "modifier", zoals tributylfosfaat (TBP), worden toegepast om de oplosbaarheid van het ijzer-D2EHPA-complex te verhogen.

- Een goede mogelijkheid om de extractie te verbeteren is het laten verlopen van de volledige extractie van ijzer uit de waterfase naar de organische fase in meerdere stappen met een relatief lage D2EHPA-concentratie in kerosine ($\leq 10\%$).

In elke stap wordt de ijzerbevattende afvalbeitszuurstroom in contact gebracht met een verse organische fase. In principe heeft men met dit systeem een hoge volumeverhouding van organische- en waterfase gecreëerd.

- Afhankelijk van de wensen die bestaan, kan met D2EHPA bij een iets hogere pH van 1 tot 2,5 ijzer en zink worden geëxtraheerd.

Er zal dan wel moeten worden nagegaan of bij de regeneratie van de D2EHPA geen problemen ontstaan.

- De overige metalen die in lage concentratie in de oplossing aanwezig blijven kunnen als volgt worden verwijderd, lood, met behulp van chromaattoevoeging (stoichiometrisch), waardoor lood als loodchromaat precipiteert.

Met oxydatie door natriumhypochloriet kan het mangaandioxyde worden geprecipiteerd.

De overblijvende vloeistof zal voornamelijk zink bevatten met weinig nikkel, chromaat, koper en cadmium.

Mogelijk dat voor deze vloeistof reeds een toepassing bestaat.

- De regeneratie van met ijzer beladen D2EHPA zal hoogstwaarschijnlijk op continue wijze zonder problemen verlopen, indien een twee lagen systeem in de organische fase kan worden voorkomen.
- Het lijkt mogelijk te zijn (dit is op kleine schaal in andere experimenten aangetoond) dat na de solvent extractie van ijzer, metalen in de waterfase, zoals mangaan, koper, lood, nikkel, cobalt en cadmium, en eventueel het restant aan ijzer, elektrolytisch kunnen worden neergeslagen door middel van een kathodische depositie.
Hierdoor zal de overblijvende vloeistof voornamelijk uit een zinkoplossing bestaan.
- Er kan aan de hand van de resultaten worden geconcludeerd dat het TUE/TNO-proces mogelijkheden biedt om ijzer, zink en eventueel andere metalen te extraheren uit het afvalbeitszuur.

5. LITERATUUR

Ritcey, G.M., A.W. Ashbrook.

Principles and application to proces metallurgy.

Part I and II.

Elsevier Science Publishers B.V., 1984.

T.J. Brok.

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

Afstudeerverslag TUE, Faculteit der Scheikundige Technologie.

Vakgroep Fysische Technologie, december 1986.

F.M.J. van den Berge, A.H.J. Tullemans, M.A.G. Vorstman.

Terugwinning van zuivere ijzer (III) zouten uit afvalslibben.

Stageverslag TUE, Faculteit der Scheikundige Technologie.

Vakgroep Fysische Technologie, 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 af te scheiden door middel van solvent-extractie, precipitatie en ionenwisseling. De volgende metalen kunnen uit de oplossing worden verwijderd: Fe, Mn, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Cd en Co.

De sulfaten en chloriden in oplossing kunnen worden verkregen door uitlegging 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.

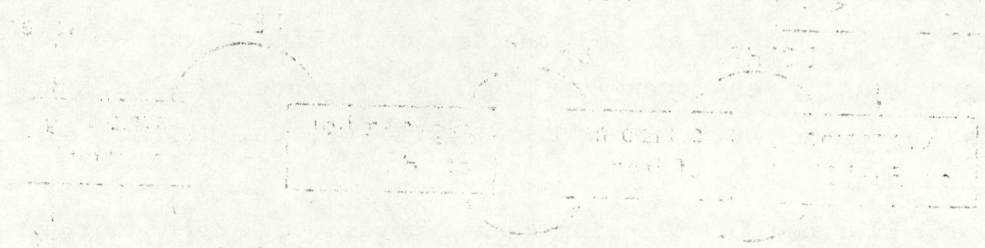
Indien ijzer in de vloeistof zit dan zal met de eerste module moeten worden gestart bij een pH tussen de 0 en 1.

Het volledige schema van het TUE/TNO-proces is in figuur 3 weergegeven. Het TUE/TNO-proces is onder te verdelen in de volgende stappen:

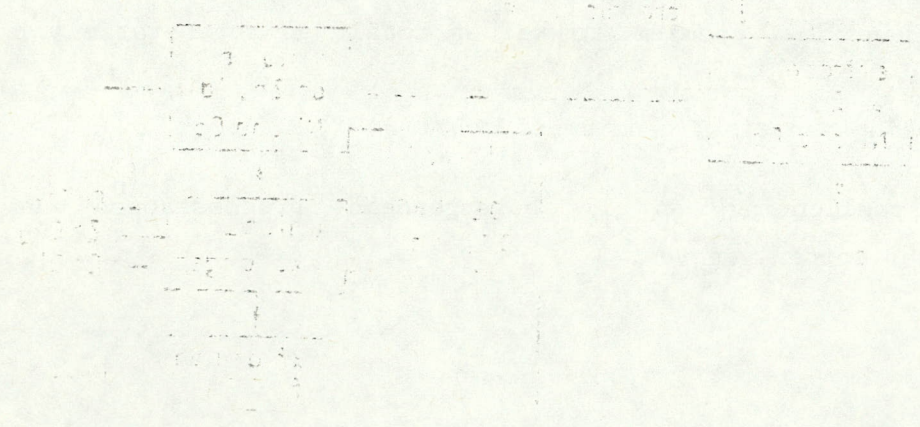
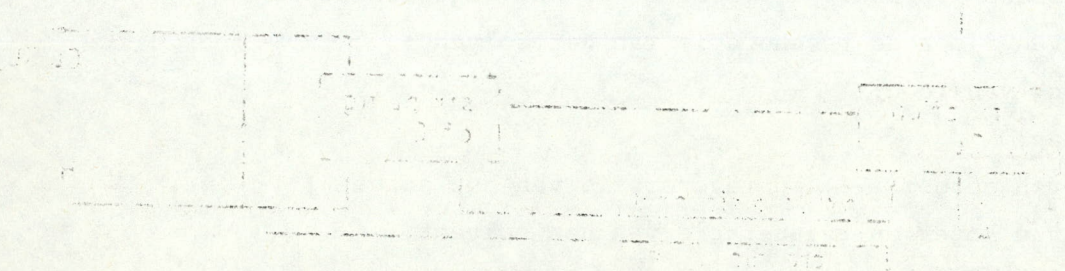
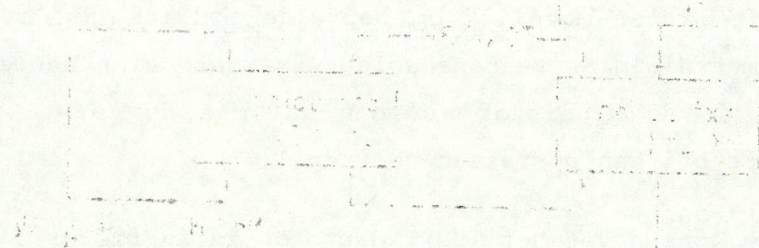
- extractie van ijzer en regeneratie van het solvent;
- verwijdering van lood;
- oxydatiestap;
- extractie van chroom (VI) en regeneratie van het solvent;
- extractie van koper en regeneratie van het solvent;
- extractie van zink, cadmium, nikkel en cobalt en regeneratie van het solvent;
- anionwisseling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

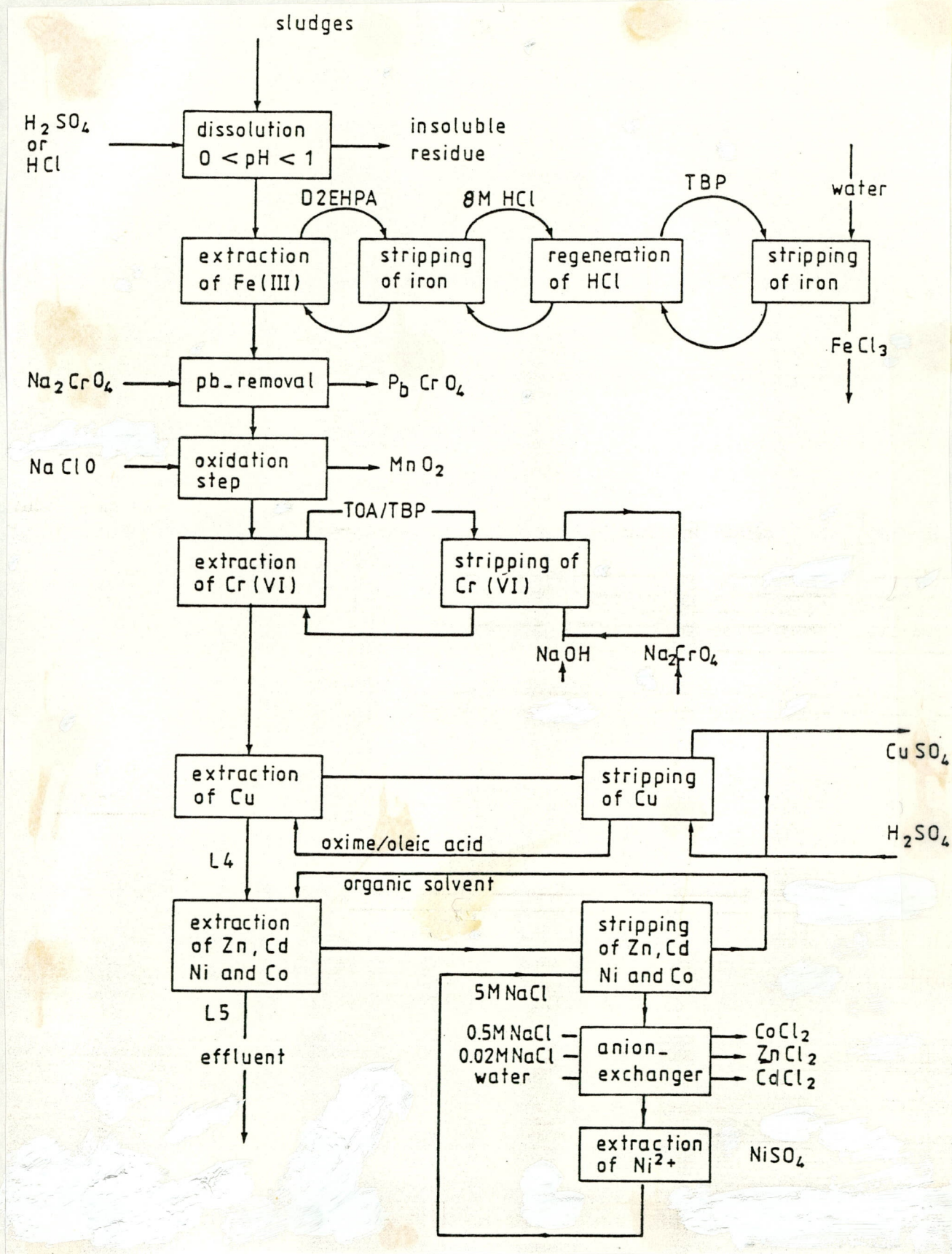
Er zal een toelichting van alle bovengenoemde processtappen van het TUE/TNO-proces worden gegeven.

UNIT 1
SECTION 1
2



UNIT 1
UNIT 2
UNIT 3





Figuur 3: 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 de 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 natriumchromaat. 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 uit TOA en TBP in kerosine bestaat (TOA = tri-octylamine en TBP = 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 uit 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 in 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 0,3 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 anionwisselaar 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 bij 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.