

TNO-rapport

Verwerking van nikkelhoudend afval

Eindrapport

Referentienummer 94-063
Dossiernummer 112322-24393
Datum februari 1994
NP

Auteur(s)
Ir. H.J. Luggenhorst

Trefwoord(en)	Keywords
– nikkel	– nickel
– ijzer	– iron
– scheiding	– separation
– verwerking	– treatment
– afvalstoffen	– wastes
– concentraat	– concentrate
– filterkoek	– filter cake
– precipitatie	– precipitation
– oplossen	– leaching
– goethite	– goethite

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt
door middel van druk, fotokopie, microfilm
of op welke andere wijze dan ook, zonder
voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
'Algemene Voorwaarden voor Onderzoeks-
opdrachten aan TNO', dan wel de
betreffende terzake tussen partijen
gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het TNO-rapport
aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© TNO

Bestemd voor
H.A. Debruyn (Philips Components, Sittard)
H. Hulst (Novem)
A.J. Visser (Leto Recycling B.V.)

Aan dit project is een bijdrage verleend uit de Stimuleringsregeling
Milieutechnologie (1991) die gefinancierd wordt door de Ministeries van
Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Verkeer en
Waterstaat en Landbouw, Natuurbeheer en Visserij. Novem beheert deze
regeling.

Samenvatting

In het project 'Verwerking van nikkelhoudende afvalstoffen' is onderzocht of en op welke wijze de nikkelhoudende afvalstoffen, die bij Philips Components te Sittard ontstaan, concentraatbad met circa 140 g/l ijzer en 92 g/l nikkel en filterkoek met circa 39 gew.% ijzer en 19 gew.% nikkel, verwerkt kunnen worden.

Van deze nikkelhoudende afvalstoffen is onderzocht of een onderlinge scheiding van ijzer en nikkel kan worden bewerkstelligd door middel van selectieve precipitatie van ijzer uit het concentraatbad en selectief oplossen van nikkel uit de filterkoek.

Als doel van het onderzoek is gesteld dat de ijzervrije nikkelchloride-oplossing, die in het verwerkingsproces gevormd wordt, geschikt dient te zijn voor directe terugwinning van nikkel. Het ijzerprodukt dient een nikkelgehalte van minder dan 0,5 gew.% op droge stof basis te bezitten, waardoor het niet meer hoeft te worden aangemerkt als gevaarlijk afval.

Van de onderzochte procesroutes voor de verwerking van het concentraatbad is goethiteprecipitatie de enige route die een ijzerprodukt levert die voldoet aan de gestelde eisen met betrekking tot het nikkelgehalte en die bovendien economisch realiseerbaar is.

Aangezien Philips Components momenteel een goede afzetmogelijkheid voor het concentraatbad heeft, zal het niet direct tot toepassing van het proces komen.

De procesroute waarbij nikkel selectief op gelost wordt uit filterkoek zal niet leiden tot een toepassing. Er blijft namelijk een residu achter dat niet aan de gestelde eis van maximaal 0,5 gew.% nikkel op droge stof basis voldoet. Bovendien zal door procesgeïntegreerde maatregelen bij Philips Components, de hoeveelheid geproduceerd filterkoek zo ver gereduceerd worden dat verwerking volgens de voorgestelde route niet economisch haalbaar zal zijn.

Abstract

In the project 'Treatment of nickel containing waste streams' treatment options have been investigated for the treatment of nickel containing wastes produced by Philips Components in Sittard, i.e. a concentrate with about 140 g/l iron and 92 g/l nickel and a filter cake with approximately 39 weight% iron and 19 weight% nickel.

Major subject for investigation was the possibility to separate iron and nickel using selective precipitation of iron from the concentrate and selective leaching of nickel from the filter cake.

The research aimed at the production of an iron free nickel chloride solution, suitable for recovery of nickel and an iron product containing less than 0.5 weight% of nickel thus not being qualified as a hazardous waste.

Of all researched process routes for the treatment of the concentrate, only goethite precipitation can produce an iron product which meets the requirements for the nickel concentration and which is also economically feasible.

As Philips Components has a good outlet for the concentrate at the moment, the researched process will not be applied in the near future.

The route for the selective leaching of nickel from the filter cake will not be applied. Firstly the residue remaining after leaching does not meet the requirements for the maximal nickel concentration of 0.5 weight% in the dry residue. Secondly, process integrated measurements at Philips Components will strongly decrease the amount of filter cake produced making treatment of the filter cake in a special process not economically feasible.

Samenvatting en conclusies

In het project 'Verwerking van nikkelhoudende afvalstoffen' is onderzocht of en op welke wijze de nikkelhoudende afvalstoffen, die bij Philips Components te Sittard ontstaan bij de fabricage van schaduwmaskers, verwerkt kunnen worden. De eerste opzet van het project was breder dan de verwerking van het afval van Philips Components alleen. Oorspronkelijk ging het om nikkelhoudende afvalstoffen van vier bedrijven. Tijdens de voorbereidingsfase van het project is echter alleen Philips Components als participerende afvalproducent overgebleven.

Bij Philips Components komen twee nikkelhoudende afvalstoffen vrij: concentraatbad met circa 140 g/l ijzer en 92 g/l nikkel en filterkoek met circa 39 gew.% ijzer en 19 gew.% nikkel. Van deze nikkelhoudende afvalstoffen is onderzocht of een onderlinge scheiding van ijzer en nikkel kan worden bewerkstelligd. Daarbij zijn de volgende mogelijkheden onderzocht:

1. Selectieve verwijdering van ijzer uit het concentraatbad door precipitatie van ijzer als ijzerfosfaat, ijzerhydroxide en goethite ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$).
2. Selectief oplossen van nikkel uit de ijzer- en nikkelhoudende filterkoek.

In beide gevallen is het doel van de bewerking om de afvalstof om te zetten in een ijzervrije nikkelchloride-oplossing en een nikkelvrij ijzerprodukt.

Als doel van het onderzoek is gesteld dat de ijzervrije nikkelchloride-oplossing, die in het verwerkingsproces gevormd wordt, geschikt dient te zijn voor directe terugwinning van nikkel. Het ijzerprodukt dient een nikkelgehalte van minder dan 0,5 gew.% op droge stof basis te bezitten, waardoor het niet meer hoeft te worden aangemerkt als gevaarlijk afval.

Selectieve verwijdering van ijzer uit het concentraatbad

Fosfaatprecipitatie lijkt economisch niet aantrekkelijk aangezien de kosten voor chemicaliën minimaal f 779/m³ concentraatbad bedragen. De chemicaliekosten kunnen verlaagd worden door de toepassing van minder hoogwaardige fosfaat- en loogbronnen.

Hydroxideprecipitatie stuit op technische problemen aangezien het geproduceerde ijzerhydroxide zeer slechte filtratie-eigenschappen vertoont. Hierdoor is het niet mogelijk om vanuit het concentraatbad ijzerhydroxide met minder dan 0,5% nikkel op droge stof basis te produceren.

Door middel van goethiteprecipitatie kan een goethiteprodukt met minder dan 0,5 gew.% nikkel op droge stof basis geproduceerd worden. Verder wordt vrijwel al het chroom aanwezig in de voeding, opgenomen in het precipitaat. De elementen mangaan, cobalt en koper worden vrijwel niet ingebouwd in de vaste stof en worden in de nikkeloplossing teruggevonden.

Van de onderzochte procesroutes voor de verwerking van het concentraatbad is goethiteprecipitatie de enige route die een ijzerprodukt levert die voldoet aan de gestelde eisen met betrekking tot het nikkelgehalte en die bovendien economisch realiseerbaar is.

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

De kosten voor de verwerking van het concentraatbad door middel van goethiteprecipitatie bedraagt, f 300 tot f 672 per m³.

Het grote verschil tussen de minimale en maximale verwerkingskosten worden hoofdzakelijk bepaald door het verschil in kosten voor natronloog en kalkmelk.

Deze verwerkingskosten omvatten de chemicaliën, energie voor verwarming, mengen en verpompen en de vaste kosten voor de investering zoals afschrijving en onderhoud.

De kosten voor verwerking zijn hoger dan de kosten die Philips Components nu betaald, zodat het niet direct tot toepassing van het proces zal komen. Het proces is echter een redelijk alternatief wanneer de afzet naar het huidige afnemend bedrijf zou wegvallen.

Selectief oplossen van nikkel uit filterkoek

Het is in principe mogelijk nikkel selectief op te lossen uit de filterkoek met behulp van zoutzuur. Door de slechte filtratie-eigenschappen van het niet opgeloste ijzerresidu zal het residu meer dan 0,5 gew.% nikkel op droge stof basis bevatten waardoor het als gevaarlijk afval aangemerkt moet worden.

Ook bij een gecombineerde verwerking van het concentraatbad en de filterkoek volgt een moeizame afscheiding van het niet opgeloste residu. Hierdoor zal dit residu meer dan 0,5 gew.% nikkel bevatten waardoor het als gevaarlijk afval aangemerkt moet worden.

De procesroute waarbij nikkel selectief op gelost wordt uit filterkoek zal niet leiden tot een toepassing, doordat een residu achter blijft dat niet aan de gestelde eis van maximaal 0,5 gew.% nikkel op droge stof basis voldoet. Bovendien zal door procesgeïntegreerde maatregelen bij Philips Components, de hoeveelheid geproduceerd filterkoek zo ver gereduceerd worden dat verwerking volgens de voorgestelde route niet economisch haalbaar zal zijn.

Inhoudsopgave

	Samenvatting	2
	Abstract	3
	Samenvatting en conclusies	4
	Inhoudsopgave	6
1	Inleiding	7
2	Onderzoek naar verwerking van het concentraatbad	10
2.1	Precipitatie van ijzer als ijzerfosfaat	10
2.2	Precipitatie van ijzer als hydroxide	11
2.3	Precipitatie van ijzer als goethite	14
2.3.1	Inleidende semi-continue proeven	15
2.3.2	Continue goethiteprecipitatie	16
2.3.3	Selectiviteit van de goethiteprecipitatie	19
2.3.4	Verwerkingskosten voor concentraatbad via goethiteprecipitatie	22
3	Onderzoek naar verwerking van de filterkoek	24
4	Het combineren van het concentraatbad en de koek	27
5	Conclusies	30
5.1	Precipitatie van ijzer uit het concentraatbad	30
5.2	Selectief oplossen van nikkel uit de filterkoek	30
5.3	Gecombineerde verwerking van concentraatbad en filterkoek	31
6	Literatuur	32
7	Verantwoording	33

1 Inleiding

In 1991 is in opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer is door het Instituut voor Milieu- en Energietechnologie TNO (IMET-TNO) in samenwerking met Leto Recycling B.V. een inventarisatie uitgevoerd naar nikkel- en cadmiumhoudende afvalstoffen die in Nederland vrijkomen [1].

Uit deze studie is gebleken dat er slechts weinig cadmiumhoudende baden of filterkoeken vrijkomen, namelijk circa 50 ton in 1989, terwijl jaarlijks circa 2.200 ton nikkelhoudende afvalstoffen vrijkomen. Van deze afvalstoffen komt ongeveer 90% vrij bij een viertal bedrijven: Philips Components (Sittard), KLM, De Vitrite en Stork Screens.

Naar aanleiding van de resultaten van bovengenoemd onderzoek, is door IMET-TNO een onderzoeksvoorstel met de titel 'Gecombineerde verwerking van nikkelhoudende afvalstoffen' bij Novem ingediend. De doelstelling van het geformuleerde onderzoek was het ontwikkelen van een nieuwe technologie voor het terugwinnen van salpeterzuur uit een nikkelhoudend beitsbad door middel van solvent-extractie én het bereiden van een (zuivere) nikkelchloride-oplossing uit de belangrijkste nikkelhoudende afvalstoffen die in Nederland vrijkomen. Opzet was de aldus geproduceerde nikkelchloride-oplossing in te zetten in het proces voor de verwerking van nikkel-cadmium batterijen, dat op dat ogenblik bij TNO ontwikkeld werd.

Participanten in het voorgestelde onderzoek waren KLM, producent van nikkelhoudend salpeterzuur, Philips Components te Sittard, producent van nikkelhoudend filterkoek en concentraatbad en Leto Recycling B.V., een potentiële verwerker van de afvalstoffen.

Door maatregelen aan de bron heeft KLM, op dat ogenblik de grootste afvalproducent van het nikkelhoudende salpeterzuur, de vorming van deze afvalstof voor een zeer belangrijk deel kunnen elimineren. Voor KLM is dit reden geweest zich terug te trekken uit het project. Met de terugtrekking van KLM is het deel van het onderzoek waarin salpeterzuur teruggewonnen zou worden, komen te vervallen.

De Vitrite en Stork Screens hebben reeds ten tijde van het opstellen van het projectvoorstel afgezien van deelname aan het project. De belangrijkste reden voor De Vitrite om niet deel te nemen was, dat bij succesvol invoeren van procesgeïntegreerde maatregelen, de hoeveelheid slib eind 1993 met circa 90% gereduceerd zal zijn. Stork Screens vindt het wel zinvol dat op langere termijn een verwerkingsproces binnen Nederland beschikbaar komt, maar kan momenteel de nikkelhoudende afvalstoffen tegen relatief lage kosten, circa f 100,- per ton, afvoeren. Bovendien ziet men nog een tweede optie om de nikkelhoudende afvalstoffen af te zetten.

Aangezien in de periode tussen indiening van het projectvoorstel en de start van het project, het processchema voor de verwerking van nikkel-cadmium batterijen is veranderd, bestond er nog nauwelijks een relatie tussen het onderhavige project en het verwerkingsproces voor nikkel-cadmium batterijen. De opzet om de te produceren nikkelchloride-oplossing in te zetten in het batterijen-proces, is dan ook verder niet

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

nagestreefd. Als doel is gesteld de geproduceerde nikkelchloride-oplossing geschikt te maken voor directe terugwinning van nikkel.

In het aldus ontstane en in dit rapport beschreven, project 'Verwerking van nikkelhoudende afvalstoffen' wordt onderzocht of en op welke wijze de afvalstoffen, die bij Philips Sittard ontstaan bij de fabricage van schaduwmaskers, goed voor 1.500 ton van 2.200 ton nikkelhoudend afval die jaarlijks in Nederland vrijkomt, verwerkt kunnen worden.

Bij Philips (Sittard) komen de volgende twee afvalstoffen vrij:

1. Concentraatbad (etsvloeistof, 1000 ton/jaar) met onderstaande samenstelling:

	Analyse TNO		Analyse Philips
Ijzer	140	g/l	147-149 g/l
Nikkel	92	g/l	86 g/l
Zoutzuur	2,0-2,5	mol/l	
Mangaan	871	mg/l	
Chroom	126	mg/l	
Cobalt	156	mg/l	
Koper	69	mg/l	
Calcium	17,4	mg/l	
Aluminium	2,7	mg/l	
Magnesium	2,0	mg/l	

2. Nikkel- en ijzerhoudende filterkoek (500 ton/jaar). Hierbij ontstaat een 'schone' filterkoek en een caseïnehoudende koek die verontreinigd is met onder andere ontvettingsmiddel, anti-bacteria middelen, anti-schuimmiddelen en vlokmiddelen. De 'schone' filterkoek heeft een droge stof gehalte van 32% en bevat op droge stof basis:

Ijzer	39,4%	
Nikkel	18,5%	
Mangaan	2100	mg/kg
Chroom	530	mg/kg
Cobalt	283	mg/kg
Koper	151	mg/kg
Calcium	5300	mg/kg
Aluminium	80	mg/kg
Magnesium	2890	mg/kg

Voor bovenstaande afvalstoffen is onderzocht of een onderlinge scheiding van ijzer en nikkel kan worden bewerkstelligd. Daarbij zijn de volgende mogelijkheden onderzocht:

1. Selectieve verwijdering van ijzer uit het concentraatbad door precipitatie van ijzer als ijzerfosfaat, ijzerhydroxide en goethite ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$).
2. Selectief oplossen van nikkel uit de ijzer- en nikkelhoudende filterkoek.

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

Beide mogelijkheden zijn erop gericht een nikkelvrije vaste stof te produceren die, door een nikkelgehalte van minder dan 0,5% op droge stof basis, niet meer binnen de Wet Gevaarlijke Afvalstoffen valt en mogelijk afgezet kan worden. Bovendien zijn de opties erop gericht een zuivere nikkeloplossing te verkrijgen, waaruit nikkel teruggevoeren kan worden.

Tevens is onderzocht in welke mate mengen van beide afvalstoffen, in de hoeveelheden zoals die bij Philips vrijkomen, kan bijdragen tot de verwerking van beide afvalstoffen.

In hoofdstuk 2 van dit rapport wordt onderzoek naar de verwerking van het concentraatbad beschreven. Hierbij wordt kort ingegaan op de mogelijkheid tot fosfaatprecipitatie. Verder worden de experimenten beschreven waarin ijzer is verwijderd door middel van hydroxideprecipitatie. Tenslotte wordt de meest kansrijke optie, de goethiteprecipitatie uitgebreid besproken.

Het onderzoek naar de verwerking van de nikkelhoudende filterkoek en de gecombineerde verwerking van het concentraatbad en de filterkoek worden respectievelijk in de hoofdstukken 3 en 4 beschreven.

Het rapport wordt afgesloten met een aantal conclusies, beschreven in hoofdstuk 5.

2 Onderzoek naar verwerking van het concentraatbad

Het ijzer kan uit het concentraatbad verwijderd worden door middel van precipitatie. Er kunnen verschillende precipitatie routes toegepast worden. De volgende drie precipitatie routes zijn in het onderzoek opgenomen:

1. Fosfaatprecipitatie. Het voordeel van precipitatie van ijzer in de vorm van ijzerfosfaat is, dat ijzerfosfaat mooie bolvormige kristallen vormt. Hierdoor ontstaat een compact en goed filtreerbaar precipitaat. Door de kristalstructuur is de kans op insluiting van nikkel gering. Bovendien kan het ijzer vrijwel kwantitatief verwijderd worden zonder een overmaat aan fosfaat te doseren [2].
2. Hydroxideprecipitatie. Precipitatie van metalen door middel van het verhogen van de pH, toevoegen van hydroxides, is een bekend proces. Aangezien de verschillen in oplosbaarheid van ijzer(III)- en nikkelhydroxide groot zijn, kan ijzer op deze manier selectief van nikkel gescheiden worden. Het voordeel van hydroxideprecipitatie is dat de benodigde chemicaliën, NaOH of Ca(OH)_2 , goedkoop zijn. De amorfe structuur van het materiaal kan echter aanleiding geven tot insluiting van nikkel in het precipitaat [3].
3. Goethiteprecipitatie. Goethite ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$ of $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) vormt, net als ijzerfosfaat, goed gedefinieerde kristallen. De kristallen bezinken goed, zijn eenvoudig filtreerbaar en de kans op insluiting van nikkel in de kristallen is laag. Voor de precipitatie hoeft alleen loog gedoseerd te worden. Om goethite in plaats van ijzerhydroxide te vormen, is het echter noodzakelijk de reactie bij 90 tot 100 °C uit te voeren [4, 5].

De resultaten van het onderzoek aan de drie procesroutes worden in de volgende paragrafen behandeld.

2.1 Precipitatie van ijzer als ijzerfosfaat

Op basis van de hoge ijzerconcentratie in het concentraatbad, zullen de kosten voor chemicaliën naar verwachting bepalend zijn voor de totale kosten van ijzer verwijdering door middel van fosfaatprecipitatie. Mede op grond van deze informatie is niet direct experimenteel onderzoek gestart, maar is eerst een kostenoverzicht van de benodigde chemicaliën gemaakt.

De werkelijke kosten voor het verwerken van het concentraatbad door middel van fosfaatprecipitatie zullen uiteraard hoger zijn. Zo dient bij de totale proceskosten rekening gehouden te worden met de overige variabele en vaste kosten voor het proces. Bovendien moet rekening gehouden worden met een eventuele negatieve waarde van het geproduceerde ijzerfosfaat. Daar staat tegenover dat de waarde van het geproduceerde nikkelproduct in mindering gebracht kan worden.

Het van Philips ontvangen monster van het concentraatbad bevat circa 140 g/l aan ijzer. In de berekening van de kosten voor chemicaliën is nog uitgegaan van een ijzerconcentratie van 148 g/l, de ijzerconcentratie zoals aangegeven door Philips. Bovendien wordt voor de berekening aangenomen dat alle ijzer als Fe(III) aanwezig is. Voor het bepalen van de kosten wordt de neutralisatie van het bad tot een pH van circa 2 buiten beschouwing gelaten. Voor het vergelijken van de kosten aan chemicaliën bij

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

de verschillende opties is deze hoeveelheid niet van belang aangezien zij voor alle opties gelijk is.

De precipitatie kan uitgevoerd worden met natriumbifosfaat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fosforzuur (H_3PO_4) en natriumpyrofosfaat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Bij alle drie fosfaatbronnen geeft de precipitatie van ijzerfosfaat aanleiding tot een daling van de pH. De loogdosering benodigd om de pH op een constante waarde te houden is wel meegenomen in de berekening.

Ter vergelijking zijn in de tabel bovendien de kosten aan chemicaliën gegeven voor het geval de precipitatie van ijzer in de vorm van hydroxide plaatsvindt.

Tabel 1 Overzicht van kosten voor chemicaliën (technische kwaliteit) nodig voor de precipitatie van ijzer uit het concentraatbad van Philips

Precipitiemiddel	M (kg/kmol)	Benodigd (kmol/m ³)	Prijs ¹⁾ (f/100kg)	PO ₄ -bron (kg/m ³)	loog (kg/m ³)	Totaal (f/m ³)
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	180	2,65	180	477	106	982
H_3PO_4	98	2,65	157 ²⁾	260	318	779
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	446	1,325	170	591	106	1128
NaOH	40	7,95	116,70 ³⁾	-	318	371

¹⁾ bij de chemicaliënprijzen is uitgegaan van technisch zuivere chemicaliën

²⁾ de prijs van fosforzuur 75% bedraagt f 118/100 kg

³⁾ de prijs van natronloog 33% bedraagt f 38,50/100 kg

Uit tabel 1 volgt dat de kosten voor chemicaliën voor fosfaatprecipitatie door middel van toevoeging van fosforzuur, ondanks de grote hoeveelheid loog die gedoseerd moet worden om de pH te regelen, het laagst zijn. Toch zijn de kosten, alleen de chemicaliekosten bedragen al f 779/m³ concentraatbad, dermate hoog, dat besloten is af te zien van experimenteel onderzoek naar de precipitatie van ijzerfosfaat aangezien het proces economisch niet rendabel zal zijn.

Wanneer de chemicaliekosten verlaagd kunnen worden door de toepassing van minder hoogwaardige fosfaatbronnen en kalkmelk als loogbron, kan de fosfaatroute toch economisch haalbaar worden.

2.2 Precipitatie van ijzer als hydroxide

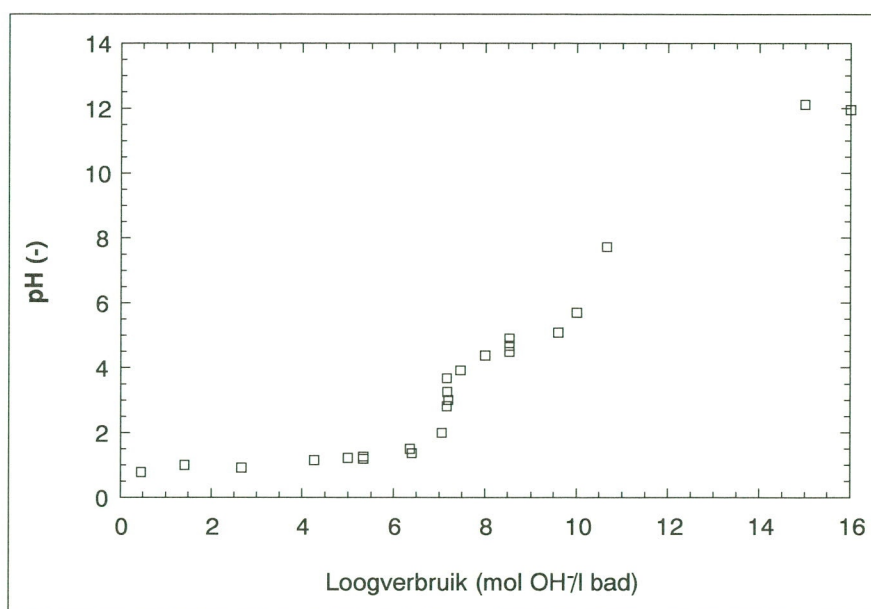
De precipitatie van ijzer in de vorm van ijzerhydroxide is bij verschillende pH-waarden tussen 1 en 8 uitgevoerd. Door de extreem hoge ijzerconcentratie van het concentraatbad was het niet mogelijk direct een pH-curve van de oplossing te bepalen met behulp van titratie-apparatuur. Tijdens het doseren van loog, ontstond bij een pH van circa 2 een gelei-achtig materiaal. Een deel van het materiaal werd op dat ogenblik niet goed meer gemengd, zodat de verdere bepaling onbetrouwbaar werd.

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

Dit probleem is opgelost door vooraf vastgestelde volumes concentraatbad en natronloog, eventueel aangevuld met water, samen te voegen en vervolgens gedurende minimaal 24 uur met behulp van een schudmachine te mengen. De lange mengtijd was noodzakelijk aangezien is vastgesteld dat de pH in de mengsels, ook na vier uur, nog niet stabiel was.

Na 24 uur mengen is de suspensie in de gelegenheid gesteld, gedeeltelijk, te bezinken zodat de pH van de waterfase met behulp van een pH-meter kon worden bepaald.

Uit de 'titratie-curve', zie figuur 1, waarbij de eind-pH van precipitatie is uitgezet tegen het loogverbruik, volgt dat drie-waardig ijzer neerslaat bij een pH-waarde van 1 tot 2. Dit is het eerste vlakke gedeelte van de curve. Het aanwezige driewaardige ijzer is geprecipiteerd na het toevoegen van circa 6,8 mol loog per liter concentraatbad. Dit komt overeen met de aanwezigheid van maximaal 126 g/l driewaardig ijzer.



Figuur 1 Verband tussen de pH na toevoegen van loog en de hoeveelheid toegevoegd loog

Bij een aantal meetpunten uit figuur 1 zijn de bijbehorende ijzer en nikkelconcentraties van de vloeistoffase bepaald. De monsters van deze meetpunten zijn met behulp van vacuümfiltratie over een membraanfilter van 0,45 μm gefiltreerd. Hierbij bleek het zeer moeilijk te zijn voldoende vloeistof voor AAS-analyse binnen 24 uur af te scheiden. Vergroten van de poriediameter van 0,45 naar 1,2 μm , gaf geen duidelijke verbetering van de filtratiesnelheid. Wel resulteerde de vergroting van de poriediameter in enige doorslag van ijzerhydroxide door het filter, het filtraat was niet helder.

Ijzer- en nikkelanalyses zijn uitgevoerd op de AAS volgens de meetmethoden NEN 6060 (ijzer) en NEN 6456 (nikkel). Alle analyses zijn in duplo uitgevoerd en de vermelde waarden zijn het gemiddelde van die duplobepalingen.

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

De droge stof bepalingen zijn uitgevoerd door een, vooraf gewogen, nat monster gedurende minimaal 12 uur te drogen bij een temperatuur van $\pm 105^\circ\text{C}$. Het droge stof gehalte van het natte monster is vervolgens berekend aan de hand van de massa-afname tijdens droging.

De resultaten van de analysegegevens zijn weergegeven in tabel 2. Aangezien de berekende waarden zeer sterk beïnvloed kunnen worden door de analyse van het oorspronkelijke concentraatbad, zijn de berekeningen gebaseerd op zowel de analyses van Philips als die van TNO.

Tabel 2 Verwijdering van ijzer en nikkel door hydroxideprecipitatie als functie van de pH

pH	Verwijderd ijzer (%)		Verwijderd nikkel (%)	
	Analyse TNO	Analyse Philips	Analyse TNO	Analyse Philips
2,0	94,6	94,4	6,0	0,53
3,3	95,0	95,3	3,9	(-2,8)
3,9	97,0	97,2	7,2	0,78
5,1	99,6	99,6	78,3	76,7

Uit de gegevens van de tabel lijkt het dat vooral bij lage verwijderingsrendementen, zoals voor nikkel bij een pH kleiner dan 5, de berekende verwijderingsrendementen zeer sterk van de gebruikte voedingsconcentratie afhangen. In dit gebied is het moeilijk aan te geven of en zo ja hoeveel, nikkel geprecipiteerd wordt.

In het pH-gebied van 2 tot 4, waar de pH snel stijgt bij het toevoegen van een kleine hoeveelheid loog, treedt nauwelijks precipitatie van ijzer of nikkel op. In het pH-gebied tussen 4 en 7 precipiteren zowel twee-waardig ijzer als nikkel.

Deze resultaten geven aan dat de ijzerverwijdering in ieder geval uitgevoerd moet worden bij een pH-waarde van lager dan circa 3, wil men een nikkelhydroxide-vrij ijzerprecipitaat produceren.

Doordat het geproduceerde ijzerhydroxideslib circa 59% water, niet afgefilterd concentraatbad, bevat, bedraagt het nikkelgehalte van het slib in ieder geval nog 3 tot 5% op droge stof basis. Wil men een slib produceren met minder dan 0,5% nikkel op droge stof basis (WCA-limiet), dan zal het precipitaat (intensief) gewassen moeten worden om het aanhangende nikkel te verwijderen. Om het waseffect te verbeteren kan, in plaats van water, ook een zure oplossing met een pH van 2,5 à 3,5 toegepast worden om eventueel geprecipiteerd nikkel weer in oplossing te brengen.

Uit de experimenten is gebleken dat het volumineuze ijzerhydroxideprecipitaat nauwelijks bezinkt. Dit wordt onder andere veroorzaakt door de zeer fijne, amorfe structuur van het gevormde precipitaat. In bepaalde gevallen, bij een pH van circa 2, trad bovendien gel-vorming op. Als gevolg van deze effecten is het materiaal nauwelijks te filtreren. Tijdens experimenten is een slurry onder vacuüm gefiltreerd op een membraanfilter van $0,45\ \mu\text{m}$. Na 24 uur filtreren was nog nauwelijks enige vloeistof afge-

filtreerd. Het gebruik van een filter met grotere openingen, 1,2 μm , gaf geen duidelijke verbetering van de filtratiesnelheid maar leidde wel tot een filtraat dat niet geheel helder was.

De aard van het precipitaat, nauwelijks filtreerbaar en in bepaalde gevallen gelvorming, maken het onmogelijk dit materiaal effectief te wassen zonder een zeer grote hoeveelheid wasvloeistof te moeten gebruiken.

2.3 Precipitatie van ijzer als goethite

Er bestaan diverse ijzeroxidevormen, deels met een eigen specifieke naam. Hieronder zijn de drie belangrijkste gegeven.

Hematite	Fe_2O_3
Goethite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$)
Magnetite	Fe_3O_4

Niet alle $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (of $\text{FeO} \cdot \text{OH}$) valt onder de naam goethite, alleen de α -vorm. Ook Fe_2O_3 komt in verschillende vormen voor, wederom is de α -vorm de bekendste vorm, hematite.

Zowel goethite als hematite hebben een goed gedefinieerde kristalstructuur terwijl het hydroxide een amorf structuur heeft. Doordat deze stoffen een kristallijne structuur hebben, is hun dichtheid groter dan de dichtheid van ijzerhydroxide. Het resultaat is dat goethite en hematite beter filtreerbaar zijn dan ijzerhydroxide. Bovendien wordt tijdens filtratie een meer compacte koek gevormd.

De precipitatie van goethite vindt plaats bij een temperatuur van 90 tot 100 $^{\circ}\text{C}$, een pH van 3.0 en een verblijftijd van 4 tot 6 uur. Volgens literatuur [4] dient de ijzer(III)-concentratie lager te zijn dan 1 g/l. Twee-waardig ijzer kan geoxideerd worden met lucht.

De vormingsreactie van goethite is weergegeven in onderstaande reactievergelijking.



Tijdens de vorming van goethite komt zuur vrij. De sturing van de pH kan met NaOH. Het gebruik van kalkmelk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) is goedkoper. De hoeveelheid loog die benodigd is tijdens de goethiteprecipitatie komt overeen met het loogverbruik tijdens hydroxideprecipitatie, 3 mol loog per mol driewaardig ijzer.

Tegenover het voordeel van de beter gedefinieerde structuur en in principe betere filtreerbaarheid, staat het nadeel van de lange verblijftijden (4 tot 6 uur) in de reactor en de temperatuur van 90 tot 100 $^{\circ}\text{C}$ tijdens de reactie.

2.3.1 Inleidende semi-continue proeven

In eerste instantie zijn semi-continue proeven uitgevoerd. Hierbij is de goethite precipitatie uitgevoerd in een, door middel van een oliebad verwarmde, driehalskolf van 250 ml. Voor het mengen is gebruik gemaakt van een magneetroerder. De kolf was voorzien van een bolkoeler om het verlies aan vloeistof door verdamping te minimaliseren. Verder bevatte de kolf een thermometer en aanvoerleidingen voor concentraatbad, loog en perslucht.

De experimenten werden gestart door 25 ml water in de reactor te brengen en dit te verwarmen tot 90 °C. Vervolgens werden aan deze reactor concentraatbad en loog gedoseerd in een zodanige verhouding dat de verwachte eindwaarde van de pH ongeveer 3 zou zijn. De benodigde hoeveelheid loog werd afgeschat op basis van de hydroxideprecipitatie-experimenten. Tijdens de proeven, met een gemiddelde duur van 16 uur, werd geen produkt afgetapt.

Het belangrijkste nadeel van deze werkwijze was dat de pH van de oplossing niet te beheersen was. Er werd immers gestart met water, zodat de pH zich in de loop van het experiment diende te stabiliseren. Bovendien kon een kleine afwijking in het loog-debiet dan wel het debiet van het concentraatbad, leiden tot relatief grote fouten in de eind-pH van de reactie.

Desalniettemin kan gesteld worden dat dit type experiment een goede indruk gaf van de mogelijkheden en onmogelijkheden van goethite-precipitatie.

De resultaten van twee van deze inleidende experimenten zijn gegeven in tabel 3. Wat tijdens deze experimenten direct opvalt is het hoge droge stofgehalte van het geproduceerde ijzerprodukt. Tijdens de precipitatie als hydroxide bedroeg het droge stofgehalte van de precipitaat, na een zeer moeizame filtratie, nooit meer dan 40%. Tijdens deze experimenten is op eenvoudige wijze een precipitaat te verkrijgen dat goed filtreerbaar is en na filtratie meer dan 70% droge stof bevat.

Tabel 3 Resultaten van inleidende, semi-continue goethiteprecipitatie experimenten

pH	Ijzergehalte (gew.%)	Nikkelgehalte (gew.%)	Droge stofgehalte (%)	Kleur
1,0	48	1,3	76	donker rood
4,0	33	6,6	73	bruin

Circa 22 g van het precipitaat verkregen bij een pH van 4, is gewassen met 10 ml oplossing met een pH van 3 om het nikkelgehalte te verlagen. Na het wassen bedroeg de pH van de oplossing 3,8, hetgeen erop duidt dat een kleine hoeveelheid hydroxide/-oxide in oplossing is gegaan. In de vaste stof kon echter geen afname van de nikkelconcentratie waargenomen worden.

Het ijzergehalte van de vaste stof, respectievelijk 48 en 33%, is te laag voor zuiver goethite. Goethite bevat 62,8% ijzer terwijl ijzerhydroxide 52,2% ijzer bevat. Het lage ijzergehalte duidt op de aanwezigheid van andere verbindingen dan slechts goethite. Gezien de eenvoud waarmee ijzerhydroxide gevormd wordt, bevat het geproduceerde goethite ook hydroxide. Tijdens deze inleidende experimenten is niet nagegaan welke verontreinigingen eventueel in de vaste stof aanwezig kunnen zijn.

2.3.2 Continue goethiteprecipitatie

Aangezien de semi-continue goethite precipitatie hebben aangetoond dat door middel van goethiteprecipitatie een goed filtreerbaar ijzerprodukt met een hoog droge stof gehalte kan worden geproduceerd, is besloten continue precipitatieproeven op te starten. Tijdens deze proeven is nagegaan of en zo ja hoever, het nikkelgehalte van het goethiteprecipitaat teruggebracht kan worden tijdens continue procesvoering.

In feite is voor de continue proeven gebruik gemaakt van drie verschillende opstellingen. In eerste instantie is gebruik gemaakt van een reactor met een horizontaal aftappunt zodat het effectieve volume werd beperkt tot 280 ml. Aanvoerleidingen van loog en concentraatbad bevonden zich net boven de reactorinhoud. Perslucht werd toegevoerd door dezelfde leiding als het concentraatbad. Door deze handelswijze werd voorkomen dat in de toevoerleiding van het concentraatbad ijzerprecipitatie kon plaatsvinden.

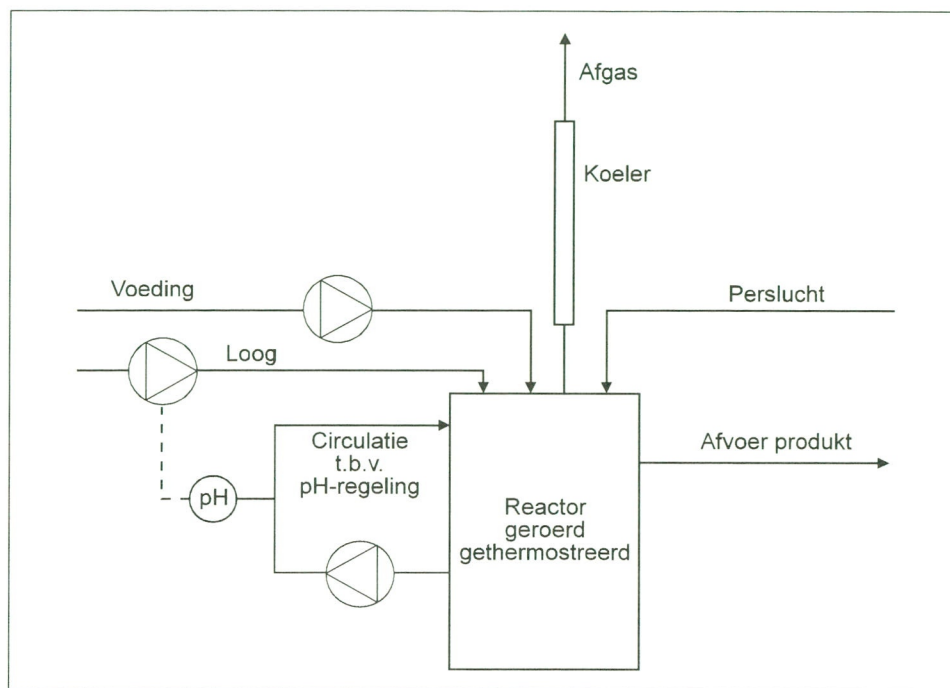
De eerste reactie is gestart in een reactor gevuld met water. In alle volgende experimenten is uitgegaan van een reactor gevuld met de reactieoplossing van het voorgaande experiment.

De gemiddelde verblijftijd in de reactor bedroeg circa 6 uur. De lange verblijftijd, in combinatie met een kleine reactor, resulteerde in zeer lage toevoerdebieten. Het totale toevoerdebiet van concentraatbad en loog samen was slechts 47 ml/uur.

Het lage toevoerdebiet, in combinatie met de hoge concentraties in het concentraatbad en de toegepaste loog, heeft in veel experimenten geleid tot verstoppingen in toevoer- of afvoerleidingen. Bovendien heeft onvoldoende menging in de reactor een aantal keer de vorming van een 'brok' ijzeroxide/hydroxide tot gevolg gehad. Deze brokken zijn mogelijk ontstaan door fluctuaties van de pH in de reactor.

In een tweede uitvoering van de reactor is niet met een vrije overloop voor het produkt gewerkt, maar is het produkt met behulp van een pomp verwijderd. Bovendien is de menging van in de reactor verbeterd door de inhoud over een externe leiding rond te pompen. Deze leiding is bovendien gebruikt om de pH van de reactorinhoud te bepalen ten behoeve de pH-regeling. De pH-regeling bleek problematisch te zijn aangezien de elektrodes snel vervuilden ten gevolge van de precipitatiereactie. De pH-elektrode kon schoon gehouden worden door de inhoud van de reactor met hoge snelheid langs de elektrode te voeren.

De laatste experimenten zijn uitgevoerd met een opstelling gelijk aan de voorgaande opstelling, nu echter met een reactorinhoud van circa 4 liter. Het voordeel hiervan was dat grotere debieten toegepast konden worden zodat de kans op verstoppingen kleiner waren.



Figuur 2 Schematische weergave van de opstelling voor continue goethiteprecipitatie

In totaal zijn twee geslaagde experimenten met goethiteprecipitatie vanuit het concentraatbad uitgevoerd. De meeste experimenten moesten voortijdig worden afgebroken omdat of één van de toevoerleidingen verstopt raakte of de afvoer van produkt verstopt raakte.

Bovendien ontstond een aantal keren een brok vast materiaal, ijzerhydroxide/oxide, in de reactor. Deze problemen zijn zeer waarschijnlijk te wijten aan de hoge concentraties in zowel het toegepaste loog als in het concentraatbad.

Om toch het principe van de goethite-vorming aan te tonen, zijn vervolgens een aantal experimenten met een tien maal verdunde concentraatbadoplossing uitgevoerd. Aangezien het instellen van de pH door middel van flows een zeer moeizaam proces was, is tijdens deze experimenten getracht de pH te regelen met behulp van pH-stat apparatuur. Bij deze regeling bleek de stabiliteit van de pH-elektrode bij circa 90 °C, in een oplossing waar vaste stof precipiteert, de beperkende factor te zijn. Omdat aangenomen werd dat al het ijzer geheel aanwezig is in de vorm van driewaardig ijzer, is bij deze proeven géén perslucht door de reactor geleid.

Boven genoemde experimenten zijn uitgevoerd in een reactor met een volume van circa 280 ml. Ter afsluiting van het onderzoek naar goethiteprecipitatie zijn een aantal experimenten uitgevoerd op grotere schaal. Hierbij is de reactor van 280 ml vervangen door een reactor met een actief volume van 4 liter.

De resultaten van de continue goethiteprecipitatie-experimenten zijn weergegeven in tabel 4.

Tabel 4 Resultaten van de proeven met continue goethite precipitatie

Voeding	pH (-)	Temperatuur (°C)	Droge stof (%)	IJzer (gew%)	Nikkel (gew%)
Concentraat	3,2	86-93	71		
Concentraat	2,5	84-93	67		
10 * verdund conc. (280 ml)	3,1	88	46	56,3	0,31
10 * verdund conc. (280 ml) ¹⁾	2,9	89	43	57,0	0,42
10 * verdund conc. (280 ml)	3,8	88	51	47,3	4,99
10 * verdund conc. (4 l)	3	97	62	64,0	1,02
10 * verdund conc. (4 l)	3	84	62	63,9	0,61
4 * verdund conc. (4 l)	3	100	55	55,9	2,23

¹⁾ Dit experiment is tevens gebruikt om de selectiviteit van de precipitatiereactie te bepalen

In de eerste experimenten, waarbij het concentraat direct gebruikt is als voeding, ontstaat een dichte, eenvoudig te filtreren vaste stof. Het droge stof gehalte van het product bedraagt, na vacuümfiltratie op een 0,45 µm membraanfilter, 67 tot 71%. Aangezien de precipitatie niet bij een constante temperatuur is uitgevoerd, is aangenomen dat de procescondities nog niet optimaal waren. Om deze reden is van de monsters geen ijzer- en nikkelgehalte bepaald.

Het droge stof gehalte van het goethiteproduct verkregen uit verdund concentraatbad bedraagt 43 tot 51%. Dit is beduidend lager dan de producten direct gevormd vanuit het concentraat, maar hoger dan het droge stof gehalte van ijzerhydroxide. Het materiaal was redelijk goed filtreerbaar. Het filtraat kon in 15 tot 30 minuten verwijderd worden.

Het is niet geheel duidelijk waardoor het verschil in droge stof gehalte van de monsters bereid uit concentraatbad en verdund concentraatbad wordt veroorzaakt. De mogelijke oorzaken dienen, in eerste instantie, gezocht te worden in de verschillen in uitvoering van de experimenten. Dit zijn:

- De lagere ijzerconcentratie van het verdunde bad.
- Het niet doorvoeren van perslucht waardoor de precipitaatvorming niet in een oxiderend milieu plaatsvindt.

Het ijzergehalte van het product bereid in een kleine, niet optimale, reactor, is nog steeds lager dan het theoretische ijzergehalte van goethite. Mogelijk wordt, door het niet optimaal zijn van de procescondities, toch nog een hoeveelheid ijzerhydroxide gevormd. Volgens de literatuur wordt de goethiteprecipitatie uitgevoerd bij een temperatuur van 90 - 100 °C. De toegepaste temperatuur lag tot nu toe nog steeds onder 90 °C.

De laatste drie experimenten gegeven in tabel 4 zijn uitgevoerd in een reactor met een actief volume van 4 liter. Dit grotere volume maakte het mogelijk grotere debieten toe te passen bij gelijke verblijftijden. Dit maakt het proces beter controleerbaar. Desalniettemin is de schaal nog steeds zo klein dat de pH-meting in de reactie-suspensie uitgevoerd dient te worden. De aanwezigheid van vaste stof kan echter tot vervuiling van de pH-elektrode leiden, waardoor de pH-regeling minder betrouwbaar wordt.

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

Uit tabel 4 volgt dat de resultaten die met de grote reactor zijn verkregen bij de verwerking van 10 keer verdund concentraatbad, vergelijkbaar, zo niet beter, zijn dan de resultaten verkregen met de kleine reactor. Het droge stofgehalte van het ijzerproduct is gestegen tot 62% terwijl het ijzergehalte zelfs opgelopen is tot 64%. Deze waarde ligt iets hoger dan het theoretische ijzergehalte van goethite. Mogelijk is behalve goethite, ook nog een kleine hoeveelheid ijzeroxide gevormd.

Tijdens het verwerken van vier keer verdund concentraatbad, bleek het moeilijk de reactiecondities gedurende lange tijd volledig constant te houden. Ondanks een vrijwel constante pH van circa 3, kwamen toch enkele uitschieters, waarschijnlijk veroorzaakt door vervuiling van de pH-elektrode als gevolg van de hoge vaste stof concentratie in de suspensie, van een pH van 3,6 voor.

Aangezien de pH alleen in de loop van het experiment verlaagd kon worden door de dosering van voeding, duurde het steeds geruime tijd, tot één uur, voor de pH opnieuw gestabiliseerd was. Deze instabiele pH kan de oorzaak zijn van het hoge nikkelgehalte tijdens het laatste experiment. Ondanks het feit dat 51 g nat precipitaat is gewassen met circa 76 ml vloeistof met een pH van 3, bevat het geproduceerd precipitaat nog 2,23% nikkel. Het ijzergehalte van de vloeistof is tijdens het experiment terug gebracht van 38,5 g/l naar 36,8 mg/l, een verwijderingsrendement van 99,9%.

Ondanks het feit dat de precipitatie niet optimaal is verlopen, is een goed filtreerbaar precipitaat gevormd. Tijdens het affiltreren van 51,5 g natte vaste stof uit 520 ml vloeistof, wordt op een rond filter met een diameter van 90 mm een filtratiesnelheid van maximaal 5,5 l/uur bereikt. Het filtraat is binnen 7 minuten volledig verwijderd.

2.3.3 Selectiviteit van de goethiteprecipitatie

De monsters van het tweede experiment met verdund concentraatbad zijn geanalyseerd op meerdere elementen, dit om de verdeling van deze elementen over het filtraat en de vaste stof te bepalen. De resultaten van deze analyses zijn gegeven in tabel 5. Aangezien de afvoer van vaste stof vanuit de reactor niet geheel constant is over de tijd, waardoor het genomen slurry-monster meer vaste stof bevatte dan op basis van de massabalans verwacht kon worden, zijn in tabel 5 een berekend filtraatvolume en vaste stof massa gebruikt voor het bepalen van de verdeling van de componenten over de verschillende stromen.

Uit tabel 5 volgt dat circa 99% van het ijzer in het product komt terwijl de resterende 1% bijna volledig in het filtraat achterblijft. Uitgaande van een oplosbaarheidsproduct van $\text{Fe}(\text{OH})_3$ van 10^{-36} , gaat bij een pH van 2,9 ongeveer 111 mg/l ijzer(III) in oplossing. Dit komt goed overeen met de gemeten ijzerconcentratie van 162 mg/l. De oplosbaarheid van goethite bij kamertemperatuur is weliswaar (veel) lager dan de oplosbaarheid van ijzerhydroxide, maar, gezien het ijzergehalte van het precipitaat, mag aangenomen worden dat het precipitaat ook ijzerhydroxide bevat. In dat geval moet bij het berekenen van de oplosbare hoeveelheid ijzer uitgegaan worden van de component met de hoogste oplosbaarheid.

Wanneer bovendien rekening gehouden wordt met het feit dat driewaardig ijzer goed oplosbare chloridecomplexen vormt, kan gesteld worden dat een goede ijzerverwijde-

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

ring is bereikt. Tijdens het wassen van de vaste stof met een oplossing met een pH van 3 gaat nauwelijks of geen ijzer in oplossing.

Tijdens de precipitatie wordt nikkel slechts in beperkte mate ingebouwd in het precipitaat. Het gewassen precipitaat bevat 0,42 gew.% nikkel en is derhalve geen gevaarlijk afval op basis van het nikkelgehalte. De hoeveelheid nikkel in de vaste stof komt overeen met circa 1,2% van de hoeveelheid nikkel in het uitgangsmateriaal. Tijdens het wassen, waarbij 5,5 g nat residu is gewassen met 125 ml oplossing met een pH van 3, wordt ongeveer 75% van het nikkel, oorspronkelijk aanwezig in het gefiltreerde precipitaat, uit het produkt verwijderd.

Van de overige geanalyseerde elementen kan gesteld worden dat chroom vrijwel geheel in het precipitaat opgenomen wordt. Mangaan, cobalt en koper komen hoofdzakelijk in het filtraat voor.

De massabalans van calcium, magnesium en aluminium is niet sluitend. In het filtraat, de wasvloeistof en het produkt wordt van deze elementen meer gevonden dan oorspronkelijk in de voeding aanwezig was. Wel kan iets gezegd worden over de verdeling van deze elementen over de vloeistoffen en de vaste stof.

Calcium en magnesium blijken voor het overgrote deel aanwezig te zijn in het filtraat en de wasvloeistof. Aluminium wordt echter voor een groot deel ingebouwd in de vaste stof.

Het is niet duidelijk op welke manier de extra hoeveelheden calcium, magnesium en aluminium in het systeem gebracht zijn. Een mogelijk bron is de toegepaste technische kwaliteit (geconcentreerd) loog. Deze mogelijkheid kan door middel van analyses geverifieerd worden.

Tabel 5 Resultaten van analyses van monster verkregen bij een goethiteprecipitatie en berekeningen op basis van de massabalans

	IJzer	Nikkel	Mangaan	Chroom	Cobalt	Koper	Calcium	Aluminium	Magnesium
Voeding (mg/l)	14400	9500	89,9 ¹⁾	13,0 ¹⁾	16,1 ¹⁾	7,13 ¹⁾	1,80 ¹⁾	0,28 ¹⁾	0,21 ¹⁾
Filtraat (mg/l)	162	10200	105	0,05	15,4	7,1	6,1	< 0,3	1,75
Wasvloeistof (mg/l)	8,7	193	2,0	< 0,05	0,33	0,20	1,6	< 0,3	0,29
Produkt (mg/kg)	570000	4200	68	500	22	18	80	40	25
Procentuele verdeling van de elementen over filtraat, wasvloeistof en produkt (voeding is 100%) Voeding: 69,9 ml Filtraat: 62,05 ml (berekend) ²⁾ Wasvloeistof: 125 ml Produkt: 1,77 g (berekend) ³⁾									
Filtraat (%)	1,09	95,3	104	0,33	85,0	88,5	301	< 95	752
Wasvloeistof (%)	0,11	3,63	3,98	< 0,66	3,66	5,02	159	< 192	251
Produkt (%)	98,9	1,12	1,91	97,0	3,45	6,38	112	362	305

¹⁾ Deze concentraties zijn berekend uit de samenstelling van het concentraatbad en de verdunningsfactor zoals waargenomen bij het nikkel

²⁾ Het filtraatvolume is berekend uit de massabalans over het nikkel

³⁾ De massa van het produkt is berekend uit de massabalans over het ijzer

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

De kosten voor de precipitatie van ijzer in de vorm van goethite zullen hoger zijn dan de kosten voor hydroxideprecipitatie. De hogere kosten worden veroorzaakt door het feit dat het proces bij hoge temperatuur uitgevoerd moet worden. Het chemicaliënverbruik is voor beide opties gelijk. Per mol te verwijderen ijzer(III) dient 3 mol OH^- te worden gedoseerd.

2.3.4 Verwerkingskosten voor concentraatbad via goethiteprecipitatie

Verwerking van het concentraatbad door middel van goethiteprecipitatie lijkt technisch haalbaar te zijn. Vandaar dat in deze paragraaf een summiere inschatting van de verwerkingskosten zal worden gegeven. Bij deze berekening wordt uitgegaan van een concentraatbad met de volgende samenstelling:

Ijzer	140	g/l
Nikkel	92	g/l
Zoutzuur	2,0-2,5	mol/l

Een belangrijk deel van de verwerkingskosten bestaan kosten voor chemicaliën. Tijdens het onderzoek is natronloog gebruikt als hydroxidebron. Het gebruik van kalkmelk is echter ook mogelijk. De kosten aan chemicaliën zal voor beide opties worden berekend.

Voor het verwerken van 1 m³ concentraatbad is totaal 9,5 kmol hydroxide nodig; 2 kmol voor het neutraliseren van de overmaat zuur en 7,5 kmol voor de omzetting van het ijzer tot goethite.

Tabel 6 Chemicaliekosten voor de goethiteprecipitatie

Hydroxidebron	Prijs (f/100 kg)	Hoeveelheid (kg)	Kosten (f/m ³)
NaOH 33 gew. %	38,50	1140	440
Ca(OH) ₂	26,40	352	93

Een tweede belangrijke kostenpost voor het verwerkingsproces zal het verwarmen van de oplossingen zijn. Aangezien moeilijk is in te schatten welk deel van de toegevoerde energie na de reactie teruggewonnen kan worden, zal bij dit overzicht uitgegaan worden van de aanname dat net voldoende energie teruggewonnen kan worden om het loog op te warmen. Bij deze aanname bestaat de warmte-input uit de energie nodig om één m³ concentraatbad op te warmen van 20 °C naar 95 °C. Voor het gemak wordt bovendien aangenomen dat de warmtecapaciteit van het concentraatbad geleid is aan 4,2 kJ/kg.°C.

Totaal is dan 411 MJ energie nodig per m³ concentraatbad. Deze energie kan toegevoerd worden door middel van elektrische verwarming, waarbij de kosten circa f 30,70 bedragen, of door middel van verbranding van aardgas. In dat laatste geval bedragen de kosten circa f 6,30 per m³ oplossing.

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

Variabele kosten voor het bedrijven van mixers en pompen worden geschat op f 7,50 per m³ concentraatbad.

De volledige installatie voor de verwerking van het concentraatbad door middel van goethiteprecipitatie zal bestaan uit een verwarmde reactor met een volume van circa 1 m³, filtratie- en wasapparatuur voor het geproduceerde goethite, verwarmingsinstallatie voor de reactor en het concentraatbad, een unit voor de terugwinning van warmte uit de nikkelchlorideoplossing, de pH-regeling voor reactor en pompen en leidingen. Een ruwe schatting van de investeringskosten voor het proces levert een bedrag van 700 kf. De onnauwkeurigheid in deze schatting bedraagt circa 30%.

Bij de verwerking van 1000 ton concentraatbad, hetgeen overeen komt met circa 720 m³ concentraatbad en afschrijvings- en onderhoudskosten van 20% van de investering per jaar, bedragen de investeringskosten f 194 per m³ concentraatbad.

In tabel 7 zijn de goedkoopste, gebruik van kalkmelk en verwarmen met gas en de duurste optie, gebruik van natronloog en elektrisch verwarmen, naast elkaar gezet. Uit de tabel volgt dat de totale verwerkingskosten tussen f 300 en f 672 per m³ concentraatbad zullen liggen. De kosten worden hoofdzakelijk bepaald door de chemicaliën en de relatief hoge investeringskosten. Deze laatste kosten zijn zo hoog omdat het proces wordt opgezet voor een relatief kleine hoeveelheid afvalstof.

Tabel 7 Overzicht van de totale verwerkingskosten van het concentraatbad

Kostenpost	Goedkoopste optie (f/m ³)	Duurste optie (f/m ³)
Chemicaliën	93,00	440,00
Verwarmen	6,30	30,70
Mengen en pompen	7,50	7,50
Investering	194,00	194,00
Totaal	300,80	672,20

Om de kosten van het verwerken door middel van goethiteprecipitatie te kunnen vergelijken met de huidige verwerkingsoptie dient ook rekening gehouden worden de kosten voor afvoer van het ijzerproduct en de eventuele kosten of opbrengsten van de nikkelchlorideoplossing.

3 Onderzoek naar verwerking van de filterkoek

Behalve onderzoek aan concentraatbad, is ook onderzoek uitgevoerd aan een filterkoek van Philips (Sittard). Door Philips is zowel een filterkoek met caseïne als een koek zonder caseïne geleverd. Aangezien de caseïne houdende koek verontreinigd is met onder andere ontvettingsmiddel, anti-bacteria middelen, anti-schuimmiddelen en vlokmiddelen, heeft het onderzoek zich in eerste instantie toegespitst op de koek zonder caseïne.

De filterkoek zonder caseïne had een droge stof gehalte van 32% en had de volgende samenstelling:

Ijzer	39,4%
Nikkel	18,5%
Mangaan	2100 mg/kg
Chroom	530 mg/kg
Cobalt	283 mg/kg
Koper	151 mg/kg
Calcium	5300 mg/kg
Aluminium	80 mg/kg
Magnesium	2890 mg/kg

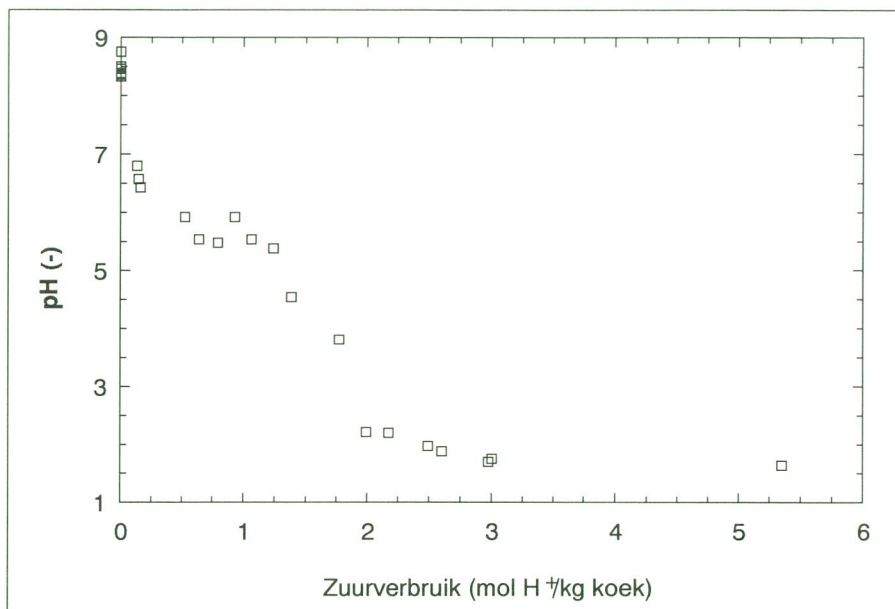
De behandeling van de koekmonsters was gericht op het selectief oplossen van het aanwezige nikkelhydroxide met behulp van zoutzuur. De proeven zijn uitgevoerd bij een L/S-verhoudingen van 3 tot 6. Dit houdt in dat 1 kg koek werd gemengd met 3 tot 6 liter oplossing. Bij volledig oplossen van alle nikkel zal de uitloogoplossing, afhankelijk van de L/S-verhouding, 10 tot 20 g/l nikkel bevatten.

De gevolgde procedure voor het bepalen van de 'pH-curve' voor het oplossen van de filterkoek is vergelijkbaar aan de procedure gevolgd bij het concentraatbad.

Voor de bepaling van de punten van genoemde curve is een monster van de filterkoek gemengd met water. Vervolgens is aan deze slurry een vaste gestelde hoeveelheid zoutzuur toegevoegd. Door de hoeveelheid zoutzuur te variëren, kon de curve bepaald worden. In totaal is per gram filterkoek 3 tot 6 ml vloeistof toegevoegd om een goed mengbare slurry te krijgen. Om ook hier een goede reactie te verkrijgen, zijn de monsters gedurende 24 uur gemengd. Na mengen is het materiaal gedurende minimaal 24 uur in staat gesteld te ontmengen. Van de bovenstaande vloeistof is vervolgens de pH bepaald.

In figuur 3 wordt de relatie tussen de hoeveelheid toegevoegd zuur en de pH van de verkregen slurry weergegeven.

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport



Figuur 3 Verband tussen de pH na toevoegen van zuur en de hoeveelheid toegevoegd zuur

Uit de figuur volgt dat de pH van de slurry in ieder geval verlaagd moet worden tot onder 6, voordat metaalhydroxides in oplossing gaan. Bij een pH van ongeveer 5,5 gaat vervolgens een groot deel van het nikkel in oplossing, het vlakke gedeelte van de curve. Bij een dalende pH gaat de rest van het nikkel in oplossing samen met eventueel aanwezig tweewaardig ijzer. Bij een pH van ongeveer 2 gaat vervolgens ook het driewaardig ijzer in oplossing.

De hoeveelheid water dat aan het systeem toegevoegd wordt, blijkt geen invloed te hebben op de eind-pH van het mengsel.

Tabel 8 Selectief oplossen van nikkel uit de filterkoek als functie van de pH

pH	Percentage nikkel opgelost uit koek (%)
5,9	20
5,5	25
5,4	51
3,8	85

In tabel 8 is het percentage nikkel gegeven dat bij verschillende pH-waarden in oplossing gaat vanuit de filterkoek. Bij de gegeven pH-waarden gaat steeds minder dan 0,001% van het aanwezige ijzer in oplossing.

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

Uit de resultaten volgt dat de pH van de suspensie in ieder geval verlaagd moet worden tot 3,8 om meer dan 85% van het aanwezige nikkel op te kunnen lossen. Bij een volledige scheiding van de niet opgeloste vaste stof en de oplossing, bevat het residu onder deze condities nog circa 2,5% nikkel op droge stof basis. Onder deze condities gaat (vrijwel) geen ijzer in oplossing.

Tijdens een extra experiment is de filtratiesnelheid van het residu bepaald. Bij toepassing van vacuümfiltratie op een 0,45 µm membraanfilter van 100 mm in doorsnede, blijkt minder dan 3 ml filtraat per minuut afgescheiden te worden. Onder deze condities duurt het minstens 30 minuten voordat de aanwezige vloeistof is verwijderd. De aldus geproduceerde filterkoek bevat een droge stof gehalte van slechts ongeveer 31%.

Na affiltreren is de beschreven koek, ongeveer 71 g nat gewicht, gewassen met 124 ml wasvloeistof met een pH van 2,5. Na 30 minuten filtreren bleek circa 50 ml filtraat te zijn opgevangen. Na ongeveer 2 uur filtreren liet het filter geen filtraat meer door. De gevormde koek had op dat ogenblik een droge stof gehalte van slechts 24%.

Om een ijzer-residu te verkrijgen dat voldoet aan de WCA-limiet van 0,5% nikkel zal de pH verder verlaagd moeten worden, waarschijnlijk tot een waarde van circa 2,5 en moet het residu bovendien gewassen worden. Gezien de slechte filtreerbaarheid van het residu, zal een grote hoeveelheid water nodig zijn om het materiaal efficiënt te kunnen wassen.

Tijdens de vergadering van de begeleidingscommissie van dit project op 16 december 1993, is naar voren gekomen dat Philips momenteel naar procesgeïntegreerde maatregelen kijkt om de vorming van het nikkelhoudende slib geheel tegen te gaan. Hierdoor wordt de noodzaak voor Philips, om het verwerkingsproces voor de filterkoek te ontwikkelen, minder groot.

4 Het combineren van het concentraatbad en de koek

Uit de experimenten volgt dat een grote hoeveelheid loog aan het concentraatbad toegevoegd moet worden om het ijzer te precipiteren. Gelijktijdig is er zuur nodig om de filterkoek gedeeltelijk in oplossing te brengen. In een aantal experimenten is nagegaan in hoeverre de verwerking van de filterkoek en het concentraatbad gecombineerd kan worden door deze samen te voegen.

Tijdens de experimenten zijn koek en bad steeds samengevoegd in de verhouding van 2 l bad op 1 kg koek, een L/S-verhouding van 2, oftewel 3 kg concentraatbad op 1 kg koek. Aangezien bij Philips Components in Sittard jaarlijks 500 ton filterkoek en 1000 ton concentraatbad vrijkomen, is tijdens de experimenten een overmaat vloeistof, concentraatbad, gebruikt. De overmaat concentraatbad is toegevoegd ten behoeve van de mengbaarheid van het systeem.

De procedure voor het mengen en ontmengen van de slurry is bij deze proeven gelijk aan de procedure zoals beschreven in paragraaf 2.2.

De theoretische samenstelling van een mengsel van 2 liter bad en 1 kg koek is gegeven in tabel 9.

Tabel 9 Theoretische samenstelling van bad, koek en hun mengsel

Component	2 l bad	1 kg koek	Mengsel
IJzer (g)	280	125	405
Nikkel (g)	184	59	243
Water (l)	2	0,7	2,7
H ⁺ (mol)	4		
OH ⁻ (mol)		8,7	4,7
Chloride (mol)	26		26

Door de aanwezigheid van een overmaat hydroxide-ionen, afkomstig uit het ijzerhydroxide, zal een deel van het ijzerhydroxide niet in oplossing gaan. Uitgaande van de resterende 4,7 mol hydroxide-ionen zal 89 gram ijzer als hydroxide precipiteren dan wel niet in oplossing gaan.

Direct na samenvoegen van beide afvalstoffen ontstaat een slurry/gel met een zeer hoge viscositeit. De oplossing is nauwelijks te roeren en de filtratiesnelheid is nihil. Na 30 minuten filtreren onder vacuüm op een 0,45 µm membraanfilter is nog geen filtraat door het filter gekomen. Toch is de pH van de oplossing lager dan 1. De ijzerconcentratie in de geproduceerde oplossing is waarschijnlijk zo hoog, dat nauwelijks ijzer in oplossing gaat. Uit het experiment kan geconcludeerd worden dat direct samenvoegen van het concentraatbad en de filterkoek geen reële optie is. De metaalconcentraties zijn te hoog om een werkbaar systeem te verkrijgen.

*Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport*

Om na te gaan of toch een werkbaar systeem is te verkrijgen, is aan een mengsel van bad en koek extra zoutzuur toegevoegd. Bij een mengverhouding van 1 deel filterkoek, 2 delen concentraatbad en 0,35 delen 12 N zoutzuur ontstond een goed roerbaar mengsel. De filtratiesnelheid van de resterende vaste stof was echter dermate laag, dat de aanwezige vloeistof niet binnen 24 uur afgefiltreerd kon worden.

In vervollexperimenten is nagegaan in hoeverre het mogelijk is, om door toevoegen van extra zoutzuur en/of water, toch een filtreerbaar residu te verkrijgen. Hiertoe is een experimental design met 8 experimenten opgezet. De toegepaste instelvariabelen zijn gegeven in tabel 10.

Tabel 10 Experimental design voor de mengexperimenten van bad en koek met extra water en/of zoutzuur

Instelvariabele	Laag	Hoog
Volume toegevoegd water (l/kg koek)	2,7	6
Volume toegevoegd 12 N zoutzuur (l/kg koek)	0	0,4
Temperatuur (°C)	20	45

De toevoeging van 0,4 liter zoutzuur per kg koek komt ongeveer overeen met een toevoeging van een stoichiometrisch benodigde hoeveelheid zoutzuur voor het oplossen van de koek. Door het toevoegen van water wordt de oplossing 2 dan wel 4 keer verdund.

Ook na verdunnen/aanzuren van het mengsel koek/bad blijkt dat bij de resulterende vaste stof binnen 30 minuten geen bezinking wordt waargenomen. De filtreerbaarheid van de residuen is vergelijkbaar aan de filtreerbaarheid van ijzerhydroxide. Na 30 minuten filtreren over een 1,2 µm filter is minder dan 25% van de aanwezige vloeistof verwijderd.

Teneinde de scheiding tussen de vaste stof en de vloeistof te verbeteren, zijn experimenten uitgevoerd waarin flocculanten aan de slurry is toegevoegd. De flocculant, een kationische poly-electrolyet van de firma Stockhausen (type 444) geschikt voor toepassing in het pH-gebied van 1 tot 13, is toegepast in een concentratie van 10 g poly-electrolyet per kg droge stof.

De proeven tonen aan dat de flocculant weliswaar een redelijk sterke vlok vormt. De gelei-achtige massa die bij het filtreren wordt gevormd, is echter nog steeds moeilijk te ontwateren.

De kosten voor chemicaliën voor de goethite precipitatie kunnen verlaagd worden door gebruik te maken van een mengsel van bad en koek. De besparing wordt verkregen uit het feit dat een deel van het ijzer reeds gebonden is een hydroxide. Voor dit deel hoeft niet nogmaals hydroxide toegevoegd te worden. Voorwaarde is wel dat vanuit een slurry met ijzerhydroxide een goed filtreerbaar goethiteproduct wordt bereid.

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

Bij verwerking van het concentraatbad alleen bedragen de kosten voor natriumhydroxide f 2,51 per kg verwijderd ijzer (tabel 1) en f 0,63/kg ijzer voor het neutraliseren van de overmaat zuur aanwezig in het concentraatbad. Door gecombineerde verwerking wordt deze prijs verlaagd tot f 1,97 per kg verwijderd ijzer, een besparing van 37%.

De optie om een combinatie van concentraatbad en filterkoek om te zetten naar goethite, is in twee experimenten onderzocht. In het eerste experiment is een mengsel van koek, bad en gedemineraliseerd water, gedurende 4 uur bij een pH van 4 verhit tot 90 °C. Hierbij trad wel enige verandering in het systeem op, waardoor het residu beter filtreerbaar werd, maar de afscheiding van de vaste stof was nog steeds problematisch.

De vorming van goethite van uit een mengsel bestaande uit 1 kg filterkoek, 2 liter concentraatbad en 3 liter gedemineraliseerd water, bij 90 tot 99 °C is niet succesvol geweest. De filtratiesnelheid van de slurry gebruikt als voeding voor de proef en het produkt van de proef waren vergelijkbaar. Er is geen verbetering van de filtratie-eigenschappen opgetreden.

5 Conclusies

5.1 Precipitatie van ijzer uit het concentraatbad

Fosfaatprecipitatie

De kosten voor chemicaliën voor fosfaatprecipitatie door middel van toevoeging van fosforzuur, f 779/m³ concentraatbad, zijn dermate hoog, dat is afgezien van experimenteel onderzoek naar de precipitatie van ijzerfosfaat. De chemicaliënkosten kunnen mogelijk verlaagd worden door de toepassing van minder hoogwaardige fosfaat- en loogbronnen.

Hydroxideprecipitatie

Tijdens de precipitatie van ijzerhydroxide ontstaat een vaste stof met zeer slechte filtratie-eigenschappen. Na 24 uur vacuümfiltratie over een 0,45 µm membraanfilter is nog praktisch geen vloeistof verwijderd. Hierdoor is het niet mogelijk om vanuit het concentraatbad ijzerhydroxide met minder dan 0,5 gew.% nikkel op droge stof basis te produceren.

Goethiteprecipitatie

De vorming van goethite vanuit het concentraatbad wordt op laboratoriumschaal sterk bemoeilijkt door de (extreem) hoge concentraties aan ijzer en nikkel. Als gevolg hiervan raken toe- en afvoerleidingen snel verstopt.

Goethiteprecipitatie vanuit verdund concentraatbad is uitvoerbaar op laboratoriumschaal, al zijn de problemen met de pH-regeling momenteel nog niet geheel opgelost. Aangezien het een proces is dat in de praktijk toegepast wordt voor de verwijdering van ijzer uit chloride-houdende stromen, behoeft de uitvoering op praktijkschaal geen enkel probleem op te leveren.

Uit de proeven volgt dat een goethiteprodukt met minder dan 0,5 gew.% nikkel op droge stof basis geproduceerd kan worden. Verder wordt vrijwel al het chroom aanwezig in de voeding, opgenomen in het precipitaat. De elementen mangaan, cobalt en koper worden vrijwel niet ingebouwd in de vaste stof.

Van de onderzochte procesroutes voor de verwerking van het concentraatbad is goethiteprecipitatie de enige route die een ijzerprodukt levert die voldoet aan de gestelde eisen met betrekking tot het nikkelgehalte en die bovendien economisch realiseerbaar is.

De kosten voor de verwerking van het concentraatbad door middel van goethiteprecipitatie bedraagt, afhankelijk van de energiebron voor het verwarmen van het concentraatbad en de loogbron, f 300 tot f 672 per m³.

Deze verwerkingskosten omvatten de chemicaliën, energie voor verwarming, mengen en verpompen en de vaste kosten voor de investering zoals afschrijving en onderhoud. Het grote verschil tussen de minimale en maximale verwerkingskosten worden hoofdzakelijk bepaald door het verschil in kosten voor natronloog en kalkmelk.

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

De kosten voor verwerking zijn hoger dan de kosten die Philips Components nu betaald, zodat het niet direct tot toepassing van het proces zal komen. Het proces is echter een redelijk alternatief wanneer de afzet naar het huidige afnemend bedrijf zou wegvallen.

5.2 Selectief oplossen van nikkel uit de filterkoek

Voor de koek geldt dat selectief oplossen van het nikkel bij een lage pH, circa 2,5 of lager, uitgevoerd moet worden. Bovendien zal het residu gewassen moeten worden. Uit de experimenten blijkt dat ook hier met filtratietijden van 30 tot 120 minuten rekening gehouden dient te worden. Bovendien bevat de aldus geproduceerde vaste stof slechts 24% droge stof. Dit heeft het gevolg dat het residu als gevaarlijk afval aangemerkt moet worden.

De optie van het selectief oplossen van nikkel uit filterkoek zal niet leiden tot een toepassing, doordat een residu achter blijft dat niet aan de gestelde eis van een maximaal nikkelgehalte van 0,5 gew. % op droge stof basis voldoet. Bovendien zal door procesgeïntegreerde maatregelen bij Philips Components, de hoeveelheid geproduceerd filterkoek zo ver gereduceerd worden dat verwerking volgens de voorgestelde route niet economisch haalbaar zal zijn.

5.3 Gecombineerde verwerking van concentraatbad en filterkoek

Het is niet mogelijk een gecombineerde verwerking van bad en koek uit te voeren zonder het geproduceerde mengsel te verdunnen met zoutzuur en/of water. Tijdens de experimenten is gebleken dat na mengen dan wel toevoegen van een kleine hoeveelheid zoutzuur, niet te filtreren is. Hierdoor ontstaat na een moeizame afscheiding van het residu, een vaste stof die als gevaarlijk afval aangemerkt zal worden.

De filtratiesnelheid van het mengsel van concentraatbad met filterkoek kan niet verbeterd worden door het toevoegen van flocculant.

6 Literatuur

- [1] Gecombineerde verwerking van nikkel- en cadmium-houdende afvalstoffen.
J.I.A. Koene, J. van Erkel, C.L. van Deelen, TNO-rapport 91-303.
- [2] Treatment of iron, chromium and nickel aqueous chloride acidic solutions by
phosphate precipitation.
Brian Arthur, Montana College of Mineral Science and Technology, Butte,
Montana USA, January 1987.
- [3] Solution treatment in chloride hydrometallurgy.
D.S. Flett, Warren Spring Laboratory, Stevenage GB, Report no. CR 3047
(MM), 1988.
- [4] Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Vol. 10,
Verlag Chemie, Weinheim (1977).
- [5] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, third edition, vol. 24,
John Wiley & Sons, New York (1981).

Verwerking van nikkelhoudend afval
Eindrapport

7 **Verantwoording**

Naam en adres van de opdrachtgever

H.A. Debruyne (Philips Components, Sittard)

H. Hulst (Novem)

A.J. Visser (Leto Recycling B.V.)

Namen en functies van de medewerkers

Ir. H.J. Luggenhorst - onderzoekleider

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad

januari 1993 - januari 1994

Ondertekening

Ir. H.J. Luggenhorst
onderzoekleider

Goedgekeurd door

Ir. C.L. van Deelen
afdelingshoofd