

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer

Eindrapport

Referentienummer 93-390
Dossiernummer 112322-24290
Datum november 1993
NP

Auteur
Ir. H.J. Luggenhorst

Trefwoord(en)
– haalbaarheidsstudie
– pyrohydrolyzer
– afvalstoffen (metaalhoudend)
– metaalscheiding

Bestemd voor
Senter
t.a.v. Drs. K.E. Knol

Samenvatting

In opdracht van Senter is door de afdeling Milieutechnologie van IMET-TNO, een haalbaarheidsstudie verricht naar de mogelijkheid om afvalstoffen te verwerken in een pyrohydrolyzer. Aanleiding voor de studie was dat bij de Programmacommissie van het IOP-Milieutechnologie, onderdeel Recycling, behoefte bestond aan een nadere onderbouwing van het onderzoekvoorstel, getiteld: 'Ontwikkeling van een pyrohydrolyzer voor de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen'. Dit voorstel is door de afdeling Milieutechnologie van het Instituut voor Milieu- en Energietechnologie TNO (IMET) en de Faculteit der Mijnbouwkunde en Petroleumwinning van de Technische Universiteit Delft in 1992, in het kader van het IOP-Milieutechnologie, onderdeel Recycling, ingediend.

Tijdens de beoordeling van het voorstel door de Programmacommissie van het onderdeel Recycling, is naar voren gekomen dat het voorstel, ondanks het feit dat het als kwalitatief goed werd beoordeeld, niet voor toekenning in aanmerking kwam. De bezwaren van de Programmacommissie richten zich voornamelijk op de brede opzet van het onderzoek, mogelijke technische risico's en fundamentele nadelen en een twijfelachtige economische haalbaarheid van de voorgestelde uitvoeringsvorm van pyrohydrolyse in een draaitrommeloven.

De haalbaarheidsstudie bestond uit een gericht literatuuronderzoek en een interview met een gebruiker van een pyrohydrolyzer installatie, namelijk Hoogovens IJmuiden.

Uit de studie komt naar voren, dat de toepassing van pyrohydrolyse voor de onderlinge scheiding van metalen, ook in internationaal verband, nog niet eerder is onderzocht. De ontwikkeling van een dergelijke pyrohydrolyzer is dan ook in hoge mate innovatief en vraagt om fundamenteel wetenschappelijk onderzoek naar onder andere de thermodynamische en reactiekinetische aspecten hiervan.

Uit de studie blijkt verder dat voor de verwerking van afvalstoffen in veel gevallen waarschijnlijk een (aangepast) fluid bed als een pyrohydrolyzer toegepast kan worden. In een aantal gevallen heeft een nieuw te ontwikkelen type pyrohydrolyzer, bijvoorbeeld een draaitrommeloven, de voorkeur. Een fluid bed kan bijvoorbeeld niet toegepast worden wanneer:

1. Door sterke agglomeratie dermate grote granulaire deeltjes worden gevormd dat de betreffende deeltjes niet te fluïdiseren zijn;
2. De voeding uit een slurry bestaat waarbij de gedoseerde deeltjes de vereiste deeltjesgrootteverdeling van het fluid bed te sterk verstoren.

Door de ontwikkeling van een nieuwe toepassing voor een pyrohydrolyzer ontstaat de mogelijkheid van verwerking van metaalhoudende (chemische) afvalstoffen die in bestaande hydro- en pyrometallurgische processen niet, of slechts tegen hoge kosten, verwerkt kunnen worden.

Wel dient rekening gehouden te worden met het feit dat een pyrohydrolyzer voor het afscheiden van metalen in de chloridevorm in het algemeen niet als een op zichzelf staand proces toegepast kan worden. De pyrohydrolyzer zal een onderdeel van een totaal verwerkingsproces dienen te zijn.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

Uit de studie blijkt dat de kans op de vorming van dioxines en/of furanen tijdens het pyrohydrolyseproces gering is. In het proces is weinig of geen zuurstof aanwezig, hetgeen essentieel is voor de meest waarschijnlijk vormingsreactie van dioxines, en de temperatuur van 825 °C is te hoog voor dioxinevorming. Het 'gevaarlijke' temperatuurtraject van 200 - 400 °C wordt tijdens het afkoelen van het afgas zeer snel doorlopen.

Mocht het toch nodig zijn een nieuw type pyrohydrolyzer in de vorm van een draaitrommeloven te ontwerpen, dan zijn de technische risico's, als mechanische complexiteit en corrosieproblemen, te minimaliseren door gebruik te maken van kennis opgedaan tijdens de constructie en gebruik van bestaande types pyrohydrolyzers en grootschalige toepassingen van draaitrommelovens zoals onder andere AVI-verbrandingsovens en Waelz-ovens. Voor pyrohydrolyzers in de vorm van een fluid bed geldt dat dit type pyrohydrolyzer reeds op de markt verkrijgbaar is.

Gezien de voordelen en potentiële toepassingsmogelijkheden van een pyrohydrolyzer voor de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen, en gezien de nieuwheid en mogelijke technische risico's verbonden aan de ontwikkeling van een nieuw type pyrohydrolyzer, wordt aanbevolen in het kader van het IOP-Milieutechnologie, onderdeel Recycling, onderzoek uit te voeren naar de ontwikkeling van een pyrohydrolyzer voor afvalverwerking.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

Inhoudsopgave

	Samenvatting	2
1	Inleiding	5
2	Pyrohydrolyse, stand der techniek.....	8
2.1	Het principe van pyrohydrolyse.....	8
2.2	Uitvoeringsvormen van de pyrohydrolyzer.....	9
3	Technische en milieuhygiënische risico's	12
3.1	Chloorgebruik.....	12
3.2	Vorming toxische verbrandingsprodukten.....	14
3.2.1	Vorming uit chemisch vergelijkbare precursors.....	15
3.2.2	Katalytische vorming uit chemisch sterk verschillende precursors	15
3.2.3	Trace chemistries of fire hypothese.....	16
3.2.4	Tegengaan van de dioxinevorming bij pyrohydrolyse.....	16
3.3	Emissies naar water en lucht	19
3.4	Technische risico's	20
3.4.1	Mechanische risico's	20
3.4.2	Corrosie	21
3.4.3	Kinetiek	22
4	Toepassingsmogelijkheden in de verwerking afvalstoffen	24
5	Economische haalbaarheid	27
6	Conclusies en aanbevelingen.....	29
7	Literatuur.....	31
8	Verantwoording	32

1 Inleiding

Metaalhoudende afvalstoffen vormen een ernstig milieuhygiënisch probleem. Dit geldt met name voor die afvalstoffen, waarin de aanwezigheid van zware metalen een potentieel milieurisico met zich meebrengt. Een eenduidige definiëring van afvalstoffen met dit kenmerk is niet echt goed te geven, maar daartoe horen in ieder geval die afvalstoffen, die op grond van hun metaalgehalte moeten worden aangemerkt als chemisch afval.

Uit de 'Jaarcijfers Chemisch Gevaarlijk Afval 1990' [1] blijkt dat van al het metaalhoudende chemisch afval, dat jaarlijks in Nederland vrij komt, jaarlijks slechts 25.000 ton wordt verwerkt in metaalterugwinningsprocessen. Dit is slechts circa 5% van de totale hoeveelheid metaalhoudend chemisch afval die ontstaat. Het overgrote deel van de genoemde afvalstoffen wordt gestort op het eigen bedrijfsterrein of afgevoerd naar een daartoe bestemde stortplaats.

Metaalhoudend chemisch afval is de verzamelnaam voor een zeer heterogene groep afvalstoffen, die op grond van hun metaalgehalte moeten worden aangemerkt als chemisch afval. Deze groep omvat onder andere afvalstoffen zoals metaalhoudende slibben, sludges en filterkoeken, metaal- en filterstoffen, batterijen en accu's, katalysatoren en vloeistoffen uit de oppervlaktebehandeling (onder andere galvanische industrie). De afvalstoffen vertonen onderling zeer grote verschillen ten aanzien van fysische verschijningsvorm en samenstelling (aard en gehalte van metalen en nevencomponenten). Maar ook de vrijkomende hoeveelheid kan variëren tussen enkele tonnen tot vele tienduizenden tonnen per jaar, met als uitschieter jarosiet, waarvan jaarlijks 220.000 ton wordt geproduceerd door één enkel bedrijf (Budelco).

Exacte gegevens omtrent de bronnen en hoeveelheden metaalhoudend chemisch afval, die in Nederland vrijkomen, ontbreken. De meest recente en nauwkeurige gegevens worden wat dit betreft gevonden in de rapportage van de studie 'Hydro- en pyrometallurgische verwerking van metaalhoudende afvalstoffen' [2] die door CIVI en IMET-TNO is uitgevoerd in het kader van het programma T-2000. In deze studie zijn van clusters van metaalhoudende afvalstoffen de vrijkomende hoeveelheden bepaald.

Voor de hoogwaardige verwerking van metaalhoudend chemisch afval staan in principe twee routes open: hydrometallurgische, respectievelijk pyrometallurgische processen. Beide technieken vinden hun oorsprong in de winning van metalen uit primaire grondstoffen (ertsen) en op dit terrein is wereldwijd dan ook al veel kennis en ervaring beschikbaar. Klassieke hydro- en pyrometallurgische processen bieden echter lang niet altijd een oplossing voor de verwerking van metaalhoudend chemisch afval. De redenen hiervoor zijn:

- complexiteit (zowel qua fysische eigenschappen als chemische samenstelling) van afvalstoffen ten opzichte van ertsen;
- het vóórkomen van combinaties van metalen die in natuurlijke ertsen niet samen vóórkomen;
- aanwezigheid van componenten die een storende invloed hebben op hydro- en pyrometallurgische processen.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

Om bovenstaande redenen, kan verwerking van metaalhoudend chemisch afval alleen dan van de grond komen, wanneer nieuwe scheidingsconcepten worden ontwikkeld, die soms zullen berusten op volledig nieuwe technologieën. In dit verband kan de ontwikkeling van een pyrohydrolyzer, als geïntegreerde unit-operation in een metaalverwinningsproces, van groot belang zijn om een doorbraak te bewerkstelligen bij de verwerking van metaalhoudend chemisch afval.

Pyrohydrolyse berust op het principe dat een metaalhoudende grond- of afvalstof, onder verhoogde temperatuur in contact wordt gebracht met water onder aanwezigheid van chloriden. Afhankelijk van de condities zullen sommige metalen, onder andere ijzer, chroom, mangaan en nikkel worden gehydrolyseerd tot metaaloxiden, die in het algemeen niet vluchtig zijn. Een aantal andere metalen, waaronder zink, cadmium, lood, kwik, koper, tin maar bijvoorbeeld ook goud, zilver en bismuth, hebben nauwelijks de neiging te hydrolyseren, en zullen omgezet worden in chloriden. In het algemeen kan worden gesteld dat de metalen, die niet worden gehydrolyseerd, als chloride een hoge vluchtigheid hebben.

Op basis van het principe van pyrohydrolyse is het derhalve mogelijk een onderlinge scheiding te bewerkstelligen tussen enerzijds niet-vluchtige metaaloxiden en anderzijds vluchtige metaalchloriden. Gelijktijdig met het scheiden van de twee groepen metalen kan het reagens zoutzuur teruggewonnen worden.

Het principe lijkt vooral zo interessant omdat de metalen, die een grote neiging hebben tot vorming van metaaloxiden, in het algemeen goed afzetbaar zijn in onder andere de staalindustrie en, afhankelijk van de specificaties van het metaaloxide, ook bij de vervaardiging van onder andere permagneten.

De toepassing van het principe van pyrohydrolyse is op zich niet nieuw, aangezien momenteel 2 typen installaties op de markt zijn, berustend op het principe van de spray-roaster (Ruthner/Andritz, Woodall/Duckham) en het fluidized bed (Lurgi/Keramchemie). Bestaande installaties richten zich met name op de terugwinning van zoutzuur uit ijzerhoudend beitszuur waarbij, door de omzetting van ijzerchloride in ijzeroxide, een afzetbaar produkt wordt verkregen. In ander processen worden zuivere metaaloxides (onder andere nikkel- en magnesiumoxide) geproduceerd uit chloride-oplossingen waarin, naast deze metalen, andere metalen slechts in zeer geringe concentraties mogen voorkomen. In géén van de bestaande processen wordt pyrohydrolyse toegepast om een onderlinge scheiding van metalen te kunnen bewerkstelligen en voor zover ons bekend is wordt hiernaar ook nog geen onderzoek verricht.

Door de afdeling Milieutechnologie van het Instituut voor Milieu- en Energietechnologie TNO (IMET) en de Faculteit der Mijnbouwkunde en Petroleumwinning van de Technische Universiteit Delft is in 1992, in het kader van het IOP-Milieutechnologie, onderdeel Recycling, een onderzoekvoorstel ingediend, getiteld: 'Ontwikkeling van een pyrohydrolyzer voor de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen'.

De belangrijkste doelstelling van het onderzoek was de ontwikkeling van een nieuw type pyrohydrolyzer, die kan worden ingezet voor de onderlinge scheiding van metalen op basis van hun neiging tot hydrolyseren. Een andere doelstelling was dat met de nieuwe pyrohydrolyzer een produkt wordt verkregen, waarvan de kwaliteit superieur is aan die van bestaande processen. Hierdoor ontstaan nieuwe respectievelijk betere afzetmogelijkheden voor het geproduceerde ijzeroxide.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

Tijdens de beoordeling van het voorstel door de Programmacommissie van het onderdeel Recycling, is naar voren gekomen dat het voorstel, ondanks het feit dat het als kwalitatief goed werd beoordeeld, niet voor toekenning in aanmerking kwam. De bezwaren van de Programmacommissie richten zich voornamelijk op de volgende punten:

1. Het voorstel is te breed van opzet en richt zich onvoldoende op de verwerking van reststromen die vrijkomen tijdens de verwerking van complexe afgedankte goederen.
2. Aan de voorgestelde technologie lijken grote technische risico's, alsmede enkele fundamentele nadelen verbonden.
3. De economische haalbaarheid van het voorgestelde proces lijkt twijfelachtig.

In overleg met de secretaris van het IOP-Recycling, drs. K.E. Knol, is vastgesteld dat het nuttig zou zijn, het in dit rapport beschreven haalbaarheidsonderzoek uit te voeren ten einde duidelijkheid te scheppen omtrent de sterke en zwakke kanten van de pyrohydrolyzer, wanneer deze ingezet zou worden voor de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen. Het haalbaarheidsonderzoek zou zich vooral moeten richten op de hierboven genoemde punten.

In hoofdstuk 2 van deze haalbaarheidsstudie zal het principe van de pyrohydrolyse kort worden beschreven. Bovendien wordt aangegeven in hoeverre bestaande types pyrohydrolyzers ingezet kunnen worden voor de verwerking van afvalstoffen en onder welke omstandigheden eventueel een nieuw te ontwikkelen uitvoeringsvorm nodig zal zijn. Vervolgens wordt in hoofdstuk 3 ingegaan op de technische en milieuhygiënische risico's zoals deze door de Programmacommissie zijn aangegeven.

Een aantal afvalstoffen die mogelijk in een pyrohydrolyzer verwerkt kunnen worden, zullen worden beschreven in hoofdstuk 4. Daar waar mogelijk wordt ook aangegeven in welke fracties de betreffende afvalstoffen gesplitst worden.

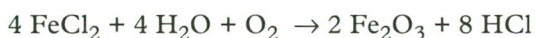
Enige indicaties omtrent de economische haalbaarheid van het proces worden gegeven in hoofdstuk 5. Het rapport wordt afgesloten met een aantal conclusies en aanbevelingen, beschreven in hoofdstuk 6.

2 Pyrohydrolyse, stand der techniek

2.1 Het principe van pyrohydrolyse

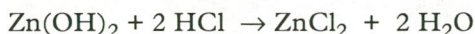
Pyrohydrolyse is gebaseerd op de reactie van metaalchloriden met water en zuurstof waarbij het metaal omgezet wordt in oxide terwijl het chloride gebonden wordt in de vorm van zoutzuur. Als voorbeeld kan de verwerking van afvalbeitszuren (FeCl_2) worden genomen.

De optredende reactie van ijzer(II)chloride met water en zuurstof tot ijzer(III)oxide kan met de volgende reactievergelijking beschreven worden:



Ook chroom-, mangaan-, magnesium- en nikkelchloride worden gehydrolyseerd tot, in het algemeen niet-vluchtige, metaaloxiden.

Een aantal andere metalen, waaronder zink, cadmium, lood, kwik, koper, tin maar bijvoorbeeld ook goud, zilver en bismuth, hebben nauwelijks de neiging te hydrolyseren, en zullen, vanuit de oxidische of zoutvorm, omgezet worden in chloriden. De omzetting van zinkhydroxide in zinkchloride verloopt bijvoorbeeld volgens de reactievergelijking:



Voor deze reactie dient zoutzuur aan het systeem toegevoegd te worden.

In het algemeen kan worden gesteld dat de metalen, die niet worden gehydrolyseerd, als chloride een hoge vluchtigheid hebben.

Dit verschil in chemische eigenschappen van de verschillende metalen kan gebruikt worden om een scheiding van metalen te bewerkstelligen. Alle elementen die hydrolyseren, dan wel niet-vluchtige chlorides vormen, verlaten de reactor via het calcinaat terwijl niet of moeilijk te hydrolyseren elementen via het afgas de reactor verlaten. Deze elementen kunnen vervolgens uit het afgas teruggewonnen worden.

Bij het verwijderen van de vluchtige metaalchlorides uit het afgas, wordt een geconcentreerde, zure oplossing van metaalchlorides verkregen. De aanwezige metalen zullen vervolgens uit deze oplossing teruggewonnen moeten worden. Dit geeft aan dat pyrohydrolyse in het algemeen niet als een op zich staand proces mag worden beschouwd. Zeker wanneer sprake is van een (complex) mengsel van metalen dient het eerder beschouwd te worden als een schakel binnen totaal verwerkingsproces.

Alleen in toepassingen waarin alle componenten in het calcinaat worden opgenomen, verwerking ijzerchloride oplossingen en produktie van zuivere oxides en mengoxides, kan de pyrohydrolyzer toegepast worden als een op zichzelf staand proces.

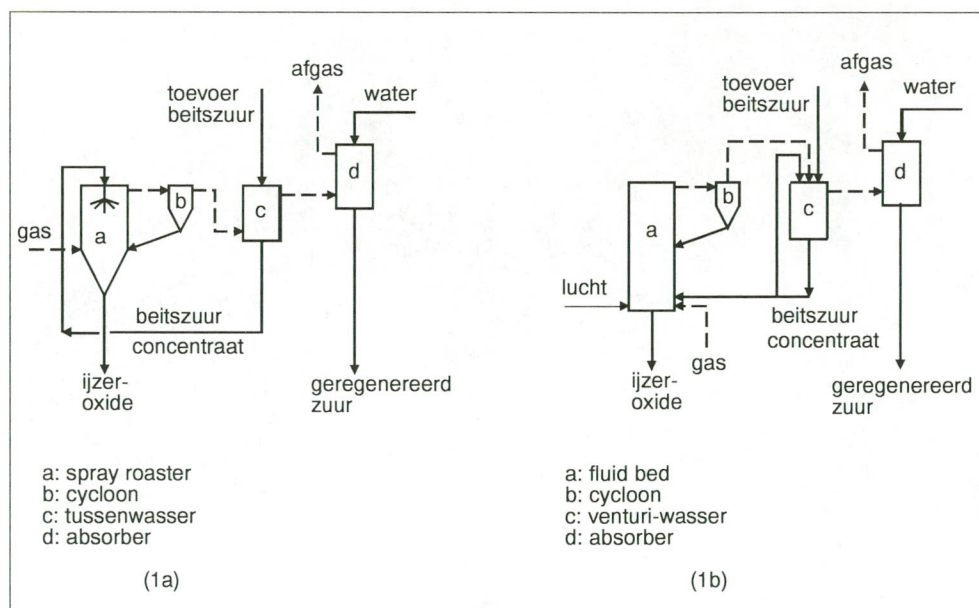
Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer Eindrapport

Bij pyrometallurgie wordt gebruik gemaakt van verschillen in vluchtigheid en smeltgedrag van metalen. Reducerend respectievelijk oxiderend karakter van het milieu waarin pyrometallurgie wordt bedreven zijn 'sturingsmechanisme'.

In de pyrohydrolyse wordt zoutzuur gebruikt om een scheiding te kunnen maken tussen vluchtige metaalchlorides en niet-vluchtige oxides. Hierdoor is het niet nodig metaalionen te reduceren; de aanwezige kationen kunnen als zodanig behandeld worden. Aangezien het vervluchtigen van de metaalchlorides veelal bij een aanzienlijk lagere temperatuur uitgevoerd kan worden dan de vervluchtiging van de overeenkomstige metalen, en de metaalionen niet gereduceerd behoeven te worden, is het energieverbruik van pyrohydrolyse lager dan van conventionele pyrometallurgie.

2.2 Uitvoeringsvormen van de pyrohydrolyzer

Er zijn twee conventionele typen pyrohydrolyzers op de markt; de spray-roaster (Ruthner/Andritz, Woodall/Duckham) en het fluidized bed (Lurgi/Keramchemie), zie figuur 1 [3]. Over de gehele wereld zijn ongeveer 100 spray-roasters en 100 fluidized bed pyrohydrolyzers in bedrijf.



Figuur 1 Schematische weergave van een spray-roaster (1a), zoals opgesteld staat bij Hoogovens IJmuiden, en een fluidized bed pyrohydrolyzer (1b) [3], Krupp - Bochum

Van beide technieken wordt de spray-roaster het meest universeel toegepast, en wel hoofdzakelijk voor de verwerking van beitszuren (FeCl_2). Het geproduceerde ijzeroxide kan niet in de staalindustrie ingezet worden omdat het chloride bevattende ijzeroxide-poeder de werking van de smeltovens stoort. Bovendien is het poeder dermate fijn, dat het zonder voorbehandeling (pelletisering) direct uit de smeltovens zou worden geblazen.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

In feite bestaat er maar één beperkte directe afzetmarkt voor het ijzeroxide; de permagneetindustrie. Voor andere toepassingen dient het materiaal een extra behandeling te ondergaan.

Bovendien heeft een spray-roaster het nadeel dat het te verwerken zuur redelijk zuiver moet zijn. Wanneer de voeding onvoldoende zuiver is, ontstaat een ijzeroxideproduct dat niet meer naar de permagneetindustrie afgezet kan worden.

Andere toepassingen van de spray-roaster zijn te vinden in de keramische industrie. Hierbij worden, uitgaande van zuivere chlorideoplossingen, onder andere aluminiumoxide, aluminium-/titaanoxide, aluminium-/nikkeloxide, zirconiumoxide, cobaltoxide en magnesiumoxide, geproduceerd [4, 5].

Het fluidized bed systeem levert, in tegenstelling tot een spray-roaster, een dichte granulaire vaste stof met interessante toepassingsmogelijkheden. Bovendien is het fluid bed in principe veel beter in staat verontreinigingen te verwerken. Van deze mogelijkheid is tot op heden nog nauwelijks of geen gebruik gemaakt, ook omdat dit wezenlijke aanpassingen van de apparatuur vereist.

In conventionele systemen wordt de voeding in contact gebracht met het afgas. Bij aanwezigheid van metaalchlorides in het afgas, hetgeen de basis voor metaalscheidingen met behulp van een pyrohydrolyzer is, zullen deze opnieuw opgenomen worden in de voeding; de metalen worden niet afgescheiden maar zullen zich gaan ophopen in het systeem. Zoals in § 2.1 genoemd, zal voor dit type toepassing, verwerking van (sterk) verontreinigde oplossingen, de pyrohydrolyzer onderdeel uit moeten maken van een totaal verwerkingsproces waarbij de vervluchtigde metaalchlorides teruggewonnen worden uit het afgas.

Juist deze afscheiding van de vervluchtigde metaalverbindingen uit het afgas, ten behoeve van terugwinning van deze componenten, is een ontwikkeling die, ook in internationaal verband, nog niet eerder is onderzocht. Vandaar dat hier sprake is van een hoge mate van innovatie.

Voorbeelden van de toepassing van een fluid bed pyrohydrolyzer zijn onder andere de produktie van nikkel- en cobaltoxide vanuit gezuiverde chlorideoplossingen [6].

Moeilijk te hydrolyseren metaalchlorides kunnen in een fluid bed problemen opleveren. Bij te sterke agglomeratie van smeltende chlorides kunnen de granulaire deeltjes aangroeien tot een niet fluidiseerbare afmeting [7]. Als gevolg van de de-fluidisatie kan een volledige verstoring van het systeem optreden. Alleen wanneer de deeltjesgrootte verdeling in het bed in de hand gehouden kan worden, kan een fluid bed ingezet worden.

Bij sterk agglomererende verbindingen, waarbij grote granulaire deeltjes kunnen ontstaan, is een uitvoeringsvorm nodig waar de deeltjesgrootte(verdeling) in principe geen rol speelt.

Wanneer een pyrohydrolyzer gevoed kan worden met een slurry, neemt het energieverbruik van het systeem af. In een slurry kan immers veel hogere 'metaalconcentratie' worden toegepast dan in een ware oplossing, waardoor per eenheid toegevoerd metaal veel minder vloeistof verdampt hoeft te worden in het systeem.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

Een spray-roaster is niet in staat slurries te verwerken. Omdat de voeding van de spray-roaster moet worden verneveld, is de kolom uitgerust met meerdere sproeiers. De aanwezigheid van vaste stof in de voeding kan in korte tijd leiden tot verstoppingen in het toevoersysteem.

Voor een fluid bed geldt te allen tijde dat de deeltjesgrootteverdeling in het fluid bed binnen nauwe grenzen gehandhaafd moet worden. Wanneer hieraan niet kan worden voldaan is de kans op verstoring van het fluid bed zeer groot. Bij het doseren van een slurry betekent dit dat de vaste stof deeltjes uit de voeding, de deeltjesgrootteverdeling in het fluid bed niet mag verstoren. Fijn materiaal zal voldoende snel geagglomereerd moeten worden omdat het anders uit het bed wordt geblazen. De gevoede deeltjes mogen echter de maximale afmeting van de beddeeltjes niet overschrijden omdat ze het bed kunnen de-fluïdiseren, dan wel te snel worden afgevoerd. Een te korte verblijftijd leidt tot een onvolledige verwijdering van de vluchtige componenten. Ook dit kan een reden zijn om na te gaan of een andere configuratie dan een fluid bed toegepast kan worden.

Door de ontwikkeling van een aangepaste uitvoering van een pyrohydrolyzer ontstaat de mogelijkheid van verwerking van metaalhoudende (chemische) afvalstoffen die in bestaande hydro- en pyrometallurgische processen niet, of slechts tegen hoge kosten, verwerkt kunnen worden.

Afhankelijk van de aard en de samenstelling van de te verwerken afvalstoffen, kan voor de uitvoeringsvorm van de pyrohydrolyzer gekozen worden voor een (aangepast) fluid bed, of moet gebruik gemaakt worden van een nog te ontwikkelen nieuwe uitvoeringsvorm; bijvoorbeeld een draaitrommeloven.

3 Technische en milieuhygiënische risico's

3.1 Chloorgebruik

Het pyrohydrolyseproces is gebaseerd op de chloride-hydrometallurgie, terwijl de maatschappelijke druk momenteel gericht is op de vermindering van het chloorverbruik. Dit lijkt in zekere zin een tegenstrijdig gegeven. Er moet echter rekening gehouden worden met de enorme diversiteit van verbindingen waar het element chloor in voorkomt. Dit kan variëren van zeer giftige organochloorverbindingen zoals PCB's, zie § 3.2, en voor het menselijk lichaam noodzakelijke verbindingen als natriumchloride (keukenzout) en kaliumchloride.

De vorm waarin het element chloor in het pyrohydrolyseproces wordt toegepast, is de vorm waarin het in de natuur (hoofdzakelijk) voorkomt; als chloride.

Door middel van een rekenvoorbeeld, waarbij een massabalans voor ijzer, zink, lood en chloride wordt opgesteld, zal getracht worden aan te geven dat het proces nauwelijks chloride **verbruikt** doch hoofdzakelijk **gebruikt**. Het chloride in het systeem wordt gebruikt om een scheiding tussen twee groepen metalen aan te brengen; de metalen die tijdens het proces omgezet worden in vaste oxiden en de metalen die in de vorm van chlorideverbinding verdampen.

Het rekenvoorbeeld gaat uit van de behandeling van zinkrijk Hoogovengasstof. Deze afvalstof komt vrij de Hoogovens. Dit materiaal, waar jaarlijks circa 10.000 ton van vrijkomt terwijl er circa 70.000 ton als historische last aanwezig is, wordt op eigen terrein van Hoogovens opgeslagen. In onderstaande tabel wordt de samenstelling van het materiaal gegeven.

Tabel 1 Samenstelling zinkrijk Hoogovengasstof

Component	Gehalte (% droge stof)		
Fe	18	-	35
Zn	2	-	8
Pb	0,5	-	1,5
C	25	-	35
CaO	3	-	5
Al ₂ O ₃	3	-	5
SiO ₂	1	-	2
MgO	1	-	2
MnO	0,3	-	0,5

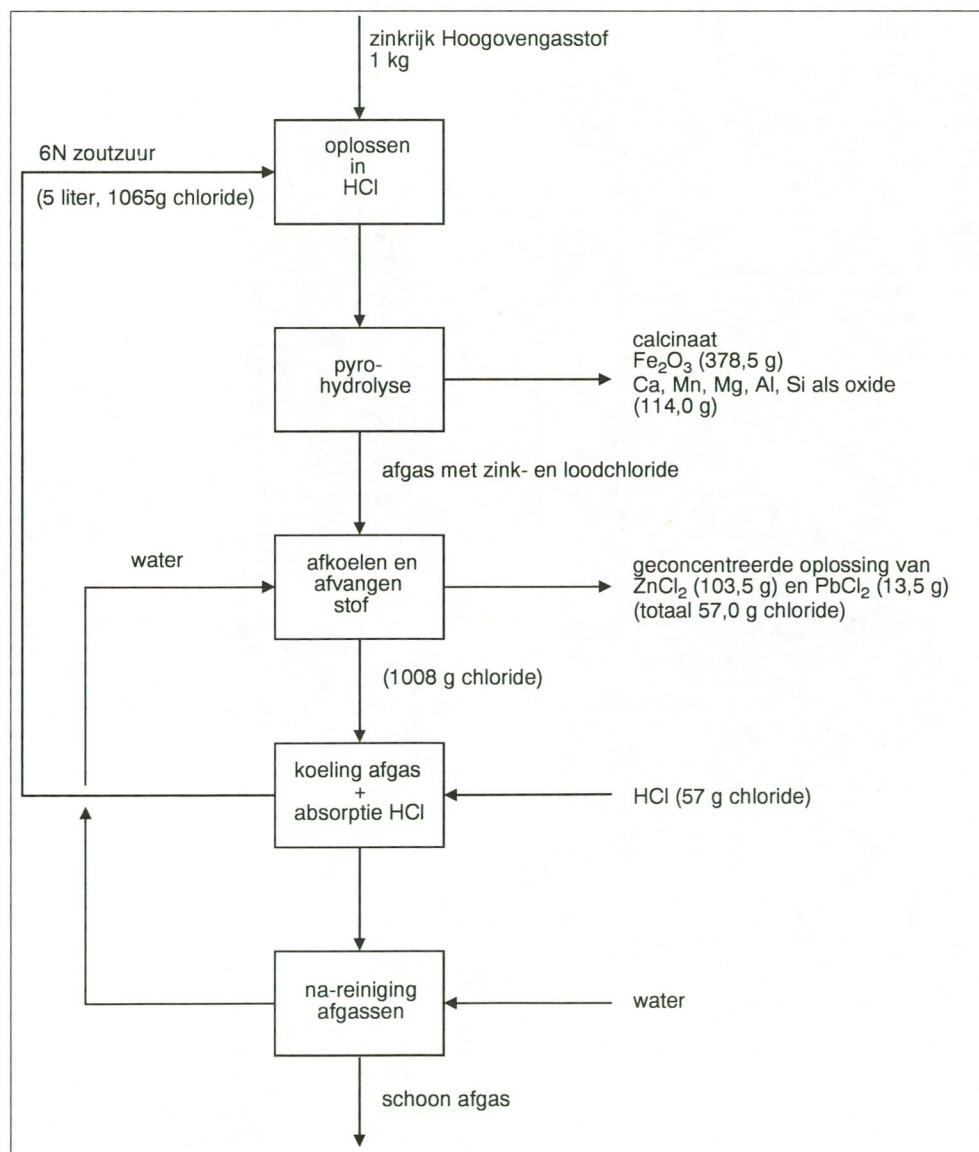
Om een berekening uit te kunnen voeren, wordt aangenomen dat het ijzer geheel in de vorm van driewaardig ijzer aanwezig is. Deze aanname is van belang voor het afschatten van de hoeveelheid zoutzuur nodig om al het materiaal in oplossing te brengen. Hierbij wordt er vooralsnog van uitgegaan dat niet met slurries gewerkt wordt in de pyrohydrolyzer. Bovendien wordt voor het gehalte van de verschillende compo-

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer Eindrapport

nenten uitgegaan van de gemiddelde waarde van de gegeven ranges. De resultaten van de berekeningen zijn gegeven in figuur 2.

Tijdens de pyrohydrolysereactie zullen een aantal metaalchlorides gehydrolyseerd worden tot oxide. De gevormde oxiden worden afgescheiden in de vorm van een vast calcinaat. De elementen ijzer, calcium, mangaan, magnesium, aluminium en silicium zullen naar verwachting gehydrolyseerd worden. Van de zware metalen zink en lood is het zeker dat ze in de vorm van een vluchtig chloride in de gasfase komen.

Tijdens pyrohydrolyse wordt brandstof, bijvoorbeeld aardgas, aan de reactor toegevoerd ten einde de gewenste temperatuur te bereiken. Bij het verwerken van het Hoogovengasstof wordt een deel van de benodigde energie verkregen door de verbranding van de koolstof aanwezig in de afvalstof.



Figuur 2 Sterk vereenvoudigd blokschema van een pyrohydrolyseproces voor de verwerking van afvalstoffen

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

Het afgas wordt gekoeld zodat de vluchtige metaalchloriden condenseren/sublimeren, waarna de vaste stof wordt opgelost in water. Deze warmte- en stofoverdracht kunnen gecombineerd worden door bijvoorbeeld een Venturi-scrubber toe te passen. De temperatuur van de geconcentreerde oplossing is gelijk aan kookpunt van de oplossing bij de heersende druk. Op deze manier wordt, gelijktijdig met de metaalchloriden, een minimale hoeveelheid water en HCl afgevangen.

Met de geconcentreerde chlorideoplossing wordt 5,4% (57 g) van het toegevoerde chloride aan het pyrohydrolyseproces onttrokken in de vorm van metaalchloride. De overige 94,6% wordt binnen het proces gerecirculeerd. Afhankelijk van de verdere verwerking van de geconcentreerde stroom gaat het chloride echt verloren, wanneer het materiaal in andere verbindingen wordt omgezet waarbij het chloride uiteindelijk in een afvalstroom verdwijnt, of wordt het ingezet met (gedeeltelijk) nuttig gebruik van zowel metalen als chloride. Dit laatste geldt bijvoorbeeld als het geproduceerde metaalconcentraat, na verwijdering van lood, kan worden ingezet bij de vervaardiging van flux-middelen voor de galvanische industrie.

Overigens onderscheidt pyrohydrolyse ten opzichte van het bovenstaande in geen enkel opzicht van hydrometallurgie. Ook hier is het in het algemeen niet eenvoudig een nuttige bestemming te vinden voor de anionen die zijn gebonden aan de in oplossing gebrachte metalen. Het voordeel van pyrohydrolyse is daarbij dat het slechts niet-hydrolyserende metalen chloride binden, terwijl in hydrometallurgische processen alle oplosbare metalen anionen zullen consumeren.

Dit leidt tevens tot een ander belangrijk voordeel van pyrohydrolyse in het geval van een afvalstof veel hydrolyseerbare metalen bevat, met name ijzer. In dit geval hebben conventionele hydrometallurgische processen te maken met het feit dat naast zware metalen onvermijdelijk veel ijzer in oplossing zal worden gebracht. Ergens in het proces zal dit moeten worden verwijderd, hetgeen veel chemicaliën kost, terwijl het afgescheiden ijzerprodukt zelden afzetbaar is, zelfs vaak nog als chemisch afval dient te worden beschouwd door ongewenste verontreinigingen in het ijzerprodukt. Pyrohydrolyse kent deze problemen niet of in mindere mate, zoals uit het voorgaande beschreven in dit rapport duidelijk moge zijn.

Door het afvalmateriaal in de vorm van een slurry te verwerken, waarbij niet alle aanwezige componenten in oplossing gaan, kan de circulerende hoeveelheid zoutzuur, HCl én water, sterk verlaagd worden.

3.2 Vorming toxische verbrandingsprodukten

Het is bekend dat tijdens de verbranding van afvalstoffen, bijvoorbeeld huishoudelijk afval, toxische verbrandingsprodukten, zoals dioxines en furanen, kunnen ontstaan.

Ook in het pyrohydrolyseproces vindt verbranding plaats. De temperatuur van circa 825 °C, nodig voor het proces, wordt verkregen door een brandstof, bijvoorbeeld aardgas of olie, in de reactor te verbranden. Aangezien in het proces het element chloor aanwezig is, zijn alle essentiële componenten voor dioxine- en/of furaanvorming in de reactor aanwezig.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

In de literatuur is, zelfs met een uitgebreid zoekprofiel in diverse databestanden, geen informatie gevonden over de eventuele vorming van dioxines tijdens de verschillende pyrohydrolyseprocessen die momenteel toegepast worden. Ook uit contacten met een producent/gebruiker van pyrohydrolyzers is niet naar voren gekomen dat hierbij dioxines ontstaan (zie hiervoor ook verder in deze paragraaf). In deze beschouwing over de vorming van dioxines wordt derhalve uitgegaan van de kennis die opgedaan is met verbrandingsovens voor afvalstoffen (AVI's).

Voor de vorming van dioxines in AVI-afgas worden drie belangrijke mechanismen genoemd:

1. Vorming uit chemisch vergelijkbare precursors zoals chloorfenolen en polychloorbifenylen (PCB's);
2. Katalytische vorming uit chemisch sterk verschillende precursors en een chloorbron;
3. Vorming uit chemisch sterk verschillende precursors volgens de 'trace chemistries of fire' hypothese.

Deze drie mechanismen zullen kort behandeld worden. Vervolgens zal worden aangegeven in hoeverre de mechanismen ook tijdens pyrohydrolyse op zouden kunnen treden.

3.2.1 Vorming uit chemisch vergelijkbare precursors

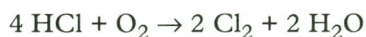
Het eerste mechanisme laat dioxines ontstaan door vrij eenvoudige reacties, waarin het dioxinemolecuul ontstaat door samengaan van twee delen, of door een kleine verandering aan een ander molecuul.

In dit kader kan met name de omzetting van een PCB tot een PCDF genoemd worden. Dit proces zou zeer makkelijk verlopen onder zuurstofarme condities.

3.2.2 Katalytische vorming uit chemisch sterk verschillende precursors

Dit mechanisme laat dioxines ontstaan door een keten van reacties. Via een gekatalyseerde 'de novo' synthese worden dioxines gevormd uit chemisch niet vergelijkbare precursors, een chloorbron (zoals HCl) en een katalysator, bijvoorbeeld vlieg-as deeltjes.

De werking van de katalysator (vaak wordt Cu^{2+} genoemd) betreft de vorming van chloorgas uit zoutzuur en zuurstof, volgens:



De bovenstaande reactie, de Deacon-reactie, treedt op bij ongeveer 450 °C. Voorwaarde voor dit proces is de aanwezigheid van zuurstof. Bij afwezigheid van zuurstof treedt zelfs dechlorering van bestaande dioxines op! [8]

De aanwezigheid van chloorgas in het proces kan, in combinatie met precursor zoals bijvoorbeeld toluen en koolstof, leiden tot de vorming van dioxines. Van dioxinevorming uitgaande van toluen, is bekend dat het goed verloopt in het temperatuurgebied rond 400 °C [9].

3.2.3 Trace chemistries of fire hypothese

Volgens deze hypothese ontstaan dioxines bij **alle** verbrandingsprocessen, en komen dioxines dus van oudsher in de natuur voor, (dus ook in de te verbranden stoffen) [10]. Er wordt niet duidelijk aangegeven hoe de vorming in zijn werk zou moeten gaan (waarschijnlijk omdat een omschrijving voor alle verbrandingsprocessen moeilijk te concretiseren is) en daardoor kunnen ook geen optimale condities voor (het voorkomen van) de vorming gegeven worden.

3.2.4 Tegengaan van de dioxinevorming bij pyrohydrolyse

Wanneer de mogelijkheid tot vorming van dioxines tijdens het pyrohydrolyseproces besproken wordt, dient onderscheid gemaakt te worden tussen de verwerking afvalstoffen vrij van organische componenten en afvalstoffen die organische componenten, bijvoorbeeld kunststoffen, bevatten.

Deze twee opties zullen per reactiemechanisme kort behandeld worden.

Vorming uit chemisch vergelijkbare precursors

Dit mechanisme is niet aan de orde bij pyrohydrolyse van zuiver anorganische stoffen, tenzij de toegepaste brandstof PCB's, polychloorfenolen en dergelijke bevat. Bij de toepassing van aardgas als brandstof komen normaal geen precursors voor dioxinevorming in de reactor voor. Wanneer olie als brandstof wordt gebruikt, kunnen wel precursors aanwezig zijn. Dit geeft aan dat de toepassing van aardgas als brandstof de voorkeur heeft.

Zodra echter ook (mengsels van) kunststoffen in het proces voorkomen, bijvoorbeeld tijdens de behandeling van reststromen uit de verwerking van complexe afgedankte goederen, moet rekening gehouden worden met de mogelijke vorming van stoffen die gezien kunnen worden als precursors van dioxines.

Volgens de informatie kan dit type proces zeer makkelijk verlopen onder zuurstofarme condities. Het pyrohydrolyseproces kan zowel onder zuurstofarme condities als wel in aanwezigheid van een kleine hoeveelheid zuurstof uitgevoerd worden. De precieze procescondities zullen afhangen van de metaalcombinaties aanwezig in de afvalstof.

Bij aanwezigheid van organische componenten in de te verwerken afvalstof kan het eventueel optreden van dit type reactie nooit geheel uitgesloten worden. Door middel van experimenteel onderzoek zal dan ook aangetoond moeten worden of de betreffende reactie optreedt.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
*Eindrapport***Katalytische vorming uit chemisch sterk verschillende precursors**

Bij deze route moet de dioxinevorming worden voorkomen op de punten precursors, chloor en katalysator.

In de reactor zijn normaal geen precursors voor dioxines aanwezig. Een uitzonderingsgeval zou kunnen optreden wanneer (aromatische) organische verbindingen ingevoerd worden via kunststof bevattende metaalhoudende afvalstoffen afkomstig van de verwerking van complex afgedankte goederen.

In verbrandingsovens wordt dioxinevorming voorkomen door er voor te zorgen dat het verbrandingsproces volledig verloopt bij een overmaat zuurstof, een temperatuur van minimaal 850 °C en een voldoende lange verblijftijd. Onder deze condities treedt een volledige verbranding van alle aanwezige organische componenten op.

In de pyrohydrolyzer zal de temperatuur normaal gesproken minimaal 825 °C bedragen. Aangezien dit iets lager is dan de minimale temperatuur van 850 °C, zoals die voor AVT's geldt, zou er een kleine kans op dioxinevorming kunnen zijn.

Onduidelijk is echter hoe het staat met de zuurstofconcentratie. Een hoge zuurstofconcentratie kan de kans op vorming van chloorgas via de Deaconreactie, één van de voorwaarden voor dioxinevorming, vergroten. Een te lage zuurstofconcentratie kan echter leiden tot onvolledige verbranding van de toegevoerde brandstof en/of organische componenten uit het afval. Hierbij ontstaan dan weer precursors voor de dioxinevorming. Afhankelijk van de te scheiden metaalcombinaties kan de pyrohydrolyse uitgevoerd worden in een zuurstofarm of een (relatief) zuurstofrijk milieu.

In het algemeen geldt dat de meeste dioxines (katalytisch) gevormd worden aan het oppervlak van vaste stof deeltjes, bij AVT's gaat het dan om vliegastdeeltjes, bij een temperatuur van 200 - 400 °C. Bestrijding zou zich dus voornamelijk moeten richten op deze reacties, vooral omdat de hoeveelheden dioxines die op de vaste stof deeltjes gevormd worden 10^5 keer groter zijn dan de hoeveelheden die in de gasfase gevormd worden.

De afgassen van de pyrohydrolyzer bevatten, behalve CO₂, HCl en water, gasvormige metaalchloriden. Tijdens het afkoelen van het afgas zullen deze verbindingen condenseren/sublimeren en als zodanig stof vormen. Vorming van dioxines wordt in ieder geval voorkomen door de afgassen met behulp van water zeer snel af te koelen. Op deze manier is de verblijftijd binnen het temperatuur traject van 200 - 400 °C minimaal en wordt eventueel gevormd stof direct afgevangen in het water. Dit maakt de kans op enige dioxinevorming volgens deze route dan ook minimaal.

Trace chemistries of fire hypothese

Volgens deze theorie, waarbij geen duidelijk vormingsroute wordt gegeven, ontstaan dioxines bij alle verbrandingen, dus ook in een pyrohydrolyzer. Het is echter niet duidelijk hoeveel waarde aan deze theorie gehecht mag worden.

Samenvatting

Dioxinevorming is eigenlijk alleen te verwachten uit de hoek van de chemisch vergelijkbare precursors (stoffen als 'halve dioxines' of verbindingen die alleen nog maar gechloreerd moeten worden), zie tabel 2. Deze zouden dan met de brandstof aangevoerd moeten worden of in de afvalstof, bijvoorbeeld door de aanwezigheid van

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

kunststofresten, aanwezig moeten zijn. In dat geval is het aan te bevelen de pyrohydrolysereactie uit te voeren bij een kleine overmaat aan zuurstof in de verbrandingslucht; om de vorming van chloorgas tegen te gaan mag deze overmaat echter niet te groot zijn. De precursors worden dan tijdens de pyrohydrolysereactie verbrand.

Tabel 2 Kans op vorming van dioxines in het pyrohydrolyse proces

Vormingsproces dioxines	Geen organische componenten in het afval	Afval met organische componenten
Uit vergelijkbare precursors	-	+
Katalytisch uit niet vergelijkbare precursors	-	-
Trace chemistries of fire	?	?
Legenda	+ kans op vorming volgens gegeven route aanwezig - vorming volgens gegeven route (zeer) onwaarschijnlijk ? niet duidelijk of de route kan bijdragen tot de vorming van dioxines	

Samenvattend kan gesteld worden dat de kans op de vorming van dioxines en/of furanen tijdens het pyrohydrolyseproces gering is. Algemeen wordt de 'de novo' syntheseroute als belangrijkste naar voren geschoven. Hiervan is eigenlijk geen gevaar te duchten: er is weinig of geen zuurstof aanwezig, hetgeen essentieel is, en de temperatuur is te hoog. Verder wordt het 'gevaarlijke' temperatuurtraject van 200 - 400 °C zeer snel doorlopen. Het grote aanbod van het element chloor, in de vorm van chloride, is in dat geval niet van belang.

Ondanks de conclusie dat de kans op vorming van dioxines tijdens het pyrohydrolyse minimaal is, zullen bij experimenteel onderzoek aan het systeem dioxine metingen in het afgas uitgevoerd worden. Dit om de stelling dat geen dioxines ontstaan, te bevestigen.

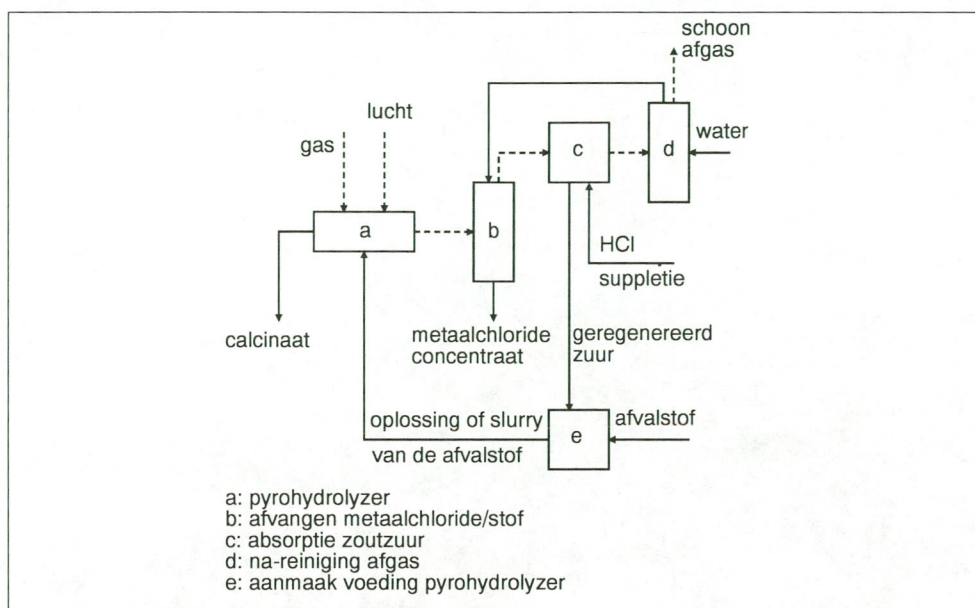
Bij Hoogovens IJmuiden zijn twee pyrohydrolyzers van het type Ruthner spray-roaster in gebruik voor de interne verwerking van beitszuren. Tijdens dioxine-metingen binnen Hoogovens zijn geen aanwijzingen gevonden dat in de afgassen van de pyrohydrolyzers dioxines voor zouden komen [11].

Verder zijn tijdens specifieke dioxine-metingen aan twee pyrohydrolyzers van de zelfde fabrikant, op lokaties in België en de V.S., geen dioxines in de afgassen van de betreffende pyrohydrolyzers waargenomen. Deze metingen zijn door de fabrikant van de pyrohydrolyzers uitgevoerd [11].

Ook KeramChemie GmbH, een producent van pyrohydrolyzers, is van mening dat dioxinevorming in een pyrohydrolyzer geen problemen opleveren omdat de temperatuur in de pyrohydrolyzer te hoog is voor dioxinevorming [12]. Verder vindt de afkoeling van de afgassen in een Venturi-scrubber in zeer korte tijd plaats.

3.3 Emissies naar water en lucht

In principe levert het pyrohydrolyseproces geen afvalwaterstroom. Het water dat gebruikt wordt voor de na-reiniging van het afgas, kan ingezet worden voor het afvangen/oplossen van de metaalchloriden uit de warme afgasstroom en verlaat het proces in de vorm van een geconcentreerde metaalchlorideoplossing, zie figuur 3.



Figuur 3 Schematische weergave van een pyrohydrolyzer voor de verwerking van afvalstoffen

Figuur 3 is gebaseerd op de fluid bed pyrohydrolyzer van Lurgi-Keramchemie voor terugwinning van zoutzuur [13]. Daar waar bij de terugwinning van zoutzuur het afgas in een Venturi-scrubber in contact wordt gebracht met het afvalzuur, met de bedoeling de voeding te concentreren en gelijktijdig het afgas te koelen, wordt nu het water van de na-reiniging van het afgas gebruikt om het afgas te koelen en de vluchtige metaalchlorides op te nemen in water. Op deze manier kan in de Venturi-scrubber een geconcentreerde metaalchloride geproduceerd worden.

Het proces kan altijd zo gestuurd worden dat geen afvalwater afgevoerd hoeft te worden. Daarvoor kan het, vanwege de waterbalans, wel noodzakelijk zijn dat gasvormig HCl wordt gedoseerd ten einde de HCl-balans sluitend te houden.

Wanneer de suppletie van HCl in de vorm van geconcentreerd zoutzuur plaatsvindt, zal het water afkomstig uit dit zoutzuur uit het proces afgevoerd moeten worden. Dit water kan uit het systeem afgevoerd worden door tijdens het afkoelen van het afgas verder de temperatuur verder te verlagen. Hierdoor wordt extra hoeveelheid zoutzuur geabsorbeerd vanuit het afgas. De geproduceerde oplossing van metaalchlorides zal dan echter minder geconcentreerd worden.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

Doordat de gasfase drie maal in contact komt met een waterige oplossing, tijdens het afvangen van de metaalchloride, het condenseren/absorberen van het zoutzuur en de na-reiniging van het afgas (figuur 3), kan gesteld worden dat het afgas van het proces geheel vrij is van metalen.

De temperatuur in de reactor is voldoende hoog om een volledige verbranding van de toegevoerde brandstof, en eventueel in de afvalstof aanwezige organische componenten, te bewerkstelligen. Wanneer bovendien een licht oxiderend milieu in de pyrohydrolyzer wordt gecreëerd, door een kleine overmaat zuurstof/lucht te doseren, zal het afgas geen onvolledig verbrande koolwaterstoffen bevatten.

De afgasreiniging wordt zodanig ontworpen dat er geen HCl-emissie naar lucht optreedt. De pyrohydrolyzers van Hoogovens IJmuiden voldoen, ondanks de afwezigheid van een na-reiniging voor het afgas (figuur 1), aan de opgelegde vergunningseis van 60 mg/Nm^3 [11]. Door zuurstoflekken kan het afgas een kleine hoeveelheid chloorgas bevatten. Chloorgasemissie kan eenvoudig voorkomen worden door bijvoorbeeld een NaOH-oplossing nabij de fan, die voor de onderdruk in het systeem zorgt, in de afgasstroom te vernevelen.

Volgens informatie van Keramchemie GmbH is het voor fluid bed pyrohydrolyzers geen probleem om aan de meest recente TA-Luft te voldoen. Emissies van metaaldeeltjes kunnen worden tegengegaan door een goede bediening van het fluid bed (geen uitsleep) en een adequaat gasreinigingssysteem met onder andere cyclonen (niet aangegeven in figuur 3) en absorbers. Emissie van HCl, als aerosol of gas, blijven beneden de TA-Luft-waarden (30 mg/m^3) door adsorptie en scrubben [12, 13].

3.4 Technische risico's

In deze haalbaarheidsstudie zullen een aantal (mogelijke) technische risico's van het voorgestelde proces worden besproken. Deze risico's kunnen onderverdeeld worden in drie groepen:

1. de mechanische risico's verbonden aan het werken met een roterende oven;
2. mogelijke corrosieproblemen als gevolg van het werken bij hoge temperatuur in chloridemilieu;
3. kinetische problemen met de op te treden chemische reacties.

Deze drie onderwerpen zullen in de volgende drie paragrafen kort behandeld worden. De mechanische risico's gelden specifiek voor een draaitrommeloven. Vandaar dat in dat onderdeel alleen naar deze specifieke uitvoeringsvorm van de reactor gekeken zal worden. Zowel corrosie als kinetiek zijn algemene risico's die, in meer of mindere mate, voor alle uitvoeringsvormen gelden.

3.4.1 Mechanische risico's

Voorgesteld is, het pyrohydrolyseproces, indien nodig, uit te voeren in een roterende oven. Dit principe heeft als grote voordeel dat hiermee, als gevolg van de agglomererende werking, een kwaliteit produkt kan worden verkregen die duidelijk afwijkt van die van de bestaande typen installatie; fluidized bed en spray-roaster. Bo-

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

vendien bestaat dan de mogelijkheid om, behalve vloeistoffen, ook slurries te verwerken zonder dat rekening gehouden hoeft te worden met een nauwe deeltjes-grootteverdeling in de reactor.

Een mogelijke complicatie is uiteraard wel dat een roterend bed reactor mechanisch gecompliceerder is dan een conventioneel fluidized bed of een spray-roaster; een roterende oven draait in zijn geheel. Dit betekent dat glijdende gasafdichtingen nodig zijn voor de toevoer van brandstof en lucht, ten behoeve van de energievoorziening van de reactor, en voor de afvoer van de hete afgassen.

De toepassing van een roterende oven is echter niet uniek. Er worden reeds diverse typen roterende ovens in praktijk toegepast. Het bekendste voorbeeld is wel de roterende trommelovens van verbrandingsinstallaties voor afval, bijvoorbeeld zoals aanwezig bij AVR-Chemie. Ook hier zijn glijdende gasafdichtingen voor de afvoer van de afgassen noodzakelijk. De praktijk heeft aangetoond dat deze installaties langdurig kunnen draaien zonder dat problemen met afdichtingen ontstaan.

Een tweede voorbeeld van grootschalige toepassing van draaitrommelovens is het Waelzproces. In dit proces wordt zink bij een temperatuur van circa 1000 °C afgescheiden uit zinkhoudende materialen. In dit proces wordt het aanwezige zink eerst gereduceerd tot metallisch zink, vervolgens verdampt en afgevoerd om tenslotte, na oxidatie, als zinkoxide afgescheiden te worden. De toegepaste draaitrommelovens kunnen een lengte tot 60 meter en een doorsnede tot circa 4 meter hebben [3].

Doordat pyrohydrolyse bij enige onderdruk wordt uitgevoerd, is de kans op het ontsnappen van afgassen bij de afdichtingen tot een minimum terug gebracht. Door de aanwezigheid van onderdruk zal veel eerder lucht de installatie ingezogen worden.

Gezien de praktische toepassing van grote draaitrommelovens die momenteel in gebruik zijn, is het niet te verwachten dat bij de toepassing van het pyrohydrolyseproces specifieke mechanische problemen zullen ontstaan die afwijken van bekende problemen. Tijdens de bouw van een draaitrommeloven kan dan ook alle kennis opgedaan bij het de bouw en het gebruik van draaitrommelovens ten behoeve van AVI's en/of het Waelzproces toegepast worden om een mechanisch betrouwbare reactor te bouwen.

Nagegaan kan worden of er, buiten een draaitrommeloven en een fluid bed, nog andere apparaattypen op de markt zijn, waarin eveneens agglomeratie uitgevoerd kan worden. Uiteraard zal de agglomererende werking van eventuele alternatieve reactor-typen door middel van experimenteel onderzoek gecontroleerd moeten worden.

3.4.2 Corrosie

Bij de toepassing van chloride-/zoutzuur verdient het constructiemateriaal van procesinstallaties speciale aandacht. Normale staalsoorten, inclusief roestvast staal 316, zijn over het algemeen niet bestand tegen vloeibaar zoutzuur.

In de praktijk zal corrosie in de pyrohydrolyzer, als gevolg van zoutzuur, niet/nauwelijks voorkomen. De corrosie treedt namelijk alleen op wanneer daadwerkelijk zout-

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

zuur, dus HCl in water, als vloeistof aanwezig is. Aangezien de temperatuur in de pyrohydrolyzer zeer hoog is, zal geen condensatie van zoutzuur op de reactorwand plaatsvinden. De kans op condensatie van zoutzuur kan bovendien verkleind worden door de installatie te isoleren. In dat geval treedt dan ook geen corrosie op.

Op het ogenblik dat de warme afgassen gekoeld worden, waarbij daadwerkelijk een oplossing van zoutzuur wordt gevormd, zullen alle gangbare staalsoorten corrosie gaan vertonen. Voor de constructie van deze procesonderdelen zijn een aantal opties voorhanden:

1. er kan gebruik gemaakt worden van speciale staalsoorten met een hoog nikkelgehalte, bijvoorbeeld Hasteloy;
2. men kan gebruik maken van resistente non-ferro metalen, bijvoorbeeld titaan;
3. de betreffende onderdelen worden uitgevoerd in goedkope staalsoorten voorzien van een coating, bijvoorbeeld emaille, rubber of kunststof;
4. men voert de corrosiegevoelige onderdelen geheel in kunststof uit.

De opties 1 en 2 zijn goede doch vaak kostbare alternatieven, vooral de toepassing van titaan is niet goedkoop. Optie 3 is vooral goed geschikt voor constructief eenvoudige onderdelen als leidingen en tanks. Wanneer de onderdelen kleiner, en qua constructie ingewikkelder, worden gaat de voorkeur toch uit naar de duurdere opties 1 en 2. Optie 4 is alleen toepasbaar op plaatsen waar de temperatuur, afhankelijk van de toegepaste kunststof, is teruggebracht tot minder dan 60 à 120 °C. Dit geldt deels ook wanneer kunststof toegepast wordt als bescherming van staal.

De pyrohydrolyzers van Hoogovens IJmuiden zijn uitgevoerd in een goedkope, hittebestendige staalsoort [11]. In de ongeveer 20 jaar dat de pyrohydrolyzers in gebruik zijn, is slecht één keer corrosie van de reactor opgetreden. Dit was als gevolg van een scheurtje in de wand. Hierdoor werd koude lucht naar binnen gezogen wat afkoeling van de wand, gevolgd door condensatie van zoutzuur, tot gevolg had. Op dit koude punt trad vervolgens corrosie op.

De voedingslansen van de pyrohydrolyzers, waardoor het warme (voor geconcentreerde) beitszuur in de reactor wordt gebracht, zijn van titaan gemaakt. Dit materiaal is goed corrosiebestendig onder de procescondities.

De tussenkoeler, waar het hete afgas gekoeld wordt van circa 400 °C tot 98 °C door het in tegenstroom met afvalbeitszuur te brengen, is bekleed met zuurbestendig steen. Deze vorm van 'coating' is voldoende om corrosie tegen te gaan. De installatie na de tussenkoeler is geheel in kunststof uitgevoerd.

Tijdens de constructie van een nieuwe pyrohydrolyzer zal daarom, onafhankelijk van de uitvoeringsvorm, continu afgewogen moeten worden welk constructiemateriaal het meest geschikt is voor een onderdeel. Bij een goede keuze zal in de installatie geen vergroot risico door corrosie van binnen uit optreden.

3.4.3 Kinetiek

Wanneer in de reactor diffusielimiteringen optreden, kan er sprake zijn van kinetische belemmeringen van de optredende reacties. In principe zullen alleen limiteringen optreden wanneer er onvoldoende menging tussen gasfase en vaste fase op-

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

treedt. In zowel een fluid bed als een draaitrommeloven, treedt een (intensieve) menging van beide fasen op zodat de kans op diffusielimiteringen minimaal is. Tijdens verder onderzoek zal nagegaan moeten worden in hoeverre het optreden van limiteringen toch kunnen optreden in een pyrohydrolysesysteem.

Op basis van experimenten uitgevoerd door de faculteit der Mijnbouwkunde van de Technische Universiteit Delft zijn echter geen diffusielimiteringen te verwachten. Tijdens de genoemde experimenten is zink uit synthetisch zinkferriet verwijderd door bij een temperatuur van 825 °C waterdamp en HCl over een monster vast materiaal te leiden. Onder optimale dampdruk van water en HCl werd binnen één uur het zink volledig uit een statisch monster verwijderd. Doordat slechts batch experimenten bij een vaste verblijftijd van 1 uur zijn uitgevoerd, is niet aan te geven wat de minimaal benodigde verblijftijd voor de verwijdering van zink is.

Uiteraard is de benodigde verblijftijd in de reactor een punt dat verder onderzoek nodig heeft, vooral wanneer ook afvalstoffen verwerkt gaan worden waarin andere metalen dan zink verwijderd dienen te worden.

4 Toepassingsmogelijkheden in de verwerking afvalstoffen

Pyrohydrolyse wordt momenteel hoofdzakelijk gebruikt voor de verwerking van beitszuren welke alleen zoutzuur en ijzer(II)chloride bevatten. Door middel van pyrohydrolyse wordt het ijzer omgezet in ijzeroxide en wordt al het aanwezige chloride, ook het deel dat oorspronkelijk aan ijzer gebonden was, omgezet in zoutzuur.

Bovendien wordt pyrohydrolyse gebruikt om zuivere oxiden en oxidemengsels te bereiden voor diverse toepassingen. Hierbij wordt veelal uitgegaan van chlorideoplossingen. Voorbeelden zijn aluminiumoxide, aluminium-/titaanoxide, aluminium-/nikkeloxide, zirconiumoxide en magnesiumoxide.

Er is tot op heden, buiten de verwerking van afvalbeitszuur van staalbedrijven, nog geen toepassing bekend waarin chlorideoplossing, afkomstig van de verwerking van afvalstoffen, worden verwerkt in een pyrohydrolyzer.

Op grond van onze huidige inzichten, lijkt pyrohydrolyse, gezien de investerings- en operationele kosten, niet geschikt voor verwerkingsprocessen met een capaciteit van minder dan 10.000 ton per jaar. Dit houdt in dat voor verwerking door pyrohydrolyse alleen afvalstromen in aanmerking komen die:

- in Nederland vrijkomen in een hoeveelheid van meer dan 10.000 ton per jaar;
- in combinatie met andere afvalstoffen kunnen worden verwerkt en waarvan de totale, in Nederland vrijkomende hoeveelheid meer dan 10.000 ton per jaar bedraagt;
- in internationaal verband kunnen worden verwerkt, waardoor economy-of-scale kan worden bereikt (zogenaamde Europese rationaliteit).

In eerste instantie komen de volgende afvalstoffen in aanmerking voor verwerking door pyrohydrolyse:

- Metaalhoudende chemische afvalstoffen die zink en ijzer bevatten. In totaal gaat het om minimaal 26.000 ton per jaar, die nu nog grotendeels wordt gestort of op een laagwaardige wijze wordt verwerkt (zie tabel 3).

Tabel 3 Huidige verwerking zinkhoudende afvalstoffen

Afvalstof	Hoeveelheid ton/jaar	Verwerkingswijze
Beitszuur van thermische verzinkerijen	9.000	afvoer naar buitenland, alwaar laagwaardige verwerking
Zinkrijk slib Hoogoven	10.000	storten
Oxystaalconverterstof	1.300	storten
Koepelovenstof	3.000	storten
Elektro-ovenstof	3.000	storten

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

- Shredderstof; van deze afvalstof komt jaarlijks circa 80.000 ton vrij, waarvoor nog steeds geen adequate oplossing bestaat. Shredderstof heeft bij benadering de volgende samenstelling [14]:

Tabel 4 Samenstelling shredderstof

Macrosamenstelling		Gehalte verontreinigingen	
Component	(gewicht%)	Component	(mg/kg)
Ferro-metalen	19	As	4 - 39
Non-ferrometalen	2	Cd	23 - 300
Glas	6	Cr (totaal)	375 - 800
Rubber	3	Cr(VI)	< 1
Kunststoffen	6	Cu	3.200 - 12.000
Papier	5	Ni	210 - 900
Hout	2	Pb	940 - 9.000
Vezels	5	Sb	6 - 210
Stof, onherkenbaar	52	Zn	4.600 - 45.000
		PAK's	10 - 150
		PCB's	0 - 100
		Ftalaten	4.600 - 10.500
		Olie-achtigen	3.250 - 6.500

Behalve het aanwezige rubber, kunststof, papier, hout en vezels, zullen bij een temperatuur van 825 °C of hoger, en voldoende zuurstof, ook de aanwezige PAK's, PCB's, Ftalaten en olie-achtigen volledig verbranden. Dit komt overeen met de verbranding van het materiaal zoals momenteel plaatsvindt.

Het shredderafval bevat slechts 3 componenten die in het calcinaat komen; ijzer, nikkel en glas. Met deze samenstelling kan het calcinaat zeer waarschijnlijk als een vervanger voor ijzererts afgezet worden naar staalproducenten.

De verontreinigingen arseen, cadmium, lood, antimoon en zink worden zeker afgevoerd met de gasfase en worden opgevangen in een geconcentreerde waterige stroom. Onder geoptimaliseerde condities kunnen mogelijk ook koper en chroom overgebracht worden naar de concentraatstroom.

De concentraties aan zink, koper en lood in de concentraatstroom zullen zo hoog zijn, vele grammen per liter, dat terugwinning van deze metalen uit de concentraatstroom aantrekkelijk wordt. Uiteindelijk resteert dan een kleine geconcentreerde stroom met arseen, cadmium, chroom en antimoon.

Shredderstof bevat, behalve de componenten in de tabel, zeer waarschijnlijk ook nog een hoeveelheid aluminium. Tijdens de pyrohydrolyse zal het aluminium in het calcinaat terecht komen. De aanwezigheid van aluminiumoxide in het calcinaat kan het materiaal moeilijk afzetbaar maken.

- Metaalconcentraten uit de verwerking van complexe afgedankte goederen. Knelpunt voor de verwerking door pyrohydrolyse vormt de relatief geringe hoeveelheid, die naar verwachting van dit materiaal vrijkomt, in relatie tot de complexiteit ervan. Wellicht dat de eerder genoemde Europese rationaliteit wat dit betreft aanknopingspunten biedt.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

Zoals reeds eerder is gesteld, ontbreekt op dit moment het inzicht, zowel qua vrijkomen van afvalstoffen als qua merites van pyrohydrolyse ten aanzien van metaalscheiding, om de inzetbaarheid van pyrohydrolyse ten behoeve van de verwerking van metaalhoudend chemisch afval concreet te kunnen vaststellen. Om deze reden vormde dit ook onderdeel van het, in het kader van het IOP-Recycling, ingediende projectvoorstel.

5 Economische haalbaarheid

Doordat er momenteel geen pyrohydrolyzers bestaan waarin afvalstoffen, anders dan afvalbeitszuur, worden verwerkt, is het zeer moeilijk een inschatting te maken betreffende de economische haalbaarheid van de toepassing van een pyrohydrolyzer voor de verwerking van afvalstoffen.

Op basis van diverse gegevens is het wel mogelijk een inschatting te maken van de kosten die voortkomen uit de verwerking van afvalbeitszuur in een pyrohydrolyzer. De investering voor een pyrohydrolyzer, van het type fluid bed, met een verwerkingscapaciteit van 20.000 m^3 (± 22.600 ton) afvalbeitszuur per jaar bedraagt circa $\text{kf } 7.000$.

De kosten voor procesvoering kunnen opgedeeld worden in vaste kosten en variabele kosten. De vaste kosten bestaan hoofdzakelijk uit rente en afschrijving van het geïnvesteerde kapitaal en onderhoud van de installatie en bedragen naar schatting $\text{kf } 2.000$ per jaar. De variabele kosten zijn opgebouwd uit onder andere brandstof, elektriciteit en personele lasten. Naar verwachting zullen deze ongeveer kosten ongeveer $\text{kf } 700$ bedragen.

De totale proceskosten voor de verwerking van 1 m^3 afvalbeitszuur bedragen dan dus circa $f 135$. Aangezien het teruggewonnen zoutzuur, eveneens circa 20.000 m^3 , een waarde heeft van ongeveer $f 112$ per m^3 , bedragen de overall kosten voor de verwerking van het beitszuur slechts $f 23$ per m^3 .

Op dit bedrag moet nog de opbrengst van het geproduceerde ijzeroxide in mindering gebracht worden. Per m^3 beitszuur, met 100 g/l ijzer, wordt ongeveer $0,14 \text{ kg}$ ijzeroxide met een waarde van ongeveer $f 11,50$ geproduceerd. Hierbij is er dan van uit gegaan dat een ijzeroxide wordt geproduceerd dat alleen als grondstof voor de ijzerproductie ingezet kan worden.

In bovenstaande kostenplaatje zijn niet alle kosten bepalende factoren meegenomen. Zo is er geen rekening gehouden met kosten ten gevolge van zoals benodigde kantoor- en laboratoriumruimtes, opslag voor vloeistoffen, grond, grondwerk en infrastructuur. Bovendien zullen de kosten voor de bouw van een roterende trommeloven, wanneer mocht blijken dat een fluid bed niet toegepast kan worden, hoger zijn dan die van een fluid bed.

Wanneer aangenomen wordt dat voor de verwerking van 1 ton vast afval circa 3 m^3 zoutzuur nodig is, waarbij het afval niet geheel opgelost wordt maar als slurry aan de pyrohydrolyzer wordt gevoed, bedragen de proceskosten van de pyrohydrolyzer naar schatting $f 100$ per ton afval.

De totale installatiekosten voor verwerking van complex samengestelde, metaalhoudende afvalstoffen, zullen aanzienlijk hoger zijn dan bovenstaande waarde. In dit geval kan de pyrohydrolyzer immers niet als een op zich staand proces worden toegepast. Naast de pyrohydrolyzer zelf, is een voorziening voor de bereiding van de voeding van de pyrohydrolyzer en een verwerkingsproces voor de geconcentreerde metaalchlorideoplossing nodig. De kosten voor deze voorzieningen zijn moeilijk in te schatten.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

Daar staat tegen over dat bij een verwerkingsproces voor afvalstoffen niet alleen naar de directe kosten voor verwerking gekeken moet worden, maar dat een vergelijk gemaakt dient te worden met de kosten die verbonden zijn aan bestaande alternatieven voor de verwerking van betreffende afvalstoffen.

Bovendien dient rekening gehouden te worden met de milieuhygiënische implicaties van de verschillende technieken. Wanneer blijkt dat een metaalhoudende afvalstof momenteel gestort wordt, terwijl het voor geringe meerkosten in een verwerkingsproces met een pyrohydrolyzer verwerkt kan worden, kan toch voor de duurdere oplossing gekozen worden omdat het grote milieuhygiënische voordelen heeft.

6 Conclusies en aanbevelingen

- In de pyrohydrolyse wordt zoutzuur gebruikt om een scheiding te kunnen maken tussen vluchtige metaalchlorides en niet-vluchtige oxides. Aangezien het vervluchtigen van de metaalchlorides veelal bij een aanzienlijk lagere temperatuur uitgevoerd kan worden dan de vervluchtiging van de overeenkomstige metalen en bovendien de metaalionen niet gereduceerd behoeven te worden, is het energieverbruik van pyrohydrolyse lager dan van conventionele pyrometallurgie.
- Door de ontwikkeling van een nieuwe toepassing voor een pyrohydrolyzer ontstaat de mogelijkheid van verwerking van metaalhoudende (chemische) afvalstoffen die in bestaande hydro- en pyrometallurgische processen niet, of slechts tegen hoge kosten, verwerkt kunnen worden. Hiervoor kan naar verwachting veelal een (aangepaste) fluid bed pyrohydrolyzer ingezet worden. In bepaalde gevallen kan het noodzakelijk zijn een alternatief apparaat, bijvoorbeeld een draaitrommeloven, in te zetten als pyrohydrolyzer.
- Door het afvalmateriaal in de vorm van een slurry te verwerken kan de circulerende hoeveelheid zoutzuur sterk verlaagd worden. Hetgeen een lager energieverbruik tot gevolg heeft.
- Alleen in toepassingen waarin alle metalen in het calcinaat worden opgenomen, bijvoorbeeld verwerking ijzerchloride oplossingen en productie van zuivere oxides en mengoxides, kan de pyrohydrolyzer toegepast worden als een op zichzelf staand proces. In alle andere gevallen zal de pyrohydrolyzer een onderdeel van een totaal verwerkingsproces dienen te zijn.
- Door middel van een rekenvoorbeeld is aangetoond dat het proces geen chloride **verbruikt** doch hoofdzakelijk **gebruikt**. Er is sprake van verbruik van chloride wanneer het geproduceerde metaalconcentraat niet als zodanig kan worden ingezet, maar omgezet moet worden in een andere metaalverbinding waarbij het chloride met een afvalstroom wordt afgevoerd. Als het metaalconcentraat als zodanig kan worden ingezet, is er sprake van nuttig gebruik van het chloride.
- Eventuele emissies van metaalverbindingen en/of zoutzuur voldoen aan de geldende richtlijnen voor verbrandingsinstallaties.
- De 'de novo' syntheseroute is naar alle waarschijnlijkheid de belangrijkste bron van vorming van dioxines, zo deze al gevormd worden. De kans hierop is echter gering aangezien er weinig of geen zuurstof aanwezig is, hetgeen essentieel is, en de temperatuur te hoog is. Verder wordt het 'gevaarlijke' temperatuurtraject van 200 - 400 °C zeer snel doorlopen.
- De totale installatiekosten voor een pyrohydrolyzer waarmee men afvalstoffen wil verwerken, zullen hoger zijn dan de kosten voor een pyrohydrolyzer waarin alleen (ijzerhoudend) afvalbeitszuur wordt verwerkt; deze laatste bedragen circa k^f 7.000 voor een pyrohydrolyzer, van het type fluid bed, met een verwerkingscapaciteit van 20.000 m³ afvalbeitszuur per jaar. Bij de verwerking van complexe afvalstoffen met meerdere metalen kan de pyrohydrolyzer immers niet als een op zichzelf staand proces worden toegepast. Naast de pyrohydrolyzer zelf, is een voorziening nodig voor de bereiding van de voeding van de pyrohydrolyzer alsmede unit operations voor de verwerking van de geconcentreerde metaalchlorideoplossing. De kosten voor deze voorzieningen zijn alleen in te schatten voor specifieke gevallen.

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

- Gezien de praktische toepassing van grote draaitrommelovens die momenteel in gebruik zijn, is het niet te verwachten dat bij de toepassing van het pyrohydrolyseproces in een draaitrommeloven specifieke mechanische problemen zullen ontstaan die afwijken van bekende problemen. Tijdens de bouw van een draaitrommeloven kan dan ook alle kennis opgedaan bij het de bouw en het gebruik van draaitrommelovens ten behoeve van AVI's en/of het Waelzproces toegepast worden om een mechanisch betrouwbare reactor te bouwen.
- Om een vergroot risico van corrosie van binnen uit te voorkomen zal tijdens de constructie van een nieuwe pyrohydrolyzer continu afgewogen moeten worden welk constructiemateriaal, staalsoorten met een hoog nikkelgehalte, resistente non-ferro metalen, staal met een resistente coating of kunststof, het meest geschikt is voor een onderdeel.
- De toepassing van pyrohydrolyse voor de onderlinge scheiding van metalen is nog niet eerder onderzocht. De ontwikkeling van een dergelijke pyrohydrolyzer is dan ook in hoge mate innovatief en vraagt om fundamenteel wetenschappelijk onderzoek naar onder andere de thermodynamische en reactiekinetische aspecten hiervan.
- Gezien de toepassingsmogelijkheden van een pyrohydrolyzer voor de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen, wordt aanbevolen experimenteel onderzoek uit te voeren naar de ontwikkeling van een nieuw type pyrohydrolyzer. Een dergelijk onderzoek zou ons inziens goed passen in het kader van het IOP-Milieutechnologie, onderdeel Recycling.
- Ondanks de conclusie dat de kans op vorming van dioxines tijdens het pyrohydrolyse minimaal is, zullen bij experimenteel onderzoek ter verificatie metingen uitgevoerd moeten worden naar de aanwezigheid van PCDD's en PCDF's in het afgas.

7 **Literatuur**

- [1] Jaarcijfers Chemisch Gevaarlijk Afval 1990, Min. van VROM/DGM, Dir. Afvalstoffen, juni 1992
- [2] CIVI-rapport met kenmerk 92101
- [3] Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4^e ed., vol 8, p. 558
- [4] W.F. Kladnig, W. Karner, 'Pyrohydrolysis for the production of ceramic raw materials', Ceramic Bulletin, 69 (5), p. 814 - 817 (1990)
- [5] S. Palco, J. Staron, M. Lacová, 'Herstellung von Sintermagnesia aus natürlichem eisenoxidhaltigem Magnesit durch Pyrohydrolyse von Magnesiumchlorid', TIZ International: Magazin für Verfahrenstechnik, 112 (6), p. 384 - 386 (1988)
- [6] M.C. Jha, B.J. Sabacky, G.A. Meyer, 'Pyrohydrolysis of nickel chloride solutions in a 30-inch diameter fluidized-bed reactor', Physical Chemistry of Extractive Metallurgy, Proceedings of the International Symposium; edited by Kudryk, Y.K. Rao; Metall. Soc. AIME Warrendale, Pa.: p. 179 - 208 (1985).
- [7] Informatie van Prof.dr.ir. G. Van Weert, Faculteit der Mijnbouwkunde en Petroleumwinning van de Technische Universiteit Delft
- [8] Dr. ir. E.W.B. de Leer e.a., 'De vorming van 'dioxinen' in afvalverbrandingsinstallaties', TNO-rapport, publikatie nr. P 89/067, 4 oktober 1989
- [9] Dr. ir. E.W.B. de Leer, ir. A Verbeek, 'Dioxinen en huisvuilverbranding, mogelijkheden tot verbetering', TNO-rapport, publikatie nr. P 90/027, 5 juni 1990
- [10] R.R. Bumb, W.B. Crummell e.a., 'Trace chemistries of fire: a source of chlorinated dioxins', Science **210**, p. 385 - 390 (1980)
- [11] Persoonlijk gesprek met Ing. W. Kat en Ing. R. Plantinga van Hoogovens IJmuiden (11 maart 1993)
- [12] Gesprek tussen C.L. van Deelen (IMET-TNO) en Dr.-Ing. R. Rituper en Dr.-Ing. U. Gansel van Keramchemie GmbH, Siershahn (Duitsland), 21 januari 1993
- [13] R. Rituper, 'Environmentally sound - An efficient approach to the environment-friendly regeneration and treatment of pickling baths', Folder Keramchemie GmbH, eerder gepubliceerd in: Wireworld 6/91
- [14] J.J. Vos, K. Meiling, 'Informatie document: Autowrakken en shredderafval', RIVM-rapport nr. 738902011, januari 1991
- [15] G. Van Weert, 'Chloride and nitrate systems in hydrometallurgy; Applications and oppertunities', Wibro Dissertatiedrukkerij, Helmond, Nederland (1989)

Haalbaarheidsstudie naar de verwerking van metaalhoudende afvalstoffen in een pyrohydrolyzer
Eindrapport

8 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever

Senter

t.a.v. Drs. K.E. Knol

Namen en functies van de medewerkers

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad

januari - oktober 1993

Ondertekening



Ir. H.J. Luggenhorst
onderzoekleider

Goedgekeurd door



Ir. C.L. van Deelen
werkgroep leider