

## Terugwinning van metaalzouten uit metaalhydroxidenslib

**Citation for published version (APA):**

Lotens, J. P. (1978). *Terugwinning van metaalzouten uit metaalhydroxidenslib*. [Dissertatie 1 (Onderzoek TU/e / Promotie TU/e), Chemical Engineering and Chemistry]. Technische Hogeschool Eindhoven.  
<https://doi.org/10.6100/IR152760>

**DOI:**

[10.6100/IR152760](https://doi.org/10.6100/IR152760)

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1978

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.



**TERUGWINNING VAN METAALZOUTEN  
UIT METALHYDROXYDENSILB**

**JAN LOTENS**

# TERUGWINNING VAN METAALZOUTEN UIT METAALHYDROXIDENSLIB

RECOVERY OF METAL SALTS FROM  
METAL HYDROXIDE SLUDGE

(With summary in english)

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE  
TECHNISCHE WETENSCHAPPEN AAN DE TECHNISCHE  
HOGESCHOOL EINDHOVEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR  
MAGNIFICUS, PROF. DR. P. VAN DER LEEDEN, VOOR  
EEN COMMISSIE AANGEWEEZEN DOOR HET COLLEGE  
VAN DEKANEN IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN  
OP VRIJDAG 9 JUNI 1978 TE 16.00 UUR

DOOR

**JAN PIETER LOTENS**

GEBOREN TE HEEREWAARDEN

Dit proefschrift is goedgekeurd door de promotoren:

Prof.Ir. M. Tels (1e promotor)

Prof.Dr.Ir. S. Bruin (2e promotor)

*Aan Hinke en Tjeerd*

## DANKWOORD

Het onderzoek dat tot dit proefschrift geleid heeft, werd verricht in de vakgroep Fysische Technologie. Dank ben ik verschuldigd aan alle leden van deze vakgroep die direkt of indirekt een bijdrage aan de totstandkoming van dit proefschrift hebben geleverd. Piet van Eeten en Henk de Goeij dienen genoemd te worden voor de voortreffelijke en vaak zeer snelle wijze waarop zij de experimentele opstellingen gebouwd en verbeterd hebben.

Van groot belang is het werk geweest van de studenten die op dit onderzoekproject zijn afgestudeerd: Martien v.d. Hoven, Henk Geut, Henk Kivits, Ton Jansen en Ton van Aken. Zij hebben het grootste deel van de metingen verricht en zeer belangrijke bijdragen geleverd aan de in dit proefschrift beschreven theorieën.

De industriële slibsoorten waaraan dit onderzoek werd verricht, werden beschikbaar gesteld door Philips en IBM. Voorts dient DSM genoemd te worden voor de prettige samenwerking op het gebied van metaalextrakties.

De vakgroep Anorganische Chemie, en speciaal ir. R. Wyatt, dank ik voor het beschikbaar stellen van analyse-apparatuur en de verhelderende discussies over de eigenschappen van metaalhydroxiden.

Mijn dank gaat ook uit naar dr.ir. J.J.M. de Goeij voor het beschikbaar stellen van tracers en de vele waardevolle adviezen. Voorts dank ik Harry Theelen, zonder wiens hulp de extractie-experimenten met tracers onuitvoerbaar zouden zijn geweest.

Het Interuniversitair Reactor Instituut dank ik voor de ondervonden gastvrijheid bij het verrichten van enige experimenten en mej. C. Zeghers voor de daarbij geboden hulp.

Voor het uitvoeren van de zeer vele metaalanalyses ben ik dank verschuldigd aan de vakgroep Deeltjesfysica van de Afdeling Natuurkunde en speciaal aan Henk Kivits en Johan v.d. Heide die menige vrije avond voor dit doel opgeofferd hebben.

Voorts dank ik Erik Dekker voor de vele uren die hij in de uitvoering van de tekeningen gestoken heeft. De fraaie en nauwkeurige wijze waarop hij dit heeft gedaan wordt zeer op prijs gesteld.

Tenslotte dank ik mijn vrouw Hinke voor het met grote zorg typen van dit proefschrift en haar morele steun, en mijn zoon Tjeerd voor het ontwerpen van de voorplaat.

---

#### LEVENSBERICHT

De schrijver van dit proefschrift werd op 21 november 1951 geboren te Heerewaarden. Hij bezocht de Rijks-HBS te 's-Hertogenbosch, waar hij in 1969 het diploma HBS-B behaalde.

In september van dat jaar begon hij met de studie voor scheikundig ingenieur aan de Technische Hogeschool te Eindhoven.

Het afstudeeronderzoek werd onder leiding van prof.dr. K. Rietema uitgevoerd in de vakgroep Fysische Technologie. In september 1974 behaalde hij het ingenieursdiploma.

Sindsdien is hij werkzaam als wetenschappelijk medewerker in de vakgroep Fysische Technologie van de Technische Hogeschool te Eindhoven, waar het in dit proefschrift beschreven onderzoek onder leiding van prof.ir. M. Tels werd verricht.

---

## INHOUD

### SAMENVATTING

### SUMMARY

#### I INLEIDING

- |  |    |
|--|----|
| 1. Algemene inleiding                  | 1  |
| 2. Literatuuroverzicht                 | 6  |
| 3. Doel en overzicht van dit onderzoek | 14 |

#### II DE LEACHING VAN METAALHYDROXIDENSLIB

- |   |    |
|---|----|
| 1. Literatuuroverzicht                                | 17 |
| 2. Chemie van de hydroxiden                           | 18 |
| 3. Experimentele werkwijzen en analysemethoden        | 20 |
| 4. Het evenwicht bij leaching van metaalhydroxidenlib | 23 |
| 4.1. Theorie  | 23 |
| 4.2. Resultaten en discussie                          | 31 |
| 5. De snelheid van de leaching                        | 43 |
| 5.1. Theorie  | 43 |
| 5.2. De limitering van de oplossnelheid               | 52 |
| 5.3. De afhankelijkheid van enige parameters          | 57 |
| 5.4. De geldigheid van enige aannames                 | 66 |

#### III EXTRAKTIE VAN METAALIONEN

- |   |     |
|---|-----|
| 1. Literatuuroverzicht                            | 69  |
| 2. Experimentele methodes                         | 81  |
| 3. De keuze van het extraktiemiddel               | 86  |
| 4. Het evenwicht bij extraktie                    | 87  |
| 4.1. Theorie                                      | 87  |
| 4.2. Resultaten en discussie                      | 90  |
| 5. De snelheid van de $\text{Cu}^{2+}$ -extraktie | 106 |
| 6. Continue experimenten                          | 111 |
| 7. Extraktie uit slurries                         | 113 |



IV	<u>HET GEINTEGREERDE SYSTEEM</u>	
	1. Leaching	117
	2. Extraktie	122
	3. Processchema	126
V	<u>CONCLUSIES</u>	130
	APPENDIX	132
	SYMBOLENLIJST	135
	LITERATUUR	137

---

## SAMENVATTING

In de Nederlandse galvanische en aanverwante industrieën komt naar schatting ca. 2.500 ton metaal in de vorm van metaalionen als afval vrij. De belangrijkste metaalkomponenten zijn ijzer, koper, nikkel, chroom en zink. De Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren verbiedt het lozen van deze metalen op oppervlaktewater. Veelal worden de metaalionhoudende afvalwaterstromen dan ook geneutraliseerd, waarbij metaalhydroxidenslib neerslaat. Daarnaast komen ook geconcentreerde oplossingen (b.v. afgewerkte baden) als afvalstof vrij.

In deze studie is het principe ontwikkeld van een proces dat geschikt is om zuivere zouten van koper, nikkel, zink en wellicht chroom terug te winnen uit metaalhydroxidenslib en afvalmetaaloplossingen. Dit proces is gebaseerd op een ontsluiting van het metaalhydroxidenslib onder omstandigheden waaronder  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  onopgelost blijft, gevolgd door scheiding van de metaalionen met behulp van vloeistof-vloeistof extractie. Deze extractie is ook toepasbaar op andere (afval)metaaloplossingen, nadat de Fe-ionen grotendeels uit die oplossingen verwijderd zijn.

Gebleden is dat het evenwicht tussen metaalionenconcentratie in het slib en metaalionenconcentratie in waterige oplossing sterk afhankelijk is van pH, mate van veroudering van het slib en adsorptie van metaalionen aan het slib. Algemene oplosbaarheidsregels in de vorm van bijvoorbeeld oplosbaarheidsprodukten kunnen niet gegeven worden. De oplosbaarheid moet voor elke slibsoort experimenteel bepaald worden. Voor een bepaald soort slib (van een bepaalde leeftijd) kan het evenwicht redelijk beschreven worden met een vergelijking van de vorm  $K = \frac{[\text{M}^{n+}]_l}{[\text{OH}^-]} / [\text{M}^{n+}]_s$ , eventueel aangevuld met een adsorptiemodel. Het zuurverbruik per equivalent vrijgemaakte metaalionen is redelijk goed voorspelbaar.

Bij behandeling met zuur van een suspensie van zeer fijne slibdeeltjes ( $10 \mu\text{m}$ ) onder omstandigheden waarbij Fe als vaste stof ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) achterblijft, kan de oplosbaarheid van de overige metaalionen beschreven worden met een "shrinking-core" model.

Hierbij moet dan aangenomen worden dat de diffusie van de metaal-ionen door het slib volledig limiterend is voor de oplosnelheid. Gebleken is dat de effectieve diffusiecoëfficiënt redelijk konstant is, met uitzondering van de invloed van de verhouding tussen metaal- en  $H^+$ -ionenconcentratie.

Voor de extractie van koper-, zink- en nikkel-ionen uit waterige oplossing werd een nieuw extractiemiddel ontwikkeld bestaande uit een mengsel van oliezuur en cyclohexanonoxime. Het evenwicht tussen de concentraties van metaal-ionen in waterige en organische fase kan redelijk beschreven worden met de massawerkingswet. De ligging van de evenwichten is zodanig dat, bij verschillende waarden van de pH, een selectieve scheiding van koper-, nikkel-, en zink-ionen mogelijk is. De extractie van deze metaal-ionen verloopt zeer snel.

Op basis van een dergelijke ontsluiting en extractie werd een proces-schema opgesteld voor de verwerking van metaalhydroxidenslib en geconcentreerde afvaloplossingen. Indien de geconcentreerde oplossingen en het metaalhydroxidenslib (30 % droge stof) als gelijkwaardig gerekend worden, dan worden de kosten van verwerking (inclusief transport van het afval) geschat op f 220,— tot f 360,— per ton afval, afhankelijk van de uitvoeringswijze van het proces.

---

## SUMMARY

Wastes production by the Dutch galvanic and related industries amounts to an estimated 2.500 tons of metal ions in aqueous solutions yearly. The ions of iron, copper, nickel, chromium and zinc are the main components of these wastes. Dutch legislation forbids discharging the heavy metal ions solutions to surface waters. Accordingly, effluents that contain heavy metal ions are often neutralised. Metalhydroxide sludges are then precipitated. In addition, metal ion wastes are available in the form of concentrated aqueous solutions such as spent galvanic baths.

This investigation develops the principle of a process for recovering the pure salts of copper, nickel, zinc and perhaps chromium from the mixed metalhydroxide sludges. The process consists of two steps: in the first step the metalhydroxide sludges are leached with sulfuric acid under circumstances where ferric hydroxide remains undissolved; in the second one the ions in the resulting solutions are separated by means of solvent extraction. Solvent extraction may be applied also to other (waste) solutions after the ferric ions have been precipitated.

In the leaching step the equilibrium between the concentration of a metal ion in the sludge and that in the solution was found to depend on pH, degree of ageing of the sludge and adsorption of the metal ions to the sludge. It was found that the behaviour of the sludge components cannot be described in terms of solubility products that are valid generally. The solubilities of the components depend on the type and age of an individual sludge and must be determined experimentally. An equation of the form  $K = [M^{n+}]_l [OH^-] / [M^{n+}]_s$ , however, describes the equilibrium reasonably well for sludge of given composition and age. However, adsorption effects should be taken into account when necessary. The acid consumption required for the above selective leaching can be predicted with reasonable accuracy. The rate of solution of the ions of Cu, Ni, Zn and Cr from finely dispersed sludges can be described by means of a shrinking core model.

Diffusive transport of the metal ions through the undissolved ferric hydroxide matrix was found to be the rate-determining step. The effective diffusion coefficients of the metal ions were found to be fairly constant.

A new extraction agent was developed to separate the ions of Cu, Ni and Zn from the solution formed in the leaching step and from each other. It consists of a mixture of oleic acid and cyclohexanoneoxime. The mass action law described the equilibrium between the concentrations of a metal ion in the organic and aqueous phases reasonably well. These equilibria for the various metal ions were found to be such that selective separations of the ions of copper, nickel and zinc are possible. The extraction rates for these three ions are very high.

A process flowsheet was developed on the basis of the above leaching and extraction steps. The total cost of the entire recovery of metal salts (inclusive of wastes transport) is estimated at from Dfl. 220,— to Dfl. 360,— per ton of wastes (i.e. ton of metalhydroxide sludge containing 30 % of dry solids or ton of concentrated waste solution), depending on how the process is carried out.

---

### I.1. Algemene inleiding.

Industriële produktie geeft in de regel aanleiding tot het vrijkomen van afvalstoffen. In het verleden zijn vele methodes voorgesteld, die ten doel hadden bepaalde soorten industrieel afval te verwerken tot relatief onschadelijke produkten, of bruikbare bijprodukten uit de afvalstoffen terug te winnen (1). De hiermee gepaard gaande kosten waren echter veelal zó hoog, dat op economische gronden besloten werd deze verwerkingsmethodes niet in te voeren.

De van overheidswege opgelegde milieu-eisen worden echter steeds stringenter en de heffingen op bijvoorbeeld het lozen van afvalwater steeds hoger. Door deze oorzaken worden verwerkings- en terugwinnings technieken steeds meer een noodzaak en kunnen zij in bepaalde gevallen zelfs economisch aantrekkelijk worden.

#### I.1.1. Bronnen en hoeveelheden.

De totale hoeveelheid "moeilijk verwerkbare" afvalstoffen welke in Nederland vrijkomt werd in 1976 door de Stichting Verwijdering Afvalstoffen geschat op ca.  $10^6$  ton/jaar (exclusief gips afkomstig van kunstmestbereiding). Het begrip "moeilijk verwerkbare afvalstoffen" wordt door de SVA gehanteerd als "afvalstoffen die voor bedrijven problemen geven bij verwijdering". Industriële afvalstoffen, die tesamen met huisvuil verwerkt kunnen worden zijn hierin dus niet begrepen (2).

Onder deze "moeilijk verwerkbare" afvalstoffen worden een aantal soorten afval gerangschikt welke metalen (metaalionen) bevatten. Metaalhoudende afvalstoffen komen in zeer uiteenlopende takken van industrie vrij, zoals b.v. in galvanische, elektrotechnische en grafische bedrijven, maar ook in leerlooierijen (chrom) en de petrochemische- en plasticindustrie (49, 32).

De Vereniging voor Oppervlaktetechnieken van Metalen voerde in 1971 een gedetailleerde inventarisatie uit van afvalstoffen, welke bij

oppervlaktebehandelingen van metalen vrijkomen (3). Vastgesteld werden de hoeveelheden welke vrij zouden komen indien alle afvalwaterlozingen zouden voldoen aan de eisen van de verschillende waterbeheerders (in 1971).

Op basis van deze gegevens werd een schatting gemaakt van de hoeveelheden van diverse metalen die in dit soort afvalstoffen voorkomen (50). Deze schattingen worden in tabel I.1 samengevat. Hierin is onderscheid gemaakt naar de vorm waarin de afvalstoffen vrijkomen, nl. als vloeistof of als vaste stof. De vloeistofafvallen bestaan voornamelijk uit afgewerkte galvanische en beitsbaden ("concentraten"), de vaste afvalstoffen uit metaalhydroxidenslib dat neerslaat bij neutralisatie van metaalhoudend spoelwater. Het onderscheid tussen concentraten en halfconcentraten (dit zijn dan voornamelijk standspoelbaden) is hier niet gemaakt (zie verder I.2).

De in tabel I.1 gegeven hoeveelheden zijn in het algemeen iets lager dan cijfers die elders wel genoemd worden, de grootte-orde is echter wel dezelfde. In de tabellen I.2a en I.2b worden andere schattingen gegeven. Tabel I.2a geeft de hoeveelheden die door Copius Peereboom (25) vermeld worden, tabel I.2b de cijfers welke uit de SVA gegevens voor concentraten geschat kunnen worden (55).

Ter vergelijking worden in tabel I.4 (zie I.1.2) voor een aantal metalen de hoeveelheden gegeven welke jaarlijks door de Rijn worden afgevoerd.

Van de belangrijkste metalen die in tabel I.1 genoemd worden, zal aluminium verder buiten beschouwing gelaten worden omdat aluminiumzouten weinig schadelijk zijn (3, 4). Wel beschouwd zullen worden: koper, nikkel, chroom, zink en ijzer. Dit laatste metaal omdat het vrij frekwent gemengd met een of meer van de eerstgenoemde vier voorkomt.

Deze vermenging is enerzijds een noodzakelijk gevolg van de processen (bijvoorbeeld het beitsen van legeringen), anderzijds is het een gevolg van het bij elkaar voegen van afvalwaterstromen, waarna deze centraal geneutraliseerd worden. De mengsels zoals deze in tabel I.1 gegeven worden behoren tot de eerste categorie.

Metaal komponent	Bron	Concentraten t metaal/j	Slib t met./j	Totaal t metaal/j
Fe	beitsen van staal	11.700	1300	13.000
Ni	galvanische industrie	-	100	100
Zn	galvanische industrie	3	35	38
Cu	galvanische industrie	0,6	8,5	9,1
Cr	galvanische industrie	2	105	107
Al	beitsen en anodiseren	310	-	310
Cu/Zn	beitsen van Cu(-legering)	138	13	151
Fe/Cu	etsen met ferrichloride	40	12	52
Zn/Fe	verzinken	1300	-	1300
Al/Mn/ Zn/Cu	beitsen	160	-	160

Tabel I.1.

Hoeveelheden metaal in en afkomst van metaalhoudende afvalstromen.  
Schatting op basis van "V.D.M.-rapport" (3,50).

Metaal	ton metaal/jaar
Cr	100
Cu	200
Ni	150
Zn	400

Tabel I.2a.

Hoeveelheden metaal welke  
als afval bij de galvanische  
industrie vrijkomen.  
Naar Copius Peereboom (25).

Metaal	ton metaal/jaar
Cr	20
Cu	35
Zn	475

Tabel I.2b.

Hoeveelheden metaal welke  
als afval in concentraten  
vrijkomen.  
Naar SVA-gegevens (55).



### I.1.2. Milieu-effecten.

Het vrijkomen van metaalverbindingen als afvalstoffen heeft tot gevolg gehad dat in bodem- en oppervlaktewater de concentraties van diverse metalen soms veel hoger geworden zijn dan het natuurlijke niveau. Dit natuurlijke niveau ontstaat vooral door verwerking van metaalhoudende rots en dergelijke processen (53). Het plaatselijk uitstijgen van de concentraties boven dit natuurlijk niveau levert problemen op, daar vele metalen, hoewel ze voor de meeste organismen in kleine hoeveelheden noodzakelijk zijn (sporenelementen), in hogere concentratie een giftige werking hebben. Een ruwe indicatie van de concentraties waarboven schadelijke effecten optreden wordt gegeven in tabel I.3 (4).

Metaal	Schaadt belucht slib installatie bij $C_{ion} >$	Schaadt zelf-reinigend vermogen bij $C_{ion} >$	Schaadt vissen bij $C_{ion} >$	Schaadt andere waterdieren bij $C_{ion} >$
Al	-	-	180	-
Cr(III)/ Cr(VI)	2-5	0.3	15 -80	0.1 -100
Fe	100	(slaat neer)	0.9 -2	1 -50
Cu	1	0.01	0.08-0.8	0.08-10
Ni	6	0.1	25 -55	22.5-100
Zn	1-3	0.1	0.1 -2	0.2-760

Tabel I.3.

Concentraties van enige metalen waarboven schadelijke effecten waarneembaar zijn. Naar Hartinger (4). Concentraties in mg/l.

Bekijken we nu de concentraties welke in de Waal gemeten zijn (tabel I.4) dan blijkt dat de in tabel I.3 vermelde grenzen in sommige gevallen al overschreden zijn. Vooral de zinkconcentratie is erg hoog. Het gehalte in de Rijn is ca. 0,1 maal de maximaal toelaatbare concentratie in afvalwater (zie tabel I.5).

Metaal	Afvoer door Rijn		Concentratie mg/l
	in de water- fase ton/jaar	gebonden aan sediment ton/jaar	
Cr	1.250	2.820	-
Cu	765	1.355	0.012-0.023
Ni	765	235	0.014-0.020
Zn	11.380	6.706	0.225-0.380
Pb	695	1.830	0.008-0.022
Cd	125	105	0.0018-0.0041

Tabel I.4.

Hoeveelheden van enkele metalen afgevoerd door de Rijn (naar de Groot en Allersma (5)).  
Concentraties gemeten in de Waal (naar Brinkmann (54)).

Wordt bovendien nog bij de beschouwingen betrokken dat de giftigheid van sommige metalen verveelvoudigd wordt door aanwezigheid van anderen (synergisme), zoals b.v. het geval is als koper samen met zink of cadmium voorkomt (4), dan lijkt het nemen van passende maatregelen onontkoombaar. Wat betreft de Rijn kan uit het gegeven dat de afvoer van metalen (tabel I.4) aanzienlijk groter is dan de in Nederland vrijkomende hoeveelheden (tabel I.1) geconcludeerd worden dat alleen van een internationale aanpak voldoende effect te verwachten is.

De Unie van Waterschappen heeft maximaal toelaatbare concentraties voor te lozen afvalwater voorgesteld (56). In tabel I.5 worden deze voor enkele metalen gegeven. Deze normen zijn gebaseerd op het "technisch mogelijke". Vanuit milieu-hygiënisch oogpunt zou het beter zijn om de normen te baseren op de hoeveelheden welke het oppervlaktewater zonder probleem verdragen kan.

De belangrijkste reden om tot terugwinning van metalen over te gaan is dan ook om milieuvervuiling door zware metalen te voorkomen.

Metaal	Concentratie (mg/l)
Cr	2
Cu	1
Ni	3
Zn	3
Pb	3
Cd	0,1

Dit is overigens niet de enige reden die aangevoerd kan worden. Andere zijn dat de bekende reserves van vele metalen in ieder geval op den duur uitgeput raken. Recycling stopt dit proces niet, maar kan het wel aanzienlijk vertragen. De recycling van metalen zal in het algemeen ook minder energie kosten dan primaire produktie via de traditionele pyrometallurgische routes (16).

Tabel I.5.

Maximaal toelaatbare concentraties in afvalwater.

## I.2. Literatuuroverzicht.

De laatste jaren zijn vele publikaties verschenen welke een meer of minder uitgebreid overzicht geven van methodes die gebruikt kunnen worden om te verhinderen dat metaalhoudend afval in het milieu terechtkomt (6,11,12,14,17,20,21,22,28,30,31,35,37,42,45,48,57,69).

Een eerste categorie methodes zijn die welke bij de bron, dat wil zeggen in het bedrijf zelf, toegepast kunnen worden en ten doel hebben de afvalstroom welke het bedrijf verlaat te verminderen of onschadelijker te doen zijn. In eerste instantie dient uiteraard gestreefd te worden naar het voorkomen van het ontstaan van afvalstoffen.

Nauwkeuriger toezien op de procesvoering kan bij galvanische bedrijven soms al een aanzienlijke vermindering van de metaallozing bewerkstelligen (44). Een voorbeeld hiervan is het konsekvent aanhouden van uitdruiptijden voor werkstukken, waardoor de uitsleep uit de galvanische baden verminderd wordt. Deze uitsleep is dan echter toch nog altijd 1-2 ml badvloeistof per dm<sup>2</sup> behandeld oppervlak (67).

Wijziging van de procesvoering kan de schadelijkheid van de bij het proces vrijkomende afvalstoffen soms aanzienlijk doen afnemen.

Zo komen langzamerhand cyanide-vrije zinkbaden in gebruik (67) en wordt soms overgegaan tot het gebruik van minder schadelijke metalen (b.v. het vervangen van Cd door Zn en Sn (58)).

Een vermindering van de afvalstromen door concentrering kan bereikt worden door spaarspoelbaden (68). In sommige gevallen is het mogelijk het metaal rechtstreeks door elektrolyse uit het spaarspoelbad terug te winnen (67). Indien dit niet mogelijk of wenselijk is blijven nog vele mogelijkheden over om met behulp van spaarspoelbaden kringlopen van water en chemicaliën te bewerkstelligen (30). Als een galvanisch bad bij verhoogde temperatuur bedreven wordt is de verdamping van water uit het bad soms zo hoog, dat het mogelijk is om de vloeistof uit het eerste spaarspoelbad rechtstreeks terug te voeren naar het galvanische bad (b.v. nikkelbaden). Bij baden waar deze verdamping te gering is dient eerst nog een concentreringsstap, b.v. verdamping (59, 68), elektrodialyse (34) of ionenwisseling tussengeschakeld te worden. Het schone water dat bij deze processen vrijkomt kan weer als spoelwater gebruikt worden (29). Dergelijke methodes leiden er echter wel toe dat verontreinigingen in het bad opgezameld worden. Deze moeten dan ook regelmatig door filtratie, elektrolyse of adsorptie verwijderd worden (30).

Ionenwisselaars worden op zeer vele manieren toegepast om spoelwater, procesvloeistoffen en chemicaliën terug te winnen. De ontwikkeling van installaties voor ionenwisseling gaat in de richting van installaties welke continu bedreven kunnen worden (38, 39). Als voorbeeld zijn fluid-bed ionenwisselaars te noemen (65). Ook volautomatische installaties komen in gebruik (36). Wat de ionenwisselaarharsen betreft wordt de laatste tijd veel onderzoek gedaan naar het ontwikkelen van harsen welke een grote selektiviteit voor bepaalde metalen hebben. Enerzijds gaat deze ontwikkeling in de richting van chelerende ionenwisselaars, waarin b.v. vinylderivaten van chelerende verbindingen in het polymeer ingebouwd zijn (60, 61), anderzijds in de richting van het impregneren van een dragermateriaal met vloeistoffen welke extractieve eigenschappen t.o.v. metaalionen bezitten. Hiervoor worden vaak die verbindingen gebruikt, welke ook bij de vloeistof/vloeistof-extractie van metaalionen in gebruik zijn.

Voorbeelden zijn tributylfosfaat (66), hydroxyoximes en amines (62). De metalen welke m.b.v. deze extraktiemiddelen geëxtraheerd kunnen worden, staan in III.1 vermeld. Voor het zuiveren van grote hoeveelheden laag geconcentreerd afvalwater bieden sommige soorten goedkope anorganische ionenwisselaars wellicht voordelen (63).

Om de schadelijkheid van sommige afvalstromen te verminderen worden deze ontgift. Dit is het geval bij cyanidehoudende en Cr(VI)-houdende baden. Cyanides worden veelal geoxideerd (28), Cr(VI) wordt vaak gereduceerd tot Cr(III) m.b.v. natrium bisulfiet (43). Soms kan het werkstuk zoals het uit het galvanisch bad komt direkt in een ontgiftingsbad worden gedompeld, hetgeen een snellere en meer volledige ontgiftiging bewerkstelligt (Lancy-proces, 45).

Voor het behandelen van de metaalion-houdende afvalwaterstromen die, ondanks interne kringloopssystemen e.d. een galvanisch bedrijf toch moeten verlaten is precipitatie de meest gebruikelijke methode (14, 46). Dit proces is vooral bedoeld om de concentraties in het te lozen afvalwater acceptabel te maken. In het algemeen worden de metalen als hydroxides neergeslagen. Hierbij kunnen tamelijk grote invloeden van de metalen onderling optreden (43, zie II.4.1.1). Verlaging van de metaalgehalten kan misschien bereikt worden door kristallisatie van de hydroxide-neerslagen (32). Als vervanging van sedimentatie voor het verwijderen van metaalhydroxiden uit geneutraliseerd metaalhoudend afvalwater, is flotatie bestudeerd (40).

Ter vervanging van de konventionele precipitatiemethode met loog kunnen poly-elektrolyten (b.v. chitine) gebruikt worden. Deze poly-elektrolyten vormen een onoplosbare verbinding met metaalionen, welke gemakkelijk van het behandelde afvalwater gescheiden kan worden. Met een kleine hoeveelheid mineraal zuur kunnen de metaalionen weer uit de onoplosbare verbinding vrijgemaakt worden. De zo ontstane geconcentreerde metaaloplossing is geschikt om er het metaal uit terug te winnen (21).

Voor het verwijderen van de laatste resten metaalionen uit effluent is adsorptie aan actieve kool in principe een geschikte methode. Hierbij zijn metaalgehalten van minder dan 0,1 mg/l bereikbaar. Economisch lijkt dit proces echter niet zo aantrekkelijk.

Eenzelfde reductie in metaalgehalte geeft filtratie door een zandbed bij geschikt gekozen pH (21). Ook het toevoegen van klei aan metaalhoudend afvalwater kan een sterke reductie van het metaalgehalte bewerkstelligen (26).

De methodes die tot dusver besproken zijn, zijn vooral gericht op het terugbrengen van de hoeveelheid metaal die in het afvalwater vrijkomt. In het navolgende worden methodes besproken die wat direkter gericht zijn op hergebruik en terugwinning van metalen.

In een enkel geval zijn afvalstoffen rechtstreeks te gebruiken, zo b.v. afvalbeitszuur van staal en afgewerkte anodiseer- en beitsbaden van aluminium als middel voor het neerslaan van fosfaten in de derde trap van zuiveringsinstallaties (64, 47). Verwerking van sommige metaalhydroxiden als pigment in tegels e.d. behoort eveneens tot de mogelijkheden (6).

Cementatie is een oude methode voor het winnen van koper uit (vrij geconcentreerde) koperhoudende oplossingen. Het koper wordt met behulp van b.v. ijzer uit de oplossing verdrongen. Het zo gewonnen metallische koper is geschikt om verder geraffineerd te worden (10).

Elektrolyse is een aantrekkelijk proces, omdat het een metallisch produkt van goede kwaliteit oplevert (14). Bij lage concentraties is het energieverbruik echter hoog. Elektrolyse van b.v. beitsoplossingen met meer dan 10 g/l aan koper wordt toegepast. Hierbij wordt tevens beitszuur teruggewonnen (41). Om het energieverbruik bij lage concentraties te minimaliseren worden nieuwe elektrodes ontworpen (7, 8, 33).

Voor de produktie van metaal uit metaalionoplossingen kan een direkte reductie met waterstof toegepast worden (19). Dit is ook mogelijk met organische metaalionhoudende vloeistoffen (b.v. beladen extraktanten, 24).

Sommige soorten metaalhoudend afval zijn geschikt om op klassiek pyrometallurgische wijze verwerkt te worden (9).

Vloeistof/vloeistof-extractie wordt op vrij grote schaal gebruikt voor het winnen van metalen uit allerlei metaalhoudende oplossingen. Flett (27) geeft hiervan een uitgebreid overzicht.

In de literatuur worden vele processchema's gegeven gericht op het terugwinnen van metalen uit afvalstoffen (13,15,18,23).

Voorbeelden hiervan zijn:

- Een proces voor het terugwinnen van Cu en Zn (fig. I.1) uit messingafval e.d. (51). De scheiding van koper en zink wordt bewerkstelligd door extractie met het calciumzout van di-2 ethylhexylfosforzuur (DEHPA). Zink wordt door dit extractiemiddel bij een lagere pH geëxtraheerd dan koper. De organische fasen die zink resp. koper bevatten worden geregenereerd met zuur afkomstig van de elektrolyse van de twee metalen. De metaalionen worden hierbij uit de organische fase verdrongen door de  $H^+$ -ionen en gaan weer over in de waterfase. Het DEHPA is na deze bewerking in de  $H^+$ -vorm, d.m.v. het in contact brengen met kalkmelk wordt hiervan weer het calciumzout gemaakt.

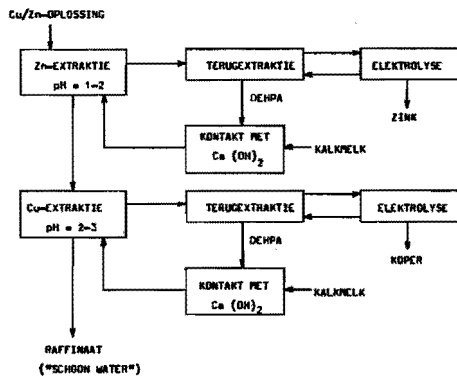


Fig. I.1.

Terugwinning van Cu en Zn uit messing afval.

- Voor het terugwinnen van koper (52) uit koperhoudend schroot is het volgende proces voorgesteld (fig. I.2): Het schroot wordt onderworpen aan een leaching m.b.v. een ammoniakale ammonium-carbonaat oplossing in aanwezigheid van lucht. Uit de zo verkregen vloeistof wordt koper geëxtraheerd m.b.v. het extractiemiddel LIX64N van General Mills. Na extractie wordt de vloeistof teruggevoerd naar het leachproces.

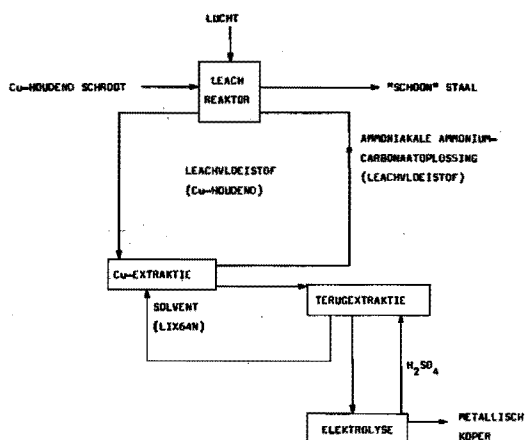


Fig. I.2.

Terugwinning van Cu uit schroot.

- Het Gullspång-proces (18, 70).

In dit proces worden de metalen, Mo, W, Cr, Fe, Co en Ni, teruggewonnen uit metallisch afval (fig. I.3). Het proces bestaat uit vier stappen:

- a. Pyrometallurgische voorbehandeling, hierbij wordt het afvalmetaal gesmolten ten einde niet-metallische elementen te verwijderen. Door het zo gevormde metallische mengsel samen te smelten met grafiet worden sommige elementen (Mo, W, Cr) omgezet in hun carbides. Deze carbides lossen in de hierop volgende elektrolytische behandeling niet op.
- b. Elektrolytisch oplossen van Fe, Co en Ni.
- c. Scheiding door Solvent-extractie.
- d. Elektrolytisch neerslaan van de gescheiden metalen.

Als extraktiemiddel wordt een tertiair alkylamine, opgelost in kerosine, gebruikt. De extraheerbaarheid van de metalen wordt in dit geval bepaald door de chloride-concentratie. Verdamping wordt gebruikt om deze chloride-concentratie te verhogen.



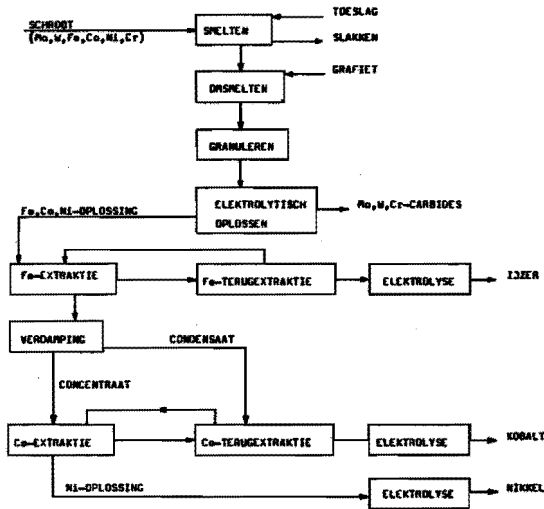


Fig. I.3.  
Het Gullspång proces.

- Het Vålberg-proces (18) is een proces voor het terugwinnen van zink uit afvalwater van de rayon-fabrikage (fig. I.4). Zink wordt ge-extraheerd m.b.v. di-2 ethylhexylfosforzuur in kerosine. In dit proces wordt het afvalwater na de zinkextraktie nog onderworpen aan een flotatieproces, waarbij de "entrainment" van het organisch extraktiemiddel teruggewonnen wordt. Voor de terugextraktie van het zink wordt zwavelzuur gebruikt. De concentratie van het zink in deze oplossing is zodanig dat hij direkt weer gebruikt kan worden bij de rayon-fabrikage.

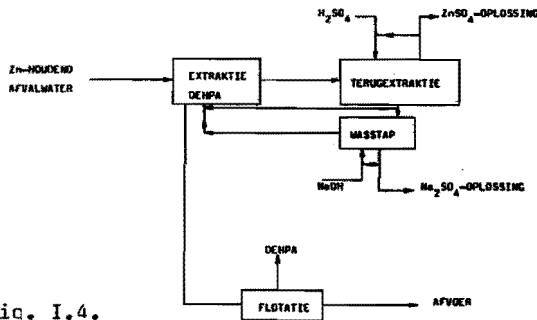


Fig. I.4.  
Het Vålberg proces.

- Voor het terugwinnen van metalen uit metaalhydroxidenslib is in het Warren Spring laboratorium een processchema ontworpen (13). Hierin wordt ervan uitgegaan dat, eventueel na een voorbehandeling, het slib volledig wordt opgelost in zwavelzuur. Koper wordt uit deze oplossing verwijderd door cementatie op ijzer of nikkel. Om ijzer (III) en chroomionen te verwijderen wordt een hydroxideprecipitatie bij gecontroleerde pH toegepast. Afhankelijk van de metalen die dan nog aanwezig zijn, kunnen diverse extractie-routes worden gevolgd. Een voorbeeld, voor het geval nikkel en zink aanwezig zijn, wordt gegeven in fig. I.5.

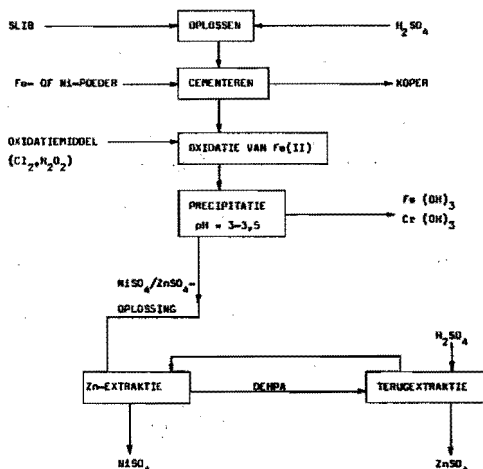


Fig. I.5.

Terugwinning van metalen uit metaalhydroxidenslib (Warren Spring).

- Het MAR-proces (18) is ontworpen voor het terugwinnen van diverse metalen (ijzer, nikkel, koper, chroom en zink) uit metaalhoudend slib, as, slakken e.d. (fig. I.6). Na ontsluiting van het uitgangsmateriaal, waarbij een zure metaalsulfaatoplossing wordt geproduceerd, volgen drie vloeistof/vloeistof-extrakties. Koper wordt geëxtraheerd m.b.v. LIX64N. In een tweede extraktieproces worden ijzer en zink geëxtraheerd m.b.v. di-2 ethylhexylfosforzuur. De terugextraktie wordt in twee trappen uitgevoerd, zodanig dat in de eerste trap alleen zink wordt teruggeëxtraheerd, en het ijzer in

de organische fase achterblijft. In een tweede terugextractie wordt ijzer teruggeëxtraheerd. In een derde extractieproces wordt de waterige metaaloplossing geëxtraheerd met een extractiemiddel dat, na verwijdering van koper, ijzer en zink, selectief is voor nikkel ("MX-200"). Het chroom blijft in de waterfase achter. De resterende waterige oplossing wordt hierna geneutraliseerd, waarbij dan hoofdzakelijk chroomhydroxide vrijkomt. Deze laatste neutralisatiestap garandeert dat het afvalwater dat het proces verlaat nagenoeg vrij is van metalen. Bovendien zal de eventueel in het water aanwezige organische fase verwijderd worden door adsorptie aan de gevormde neerslagen.

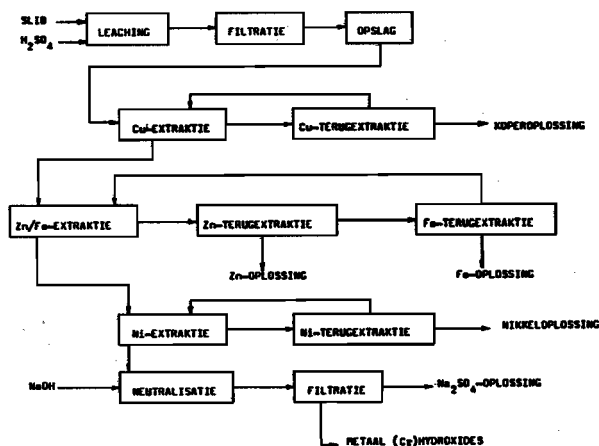


Fig. I.6.  
Het MAR-proces.

### I.3. Doel en overzicht van dit onderzoek.

Doel van dit onderzoek is het bestuderen van leaching en solvent-extractie als terugwinningstechnieken voor metaalzouten uit metaalhoudend afval, in het bijzonder metaalhydroxidenslib zoals dit ontstaat bij neutralisatie van afvalwaters afkomstig van galvanische en grafische bedrijven e.d.

Zoals uiteengezet in I.1.1 wordt in dit proefschrift alleen aandacht besteed aan de belangrijkste metalen, ijzer, chroom, koper, nikkel en zink.

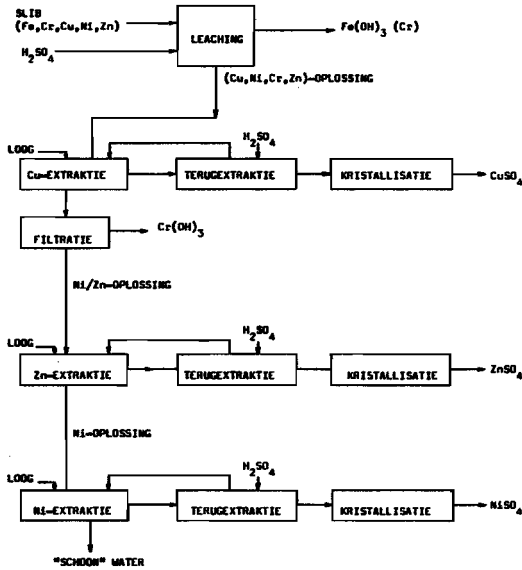


Fig. I.7.

Terugwinning van Cu, Ni en Zn uit metaalhydroxidenslib.

Een vereenvoudigd schema van het voorgestelde proces wordt gegeven in fig. I.7. De eerste stap in dit proces is een ontsluiting m.b.v. zwavelzuur van het hydroxidenslib. Hierbij wordt er naar gestreefd de non-ferro metalen selektief in oplossing te doen gaan en het ijzer als ijzerhydroxide als vaste stof achter te laten. Deze leaching wordt in hoofdstuk II besproken.

De volgende stappen bestaan uit extracties van achtereenvolgens  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{2+}$ -ionen uit de waterige oplossing die bij leaching ontstaat. Hiervoor wordt een nieuw ontwikkeld extraktiemiddel (een mengsel van oliezuur en cyclohexanonoxime) gebruikt. De scheiding berust op het verschijnsel dat dit extraktiemiddel  $\text{Cu}^{2+}$  bij een lagere pH extraheert dan  $\text{Zn}^{2+}$ , en dit laatste weer bij een lagere pH

dan  $\text{Ni}^{2+}$ . In hoofdstuk III worden deze extracties behandeld.

In hoofdstuk IV worden praktische uitvoeringsvormen, mogelijkheden en moeilijkheden van dit proces voor de terugwinning van metaalzouten besproken.

---

Onder leaching wordt in het algemeen verstaan het onttrekken van componenten aan een vaste fase m.b.v. een vloeistoffase. In het hier onderzochte geval van leaching van metaalhydroxidenslib is de vloeistoffase een verdund zuur en de vaste fase het slib. Het doel van de leaching, zoals die in dit hoofdstuk beschreven zal worden, is het vrijmaken van koper-, nikkel-, zink- en chroom-ionen uit een slib dat een tamelijk grote hoeveelheid ijzerhydroxide bevat. Dit ijzerhydroxide blijft dus als vaste stof achter.

### II.1. Literatuuroverzicht.

Over de leaching van gemengd metaalhydroxidenslib is tot nu toe weinig of niets gepubliceerd. Wel is er literatuur over de leaching van metaaloxides (b.v. 82,87,88) en uiteraard over de ontsluiting van allerlei soorten erts. Deze processen zijn echter niet vergelijkbaar met de leaching van gemengde hydroxides, daar bij metaaloxides en ertsen de oplossnelheid vrijwel altijd volledig bepaald wordt door chemische reacties.

Een proces dat wel enige gelijkenis vertoont met de leaching van gemengde hydroxides is ionenwisseling. Immer, in het geval van ionenwisseling worden verschillende ionsoorten uitgewisseld, waarbij transport van de ionsoorten door de vaste stof optreedt. Dit is bij de hier beschreven leaching van metaalionen uit een ijzerhydroxide-matrix ook het geval. Uit het vele onderzoek dat aan ionenwisseling gedaan is blijkt dat over het algemeen de snelheid waarmee het proces verloopt bepaald wordt door de snelheid waarmee de bij de ionenwisseling betrokken ionen in tegengestelde richting door de vaste stof diffunderen. De weerstand voor stoftransport ligt in het geval van geconcentreerde oplossingen en grote diameters van de korrels ionenwisselaar vaak in het deeltje, in andere gevallen soms ook in de vloeistoffilm om het deeltje. Ook de inwendige geometrie van de ionenwisselaar speelt hier natuurlijk een rol. Voor het verdringen van het  $\text{Cu}^{2+} (\text{NH}_3)_n$ -complex uit een kationenwisselaar (Dowex HCR-M) is experimenteel aangetoond dat dit proces beschreven kan worden met het

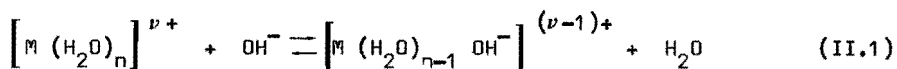
"shrinking-core" model. De interdiffusie-coëfficiënt voor de harsfase was ongeveer  $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (74).

De drijvende kracht voor transport van ionen is, voor het geval geen convectorie optreedt, de gradiënt van de thermodynamische potentiaal. De belangrijkste termen daarvan zijn de concentratiegradiënt van de ionen en de gradiënt van de elektrische potentiaal. Deze elektrische potentiaal is het gevolg van het diffusie-proces ("diffusiepotentiaal"). Het interdiffusie-proces van twee ionsoorten kan beschreven worden in termen van een interdiffusie-coëfficiënt, welke echter niet konstant is, maar afhankelijk is van de concentratie-verhouding van de twee diffunderende ionsoorten. Het verwaarlozen van de elektrische potentiaalgradiënt, d.w.z. het konstant veronderstellen van de interdiffusie-coëfficiënt, kan aanleiding geven tot vrij grote afwijkingen tussen voorspelde en gevonden uitwisselingssnelheid (76,79,81,85).

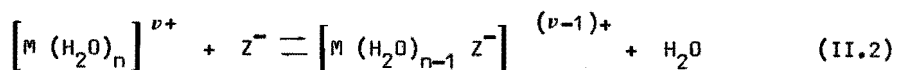
Ook het optreden van chemische reacties als hydrolyse en complexvorming kan de snelheid waarmee het proces verloopt aanzienlijk beïnvloeden (77).

## II.2. Chemie van de hydroxiden.

Metaalhydroxidenslib komt vrij bij het neutraliseren van metaalionen bevattende afvalwaters. Tijdens en na het neutraliseren kan een veelheid van chemische reacties en processen gaan optreden (78,89). Bij neutralisatie van een oplossing welke het metaalion  $M^+$  bevat zullen in eerste instantie reacties van het type

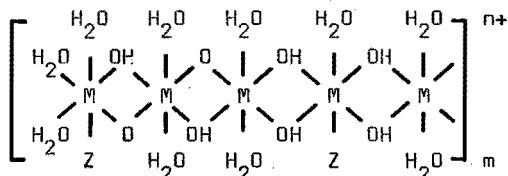


gaan verlopen. Als nevenverschijnselen kunnen substitutiereacties optreden, waarbij een of meer  $OH^-$  of  $H_2O$  liganden vervangen worden door een negatief ion, dat in de oplossing aanwezig is. Een dergelijke reactie is bijvoorbeeld:



De mate waarin deze laatste soort reacties verlopen, en dus ook de hoeveelheid "vreemde" negatieve ionen die in het uiteindelijke neerslag terecht komen, wordt o.a. bepaald door de reaktietijd, de pH, de temperatuur, de ligandsterkte en de concentratie van de aanwezige negatieve ionen.

De complexe ionen, die volgens de reacties (II.1) en (II.2) ontstaan zijn, zullen bij verdergaande neutralisatie onderling gaan reageren, waarbij polyionen gevormd worden. Hierbij worden tussen de metaal-ionen OH-bruggen gevormd, die eventueel onder water afsplitsing kunnen overgaan in O-bruggen. Dergelijke polyionen kunnen ongeveer de volgende structuur hebben:



In sommige gevallen zet de waterafplitsing zo ver door dat metaaloxiden ontstaan (b.v. CuO). De samenstelling van deze polyionen zal min of meer een weerspiegeling zijn van de samenstelling van de oplossing, zodat een polyion gemakkelijk meer dan één metaalionsoort kan bevatten. In het beginstadium zijn deze polyionen nog zo klein, dat nog steeds sprake is van een ware oplossing. Bij verder aanroeiën zal echter een oplossing van grote positief geladen polyionen ontstaan, waaruit dan weer een mikrokristallijn neerslag gevormd wordt ("amorf hydroxide"). Het neerslag vertoont verouderingsverschijnselen die erop neerkomen dat uit de mikrokristallen grotere en meer geordende kristallen ontstaan. Veroudering is een langzaam proces (in de orde van weken), de snelheid is o.a. sterk afhankelijk van de temperatuur. De oplosbaarheid van de hydroxiden neemt gedurende dit verouderingsproces af (71). Het oplosbaarheidsproduct van een component van het neerslag is dus naast de samenstelling ook afhankelijk van de leeftijd en de geschiedenis van het neerslag.

Het beeld van het hydroxide-afval dat uit dit alles naar voren komt is dan dat van een meer of minder kristallijn materiaal, waarin de



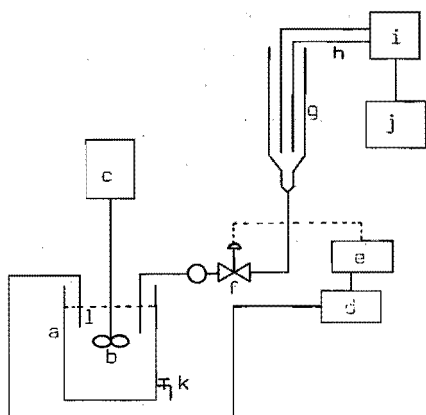
metaalionen gemengd voorkomen. De zuurrestionen, die in het afvalwater aanwezig waren, komen eveneens in meer of mindere mate voor. De oplosbaarheid van een komponent van het neerslag is niet of slechts zeer onnauwkeurig voorspelbaar en bovendien tijdsafhankelijk. Wordt dit afval nu onderworpen aan een leach-proces, dan treedt een volgende complicatie op. Aan deze hydroxiden (of gehydrateerde oxiden) kan nl. adsorptie gaan optreden van ionen uit de oplossing waarmee de vaste fase dan in contact komt (72,73,83). Dergelijke adsorptie-verschijnselen kunnen wellicht door de oppervlaktelading die erdoor ontstaat, invloed hebben op de snelheid en de evenwichtsligging van het leach-proces.

Het gedrag van een bepaald soort slib kan dus door vele factoren beïnvloed worden. Sommige van deze invloeden zijn zeer moeilijk te kwantificeren, zoals veroudering en interactie tussen verschillende metaalhydroxiden. Bovendien gaat het in dit onderzoek om een afvalstof, waarvan herkomst en samenstelling vaak niet of slechts ten dele bekend zullen zijn. Dit alles geeft aan dat een beschrijving van het oplosgedrag van dit soort mengsels noodzakelijkerwijs een makroskopisch en gestileerd karakter zal moeten hebben.

### II.3. Experimentele werkwijzen en analyse methoden.

Voor alle leach experimenten werd dezelfde experimentele opstelling gebruikt. Al naar gelang het doel van de proeven werd de uitvoeringswijze aangepast. Alle experimenten zijn ladingsgewijs uitgevoerd.

In fig. II.1 wordt een schets van de opstelling gegeven. Het reactievat (a) heeft een "standaard-tank configuratie" (91), de roerder (b) is hieraan aangepast. Het volume van het vat is 2 l. De roermoter (c) heeft een instelbaar toerental. Gedurende een experiment kan de pH gemeten en geregeld worden m.b.v. een pH-elektrode (1), een pH-meter (d), een titrator (e) en een magneetklep (f). Verdund zwavelzuur wordt gedoseerd vanuit een buret welke voorzien is van twee verticale platina draden (g). Deze draden doen dienst als elektroden. De geleiding van de verdunde  $H_2SO_4$  oplossing tussen deze twee elektroden wordt gemeten met een geleidbaarheidsmeter (i), en geregistreerd via een recorder (j).



- a. roervat
- b. roerder
- c. roermotor
- d. pH-meter
- e. titrator
- f. magneetklepje
- g. buret
- h. elektrodes van geleidbaarheidsmeter
- i. geleidbaarheidsmeter
- j. recorder
- k. monsterkraan
- l. pH-elektrode

**Fig. II.1.**

Experimentele opstelling.

IJking van deze registratiemethode voor het zuurverbruik heeft uitgewezen dat de gemeten geleiding recht evenredig is met het volume verbruikt zuur. Monsters van het reaktiemengsel worden via een kraan (k) afgetapt en direkt gefiltreerd, zodat een vloeistof en vaste-stofmonster verkregen wordt.

In de bovenbeschreven opstelling werden twee typen experimenten uitgevoerd.

- Evenwichtsproeven.

Doel van deze proeven is het onderzoeken van het verband tussen pH en oplosbaarheid van de verschillende metalen. Hiertoe werd een hoeveelheid slib gesuspenderd en vervolgens stapsgewijs behandeld met zuur. Dit stapsgewijs leachen houdt in dat een hoeveelheid zuur aan de suspensie wordt toegevoegd, gedurende 30 min. geroerd wordt bij ca. 500 rpm, een monster wordt genomen en de pH geregistreerd. Deze procedure wordt herhaald tot het gewenste pH-gebied doorlopen is. Het vermogen dat onder deze omstandigheden aan het vat

(standaardvat met diameter 13,9 cm) wordt toegevoerd is ca. 0,7 W.

- Proeven bij konstante pH.

Deze proeven hadden enerzijds ten doel het nagaan van de oplos-snelheid van de verschillende metalen uit verschillende soorten slib, anderzijds het nagaan van de invloed van enige parameters op de evenwichtsliqgingen. Bij deze experimenten werd een bepaalde hoeveelheid slib gedurende ca. 30 min., bij 700-750 rpm (toegevoerd vermogen 2 à 2,5 W) voorgesuspendeerd. Dit had ten doel de slib-deeltjes zodanig te verkleinen, dat de deeltjesgrootteverdeling gedurende het verdere verloop van het experiment niet meer verandert. De roersnelheid bij de meeste experimenten was 450-500 rpm (0,5 à 0,7 W). De pH werd ingesteld en op de ingestelde waarde gehouden m.b.v. de titrator, het hiervoor benodigde zuur werd geregistreerd. Het proces werd gevolgd door monsters te nemen en deze direkt te filtreren. De monsters werden vervolgens geanalyseerd op ijzer-, koper-, chroom-, nikkel- en zinkgehalte. In de meeste gevallen werd ook de deeltjesgrootteverdeling van het slib gemeten m.b.v. een sedimentatiebalans en/of Coulter-Counter.

In eerste instantie werd atoomabsorptie-spectrometrie toegepast voor het analyseren van de metaaloplossingen. Doordat echter in de monsters een mengsel van vijf metalen aanwezig was, waarvan de onderlinge verhouding sterk wisselde, werd veel hinder ondervonden van interferentie (zie b.v. 75,90). De afwijking t.g.v. interferentie liep in sommige gevallen op tot enkele tientallen procenten. Daarom werd overgegaan op PIXE (particle induced X-ray emission) voor de analyse van metaaloplossingen (97).

Voor het toepassen van deze methode moeten de monsters als volgt voorbereid worden: Aan de te analyseren oplossing wordt een interne standaard toegevoegd (meestal in de vorm van een  $MnSO_4$ -oplossing), enkele ml. van het zo verkregen mengsel worden dan op een dun filterpapierje gebracht en dit wordt vervolgens gedroogd. Dit filterpapierje wordt nu gebruikt als trefplaatje voor protonen afkomstig uit een cyclotron. Deze bestraling geeft aanleiding tot Röntgenfluorescentiestraling. Deze fluorescentiestraling heeft voor elk element karakteristieke energiën.

Door nu de intensiteit van de straling als functie van de energie te meten, is het mogelijk om de verhouding van de verschillende elementen nauwkeurig te bepalen. Via de interne standaard kunnen dan de concentraties in de oorspronkelijke metaaloplossing berekend worden. In de regel is de meetfout bij deze methode kleiner dan 5 %. Indien echter de te analyseren monsters gecompliceerd zijn van samenstelling, kan de kwantitatieve bepaling van elementen die in relatief lage concentratie aanwezig zijn onnauwkeurig worden, met een fout in de orde van 10 %.

#### II.4. Het evenwicht bij leaching van metaalhydroxidenslib.

##### II.4.1. Theorie.

Beschouwd zal worden het evenwicht tussen metaalionen, zoals die aanwezig zijn in een gemengd hydroxidenslib, en metaalionen in een waterige oplossing welke met het slib in contact is. Verondersteld wordt dat Fe (III)-hydroxide in vrij hoge concentratie in het slib aanwezig is, en dat de pH van de oplossing zodanig is dat dit Fe (III)-hydroxide niet of nauwelijks oplost en als vaste stof achterblijft. Bovendien wordt verondersteld dat geen  $Fe^{2+}$  meer in het slib aanwezig is, maar dat dit ion volledig is geoxideerd tot  $Fe^{3+}$ . Indien wel veel  $Fe^{2+}$  in een slib of oplossing aanwezig zou zijn, zou tijdens de leaching een oxidatiemiddel toegevoegd kunnen worden om de omzetting tot  $Fe^{3+}$  te bewerkstelligen. De omzetting  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  m.b.v. lucht is vrij snel (80). M.b.t. het evenwicht tussen de metaalionen in het slib en de metaalionen in de oplossing moeten twee gevallen onderscheiden worden:

- Het evenwicht van het ijzerhydroxide met  $Fe^{3+}$ -ionen in de oplossing.

Uitgegaan wordt van de situatie waarbij een vrij hoge concentratie ijzer in het slib aanwezig is en de overige metalen uit een als inert te beschouwen matrix van gehydrateerd ijzeroxide verwijderd worden door leaching met zuur. In dit geval is het te verwachten dat het oppervlak van het uitgereageerde slib voornamelijk zal bestaan uit gehydrateerd ijzer (III)-oxide. De concentratie tot welke Fe (III) in oplossing gaat zal dan, althans bij benadering, gelijk moeten zijn aan de concentratie zoals die voor zuiver ijzer (III) hydroxide

onder dezelfde condities gemeten wordt.

- Het evenwicht van andere metaalionen met het slib.

De situatie is in dit geval wat complexer, omdat er nu geen sprake meer is van een redelijk zuiver hydroxide in evenwicht met een oplossing. Er zal m.a.w. ook rekening gehouden moeten worden met de concentratie in de vaste stof. Het is deze situatie waarop in II.4.1.1 en II.4.1.2 wat nader ingegaan zal worden.

#### II.4.1.1. Factoren die het evenwicht kunnen beïnvloeden.

Er zijn vele factoren behalve het chemische evenwicht, die de eindtoestand van de verdeling van metaalionen over vaste en vloeibare fase kunnen beïnvloeden. Sommige daarvan kunnen echter bij de huidige stand van de kennis op dit gebied niet kwantitatief beschreven worden. Een aantal factoren zijn: het voorkomen van meer en minder actieve vormen van de vaste stof, de wederzijdse beïnvloeding van verschillende metaalionen, adsorptieverschijnselen, veroudering, en eventueel aanwezige complexvormers.

##### a. Verschillende vormen van de vaste stof.

In een zuiver hydroxide van één metaal kunnen volgens Feitknecht (71) actieve en minder actieve vormen van de vaste stof voorkomen. Deze verschillende vormen hebben ook een verschillend oplosbaarheidsprodukt. Bij een enkelvoudig metaalhydroxide wordt in een dergelijk geval het oplosbaarheidsprodukt van de meest actieve vorm gemeten. Bij het uit dergelijke metingen berekenen van een evenwichtskonstante is het gebruikelijk de activiteit van de vaste stof 1 te stellen. Wat in feite gebeurt is dan dat de activiteit van de actieve vorm 1 gesteld wordt. Op voorwaarde dat deze actieve vorm als vaste stof aanwezig is, wordt een konstant oplosbaarheidsprodukt verkregen, en wel dat van de actieve vorm. In een mengsel moet echter ook rekening gehouden worden met de concentratie van metaalionen in de vaste stof. De gemeten metaalconcentratie in de vaste stof zal in feite te hoog zijn daar actieve en minder actieve vorm in totaal gemeten worden. Gevolg zal zijn dat afwijkingen gaan optreden van een konstant oplosbaarheidsprodukt.

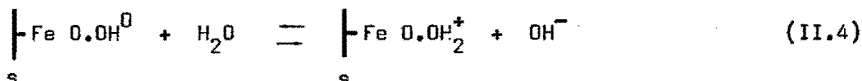
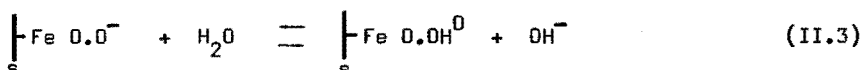
b. Wederzijdse beïnvloeding.

Een in de literatuur (92) al lange tijd bekend effect is de wederzijdse beïnvloeding van de oplosbaarheid door metalen onderling. Zo is b.v. bekend dat het neerslaan van Fe (III) hydroxide een sterke reductie van de concentratie van andere metaalionen kan veroorzaken door coprecipitatie. Dat wil zeggen dat de concentratie van een bepaald metaalion bij evenwicht met een vaste fase aanzienlijk lager is in het geval de vaste fase een gemengd hydroxide is dan in het geval de vaste fase een enkelvoudig hydroxide is. Het is uiteraard te verwachten dat een dergelijk effect ook bij heroplossen een rol zal spelen.

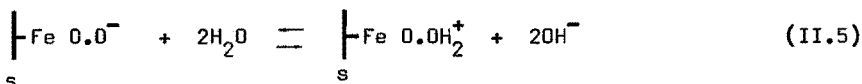
c. Adsorptie.

Adsorptie van ionen, ook de metaalionen welke bij het leachen zijn vrijgemaakt, kan de eindtoestand welke bereikt wordt eveneens sterk beïnvloeden. Als voorbeeld zal hier adsorptie aan  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  behandeld worden, daar het oppervlak van uitgereageerd slib voornamelijk uit ijzerhydroxide zal bestaan. Factoren die de adsorptie van een ion aan  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  in water bepalen zijn o.a. (92): de concentratie van dat ion in de waterfase, de pH, de aanwezigheid van complexvormers, de concentraties van andere ionen in de waterfase. Zoals reeds eerder vermeld speelt de leeftijd van het gehydrateerd metaaloxide eveneens een belangrijke rol. De adsorptiecapaciteit zal afnemen met toenemende veroudering. In de literatuur (86,87) wordt wel gesteld dat de adsorptie van metaalionen aan gehydrateerde metaaloxiden door een Langmuir-isotherm beschreven kan worden en dat deze adsorptie veelal voorgesteld kan worden als een ionenwisseling met protonen uit het hydroxiderooster. Het mechanisme wat hiertoe leidt zou bestaan uit een protonering van het oppervlak, welke protonen vervolgens uitgewisseld kunnen worden voor metaalionen. Ook het verschijnsel dat een oxide-oppervlak in contact met water, afhankelijk van de pH elektrisch geladen is kan met een dergelijk mechanisme verklaard worden.

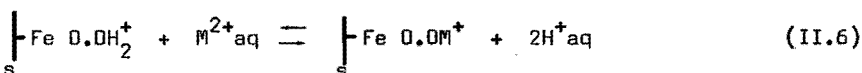
De reactievergelijkingen luiden globaal:



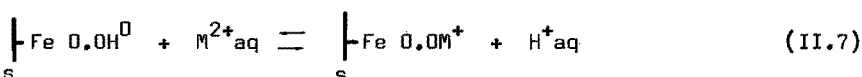
of als totale reactie geschreven:



In deze vergelijkingen stelt  $\left\{ \begin{array}{c} \\ \text{s} \end{array} \right.$  het oppervlak van de vaste stof voor. Adsorptie van een 2-waardig metaalion kan dan b.v. als volgt als een ionenwisselingsreactie voorgesteld worden:



of



De mate waarin een bepaald ion geadsorbeerd wordt, zal uiteraard vooral afhangen van zijn lading en ionstraal.

#### d. Veroudering.

Een ander verschijnsel dat de evenwichtsligging van de oplosreactie beïnvloedt is de veroudering van hydroxideneerslagen. Zoals reeds vermeld neemt de oplosbaarheid van een metaalhydroxide af tijdens het verouderen. Een ander belangrijk effect van veroudering is het verschijnsel dat de adsorptie van metaalionen afneemt. Verse neerslagen adsorberen meer metaalionen dan verouderde neerslagen (73,92).

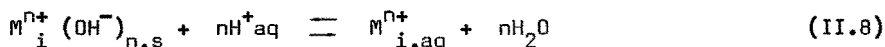
#### e. Complexvorming.

De aan- of afwezigheid van complexvormers (b.v.  $\text{Cl}^-$ ) voor een bepaald metaalion zal de oplosbaarheid eveneens kunnen beïnvloeden.

#### II.4.1.2. Eenvoudig model.

Het model dat in het navolgende behandeld zal worden is sterk vereenvoudigd, daar de factoren die in II.4.1.1 besproken zijn geheel buiten

beschouwing gelaten zullen worden, met uitzondering van adsorptie. De bruto-reaktievergelijking voor de oplosreaktie van een metaalhydroxide luidt in vereenvoudigde vorm:



De aanwezigheid van andere negatieve ionen dan  $OH^-$  wordt hier voorlopig buiten beschouwing gelaten. De evenwichtskonstante voor deze reaktie kan, indien aktiviteiten vervangen worden door concentraties, geformuleerd worden als:

$$K_i = \frac{C_{bei} [H_2O]^n}{C_{sei} [H^+]^n} \quad (II.9)$$

$C_{bei}$  en  $C_{sei}$  zijn hierin de concentratie van het metaal  $i$  bij evenwicht respectievelijk in de waterfase en in de vaste stof.

Behalve aan dit chemisch evenwicht zal ook voldaan moeten worden aan het adsorptie-evenwicht. Veronderstellen we dat de adsorptie gelokaliseerd is (Langmuir) dan kan dit geschreven worden als:

$$M_i^{n+}_{aq} + \sigma_v = \sigma_i \quad (II.10)$$

$\sigma_i$  stelt hierin het aantal vrije adsorptiesites,  $\sigma_v$  het aantal adsorptiesites bezet door metaalionsoort  $i$  per  $m^2$  voor. Voor andere ionen (b.v.  $H^+$ ) gelden uiteraard vergelijkingen analoog aan II.10.

De evenwichtsvoorwaarde kan dan met een adsorptie-evenwichtskonstante  $K_i^a$  voor metaalionsoort  $i$  geschreven worden als:

$$K_i^a = \frac{\sigma_i}{C_{bei} \times \sigma_v} \quad (II.11)$$

Als  $\sigma_t$  het totaal aantal adsorptiesites per  $m^2$  is geldt de balans:

$$\sigma_v + \sum_i \sigma_i = \sigma_t \quad (II.12)$$



of

$$\sigma_v + \sum_i K_i^a C_{\text{bei}} \sigma_v + K_H^a [H^+] \sigma_v = \sigma_t \quad (\text{II.13})$$

De derde term in vergelijking (II.13) heeft betrekking op het adsorptie-evenwicht voor  $H^+$ -ionen. Adsorptie van andere dan metaal- en  $H^+$ -ionen wordt buiten beschouwing gelaten, daar de verder aanwezige zuurrest-ionen ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) groot zijn t.o.v. de aanwezige metaal-ionen.

Uit (II.13) volgt direkt:

$$\sigma_v = \frac{\sigma_t}{1 + \sum_i K_i^a C_{\text{bei}} + K_H^a [H^+]}, \quad (\text{II.14})$$

zodat, samen met (II.11):

$$\sigma_i = \frac{K_i^a C_{\text{bei}} \sigma_t}{1 + \sum_i K_i^a C_{\text{bei}} + K_H^a [H^+]}, \quad (\text{II.15})$$

Definiëren we nu de evenwichtsconversie  $E_i$  voor een bepaald metaal  $i$  als de hoeveelheid van dat metaal in de oplossing, gedeeld door de totale hoeveelheid van dat metaal, dan geldt:

$$E_i = \frac{V_b C_{\text{bei}}}{V_s C_{\text{sei}} + V_s \rho_s A \sigma_i + V_b C_{\text{bei}}} \quad (\text{II.16})$$

Hierin is  $V_b$  het volume van de waterfase,  $V_s$  het volume van de vaste stof en  $A$  het specifiek oppervlak.

Uitwerking van (II.16) samen met (II.9) en (II.15) levert:

$$(E_i)^{-1} = 1 + \frac{V_s}{V_b} \frac{[H_2O]^n}{K_i^1 [H^+]^n} + \frac{V_s}{V_b} \frac{K_i^a \rho_s A \sigma_t}{1 + \sum_i K_i^a C_{\text{bei}} + K_H^a [H^+]}, \quad (\text{II.17})$$

Uit vergelijking (II.17) blijkt dat de evenwichtsconversie afhankelijk is van:

- De volumeconcentratie van de vaste stof in de suspensie ( $V_s/V_b$ ).
- De pH.
- Het specifiek oppervlak ( $A$ ), en daarmee de deeltjesgrootteverdeling.
- Het aantal sites/ $m^2$  ( $\sigma_t$ ). Deze grootte hangt volgens de literatuur sterk af van de leeftijd en de voorgeschiedenis van het slib.
- Alle andere aanwezige metaalionen en de mate waarin deze geadsorbeerd worden. Dit houdt in feite in dat de conversie van een bepaald metaal mede bepaald wordt door de totaal-samenstelling van het slib.

Uit bovenstaande opsomming blijkt dat het niet mogelijk is algemeen toepasbare evenwichtskonstantes voor hydroxidenslib vast te stellen, daar de evenwichtsconversie mede bepaald wordt door soort, leeftijd en voorgeschiedenis van het slib en de wijze van uitvoering van het proces (b.v. roerintensiteit en pH).

Als de aanname gedaan wordt dat adsorptie van een bepaald metaalion  $i$  niet of nauwelijks optreedt, hetgeen inhoudt dat in vgl. (II.17)  $K_i^a = 0$ , dan vereenvoudigt deze vergelijking zich weer tot de eenvoudige relatie voor het chemisch evenwicht:

$$(E_i)^{-1} = 1 + \frac{V_s}{V_b} \frac{[H_2O]^n}{K_i [H^+]^n} \quad (II.18)$$

Vergelijking (II.18) kan ook geschreven worden als:

$$\frac{E_i}{1 - E_i} = \frac{V_b}{V_s} \frac{K_i [H^+]^n}{[H_2O]^n} \quad (II.19)$$

Uit (II.19) blijkt dat de grafiek pH vs  $\log \frac{E_i}{1 - E_i}$  een rechte moet zijn, mits de slibconcentratie in de suspensie  $V_s/V_b$  konstant blijft en de waterconcentratie niet verandert. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de macht van de  $H^+$ -concentratie niet gelijk hoeft te zijn aan de stoichiometrische coëfficiënt (De stoichiometrische coëfficiënt zal overigens in het algemeen ook niet gelijk zijn aan de lading van het metaalion onder beschouwing t.g.v. de aanwezigheid van andere anionen dan  $OH^-$  in de vaste stof). Deze macht zal in het vervolg p genoemd worden.

Om een beter hanteerbare vorm voor de afhankelijkheid van de slibconcentratie te krijgen wordt gesteld:

$$K_i = \frac{K_i'}{[\text{H}_2\text{O}]^p}, \quad (\text{II.20})$$

dan volgt uit (II.9):

$$K_i = \frac{C_{\text{bei}}}{C_{\text{sei}} [\text{H}^+]^p} \quad (\text{II.21})$$

De balans over het beschouwde metaalion luidt als  $C_{\text{soi}}$  de concentratie metaalionen in de vaste stof op  $t = 0$  is:

$$V_s (C_{\text{soi}} - C_{\text{sei}}) = V_b C_{\text{bei}} \quad (\text{II.22})$$

Uit (II.21) en (II.22) volgt:

$$\frac{C_{\text{soi}}}{C_{\text{bei}}} - \frac{1}{K_i [\text{H}^+]^p} = \frac{V_b}{V_s} = \frac{V_t - V_s}{V_s} = \frac{\rho_s}{s} - 1 \quad (\text{II.23})$$

hetgeen ook geschreven kan worden als:

$$\frac{1}{C_{\text{bei}}} = \frac{1}{C_{\text{soi}}} \frac{\rho_s}{s} + \frac{1}{C_{\text{soi}}} \left( \frac{1}{K_i [\text{H}^+]^p} - 1 \right) \quad (\text{II.24})$$

Indien adsorptie optreedt kan de bovenstaande afleiding als volgt gemodificeerd worden. Aan het chemisch evenwicht moet steeds voldaan worden, dus (II.20) blijft gelden, de balans over het beschouwde metaalion luidt nu onder de aanname dat  $V_s$  gedurende het gehele proces konstant is:

$$V_s C_{\text{soi}} = V_s C_{\text{sei}} + V_b C_{\text{bei}} + V_s \rho_s A \sigma_i \quad (\text{II.25})$$

Als gesteld wordt:

$$(C_{soi} - \rho_s A \sigma_i) = C'_{soi} \quad (II.26)$$

volgt:

$$V_s C'_{soi} = V_s C_{sei} + V_b C_{bei} \quad (II.27)$$

en analoog aan (II.24):

$$\frac{1}{C_{bei}} = \frac{1}{C'_{soi}} \frac{\rho_s}{S} + \frac{1}{C'_{soi}} \left( \frac{1}{K_i [H^+]^p} - 1 \right) \quad (II.28)$$

De helling van de grafiek  $\frac{1}{C_{bei}}$  tegen  $\frac{\rho_s}{S}$  zal dus de waarde  $1/C'_{soi}$  meer benaderen naarmate voor het beschouwde metaal  $i$  adsorptie minder een rol speelt. De vergelijkingen (II.19), (II.24) en (II.28) zullen in II.4.2.3 en II.4.2.4 met de metingen vergeleken worden.

## II.4.2. Resultaten en discussie.

### II.4.2.1. Het ijzer-evenwicht.

Voor het nagaan van de oplosbaarheid van ijzer uit een gemengd hydroxiden-slib worden metingen gebruikt verricht aan slib afkomstig van de industriële neutralisatie-inrichting van Philips NV te Eindhoven. De gehalten van de onderzochte metalen in dit slib waren bij benadering zoals vermeld in tabel II.1. De verhouding van de metalen in dit slib is redelijk representatief voor de verhouding van de metalen zoals deze in de Nederlandse galvanische industrie vrijkomen (zie tabel I.1 en I.2a). Overigens waren de variaties in samenstelling van de monsters welke voor de experimenten gebruikt zijn vrij aanzienlijk (ca. 25 %).

Slibsamenstelling

Metaal	mg/g slib
Cr	30
Cu	70
Ni	20
Zn	10
Fe	50

Tabel II.1.

Een aantal metingen van de ijzerconcentratie in de oplossing in afhankelijkheid van de pH voor een dergelijk slib worden gegeven in grafiek II.2.

Wat opvalt is dat deze pH-afhankelijkheid niet overeenstemt met een oplosbaarheidsprodukt  $L = Fe^{3+}(OH^-)^3$ .

Een kleinste-kwadraten aanpassing van de lijn  $\log Fe^{3+}$  vs - pH geeft als resultaat:  $\log C_{be} = -1,27 \text{ pH} + 1,29$  met een correlatie-coëfficiënt van  $-0,95$ .

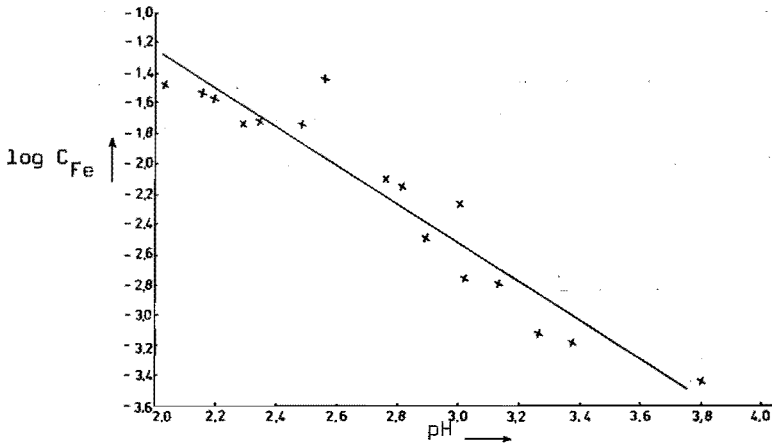


Fig. II.2.

De oplosbaarheid van ijzer uit een gemengd hydroxidenslib.

Als oplosbaarheidsprodukt geschreven wordt dit:  $[Fe^{3+}] [OH^-]^{1,27} = 10^{-16,5}$ . Wordt echter voor deze metingen toch telkens het produkt berekend als  $L = [Fe^{3+}] \times [OH^-]^3$ , dan varieert de waarde van L van ca.  $9 \times 10^{-35}$  tot  $4 \times 10^{-38}$ . Waarden voor L welke in de literatuur genoemd worden variëren evenwel ook vrij sterk nl. van  $3 \times 10^{-36}$  tot  $3 \times 10^{-38}$  (94). Geconcludeerd kan dus worden dat de gemeten Fe-concentraties qua grootte-orde redelijk overeenstemmen met die welke uit de oplosbaarheidsprodukten berekend worden.

#### II.4.2.2. De invloed van enkele moeilijk kwantificeerbare parameters op het evenwicht.

Teneinde te verifiëren dat verschijnselen als veroudering en adsorptie een belangrijke invloed kunnen hebben op het evenwicht dat bij een leach-proces bereikt wordt, zijn een aantal eenvoudige experimenten gedaan.

##### - Veroudering.

Een oplossing die 1,4 g  $\text{Fe}^{3+}/\text{l}$  en 0,3 g  $\text{Ni}^{2+}/\text{l}$  bevatte werd geneutraliseerd tot pH = 8,5 m.b.v. KOH. Het neerslag werd afgefiltreerd en in twee gelijke delen verdeeld. In het filtraat was een verwaarloosbare hoeveelheid Ni aanwezig. Een helft van het neerslag werd kunstmatig verouderd door het 16 uur bij  $80^{\circ}\text{C}$  te bewaren, de rest werd na 15 minuten behandeld bij pH = 6,0. Het verouderde gedeelte werd na 16 uur eveneens bij een pH van 6,0 behandeld. In tabel II.2 worden de resultaten weergegeven.

Vers neerslag		Verouderd neerslag	
reaktietijd	conversie	reaktietijd	conversie
7 min.	39,5 %	120 min.	27,5 %
50 min.	42 %	600 min.	31 %

Tabel II.2.

Invloed van veroudering.

Hieruit kan geconcludeerd worden dat zowel de oplosnelheid als de evenwichtsconversie zeer sterk door veroudering beïnvloed worden.

##### - Adsorptie.

Om de invloed van adsorptie na te gaan werden drie experimenten uitgevoerd met het slib dat beschreven is in II.4.2.1. Als condities zijn gebruikt: pH = 3,0, vaste-stofconcentratie 40 g/l. Bij het eerste experiment werden geen andere zouten aan de suspensie toegevoegd, bij het tweede  $\text{AlCl}_3$ , bij het derde  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . De concentratie aan  $\text{Li}^+$  was driemaal zo hoog als die van  $\text{Al}^{3+}$ , om de concentratie in equivalent/l gelijk te houden. De meetresultaten worden samengevat in tabel II.3.

Proef	Toevoeging	Conversie (%) (= $V_{\text{beel}} \cdot C_{\text{beel}} / V_{\text{sol}} \cdot C_{\text{sol}}$ )		
		Chroom	Nikkel	Koper
1	-	0,48	0,66	1,2
2	$\text{AlCl}_3$ (0,0117 mol $\text{Al}^{3+}/1$ )	0,2	0,26	0,75
3	$\text{Li}_2\text{SO}_4$ (0,03495 mol $\text{Li}^{2+}/1$ )	0,51	0,78	1,1

Tabel II.3.

De verschillen tussen de conversies van proef 1 en 3 zijn te klein om conclusies op te baseren. Wat opvalt is dat bij  $\text{AlCl}_3$  toevoeging de conversies sterk dalen. Dit is in tegenspraak met vergelijking (II.17). Deze voorspelt nl. dat bij toevoeging van een vreemd metaalion zoals  $\text{Al}^{3+}$  de conversie van de beschouwde metalen moet stijgen, omdat minder adsorptie-sites beschikbaar zijn voor de metalen welke in oplossing gaan. Hoewel deze metingen aangeven dat in ieder geval bij toevoeging van  $\text{Al}^{3+}$  geen sprake kan zijn van adsorptie zoals beschreven door vergelijking (II.15) is het toch duidelijk dat de samenstelling van de leachvloeistof (en daarmee ook de slibsamenvorming) invloed kan hebben op de eindconversie.

#### II.4.2.3. De invloed van de slibconcentratie.

Om de invloed van de slibconcentratie op de conversie na te gaan werd een viertal experimenten uitgevoerd, waarbij alleen de vaste-stofconcentratie gevarieerd werd. De overige omstandigheden werden gelijk gehouden. Wat betreft de slibsamenvorming werd dit bereikt door een hoeveelheid geconcentreerde suspensie te maken, deze goed te mengen en bij elk experiment een gedeelte hiervan te verdunnen tot de gewenste slibconcentratie. De ingestelde pH was steeds 3. Het gebruikte soort slib was dezelfde als in II.4.2.1. beschreven is. Doordat in het gebruikte slibmonster het gehalte aan zink erg laag was, konden geen betrouwbare bepalingen van dit metaal uitgevoerd worden, zodat bij deze experimenten uitsluitend chroom, nikkel en koper gemeten werden. Een overzicht van de meetresultaten wordt gegeven in tabel II.4 en fig. II.3.

S kg/m <sup>3</sup>	$\rho_s/S$ ( $\rho_s = 1880 \text{ kg/m}^3$ )	Chroom $1/C_{\text{bei}} \text{ l/mol}$	Nikkel $1/C_{\text{bei}} \text{ l/mol}$	Koper $1/C_{\text{bei}} \text{ l/mol}$
182.5	10.3	37.9	227.8	6.87
87.0	21.6	69.7	334.1	9.87
25.2	74.5	183.2	775.2	29.8
8.3	225.3	788.2	2312	106.8

Tabel II.4.

De invloed van de slibconcentratie.

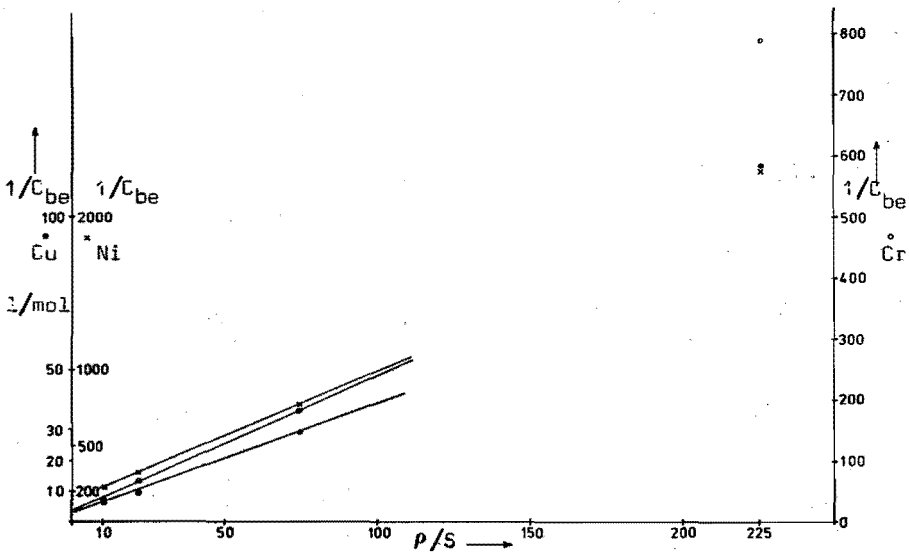


Fig. II.3.

De invloed van de slibconcentratie S.

Opvallend in deze grafiek is dat de eerste drie meetpunten, d.w.z. bij 25,2, 87,0 en 182,5 kg/m<sup>3</sup> voor alle drie de metalen nagenoeg exact op een rechte lijn liggen, terwijl de punten gemeten bij lage slibconcentratie (8,3 kg/m<sup>3</sup>) duidelijk boven deze lijn liggen. Deze waarneming is in tegenspraak met vgl. (II.28), daar de helling van de lijn ( $= 1/(C_{\text{soi}} - \rho_s A \sigma_i)$ ) zou moeten afnemen bij afnemende concentratie



( $\sigma_i$  wordt dan nl. kleiner). Voor dit verschijnsel is vooralsnog geen verklaring. Overigens is het niet waarschijnlijk dat dergelijke lage slibconcentraties in de praktijk gebruikt zouden worden.

Vergelijken we de waarde voor  $C_{so}^i$  bepaald uit de helling van het rechte gedeelte van de lijn  $\rho_s/S$  vs  $1/C_{bei}$  met  $C_{so}$  bepaald uit de vaste-stofanalyse (tabel II.5), dan blijken vrij grote afwijkingen voor te komen. Voor een deel komen deze wellicht voort uit meetfouten in  $C_{so}^i$ , daar de analyse van de vaste stof vrij problematisch is.

	$C_{so}^i$ uit grafiek	$C_{so}$ uit vaste-stofanalyse
Chroom	0,448 mol/l	0,97 mol/l
Nikkel	0,118 mol/l	0,179 mol/l
Koper	2,75 mol/l	2,30 mol/l

Tabel II.5.

#### II.4.2.4. De afhankelijkheid van de pH.

De pH-afhankelijkheid van de evenwichtsconversie is bestudeerd aan het slib zoals in II.4.2.1. beschreven. De samenstelling week in dit geval echter wat af van die welke in tabel (II.1) gegeven wordt. In tabel II.6 wordt deze samenstelling gegeven. De gebruikte slibconcentratie was ca. 200 g/l. Het slib was vrij sterk verouderd (ca. 4 maanden bij kamertemperatuur).

#### Slibsamenstelling.

Metaal	mg/g slib
Cr	53,3
Cu	91,3
Ni	22,3
Zn	6,0
Fe	60,1

Tabel II.6.

Uit de theorie (zie II.4.1.2) volgt dat onder bepaalde, daar vermelde, aannames geldt:

$$\frac{E_i}{1-E_i} = \frac{V_b}{V_s} \frac{K_i' [H^+]^p}{[H_2O]^p} \quad (\text{II.29}),$$

of  
samen met  $K_i = \frac{K_i'}{[H_2O]^p}$  :

$$\quad (\text{II.30})$$

$$\frac{E_i}{1-E_i} = \frac{V_b}{V_s} K_i [H^+]^p \quad (\text{II.31})$$

en dus:

$$\log \frac{E_i}{1-E_i} = \log \frac{V_b}{V_s} + \log K_i - p \times \text{pH} \quad (\text{II.32})$$

In de grafieken II.4 t/m II.7 worden de meetwaarden in de vorm  $\log \frac{E_i}{1-E_i}$  vs. pH gegeven.

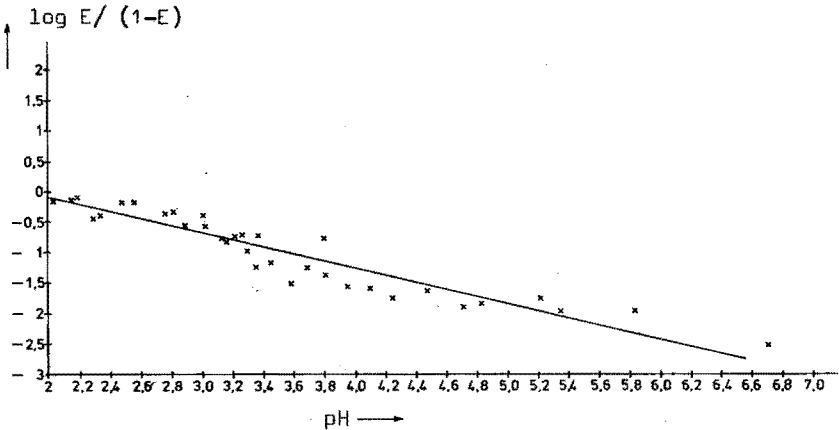
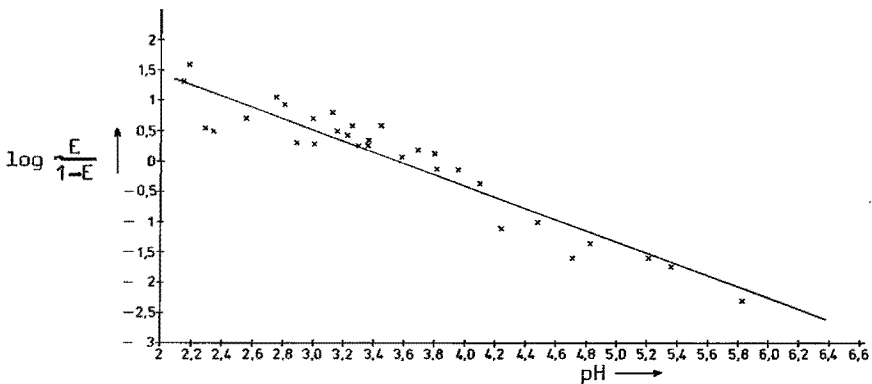
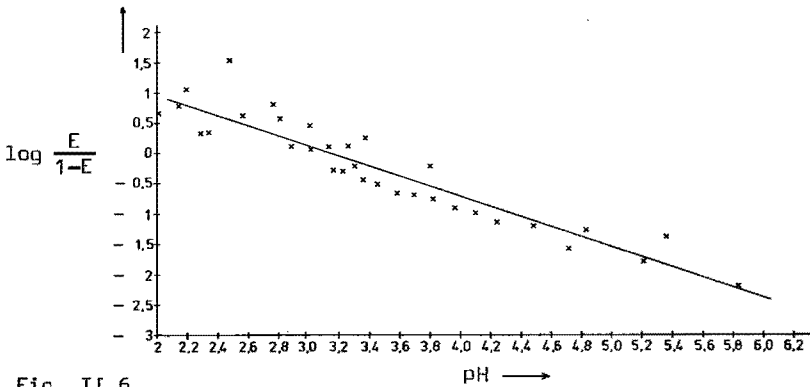
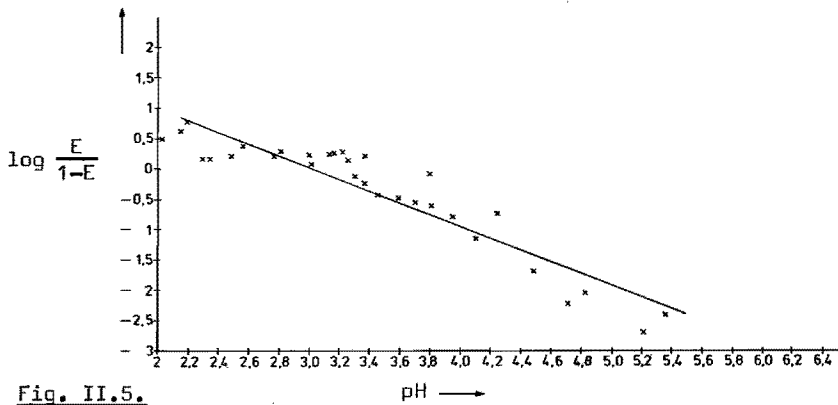


Fig. II.4.

De invloed van de pH op de conversie E van Cr.



Hieruit blijkt dat de veronderstelling dat de lijn  $\log \frac{E_i}{1-E_i}$  tegen pH recht is niet onredelijk is, hoewel een grote spreiding optreedt. De waarden voor p en  $K_i$  welke door het toepassen van lineaire regressie op deze meetpunten bepaald kunnen worden, worden, samen met de correlatie-coëfficiënten r voor de meetwaarden met de regressielijnen, gegeven in tabel II.7.

Metaal	p	$K_i$	r
Chroom	0,56	1,45	- 0,94
Koper	0,97	$1,26 \cdot 10^2$	- 0,93
Nikkel	0,86	$7,24 \cdot 10^1$	- 0,94
Zink	0,92	$2,63 \cdot 10^2$	- 0,94

Tabel II.7.

In het bovenstaande is geen rekening gehouden met adsorptie-verschijnselen, doen we dit wel dan volgt uit (II.17):

$$\frac{E_i}{1-E_i} = \frac{1}{\frac{V_s}{V_b} \sqrt{b} \frac{[H_2O]^p}{K_i [H^+]^p} + \frac{V_s}{V_b} \frac{\rho_s A K_i^a \sigma_t}{1 + \sum_i K_i^a [M_{i,aq}^{n+}] + K_H^a [H^+]}} \quad (\text{II.33})$$

Uit deze vergelijking is het aannemelijk dat naarmate een metaalion i sterker geadsorbeerd wordt, d.w.z.  $K_i^a$  groter wordt, de afhankelijkheid van  $\frac{E_i}{1-E_i}$  van de pH zal afnemen, daar de tweede term in de noemer van (II.33) relatief in belang toeneemt. Dit is in overeenstemming met de metingen van tabel II.7, immers  $Cr^{3+}$  zal sterker geadsorbeerd worden dan de andere metaalionen. Dezelfde experimenten zijn gedaan met een industrieel slib van andere samenstelling, afkomstig van IBM (zie tabel II.8). Dit slib was slechts ca. 3 weken oud. De resultaten worden weergegeven in de grafieken II.8 en II.9.

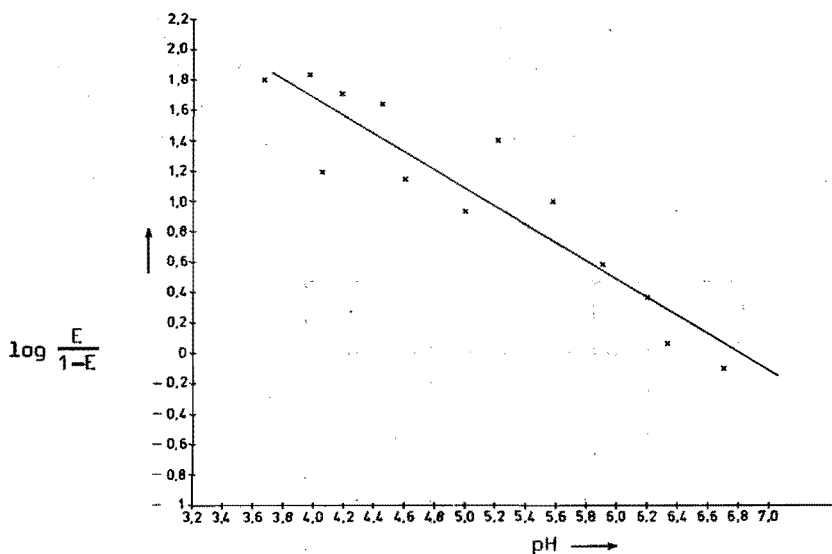


Fig. II.8.

De oplosbaarheid van Ni uit gemengd slib (3 weken oud).

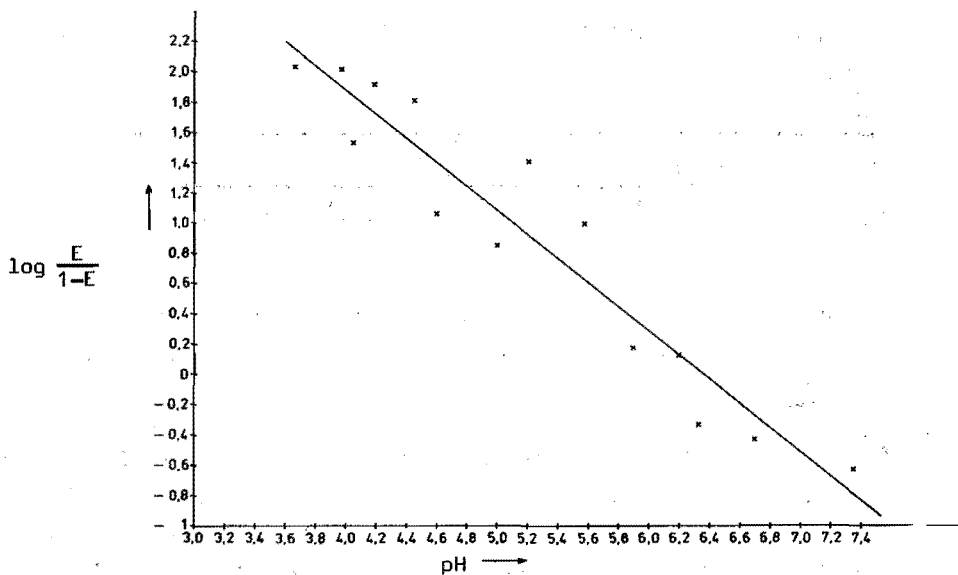


Fig. II.9.

De oplosbaarheid van Zn uit gemengd slib (3 weken oud).

De gevonden waarden voor  $p$ ,  $K_i$  en  $r$  worden in tabel II.9 vermeld.

Slibsamenstelling

Metaal	mg/g slib
Cr	48,7
Ni	57,3
Zn	69,3
Fe	88,7

Metaal	$p$	$K_i$	$r$
Nikkel	0,60	$6,3 \cdot 10^2$	- 0,93
Zink	0,80	$6,3 \cdot 10^3$	- 0,96

Tabel II.9.

Tabel II.8.

Vergelijking met de waarden gevonden voor het meer verouderde slib leert dat:

- De oplosbaarheid van zowel Ni als Zn aanzienlijk hoger is, en
- De afhankelijkheid van de pH minder is.

Beide waarnemingen zijn in overeenstemming met wat voor een minder verouderd slib verwacht kan worden. Geconcludeerd kan worden dat veroudering en/of slibsamenstelling een dermate grote invloed op het evenwicht kunnen hebben, dat algemene oplosbaarheidsregels in de vorm van b.v. oplosbaarheidsprodukten niet gegeven kunnen worden.

II.4.2.5. Het zuurverbruik.

Na het voorgaande zal het geen verbazing wekken dat hier niet getracht zal worden een theoretische voorspelling van het zuurverbruik te geven. Factoren die dit zuurverbruik (naast de hoeveelheid vrijgemaakte metaalionen) beïnvloeden zijn:

- De mate waarin andere negatieve ionen dan  $\text{OH}^-$  voorkomen.
- Adsorptie van  $\text{H}^+$  aan het slib.
- De wijze van neerslaan van het slib; eventuele loogresten zullen uiteraard ook zuur verbruiken, dit geval zal zich het gemakkelijkst voordoen bij slib dat ontstaan is bij neutralisatie met  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

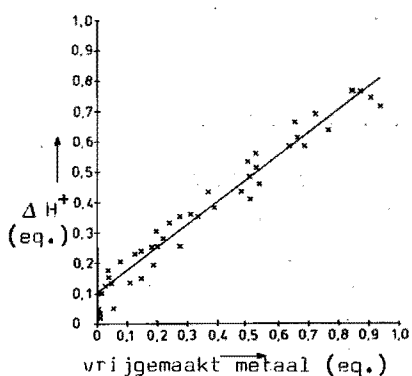


Fig. II.10.

Zuurverbruik bij leaching.

Het feit dat deze lijn niet door (0,0) gaat, wordt verklaard door de optredende adsorptie van  $H^+$ -ionen aan het slib. Uit de metingen blijkt dat het zuurverbruik per equivalent vrijgemaakt metaal onafhankelijk van de slibsamenstelling verondersteld kan worden.

In tabel II.10 worden de samenstellingen gegeven van verschillende soorten slib waarvan het zuurverbruik per equivalent vrijgemaakt metaal bepaald is.

In grafiek II.10 worden de beschikbare metingen aan al deze slibsoorten gepresenteerd. Er blijkt een flinke spreiding van de meetpunten op te treden, de metingen kunnen echter redelijk goed weergegeven worden door de lijn  $\Delta H^+ = 0,754 \sum z_i C_i + 0,1$  (correlatie-coëfficiënt  $r = 0,98$ ).

Slib	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cr	31,3	28,5	26,9	64,5	7,6	31,2	-	-	-	5,1	103
Cu	73,9	70,5	77,5	178,0	-	320,0	-	-	-	-	-
Ni	20,7	19,7	5,6	10,0	47,6	0,2	15,6	6,1	86	-	-
Zn	9,4	8,9	1,5	-	7,5	14,8	-	-	-	-	-
Fe	51,8	51,4	113,3	261,0	14,6	157,0	187,5	315	268	294	361

Tabel II.10.

Slibsamenstellingen.

De metaalgehalten worden gegeven in mg metaal/g slib.

## II.5. De snelheid van de leaching.

### II.5.1. Theorie.

Gezien de moeilijkheden welke optreden bij het beschrijven van het evenwicht van de oplosreacties, zal hier de snelheid van de leaching en de invloed van diverse parameters daarop, volledig onafhankelijk van de evenwichtsligging behandeld worden. Dit wil zeggen dat geen poging gedaan zal worden om de ligging van de evenwichten en de snelheid waarmee deze bereikt worden in één totaal model te integreren.

#### II.5.1.1. Het transport van ionen.

In II.1 is al uiteengezet dat de leaching van metaalhydroxiden overeenkomst vertoont met ionenwisseling, daar in beide gevallen transport van ionen door de vaste stof optreedt. In de literatuur (76,81,84) wordt er veelal van uitgegaan dat voor dit transport van ionen in ionenwisselaars de Nernst-Planckvergelijking geldt. Verondersteld wordt nu dat deze vergelijking ook in het geval van leaching geldt. Voor een metaalion  $i$  met lading  $z_i$  luidt de Nernst-Planckvergelijking:

$$\vec{J}_i = - D_i \left( \frac{z_i F C_i}{RT} \nabla \phi + \nabla C_i \right) \quad (\text{II.29})$$

$J_i$  stelt hierin de diffusieflux van het metaalion  $i$  voor. De voorwaarden waaronder (II.29) geldig is zijn:

- de aktiviteitscoëfficiënten van de ionen zijn konstant,
- koppeling van de ionenfluxen treedt alleen op via het elektrisch veld.

Voor het verband tussen elektrische potentiaal en ruimteladingsdichtheid geldt de Poisson-vergelijking:

$$\nabla \cdot (\nabla \phi) = \frac{\rho_e}{4\pi\epsilon} = F \left( \sum_i z_i C_i + C \right) / 4\pi\epsilon \quad (\text{II.30})$$

$C$  stelt hierin de 'vaste' ruimteladingsdichtheid voor.



Aangetoond kan worden (84) dat voor alle praktische gevallen van ionen-transport vergelijking (II.30) vervangen kan worden door:

$$\sum_i z_i C_i + C = 0, \quad (\text{II.31})$$

d.w.z. dat (II.30) in de praktijk neerkomt op handhaving van de elektroneutraliteit. Dit houdt bovendien in dat geen netto ladings-transport plaatsvindt, en dus:

$$\sum_i z_i \vec{J}_i = 0 \quad (\text{II.32})$$

Het eenvoudigste geval dat bij leaching van metaalhydroxidenslib kan optreden is het geval dat één soort metaalionen met behulp van  $H^+$  uit een overigens inerte matrix geleached wordt.

De Nernst-Planck vergelijkingen luiden voor dit geval:

$$\vec{J}_H = - D_H \left( \frac{F C_H}{RT} \nabla \phi + \nabla C_H \right), \text{ en} \quad (\text{II.33})$$

$$\vec{J}_M = - D_M \left( \frac{z F C_M}{RT} \nabla \phi + \nabla C_M \right) \quad (\text{II.34})$$

De indices H en M geven weer dat de betreffende grootheid betrekking heeft op respectievelijk  $H^+$ -ionen en metaalionen met lading  $+z$ . Invullen van (II.33) en (II.34) in (II.32) geeft als resultaat:

$$\nabla \phi = - \frac{RT}{F} \left\{ \frac{D_H \nabla C_H + z D_M \nabla C_M}{D_H C_H + z^2 D_M C_M} \right\} \quad (\text{II.35})$$

Uit de elektroneutraliteitsvoorwaarde (II.31) volgt:

$$\nabla C_M = - \frac{1}{z} \nabla C_H, \text{ en dus:} \quad (\text{II.36})$$

$$\bar{v} = - \frac{RT}{F} \nabla C_H \left\{ \frac{D_H - D_M}{D_H C_H + z^2 D_M C_M} \right\} \quad (\text{II.37})$$

Deze laatste vergelijking invullen in vergelijking (II.33) geeft:

$$\bar{J}_H = - \left\{ \frac{D_H D_M (C_H + z^2 C_M)}{D_H C_H + z^2 D_M C_M} \right\} \nabla C_H \quad (\text{II.38})$$

Op analoge manier kan afgeleid worden:

$$\bar{J}_M = - \left\{ \frac{D_H D_M (C_H + z^2 C_M)}{D_H C_H + z^2 D_M C_M} \right\} \nabla C_M \quad (\text{II.39})$$

Uit (II.38) en (II.39) blijkt dat in dit geval gesteld kan worden dat het transport van deze ionen voldoet aan de vergelijkingen

$$\bar{J}_H = - D_{\text{eff},H} \nabla C_H \quad \text{en} \quad (\text{II.40})$$

$$\bar{J}_M = - D_{\text{eff},M} \nabla C_M \quad (\text{II.41})$$

waarbij geldt:

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{eff},H} = D_{\text{eff},M} = \frac{D_H D_M (C_H + z^2 C_M)}{D_H C_H + z^2 D_M C_M} \quad (\text{II.42})$$

Deze invloed van  $C_M/C_H$  op  $D_{\text{eff}}$  wordt in fig. II.11 geïllustreerd. Verder blijkt dat

$$\lim_{C_H \rightarrow 0} D_{\text{eff}} = D_H \quad \text{en} \quad (\text{II.43})$$

$$\lim_{C_M \rightarrow 0} D_{\text{eff}} = D_M \quad (\text{II.44})$$

Dit laatste houdt in dat de snelheid van het transport het sterkst bepaald wordt door de component welke in de laagste concentratie aanwezig is.

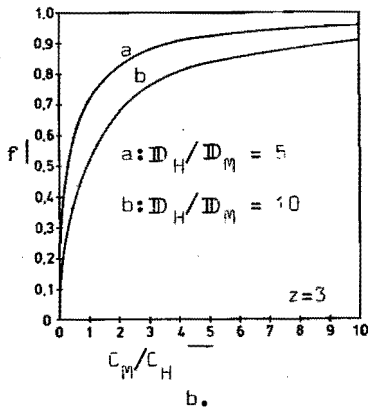
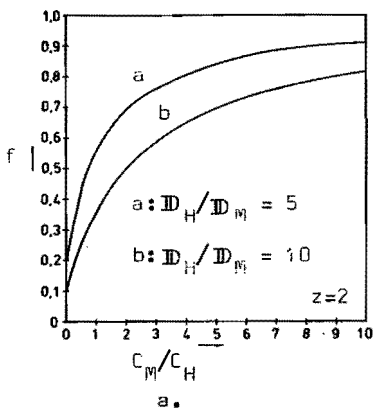


Fig. II.11.

$D_{eff}$  als functie van de concentratieverhouding  $C_M/C_H$ .  $D_{eff}/D_H = f$ .

II.5.1.2. Het "shrinking-core" model voor de leaching van één component.

Het in het hierna volgende afgeleide model voor de leaching van één component uit een inerte matrix is een uitwerking van het gebruikelijke "shrinking-core" model (93,95,96), voor het geval de reaktanten ionen in plaats van ongeladen deeltjes zijn. Aangenomen wordt een bolvormig deeltje, waaruit één metaalionsoort geleached wordt uit een inerte matrix. De aanname dat de deeltjes bolvormig zijn is strikt genomen niet juist, uit microscopisch onderzoek is gebleken dat de vorm enigszins onregelmatig is (klompjes). Bovendien wordt aangenomen dat de reactie plaatsvindt op een naar binnen schuivend scherp reactiefront ( $r_c$ ). Tussen dit front en de buitenrand van het deeltje geldt voor het metaalion  $M^{z+}$  de algemene diffusievergelijking:

$$\left( \frac{\delta C_M}{\delta t} \right) = D_{eff,M} \left\{ \frac{\delta^2 C_M}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \left( \frac{\delta C_M}{\delta r} \right) \right\} \quad (II.45)$$

Met als randvoorwaarden:

$$- D_{eff,M} \left( \frac{\delta C_M}{\delta r} \right)_R = k_M (C_{M_R} - C_{M_b}) \quad \left| r = R ; t > 0 \right. \quad (II.46)$$

en

$$- D_{\text{eff},M} \left( \frac{\delta C_M}{\delta r} \right)_{r_c} = k_r C_{\text{so}}^0 C_{H_c} \Big|_{r=r_c} ; t > 0 \quad (\text{II.47})$$

De beginvoorwaarde is  $r_c = R$  op  $t = 0$ .

Vgl. (II.46) geeft de stofoverdracht naar de vloeistof, vgl. (II.47) de chemische reactie op het front weer. Zoals al eerder is uiteengezet (zie b.v. blz. 41) levert de beschrijving van het evenwicht bij leaching problemen op. De randvoorwaarde (II.47) is dan ook geformuleerd zonder rekening te houden met een teruggaande reactie. In plaats daarvan is aangenomen dat de reactie onomkeerbaar verloopt tot aan het evenwicht en eerste orde is in de concentratie van metaalion  $i$  in de vaste stof welke tussen  $t = 0$  en  $t = \infty$  op kan lossen. Deze concentratie is  $C_{\text{so}}^0$  genoemd en zal (indien afgezien wordt van adsorptie) gelijk zijn aan  $E \cdot C_{\text{so}}$ . Bovendien geldt nog de balans:

$$D_{\text{eff},M} \left( \frac{\delta C_M}{\delta r} \right)_{r_c} = E C_{\text{so}} \frac{dr_c}{dt} \quad (\text{II.48})$$

De aanname die bij (II.48) gemaakt is, is dat de reactie op elke straal  $r$  doorgaat tot een metaalgehalte van  $(1 - E) C_{\text{so}}$  en dat deze concentratie onafhankelijk van de straal is. Voor de waterstofionen geldt een analoog stelsel vergelijkingen:

$$\frac{\delta C_H}{\delta t} = D_{\text{eff},H} \left( \frac{\delta^2 C_H}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta C_H}{\delta r} \right) \quad (\text{II.49})$$

Randvoorwaarden:

$$D_{\text{eff},H} \left( \frac{\delta C_H}{\delta r} \right)_R = k_H (C_{H_B} - C_{H_R}) \Big|_{r=R} ; t > 0 \quad (\text{II.50})$$

$$D_{\text{eff},H} \left( \frac{\delta C_H}{\delta r} \right)_{r_c} = z k_r E C_{\text{so}} C_{H_c} \Big|_{r=r_c} ; t > 0 \quad (\text{II.51})$$

Ook hier is de beginvoorwaarde  $r_c = R$  op  $t = 0$ . Daar het leachproces zeer langzaam verloopt (zie II.5.2) lijkt de aanname dat de toestand pseudo-stationair is aanvaardbaar (93). Met deze aanname wordt (II.49):

$$\frac{\delta^2 C_H}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta C_H}{\delta r} = 0 \quad (II.52)$$

Hiervan is de algemene oplossing:

$$C_H = -\frac{A}{r} + B, \text{ en bijgevolg:} \quad (II.53)$$

$$\frac{\delta C_H}{\delta r} = \frac{A}{r^2} \quad (II.54)$$

Invullen in (II.50) en (II.51) geeft:

$$D_{\text{eff},H} \frac{A}{R^2} = k_H \left( C_{H_b} + \frac{A}{R} - \vartheta \right) \quad (II.55)$$

$$\text{en } D_{\text{eff},H} \frac{A}{r_c^2} = z k_r E C_{s0} \left( -\frac{A}{r_c} + B \right) \quad (II.56)$$

Uitwerking geeft, met de aanname

$$D_{\text{eff},H} = D_{\text{eff},M} = D_{\text{eff}} \quad (\text{zie II.5.1.1}) \quad (II.57)$$

$$\frac{C_{H_c}}{C_{H_b}} = \frac{\frac{D_{\text{eff}}}{z k_r E C_{s0} r_c^2}}{\left(1 + \frac{D_{\text{eff}}}{z k_r E C_{s0} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D_{\text{eff}}}{k_H R}\right) \frac{1}{R}} \quad (II.58)$$

Voor de metaalionen wordt nu ook een pseudo-stationaire toestand aangenomen en vergelijking II.58 wordt in de randvoorwaarde II.47 ingevuld, dan is het resultaat:

$$-D_{\text{eff}} \left( \frac{\delta C_M}{\delta r} \right)_{r_c} = k_r E C_{\text{so}} \left[ \frac{\frac{D_{\text{eff}}}{z k_r E C_{\text{so}} r_c^2}}{\left(1 + \frac{D_{\text{eff}}}{z k_r E C_{\text{so}} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D_{\text{eff}}}{k_H R}\right) \frac{1}{R}} \right] C_{H_b} \quad (\text{II.59})$$

Bovendien geldt (II.48):

$$D_{\text{eff}} \left( \frac{\delta C_M}{\delta r} \right)_{r_c} = E C_{\text{so}} \frac{dr_c}{dt},$$

en dus:

$$-\frac{dr_c}{dt} = k_r \left[ \frac{\frac{D_{\text{eff}}}{z k_r E C_{\text{so}} r_c^2}}{\left(1 + \frac{D_{\text{eff}}}{z k_r E C_{\text{so}} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D_{\text{eff}}}{k_H R}\right) \frac{1}{R}} \right] C_{H_b} \quad (\text{II.60})$$

of:

$$\begin{aligned} r_c^2 \left[ \left(1 + \frac{D_{\text{eff}}}{z k_r E C_{\text{so}} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D_{\text{eff}}}{k_H R}\right) \frac{1}{R} \right] dr_c &= \\ = - \frac{D_{\text{eff}} C_{H_b}}{z E C_{\text{so}}} dt & \quad (\text{II.61}) \end{aligned}$$

Integratie van vgl (II.61) met als beginvoorwaarde  $r_c = R$  op  $t = 0$  geeft, met de aanname dat  $D_{\text{eff}}$  konstant is naar de plaats en in de tijd:

$$t = \frac{z R E C_{so}}{C_{H_b}} \left[ \frac{R}{2 D_{eff}} \left\{ 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 \right\} + \frac{1}{z k_r E C_{so}} \left( 1 - \frac{r_c}{R} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} \left\{ 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \right\} \left( \frac{1}{k_H} - \frac{R}{D_{eff}} \right) \right] \quad (II.62)$$

Vergelijking (II.62) is de algemene vergelijking welke bij toepassing van het "shrinking-core" model op de leaching van één component verkregen wordt. De aannames welke aan deze vergelijking ten grondslag liggen luiden als volgt:

- De slibdeeltjes zijn bolvormig.
- De reactie vindt plaats op een naar binnen schuivend scherp reactiefront.
- De reactie is eerste orde in  $C_{so}^0$  en  $C_H$ .
- De reactie gaat op elke plaats in het deeltje door tot een metaalgehalte van  $(1-E)C_{so}$ .
- Adsorptie wordt verwaarloosd.
- Het leach-proces mag pseudo-stationair beschouwd worden.
- De effectieve diffusiecoëfficiënten van  $H^+$ - en metaalionen zijn aan elkaar gelijk ( $= D_{eff}$ ).
- $D_{eff}$  is konstant naar de plaats en in de tijd.

Definieren we nu een relatieve conversie  $X$  op tijdstip  $t$  als de verhouding van de hoeveelheid van de reagerende component die op dat tijdstip weggereageerd is en de hoeveelheid van de reagerende component die op  $t = \infty$  weggereageerd is, dan volgt uit het model dat:

$$X = 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (II.63)$$

Wanneer de overdrachtsweerstand van de grenslaag rond het deeltje bepalend is voor de oplossnelheid dan vinden we:

$$t = \frac{z R E C_{so}}{3k_H C_{H_b}} X \quad (II.64)$$

Is de vaste-stofdiffusie bepalend dan:

$$t = \frac{z R^2 E C_{SO}}{6 D_{eff} C_{H_b}} \left\{ 1 - 3 (1-X)^{2/3} + 2 (1-X) \right\} \quad (II.65)$$

Is de chemische reactie bepalend dan:

$$t = \frac{R}{k_r C_{H_b}} \left\{ 1 - (1-X)^{1/3} \right\} \quad (II.66)$$

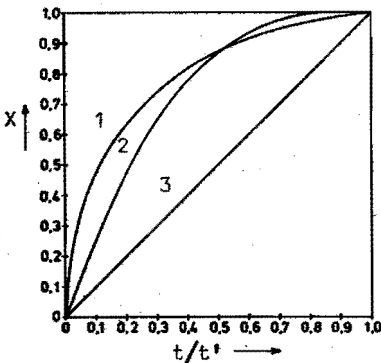
Definiëren we  $t'$  als de tijd nodig om een relatieve conversie van 1 te bereiken dan luiden deze vergelijkingen:

$$t/t' = X, \quad (II.67)$$

$$t/t' = 1 - 3 (1-X)^{2/3} + 2 (1-X), \quad (II.68)$$

$$\text{en } t/t' = 1 - (1-X)^{1/3} \quad (II.69)$$

De vorm van deze curves wordt in figuur (II.12) geïllustreerd.



1. Vaste-stofdiffusie transport-limiterend.
2. Chemische reactie snelheids-limiterend.
3. Vloeistoffilm diffusie transport-limiterend.

Fig. II.12.

Het verloop van de conversie als functie van de tijd.

De vergelijkingen (II.64) t/m (II.69) komen overeen met de uitdrukkingen welke in het normale geval gevonden worden, dat wil zeggen in het geval de reaktanten ongeladen zijn.



Alvorens het bovenstaande model op de meetresultaten met praktijkslib toe te kunnen passen, moeten nog enkele aannames gedaan worden, deze zijn:

- Het model is in het geval dat meerdere metaalionsoorten in oplossing gaan, voor elk van de metalen afzonderlijk toepasbaar (zie II.5.4).
- De uit de metingen berekende conversie, welke is gebaseerd op de concentratie in de vloeistof, is gelijk aan de in het model gehanteerde conversie, dit wil zeggen dat voor leaching van slib met één deeltjesgrootte moet gelden dat:
 
$$X = 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 = \frac{C_{bt}}{C_{be}}$$
- De effectieve diffusiecoëfficiënt is onafhankelijk van de grootte van het slibdeeltje.

Deze aannames worden in II.5.4 nader besproken.

## II.5.2. De limitering van de oplosnelheid.

### II.5.2.1. Berekening voor niet-uniforme deeltjesgrootteverdeling.

Voor het berekenen van de totaalconversie in het geval dat een slib met niet-uniforme deeltjesgrootteverdeling geleached wordt, wordt uiteraard uitgegaan van de conversievergelijkingen zoals deze in II.5.1.2 berekend zijn. De vergelijkingen luiden:

Voor vloeistoffilmdiffusielimitering:

$$t = \frac{z R E C_{so}}{3 k_H C_{H_b}} X \quad (II.64)$$

Voor vaste-stofdiffusielimitering:

$$t = \frac{z R^2 E C_{so}}{6 D_{eff} C_{H_b}} \left\{ 1 - 3 (1-X)^{2/3} + 2 (1-X) \right\} \quad (II.65)$$

Voor chemische reaktielimitering:

$$t = \frac{R}{k_r C_{H_b}} \left\{ 1 - (1-X)^{1/3} \right\} \quad (II.66)$$

Het berekenen van de totaalconversie  $X_t$  als functie van de tijd is in het geval van vloeistoffilmdiffusielimitering zeer eenvoudig.

Er geldt nl.:

$$X_R = \frac{3 k_H C_{H_b}}{a R E C_{so}} t \quad (\text{II.70})$$

In deze vergelijking is de werkelijke stoichiometrische coëfficiënt  $a$  ( $\approx 0,85z$ ) ingevuld in plaats van de lading van het metaalion welke in het ideale geval zou optreden. In II.70 is  $X_R$  de conversie van een deeltje met straal  $R$ . De (gemeten) deeltjesgrootteverdeling wordt nu verdeeld in een aantal intervallen  $R - 1/2 \Delta R$  tot  $R + 1/2 \Delta R$ . Als de fraktie van de deeltjes welke tussen deze twee grenzen ligt  $f(R)$  genoemd wordt, dan is de bijdrage aan de totaalconversie van deze fraktie bij benadering  $f(R) \cdot X_R$ . Door sommering van  $f(R) \cdot X_R$  over de intervallen waarin de deeltjesgrootteverdeling gesplitst is, kan de totaalconversie  $X_t$  berekend worden als:

$$X_t = \sum_{j=1}^n f_j(R) X_{R_j} \quad (\text{II.71})$$

Door middel van bijvoorbeeld een kleinste-kwadraten methode kan nu de beste aanpassing aan de meetwaarden van  $X_t$  als functie van de tijd berekend worden.

In het geval van vaste-stofdiffusielimitering geldt

$$t = R^2 Y \left\{ 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right\} \quad (\text{II.72})$$

Hierbij geldt dat  $Y = \frac{a C_{so} E}{6 D_{\text{eff}} C_{H_b}} \quad (\text{II.73})$

De conversie is hieruit niet expliciet als functie van  $t$  op te lossen. Wel is het mogelijk door middel van iteratie, bij gegeven  $R$  en  $Y$ ,  $X_R$  als functie van  $t$  te berekenen. De totaalconversie  $X_t$  kan dan weer uit (II.71) berekend worden.

De rekenprocedure is nu als volgt: met behulp van een startwaarde voor Y wordt  $X_t$  berekend op tijdstip t, vervolgens wordt de zo berekende  $X_t$  vergeleken met de gemeten waarde van  $X_t$ . Als de berekende waarde van  $X_t$  meer dan 2 % afwijkt van de gemeten waarde wordt de waarde van Y aangepast en  $X_t$  opnieuw berekend. Op deze wijze wordt voor een aantal tijdstippen de waarde van Y berekend. Deze waarden van Y worden gemiddeld en met deze gemiddelde Y worden de curves nogmaals doorgerekend. In het geval van reaktielimitering kan  $X_R$  wel expliciet als functie van t geschreven worden nl.:

$$X_R = 1 - \left( 1 - \frac{k_F C_{H_b} t}{R} \right)^3 \quad (\text{II.74})$$

De berekening verloopt verder analoog aan het eerste geval.

#### II.5.2.2. De aard van de limitering.

Zoals in II.5.1.2 is uiteengezet, kan de limitering van de oplosnelheid gelegen zijn in de diffusie door de vloeistofgrenslaag, de chemische reactie en de diffusie in de vaste stof. Vooruitlopend op de meetresultaten worden in fig. II.13 de meetwaarden van een experiment met deze drie modellen vergeleken.

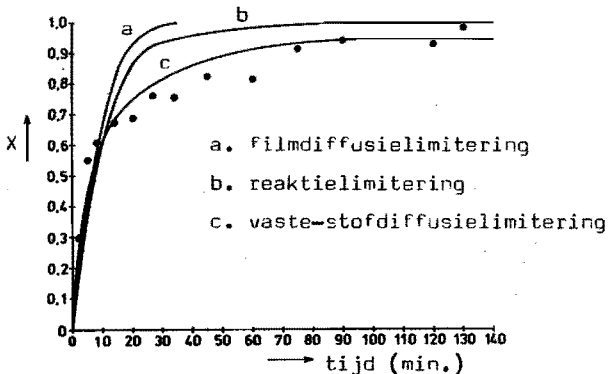


Fig. II.13. Leaching van Cu(II) uit gemengd slib (pH = 3,5).

Uit de grafiek is duidelijk dat het model met vaste-stofdiffusielimitering aanzienlijk beter overeenstemt met de meetwaarden dan de beide andere.

In dit geval zijn de theoretische curves zodanig berekend dat zij allen door hetzelfde punt gaan (nl.  $X = 0,62$  bij  $t = 10$  min.).

De theoretische curve welke filmdiffusielimitering weergeeft past het slechtst bij de meetpunten. Bovendien is deze berekend met een stofoverdrachtscoëfficiënt  $k_H$  van  $7,5 \cdot 10^{-6}$  m/s. Het optreden van een dergelijke lage waarde voor  $k_H$  is zeer onwaarschijnlijk, zodat filmdiffusielimitering uitgesloten kan worden.

Het onderscheid tussen vaste-stofdiffusie- en reaktielimitering is wat minder duidelijk, hoewel vaste-stofdiffusielimitering het waarschijnlijkste lijkt. Controle hiervan is mogelijk door de deeltjesgrootte-afhankelijkheid van de oplossnelheid te testen. Dat dit kan blijkt uit de vergelijkingen voor vaste-stofdiffusie- en reaktielimitering. Deze vergelijkingen luiden respectievelijk:

$$t = \frac{a R^2 C_{so}}{6 D_{eff} C_{H_b}} \left\{ 1 - 3 (1-X)^{2/3} + 2 (1-X) \right\} \quad \text{en}$$

$$t = \frac{R}{k_r C_{H_b}} \left\{ 1 - (1-X)^{1/3} \right\} \quad (\text{mits de reactie 1e orde is}).$$

De invloed van de deeltjesgrootteverdeling (d.g.v.) op de oplossnelheid is nagegaan aan de hand van een tweetal experimenten met een industrieel slib dat globaal de samenstelling van tabel II.1 had. Van dit slib werd een suspensie gemaakt van 100 g/l. Hiervan werd de d.g.v. gemeten met behulp van een sedimentatiebalans. Door de suspensie gedurende 30 min. te laten bezinken en vervolgens de bovenste en onderste fraktie af te tappen zijn twee frakties verkregen waarvan de bovenste relatief veel kleine en de onderste relatief veel grote deeltjes bevatte. De d.g.v.-en van deze beide suspensies werden uit de d.g.v. van de oorspronkelijke suspensie berekend met de wet van Stokes. Deze beide d.g.v.-en worden gegeven in fig. II.14.

Met beide frakties werd een leach-experiment uitgevoerd bij een pH van 4,0. Rekening houdend met het verschil in d.g.v. werden voor beide suspensies theoretische X-t curves berekend zowel voor het geval van

vaste-stofdiffusielimitering als voor het geval van reaktielimitering. Deze berekeningen konden alleen uitgevoerd worden voor Cu en Zn, omdat voor Ni en Cr onvoldoende analysesresultaten beschikbaar waren.

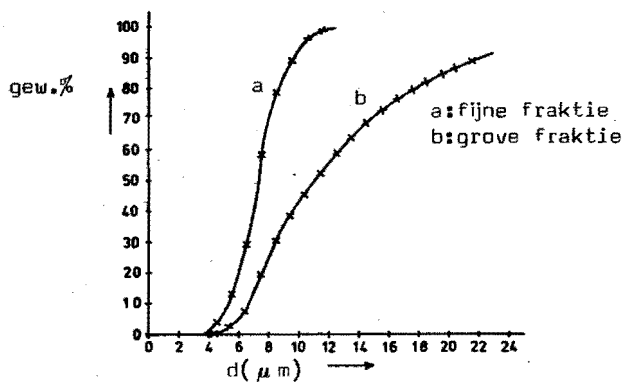


Fig. II.14.  
Cumulatieve deeltjesgrootteverdelingen.

Het geval van vaste-stoflimitering werd berekend met een diffusiecoëfficiënt van  $16,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  voor koper en  $4,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  voor zink. Voor de reaktielimitering waren de waarden van  $k_r C_{H_b}$   $3 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$  voor zink en  $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$  voor koper.

De berekende curves worden in de grafieken II.15 en II.16 met de meetwaarden vergeleken.

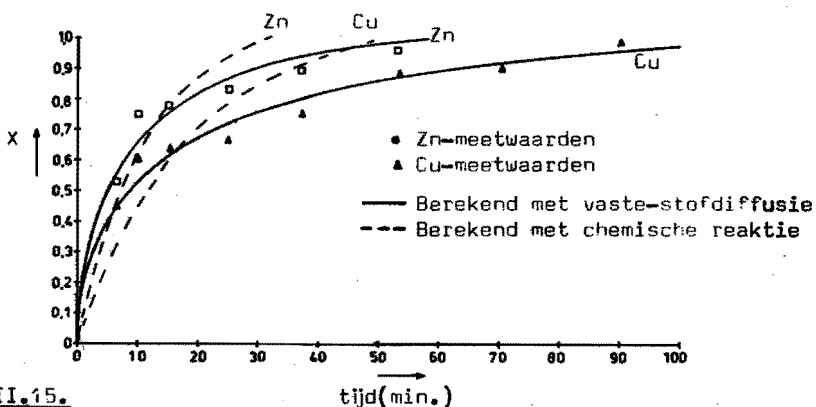


Fig. II.15.  
Leaching fijne fraktie (pH=4).

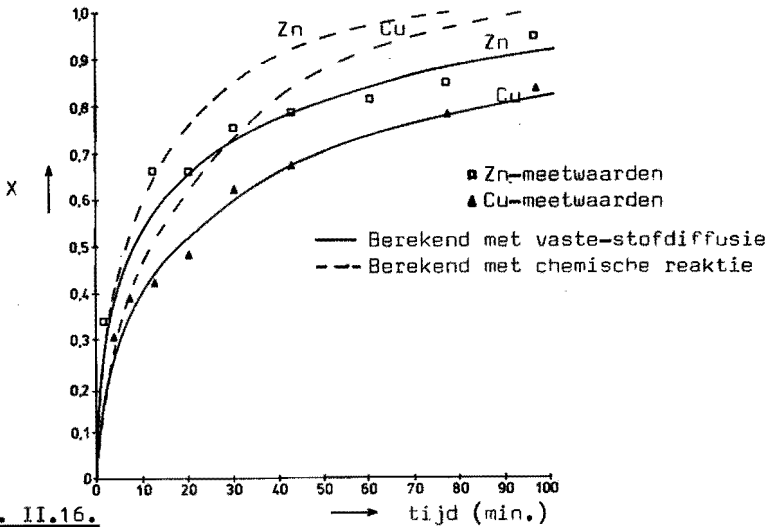


Fig. II.16.

Leaching grove fraktie (pH = 4).

In beide gevallen blijken de met het vaste-stofdiffusiemodel berekende curves redelijk overeen te komen met de meetwaarden. De afwijkingen van de met het reaktielimiteringsmodel berekende curves zijn veel groter. De reactiesnelheidskonstantes zijn berekend uit de meetwaarden voor de fijne fraktie bij  $t < 30$  min. Worden deze snelheidskonstantes nu gebruikt voor de berekening van de  $X-t$  curves van de grove fraktie, dan blijkt dat het model een aanzienlijk te hoge conversie voorspelt. Dit houdt in dat de beïnvloeding van  $X_R$  door de straal van het deeltje in dit geval niet sterk genoeg is.

Uit dit alles kan geconcludeerd worden dat het model dat uitgaat van vaste-stofdiffusielimitering de beste beschrijving van deze experimenten geeft. In het navolgende zal er dan ook van uitgegaan worden dat de oplosnelheid door deze vaste-stofdiffusie gelimiteerd is.

### II.5.3. De afhankelijkheid van enige parameters.

Daar verwacht mag worden dat een aantal van de factoren welke het evenwicht beïnvloeden, ook de oplosnelheid van de metaal-ionen uit hydroxiden-slib kunnen beïnvloeden, zullen in het navolgende de invloeden van enige parameters op deze oplosnelheid alleen bekeken worden aan de hand van experimenten met éénzelfde soort slib.

### II.5.3.1. De afhankelijkheid van de pH.

Met hetzelfde slib als dat gebruikt voor de experimenten van II.5.2.2 zijn experimenten gedaan bij een pH van 3,5 en 3. Voor deze experimenten werd een suspensie gebruikt met een deeltjesgrootteverdeling zoals aangegeven in fig. II.17.

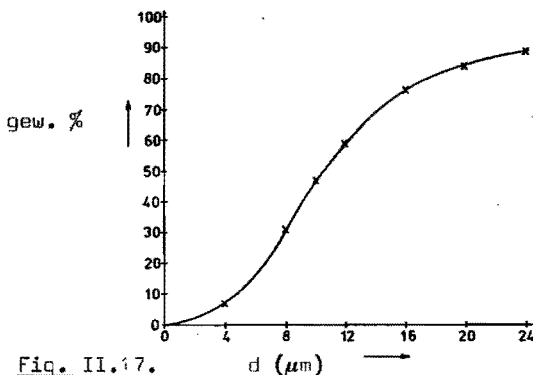


Fig. II.17.

Deeltjesgrootteverdeling behorend bij de experimenten van fig. II.18 en II.19.

De vaste-stofconcentratie was steeds 50 g/l. Uit de meetgegevens voor koper, nikkel, chroom en zink bij een pH van 3,5 werden de diffusiecoëfficiënten voor deze metaalionen in het slib berekend, deze worden tesamen met de metaalgehalten van dit slib gegeven in tabel II.11.

Metaal	$C_{so}$ (mol/l)	$D_{eff}$
Cu	1.854	$16,8 \cdot 10^{-12}$
Zn	0.261	$4,7 \cdot 10^{-12}$
Cr	0.600	$4,8 \cdot 10^{-12}$
Ni	0.394	$1,1 \cdot 10^{-12}$

Tabel II.11.

Metaalgehalten en effectieve diffusiecoëfficiënten.

Met de zo bepaalde diffusiecoëfficiënten zijn de X-t. curves bij pH = 3 berekend. De berekende curves worden in de figuren II.18 en II.19 vergeleken met de meetwaarden.

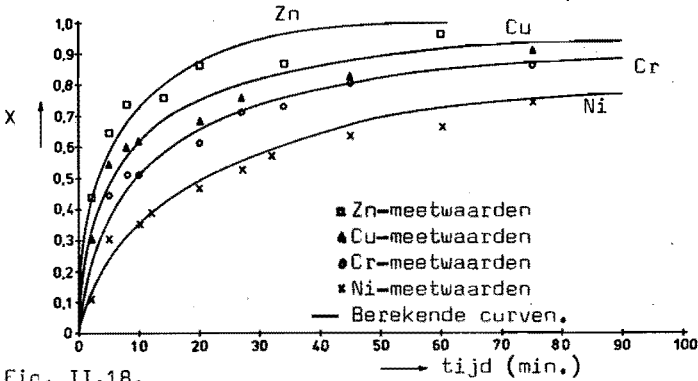


Fig. II.18.

Leaching van een gemengd slib (pH = 3,5).

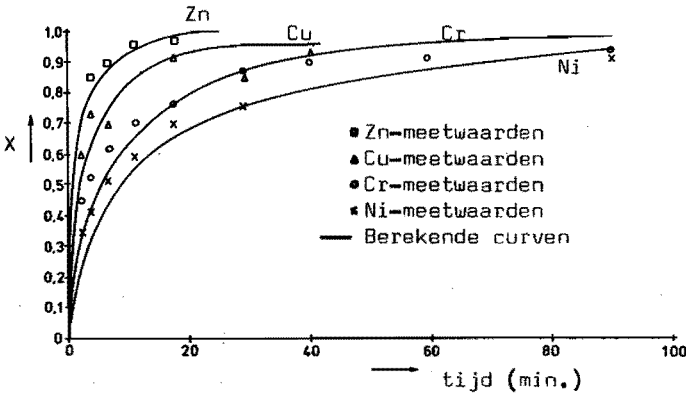


Fig. II.19.

Leaching van een gemengd slib (pH = 3,0).

Mede in aanmerking nemend dat de experimenten met verschillende deeltjes-grootteverdelingen (II.5.2.2) gedaan bij een pH van 4 eveneens met dezelfde  $D_{eff}$ 's berekend zijn kan geconcludeerd worden, dat althans in dit gebied ook de pH-invloed redelijk door het model beschreven wordt.



### II.5.3.2. Invloed van slibconcentratie en adsorptie.

Van een aantal experimenten die gedaan zijn met het doel de invloed van slibconcentratie en adsorptie op de evenwichtsligging te bepalen, is ook de oplosbaarheid bepaald. De condities van deze experimenten en de berekende effectieve diffusiecoëfficiënten worden samengevat in tabel II.12.

Slib S g/l	pH	Vreemde zouten	Cu $D_{\text{eff}} \text{ m}^2/\text{s}$	Ni $D_{\text{eff}} \text{ m}^2/\text{s}$	Cr $D_{\text{eff}} \text{ m}^2/\text{s}$
25,25	3	-	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$2,7 \cdot 10^{-13}$
40	3	-	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
40	4	-	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$5,5 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^{-14}$
40	3	Li <sup>+</sup>	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-14}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
40	3	Al <sup>3+</sup>	$5,2 \cdot 10^{-12}$	-	$1,3 \cdot 10^{-13}$
86,9	3	-	-	$4,6 \cdot 10^{-14}$	$5,7 \cdot 10^{-13}$

Tabel II.12.

Uit de tabel blijkt dat de effectieve diffusiecoëfficiënt een licht stijgende tendens vertoont met de slibconcentratie. Een verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat bij een hogere slibconcentratie ook de over de tijd gemiddelde concentratie in de vloeistoffase hoger is, en dan verwacht kan worden dat ook de verhouding  $C_M / C_H$  in het deeltje hoger is waardoor  $D_{\text{eff}}$  zal stijgen. (zie vergelijking II.42).

De interpretatie van de experimenten met adsorptie van vreemde ionen zou te speculatief worden, volstaan zal hier dan ook worden met de conclusie dat de invloed wel aanwezig maar niet al te groot is. Dit laatste omdat een grote verandering in de grootte van  $D_{\text{eff}}$  slechts een relatief geringe verandering in de X-t curve teweegbrengt. De metingen zijn bovendien niet voldoende nauwkeurig om er, wat dit betreft, vergaande conclusies op te baseren. (zie fig. II.20).

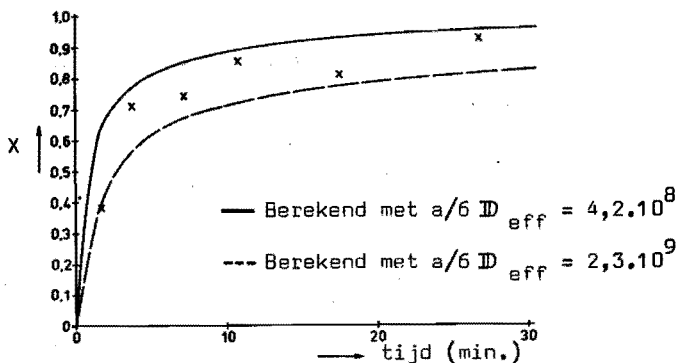


Fig. II.20.

Leaching van Cu uit een gemengd slib (pH = 3,0).  
 Berekende curven met verschillende  $D_{\text{eff}}$ .

II.5.3.3. De leaching van ijzer-nikkel modelslib.

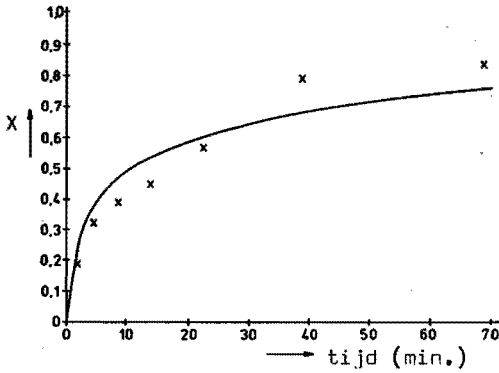
Om de invloed van de metalen op elkaar uit te sluiten werden enkele experimenten met modelslib, bestaande uit Ni en Fe hydroxide, uitgevoerd. Dit modelslib werd bereid door een oplossing van Fe(III)-sulfaat en Ni-sulfaat in de gewenste verhouding te neutraliseren met KOH. Het zo ontstane neerslag werd kunstmatig verouderd door het drie weken bij 70 à 80°C onder water te bewaren. Na centrifugeren werd het slib bij 40°C gedroogd voordat het werd geleached. De gebruikte pH was steeds 3,5. Onder deze omstandigheden blijft Fe(III)-hydroxide volledig als vaste stof achter. Dit is ook experimenteel gebleken. De resultaten worden samengevat in tabel II.13.

Proef	Conc. Fe mol/g slib	Conc. Ni mol/g slib	Ni/Fe mol/mol	S g/l	pH	$D_{\text{eff}}$ $\text{m}^2/\text{s}$
a)	$5,645 \cdot 10^{-3}$	$1,046 \cdot 10^{-4}$	0,019	29	3,5	$6,0 \cdot 10^{-13}$
b)	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$	0,079	147	3,5	$3,4 \cdot 10^{-12}$
c)	$4,795 \cdot 10^{-3}$	$1,463 \cdot 10^{-3}$	0,305	36	3,5	$3,8 \cdot 10^{-12}$

Tabel II.13.

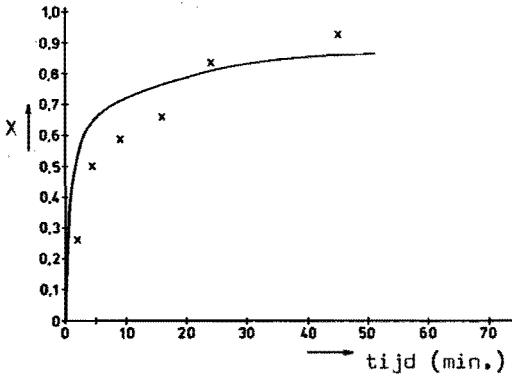
Leaching van Fe-Ni modelslib.

Uit de resultaten blijkt dat  $D_{\text{eff}}$  bij lage Ni-concentratie in het slib snel toeneemt met de Ni-concentratie en dat deze toename bij hogere concentratie van Ni in het slib langzamer verloopt. Daar ook een stijging van de slibconcentratie een grotere  $D_{\text{eff}}$  kan veroorzaken wordt het beeld iets vertekend door de hoge slibconcentratie welke bij proef b gebruikt is. Dan nog echter blijkt uit a en c dat met stijgende Ni-concentratie  $D_{\text{eff}}$  sterk stijgt. Dit is in overeenstemming met vergelijking II.42, immers de  $H^+$ -concentratie blijft gelijk en derhalve zal de gemiddelde verhouding  $C_{\text{Ni}}^{2+}/C_{\text{H}^+}$  in het deeltje stijgen met stijgende Ni-concentratie. In de figuren II.21 - II.23 worden de theoretisch met behulp van de waarden voor  $D_{\text{eff}}$  gegeven in bovenstaande tabel II.13 berekende curves vergeleken met de meetwaarden. Opvallend in deze figuren is dat de meetpunten bij  $t < 25$  min. beneden en bij  $t > 25$  min. boven de berekende curve liggen. Dit kan eveneens verklaard worden door een met de tijd toenemende diffusiecoëfficiënt in plaats van een konstante. Deze toename zou kunnen worden veroorzaakt door een toename van de gemiddelde Ni-concentratie in het slibdeeltje tussen de kern en de buitenrand. (zie ook II.5.3.2.) Gevolg hiervan zal zijn dat  $C_{\text{Ni}}^{2+}/C_{\text{H}^+}$  gemiddeld zal stijgen, en dat derhalve de effectieve diffusiecoëfficiënt stijgt met de tijd. Dit wordt ook nog eens geïllustreerd in tabel II.14 waar de diffusiecoëfficiënten weergegeven worden die op een aantal tijdstippen zijn berekend. Ook een modelberekening (fig. II.24) laat zien dat  $C_{\text{M}}/C_{\text{H}}$  in de inerte laag gemiddeld stijgt met de tijd. Voor de berekening van fig. II.24 is uitgegaan van een slibdeeltje met een straal van 20  $\mu\text{m}$ . Voor een dergelijk deeltje is de conversie als functie van de tijd te berekenen uit vergelijking II.65. De waarden van de voor de berekening gebruikte parameters staan op fig. II.24 vermeld. Uitgaande van dit verband kan de flux en hieruit via de vergelijkingen II.53 en II.54 het profiel berekend worden. Hierbij moet echter wel opgemerkt worden dat de berekeningen uitgevoerd zijn met een konstante effectieve diffusiecoëfficiënt. Een toename van  $D_{\text{eff}}$  met de tijd heeft tot gevolg dat de gemiddelde waarde van  $C_{\text{M}}/C_{\text{H}}$  minder stijgt dan uit fig. II.24 volgt. De stijging wordt echter niet teniet gedaan, omdat de gemiddelde metaalionenconcentratie op  $t = 0$  nagenoeg 0 en op  $t = \infty$  gelijk aan de bulkconcentratie  $C_{\text{be}}$  moet zijn.



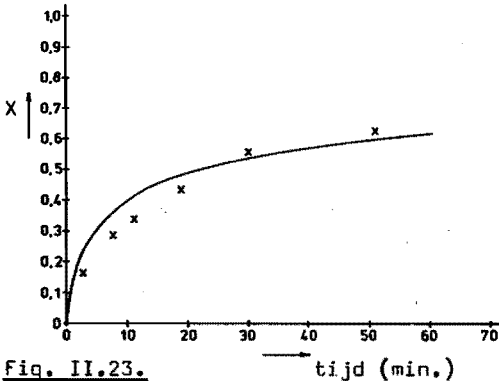
**Fig. II.21.**

Leaching van Ni uit een Fe-Ni modelslib exp. a.  
 (pH = 3,5, Ni/Fe = 0,019 mol/mol).



**Fig. II.22.**

Leaching van Ni uit een Fe-Ni modelslib exp. b.  
 (pH = 3,5, Ni/Fe = 0,079 mol/mol).



**Fig. II.23.**

Leaching van Ni uit een Fe-Ni modelslib exp. c.  
 (pH = 3,5, Ni/Fe = 0,305 mol/mol).

Conditioes:

$$E \cdot C_{so} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g slib}$$

$$\rho_s = 1900 \text{ kg/m}^3$$

$$a = 2$$

$$R = 20 \text{ m}$$

$$D_{\text{eff}} = 1,32 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\text{pH} = 3,0$$

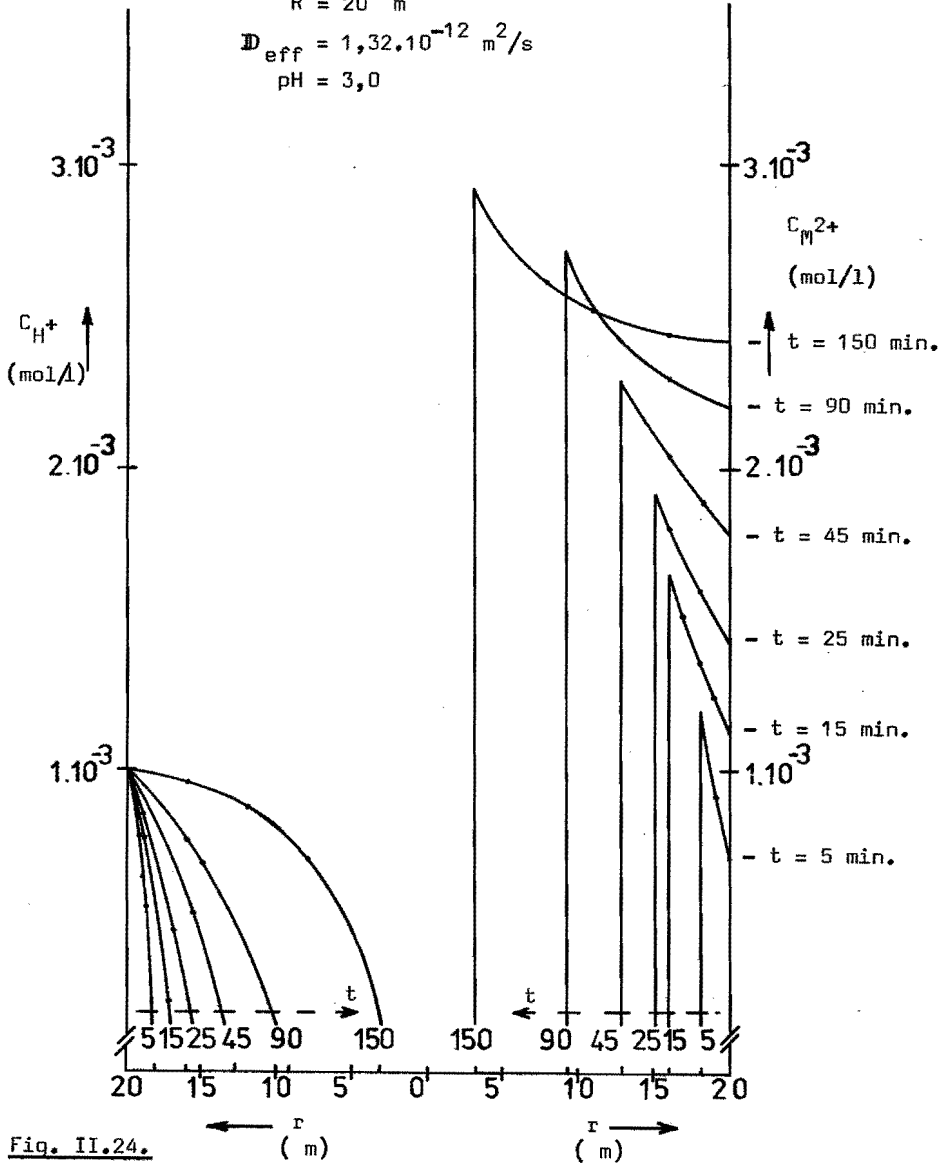
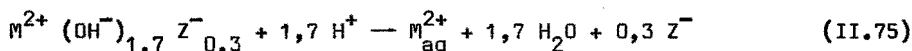


Fig. II.24.

Concentratieprofielen van  $\text{H}^+$  en  $\text{M}^{2+}$  op verschillende tijdstippen. Berekend volgens het "shrinking-core" model (vaste-stofdiffusielimitering).

Uit de berekende curves blijkt bovendien dat de elektroneutraliteitsvoorwaarde  $2 C_{M^{2+}} + C_{H^+} = C$  weliswaar op ieder tijdstip geldt voor  $r_c < r \leq R$ , maar dat  $C$  met de tijd groter moet worden. Dit wil dan uiteraard ook zeggen dat de "vrije" negatieve lading in het deeltje moet toenemen, daar de elektroneutraliteit in ieder geval gehandhaafd moet blijven. Er zijn verscheidene mogelijkheden aan te geven voor de afkomst van de negatieve lading:

- Zuurrestionen van het leachzuur diffunderen naar binnen vanuit de waterfase. Men kan hier tegen aanvoeren dat de zuurrestionen ( $SO_4^{2-}$  in dit geval) groot zijn ten opzichte van de  $H^+$ - en de metaalionen. Het is daarom te verwachten dat deze ionen zich veel trager door de vaste stof zullen bewegen. De aanvoer van negatieve ionen kan ook niet snelheidsbepalend zijn, want dan zouden bij gemengd slib alle metaalionsoorten met dezelfde waardigheid even snel in oplossing gaan. Dit is, zoals uit de metingen blijkt, beslist niet het geval.
- Bij het ontstaan van hydroxidenslib worden niet alleen  $OH^-$  ionen maar ook andere anionen in het slib opgenomen (b.v.  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ). Voor de onderzochte slibsoorten geldt dat ca. 15 mol% van de liganden uit andere anionen dan  $OH^-$  bestaan. De leachreactie voor een 2-waardig metaalion zou dan luiden:



Hierin wordt het 'vreemde' ligand voorgesteld door  $Z^-$ . Voor de omstandigheden waarbij de experimenten uitgevoerd zijn geldt dat de totaalconcentratie aan positieve lading  $\sum z_i C_i^+$  in de slibdeeltjes bij evenwicht van de orde-grootte van  $5 \cdot 10^{-2}$  equiv./l is. Deze concentratie is nl. ongeveer gelijk aan de som van de concentraties in de waterfase. De op grond van vergelijking II.75 berekende concentratie aan vrijgemaakte negatieve ionen is ca. 0,3 equiv./l. Hierbij is aangenomen dat  $\sum C_{soi} = 1$  mol/l, waarbij dan alle metalen i tweewaardig gerekend zijn. Een compensatie door in het slib vrijgemaakte ionen is dus zeker mogelijk. Het is zelfs zo dat in dit geval of negatieve ionen naar de waterfase moeten worden afgevoerd, of dat de vrijgemaakte 'vreemde' liganden nog min of meer moeten kunnen uitwisselen met ingebouwde  $OH^-$  ionen.

Dit laatste zou dan betekenen dat de verhouding van  $\text{OH}^-$  en  $\text{Z}^-$  in vergelijking (II.75) groter is dan uit de gemiddelde samenstelling van het oorspronkelijke slib volgt.

- Tenslotte kan men zich afvragen in hoeverre het "shrinking-core" model exact opgaat, met andere woorden of voor  $r_c < r < R$  inderdaad helemaal geen reactie meer optreedt. Gaat de reactie nog wel verder dan komen voor  $r_c < r < R$  ook nog negatieve ionen vrij, zodat C (op een bepaalde plaats) met de tijd kan stijgen.

Uit de beschikbare experimentele gegevens kan geen uitspraak gedaan worden over de vraag of een flux van negatieve ionen optreedt en zo ja in welke richting en van welke grootte. Omdat echter de mobiliteit van deze ionen relatief gering is, wordt aangenomen dat deze flux gelijk is aan nul.

#### II.5.4. De geldigheid van enige aannames.

De toepassing van het model zoals afgeleid in II.5.1.2 op de leaching van meerdere metalen uit hetzelfde slib geeft enige problemen. In de eerste plaats zal de effectieve diffusiecoëfficiënt van een metaalion, behalve door de concentratie van dat metaalion en de  $\text{H}^+$ -concentratie ook nog door de aanwezigheid van andere metaalions beïnvloed worden, via hun invloed op  $\nabla\phi$ . Daar echter de  $\text{H}^+$ -ionen veel beweeglijker zijn dan de metaalions, kan verwacht worden dat deze  $\nabla\phi$ , welke de oorzaak van de beïnvloeding is, veel meer bepaald wordt door deze veel grotere beweeglijkheid van  $\text{H}^+$ -ionen dan door de verschillen in beweeglijkheid van de metaalions onderling. Dit laatste zou ook oorzaak kunnen zijn van het feit dat de randvoorwaarde II.50 welke in feite gebruikt is in de vorm  $C_{H_b} = C_{H_R}$  (de filmdiffusie werd verwaarloosd) gehandhaafd kan blijven voor alle metaalions, en niet alleen voor dat metaalion waarvan het reactiefront het meest naar buiten ligt. De grotere beweeglijkheid zou dan een afvlakking van het  $\text{H}^+$ -profiel in de deeltjes veroorzaken, waardoor de afwijking van de voor elk metaal apart berekende  $\text{H}^+$ -concentratie-profielen van het werkelijke concentratie-profiel vrij klein kunnen worden. Uit de experimenten is gebleken dat ondanks deze tamelijk vergaande stilering de beschrijving van de oplossnelheid voor elk metaal apart, met elk een eigen effectieve diffusiecoëfficiënt

redelijk in overeenstemming met de metingen is.

Bij de beschrijving van de meetresultaten is de conversie bepaald uit de concentraties in de vloeistoffase en berekend uit  $X_R = 1 - \left(\frac{I_C}{R}\right)^3$ , hetgeen inhoudt dat de hoeveelheid metaalionen welke vrijgemaakt maar nog in het slib aanwezig is, wordt verwaarloosd. Om deze aanname te controleren zijn enige modelberekeningen uitgevoerd voor condities welke representatief zijn voor die van de experimenten. Deze berekende waarde voor  $X$  en  $C_{bt}/C_{be}$  wordt in tabel II.15 gegeven.

<u>Conditie.</u>							
$D_{eff}$ ( $m^2/s$ )		$7,8 \cdot 10^{-12}$			$5,4 \cdot 10^{-11}$		
Vrij te maken metaal- ionen (mol/g slib)		$2 \cdot 10^{-4}$			$1 \cdot 10^{-3}$		
$Y = a C_{so}^E / 6 D_{eff} C_{H_2O}$ ( $min./m^2$ ) <sup>D</sup>		$5 \cdot 10^{11}$			$1 \cdot 10^{12}$		
$\rho_{slib}$ ( $kg/m^3$ )		1300			3600		
S (g/l)		100			100		
$V_b$ (l)		2			2		
pH		3,5			3,5		
R ( $\mu m$ )		26			26		
Tijdstip (min.)	$C_{bt}/C_{be}$	$X_t$	DHt/DHe	$C_{bt}/C_{be}$	$X_t$	DHt/DHe	
5,0	0,7189	0,7266	0,7306	0,6275	0,6279	0,6306	
10,0	0,8002	0,8101	0,8127	0,7257	0,7266	0,7293	
30,0	0,9094	0,9227	0,9236	0,8540	0,8559	0,8585	
50,0	0,9474	0,9621	0,9624	0,9040	0,9064	0,9089	
70,0	0,9652	0,9805	0,9805	0,9335	0,9361	0,9387	
100,0	0,9761	0,9919	0,9919	0,9593	0,9622	0,9647	
150,0	0,9811	0,9971	0,9971	0,9803	0,9834	0,9859	

Tabel II.15

Vergelijking van berekende waarden voor  $C_{bt}/C_{be}$ ,  $X_t$  en DHt/DHe.



In deze tabel wordt bovendien de hoeveelheid verbruikt zuur op een bepaald tijdstip gedeeld door de hoeveelheid verbruikt zuur op  $t = \infty$  gegeven ( $DH_t/DH_\infty$ ). Het verschil van deze laatste grootte met  $X$  is een maat voor de hoeveelheid zuur welke op een bepaald tijdstip in het slibdeeltje aanwezig is. Uit de tabel blijkt dat de berekende waarden voor  $C_{bt}/C_{be}$  en  $X_t$  elkaar weinig ontlopen. Bij hogere conversies hebben de afwijkingen de neiging iets toe te nemen, ze komen echter niet boven 2 %, zodat de aanname dat  $C_{bt}/C_{be} = X_t$  gerechtvaardigd is.

---

### III.1. Literatuuroverzicht.

De laatste 10 à 15 jaar zijn hydrometallurgische technieken, en speciaal vloeistof-vloeistof extractie van metalen sterk in opkomst. Overzichten van gebruikelijke extraktiemiddelen en technieken worden bijvoorbeeld gegeven door Bailes et.al. en Flett et.al. (27,103,116,168). Vloeistof-vloeistof extractie werd in de metallurgie voor het eerst op technische schaal toegepast op de winning van uranium uit zijn erts en de afscheiding van plutonium uit verbruikte splijtstof (103,171).

Vooraf tribuylfosfaat (TBP) is hiervoor als extraktiemiddel in gebruik (111). Smithson et.al. (144) geven aan welke klassen van verbindingen gebruikelijk zijn als extraktiemiddelen bij de extractie van metaalionen. Voor de in dit proefschrift behandelde metaalionen  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Zn}^{2+}$  worden deze klassen in tabel III.1 weergegeven.

Gewoonlijk worden de extraktiemiddelen ingedeeld naar de interactie welke zij met het te extraheren metaal vertonen (12,15,103,157).

Onderscheiden worden solvaterende, zure, basische en chelerende extraktiemiddelen. De werking van solvaterende extraktiemiddelen berust op solvatering van een ongeladen verbinding, het resulterend complex dient goed in een organische fase oplosbaar te zijn. Zure extraktanten wisselen protonen uit voor metaalionen en vormen zo metaalzouten. De zogenaamde basische extraktanten hebben het vermogen negatieve (metaal bevattende) ionen te extraheren. De chelerende extraktiemiddelen ten slotte kunnen voor de te extraheren metaalionen als ligand optreden, waarbij ringstructuren gevormd worden (103). Deze verschillende groepen van extraktiemiddelen zullen nu kort besproken worden. De opsommingen zijn echter allerminst uitputtend.

#### Solvaterende extraktiemiddelen.

Een van de belangrijkste vertegenwoordigers van deze groep van extraktiemiddelen is het al eerder genoemde TBP. Met TBP worden steeds ongeladen complexen geëxtraheerd. Zo kunnen  $\text{Co(II)}$  in de vorm van  $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  uit chloride-oplossingen (104) en  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  en  $\text{Co(II)}$

als complexe zuren zoals  $\text{HFe}(\text{SCN})_4$  uit rhodanide-oplossingen geëxtraheerd worden (153). De extractie van Cr(VI)-ionen in de vorm van  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  is mogelijk met behulp van trioctylphosphineoxide (TOPO). In dit geval kan onder sommige omstandigheden tevens mineraal zuur meegeëxtraheerd worden (98). Ook de werking van sulfoxides als extractiemiddel berust op solvatering. Dialkylsulfoxides extraheren bijvoorbeeld Fe(III) als  $\text{HFeCl}_4$  uit (geconcentreerde) chloride-oplossingen (133) en lanthaniden uit nitraat-oplossingen (134). Cyclische sulfoxides zijn in staat om gehydrolyseerde vormen van sommige metalen (koper, ijzer, cobalt, nikkel) te extraheren uit nitraat-oplossingen (139).

	Fe	Ni	Cr	Cu	Zn
Acetaten	x	x	x	x	
Alcoholen	x	x		x	x
Alifatische haliden	x		x	x	
Alifatische koolwaterstoffen		x		x	
Amiden	x	x		x	
Aminen	x	x	x	x	x
Aromatische koolwaterstoffen					x
Carbonzuren	x	x	x	x	x
Ethers	x	x		x	x
Ketonen	x	x	x	x	x
Fosfaat esters	x	x	x	x	x
Fosfine oxiden	x	x	x		x
Thiocarbonaten		x	x		x
Thiocyanaten		x			x
Oximen	x	x			x
Dithizone					x
Thenoyltrifluoroaceton					x

Tabel III.1.

Klassen van verbindingen welke als extractiemiddel gebruikelijk zijn.

### Zure extraktiemiddelen.

In deze groep is vooral "Versatic acid" (Shell) belangrijk. Dit mengsel van carbonzuren is in staat vele metalen (b.v.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) te extraheren. Een interessante eigenschap is dat de selectiviteit van de Zn/Cd scheiding, welke met "Versatic acid" mogelijk is, sterk beïnvloed wordt door de zuurrestionen in de oplossing van waaruit geëxtraheerd wordt. Bij extractie uit chloride-milieu is de selectiviteit veel beter dan bij extractie uit sulfaat-milieu (145). Ook naftenzuur is een voorbeeld van een dergelijk extraktiemiddel, hiervan zijn echter geen commerciële toepassingen bekend (103). Eveneens belangrijk is di-2 ethylhexylfosforzuur (D2EHPA), vooral in de extractie van uranylsulfaat uit leach-vloeistoffen (103). Wat betreft de invloed van de structuur van monocarbonzuren op hun extractieve eigenschappen is onderzoek gedaan naar de extractie van Sr uit nitraatoplossingen (135). Hierbij is gebleken dat in het geval dat het monocarbonzuur een rechte keten bezit de lengte van deze keten van weinig invloed is op de verdelingscoëfficiënt als functie van de pH. Vertakkingen of de aanwezigheid van een dubbele binding hebben veel meer invloed. Naarmate de vertakkingen of de dubbele binding verder verwijderd is van de carbonzuurgroep neemt de invloed af. Voor de produktie van zeer zuivere ijzer(III)-verbindingen is een extractie met carbonzuren voorgesteld (137).

### Basische extraktiemiddelen.

Veruit de belangrijkste verbindingen binnen deze groep zijn de amines (of alkylammonium-zouten). De extractie van metalen door middel van amines gaat gepaard met de overdracht van een neutraal of een negatief geladen complex (109). Bij deze extracties speelt het oplosmiddel (waarin het extraktiemiddel is opgelost) een vrij grote rol. Alkylammonium-zouten vormen nl. in de organische fase ionparen, welke meer associëren naarmate de polariteit van het oplosmiddel afneemt. Dit effect bevordert de extractie van negatieve metaalcomplexen in vrij belangrijke mate (136). Overigens verandert de associatiegraad niet bij extractie in het lage-concentratie gebied (143).

Quaternaire amines, zoals bijvoorbeeld de commerciële extractie-middelen Aliquat 336 en Adogen 364 zijn in staat om uit sterk alkalische oplossingen die metalen te extraheren, welke onder die condities negatieve complexen vormen, zoals bijvoorbeeld chromaat, vanadaat, molybdaat en wolframaat (103). Behalve de hierboven genoemde extracties worden amines vooral toegepast voor de extractie van Fe(III) (als chloride complex), voor de scheiding van lanthaniden en actiniden uit (geconcentreerde) LiCl-oplossingen (138) en voor de Ni/Co-scheiding eveneens uit chloride-milieu. Dit laatste gebeurt op grote schaal in het Falconbridge Matte Leach Proces (110,150). Een ander voorbeeld van deze groep zijn sulfonium-verbindingen, waarvan er een door Spitzer (145) genoemd wordt, welke bij uitstek geschikt is voor Ni/Co-scheiding (uit chloride-milieu).

#### Chelerende extractiemiddelen.

De belangrijkste extractiemiddelen van deze groep zijn de hydroxyoximes. Preston (140) geeft er een aantal en vergelijkt hun eigenschappen. Commercieel worden de hydroxyoximes van de LIX-serie (General Mills) veel toegepast (100). LIX64N extraheert koper waarschijnlijk in de vorm  $\text{Cu(LIX)}_2$  en Fe(III) in de vorm  $\text{Fe(LIX)}_3$ . Het oplosmiddel kan ook hier invloed hebben op de extractie: LIX64N extraheert koper beter en sneller wanneer het opgelost is in kerosine dan wanneer het opgelost is in toluen of xyleen (131). De ionensterkte heeft weinig invloed op de extractie van koper met LIX64N in xyleen. De soort zuurrest-ionen in de te extraheren Cu-oplossing heeft in de praktijk wel invloed. Dit laatste houdt in dat de extractie bij dezelfde werkelijke concentratie aan  $\text{H}^+$ -ionen van dezelfde grootte-orde is, of deze nu plaatsvindt uit chloride- of uit sulfaat-milieu, maar dat indien gewerkt wordt met de schijnbare  $\text{H}^+$ -concentratie zoals gemeten met een glaselektrode, de extractie uit sulfaat-milieu veel hoger is (106). Whewell en Hughes (149) gaan nader in op dit verschil tussen werkelijke  $\text{H}^+$ -concentratie en gemeten pH. Volgens Eccles et.al. (113) gebeurt bij extractie van  $\text{Cu}^{2+}$  met LIX64N in kerosine onder praktijk condities (geen overmaat extractiemiddel) het omgekeerde, dat wil zeggen dat de extractie uit chloride-milieu groter is dan uit sulfaat-milieu.

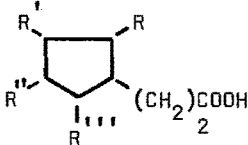
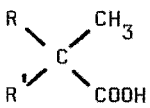
Cognet en Renon bespreken de invloed van de samenstelling van de waterfase op de koperextractie en geven een thermodynamisch model dat deze invloed kan voorspellen (169). LIX70 in kerosine is bij uitstek geschikt voor koperextractie uit chloride-milieu bij lage pH (130).

Behalve hydroxyoximes is ook oxine (8-hydroxyquinoline) in staat zeer vele verschillende metalen te extraheren (146). Een derivaat hiervan is het commerciële extraktiemiddel Kelex 100 (Ashland). Dit extraktiemiddel is selectief voor Cu(II) bij extractie van Cu(II) uit Fe(III)-houdende oplossingen. Als Kelex 100 voorgesteld wordt als HR, dan is het geëxtraheerde complex van de vorm  $CuR_2$  (118). Merkwaardig is de extractie van Co(II) met behulp van Kelex 100, doordat de extractie van Co(II) resulteert in de vorming van een Co(III) complex in de organische fase. Verondersteld wordt dat deze oxidatie aan het grensvlak waterige/organische fase plaatsvindt. Door toevoeging van "Versatic acid" aan het extraktiemengsel wordt deze oxidatie voorkomen, daar deze toevoeging het Kelex 100 van het oppervlak verwijdert (119). Het effect van chloride-ionen op de extractie van koper en ijzer met behulp van LIX of Kelex 100 is kleiner dan verwacht kan worden op grond van de vorming van niet-extraheerbare metaalchloride complexen (132). Een overzicht van de belangrijkste extraktiemiddelen wordt gegeven in tabel III.2. (Naar lit. 12,15,103,115,121,157,158,167,168).

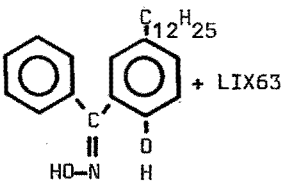
### Oplosmiddelen.

Oplosmiddelen worden gebruikt om de organische fase waarmee extractie bedreven wordt hanteerbaar te maken. De extraktiemiddelen zijn nl. veelal hoog viskeuze vloeistoffen of zelfs vaste stoffen. De interactie van extraktanten en oplosmiddelen wordt besproken door Blumberg en Gai (160). Het karakter van het oplosmiddel kan in het SME 529/Cu systeem eigenschappen als het verband tussen verdelingscoëfficiënt en pH, selectiviteit, extraktiesnelheid en beladingscapaciteit beïnvloeden (156). Bij dit soort extraktiemiddelen (o-hydroxyaryloximes) neemt in het algemeen de beladingscapaciteit en de extraktiesnelheid af naarmate het oplosmiddel meer aromaten bevat (108). Voor 2 hydroxy-5 nonylbenzofenonoxime concludeert Price (155) eveneens tot een toenemende extraktiesnelheid met afnemend aromaatgehalte van het oplosmiddel.

Tabel III.2.

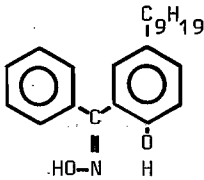
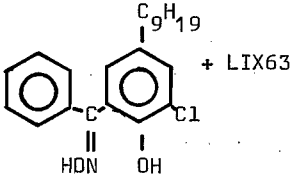
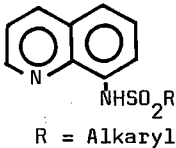
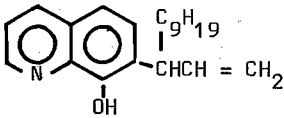
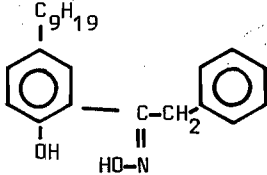
Extraktiemiddel. Klassificatie en naam	Structuur	Toepassingen
Solvaterend		
Tributylfosfaat (TBP)	$\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\   \\ \diagup \end{array} \text{P} = \text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- U uit <math>\text{HNO}_3</math>-leachvloei- stoffen.</li> <li>- Zr/Hf-scheiding.</li> <li>- Th-extractie.</li> </ul>
Methylisobutyl- keton (MIBK)	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\   \\ \diagup \end{array} \text{C} = \text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nb uit <math>\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}</math> mengsels.</li> <li>- Zr/Hf-scheiding uit <math>\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SCN}^-</math> mengsels.</li> </ul>
Dibutylcarbitol (Butex, Hexone)	$\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verwerking kernbrand- stoffen.</li> <li>- Extractie van Au uit <math>\text{HCl}/\text{HNO}_3</math> mengsels.</li> </ul>
$\text{C}_4$ - $\text{C}_5$ alcoholen	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{OH}$ 3 of 4	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extractie van <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math>.</li> </ul>
Zuur		
Nafteenzuren		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mogelijk in Oost-Europa in gebruik voor twee- waardige metaalionen.</li> </ul>
Versatic 911 (Shell)		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Co/Ni scheiding.</li> <li>- Extractie van zeldzame aarden.</li> </ul>
Di-2 ethylhexyl- fosforzuur (D2EHPA)	$[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{O}]_2 - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ $\text{C}_2\text{H}_5$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extractie van zeldzame aarden.</li> <li>- Co/Ni scheiding.</li> <li>- U uit <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> leachvloei- stoffen.</li> <li>- V-extractie.</li> <li>- Be-extractie.</li> </ul>

vervolg tabel III.2.

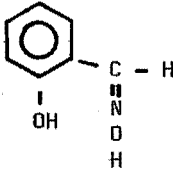
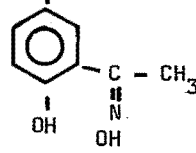
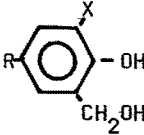
Basisch		
a) Primair amine		
Primene JMT (Rohm & Haas)	$(\text{CH}_3)_3 \text{CH} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \right) - \text{NH}_2$	Metalen uit zwavelzure media.
b) Secundair amine		
LA-1, LA-2 (Rohm & Haas)	$\text{R}_2\text{NH} \quad (\text{R} = \text{C}_8 - \text{C}_{10})$	- Extraktie van zuren. - U-extraktie.
Adogen 283 (Ashland)		- V,U-extraktie.
c) tertiair amine		
Alamine-336 (General Mills)	$\text{R}_3\text{N} \quad (\text{R} = \text{C}_8 - \text{C}_{10})$	- U-extraktie. - V,W-extraktie. - Ni/Co scheiding uit chloridemilieu.
Adogen 381 (Ashland)	Triisooctylamine	- Co/Ni scheiding uit chloridemilieu.
d) quaternair amine		
Aliquat 336 (General Mills)	$(\text{R}_3\text{NCH}_3)^+ \text{Cl}^-$ $(\text{R} = \text{C}_8 - \text{C}_{10})$	- V-extraktie. - Chromaat-extraktie.
Adogen 464 (Ashland)		V, Cr, W, U-extraktie.
Chelerend		
LIX63 (General Mills)	$\text{CH}_3 \left( \text{CH}_2 \right)_3 \underset{\text{HON}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{CH} \left( \text{CH}_2 \right)_3 \text{CH}_3$	- Cu-extraktie uit ammoniakale oplossing, extraheert ook Ni en Co.
LIX64 (General Mills)		- Cu-extraktie, is selectief voor Cu(II) in aanwezigheid van Fe(III).



vervolg tabel III.2.

LIX64N (General Mills)	LIX65N + LIX63 ( $\pm 1$ vol%)	- Extraktie van Cu uit zwavelzure of ammonia- kale oplossing.
LIX65N (General Mills)		- Cu-extraktie.
LIX70 (General Mills)	 + LIX63	- Cu-extraktie.
LIX71 (General Mills)	LIX70 + LIX65N	- Cu-extraktie.
LIX73 (General Mills)	LIX70 + LIX65N + LIX 63	- Cu-extraktie.
LIX34 (General Mills)	 (aktieve kompon- nent van LIX34) R = Alkaryl	- Cu-extraktie uit zuur milieu.
LIX54 (General Mills)		- Cu-extraktie uit ammoniaaal milieu.
Kelex 100 (Ashland)		- Cu-extraktie uit zuur milieu. Selektief voor Cu(II) in aanwezigheid van Fe(III).
Kelex 120 (Ashland)	20 vol% Kelex 100 in p-nonylfenol	- Cu-extraktie.
P17 (Acorga)		- Cu-extraktie.

vervolg tabel III.2.

<p>P50 (Acorga)</p>	<p><math>C_9H_{19}</math></p> 	<p>- Cu-extractie.</p>
<p>SME 529 (Shell)</p>	<p><math>C_9H_{19}</math></p> 	<p>- Cu-extractie.</p>
<p>Hostarex DK16 (Hoechst)</p>	<p>-</p>	<p>- Cu-extractie uit ammoniakaal milieu.</p>
<p>Polyol (DOW)</p>		<p>- Extractie van B.</p>

Tabel III.2.

Deze tabel is samengesteld op basis van gegevens uit lit.: 12, 15, 103, 115, 121, 157, 158, 167, 168.

De oppervlakteconcentratie van het oxime bleek in dit geval toe te nemen met afnemend aromaatgehalte, hetgeen een direct verband tussen oppervlakteconcentratie en extraktiesnelheid suggereert. Dit soort oplosmiddeleffekten wordt wel verklaard door de vorming van dimeren van extraktanten. Deze dimeren gedragen zich anders dan de monomeren. Verschillen in extractie-eigenschappen bij verandering van oplosmiddel worden dan veroorzaakt door verschillen in de monomeer/dimeer verhouding in die oplosmiddelen (165). Deze en dergelijke effecten maken een zorgvuldige keuze van het oplosmiddel belangrijk. De eisen waaraan een oplosmiddel in ieder geval moet voldoen zijn (112):

- Zowel extraktant als metaal-extraktant complex moeten er goed in oplossen.
  - De oplosbaarheid in de waterfase moet zo laag mogelijk zijn.
  - Het flash-point moet hoog zijn in verband met brandgevaar.
  - Het kookpunt moet hoog zijn in verband met verdampingsverliezen.
  - Het moet niet-corrosief zijn voor de materialen waar het mee in aanraking komt.
  - Het moet chemisch stabiel zijn.
  - Het moet veilig zijn uit toxicologisch en milieu-hygiënisch oogpunt.
- De eigenschappen van een mengsel van koolwaterstoffen welke van belang kunnen zijn voor gebruik als oplosmiddel in hydrometallurgische processen worden uitgebreid besproken door Jung (129).

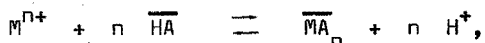
### Evenwichtsmodellen.

Voor de beschrijving van evenwichten bij metaalextracties zijn verschillende types modellen in gebruik (159) nl.:

1. Modellen gebaseerd op het chemisch mechanisme van de extractie.
2. Semi-empirische modellen, die uitgaan van de analogie van de extractie met gasadsorptie (Langmuir-isotherm) of damp-vloeistof evenwichten (Wet van Raoult).
3. Volledig empirische modellen gebruik makend van b.v. polynoom-aanpassingen.

De eerste en derde methode zijn door Forrest en Hughes vergeleken voor het Cu/LIX64N en het chromaat/Alquat 336 systeem. De nauwkeurigheid van beide gebruikte modellen was vrijwel gelijk (123).

Starý (147) geeft een aantal methodes voor de bepaling van evenwichts-konstanten van de extractie van metaalchelaten. Hij gaat hierbij uit van het meest gebruikelijke chemische model nl.:



waarin HA het chelerende (of zure) extractiemiddel voorstelt en de streep boven de symbolen aanduidt dat deze verbindingen zich in de organische fase bevinden. Berger en Graff leiden de vergelijkingen af voor het geval van metaalextractie met twee-basische liganden (105) en voor het geval van extractie met metaalcomplexen welke polymeren kunnen vormen (124). Voor bestudering van extractie-evenwichten lijkt het AKUFVE-systeem, een combinatie van mengen, snelle fasescheiding door centrifugeren en on-line analyse apparatuur geschikt (99,102,141,142).

#### Mechanisme en kinetiek van extractie.

Het achterhalen van het mechanisme van een metaalextractie is in het algemeen geen eenvoudige zaak. De extractiesnelheid kan b.v. op nogal complexe wijze afhangen van de verdelingscoëfficiënten en de stabiliteitskonstanten van de gevormde complexen (122). Ook kunnen, bij extractie van meer dan 1 metaalionsoort, deze metalen elkaar onderling vrij sterk beïnvloeden (151,152). Ook elektrische effecten kunnen invloed hebben op de metaalflux (148), deze invloed is echter over het algemeen klein (in de orde van 10 %). Het meeste onderzoek wat betreft mechanisme en kinetiek is verricht aan de verschillende koper/hydroxyoxime systemen. Flett (121) toont aan dat het klassieke model voor metaal-chelaatextractie d.w.z. oplossen van de chelaatvormer vanuit de organische fase in de waterfase, ionisatie van de chelaatvormer, stapsgewijze chelaatvorming met het metaalion en overdracht van het neutrale chelaat naar de organische fase, althans voor hydroxyoximes onwaarschijnlijk is. Rice en Nedved (154) bespreken de mogelijk snelheidsbepalende reacties van het Cu/hydroxyoxime systeem. Mogelijk zal voor dit soort systemen de reactie aan het grensvlak waterige/organische fase plaatsvinden, zoals het direkte verband tussen oppervlakteconcentratie en extractiesnelheidskonstante schijnt te suggereren (121). De eigenschappen van het grensvlak spelen in ieder geval een grote rol bij metaal-chelaat extracties (120).

Voor een aantal systemen, waarvoor de evenwichtsinstelling langzaam is, is aangetoond dat de limiterende stap inderdaad een chemische reactie is welke aan het grensvlak waterige/organische fase plaatsvindt (166). Al-Diwan et.al. (101) geven schattingen van oppervlakteconcentraties van hydroxyoximes op basis van grensvlakspanningsmetingen. Met behulp van de zo gevonden oppervlakteconcentraties bleken echter de extractiesnelheden van Cu in het Cu/hydroxyoxime systeem niet goed beschreven te kunnen worden. De invloed van de temperatuur op de extractiesnelheid van Cu met behulp van LIX64N geeft aan dat de limitering van de extractiesnelheid in dit systeem, althans gedeeltelijk, chemisch van aard is (127). Overigens bestaat in de literatuur geen overeenstemming over de afhankelijkheid van de extractiesnelheid van de extractantconcentraties in Cu/hydroxyoxime systemen (121,163,164). Door Miller en Atwood (136) en Flett et.al. (117) worden reaktiemechanismen voor de extractie van  $\text{Cu}^{2+}$  met LIX65N en LIX63 voorgesteld. Deze mechanismen zijn gebaseerd op een oppervlaktereactie. Kinetische metingen van extractie met commerciële hydroxyoximes kunnen sterk beïnvloed worden door de aanwezigheid van nonylphenol, dit is het basismateriaal voor de synthese van hydroxyoximes. Het wisselend gehalte aan nonylphenol in commerciële hydroxyoximes tast de vergelijkbaarheid van verschillende metingen aan (125). Whewell et.al. gebruiken daarom gezuiverde hydroxyoximes (162). Overigens kan van de beïnvloeding van de extractie door nonylphenol gebruik gemaakt worden om de evenwichtskarakteristiek van een hydroxyoxime-extractant aan te passen aan de eisen welke in een bepaald geval gesteld worden (161). Whewell (170) geeft een uitgebreid overzicht van de problemen welke bij kinetiekmetingen kunnen optreden.

### Synergisme.

Synergisme is de verbetering van metaalextractie door toevoeging van een tweede stof aan het systeem (107). Joe et.al. (128) hebben laten zien dat een mengsel van D2EHPA en LIX63 synergisme vertoont voor  $\text{Cu}^{2+}$ -extractie. Flett (107) heeft, uitgaande van dit gegeven, de combinatie LIX63 met  $\alpha$ -broomlaurinezuur en nafteenzuur bestudeerd. Hierbij bleek eveneens synergisme op te treden. Koper werd geëxtraheerd als een complex koper(II)/ $\alpha$ -hydroxyoxime/carbonzuur met de stoëchiometrie 1 : 2 : 4.

Dit type synergisme is vrij algemeen. Zo geeft LIX63 gemengd met verschillende carbonzuren in meerdere of mindere mate synergisme te zien voor de extractie van Cu, Fe, Ni, Co, Cd en Zn. Deze mengsels vertonen overigens een merkwaardig lage extractiesnelheid voor Ni (114). Ook bij  $Zn^{2+}$ -extractie treedt synergisme op als een mengsel van Kelex 100 en "Versatic acid" gebruikt wordt (126).

### III.2. Experimentele methodes.

#### III.2.1. Analyse methodes.

Voor de metaalanalyses ten behoeve van exploratieve proeven met de mixer-settler en proeven met betrekking tot de extractie uit slurries is gebruik gemaakt van atoomabsorptiespectrometrie. Ook hierbij werd enige hinder van interferentie ondervonden, maar minder dan bij de leachproeven (zie II.3.3). Voor de analyse van metalen in de organische fase, werd eerst een terugextractie naar een waterige fase met behulp van 1 N HCl of 1 N  $H_2SO_4$  toegepast. Deze waterige fase werd vervolgens geanalyseerd. Deze werkwijze introduceert natuurlijk wel weer een nieuwe foutenbron. Om deze voorbereiding van de monsters te vermijden, en de nauwkeurigheid te verhogen, werd bij de evenwichts- en kinetiekmetingen gebruik gemaakt van radioactieve tracers. Als tracer voor koper werd  $^{64}Cu$  (halfwaardetijd = 12,8 uur)\* gebruikt. Deze tracer werd verkregen in de vorm van, door middel van neutronenbestraling geactiveerde, koperplaatjes van ca. 10 mg. Een dergelijk plaatje werd opgelost in 200  $\mu$ l water, 100  $\mu$ l gec.  $H_2SO_4$  en 100  $\mu$ l gec.  $HNO_3$ . De zo verkregen geconcentreerde oplossing werd bij de experimenten aan de proefoplossingen toegevoegd. De koperconcentratie in de bij de experimenten genomen monsters werd bepaald door meting van de 0,511 MeV annihilatiestraling. De meting werd uitgevoerd met 5-30 ml vloeistof, welke geteld werd in een NaI-putkristal gekoppeld aan een 400 kanaals analysator. De meetduur bedroeg, afhankelijk van de activiteit 100 - 10.000 s. Voor Ni werd  $^{65}Ni$  (halfwaardetijd 155 min.)\* als tracer gebruikt.

\*Betrokken van het Interuniversitair Reactor Instituut te Delft.

Dit werd verkregen in de vorm van  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , hetgeen rechtstreeks aan de proefoplossingen werd toegevoegd. Concentratiebepalingen werden gedaan door  $\gamma$ -aktiviteitsmetingen bij 0.368, 1.114 en 1.480 MeV. De tracer voor zink was  $^{69}\text{Zn}$  (halfwaardetijd 13,8 uur)\* en werd verkregen in de vorm van  $\text{ZnO}$  dat aan  $^{68}\text{Zn}$  was verrijkt. Dit  $\text{ZnO}$  werd eerst opgelost in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alvorens het aan de proefoplossing toe te voegen. Voor de concentratiebepalingen werd de  $\gamma$ -aktiviteit bij 0,44 MeV gemeten.

### III.2.2. Uitvoering evenwichtsproeven.

Voor het in contact brengen van waterige en organische fase werd een roervat, voorzien van een pH-regeling, gebruikt (fig. III.1).

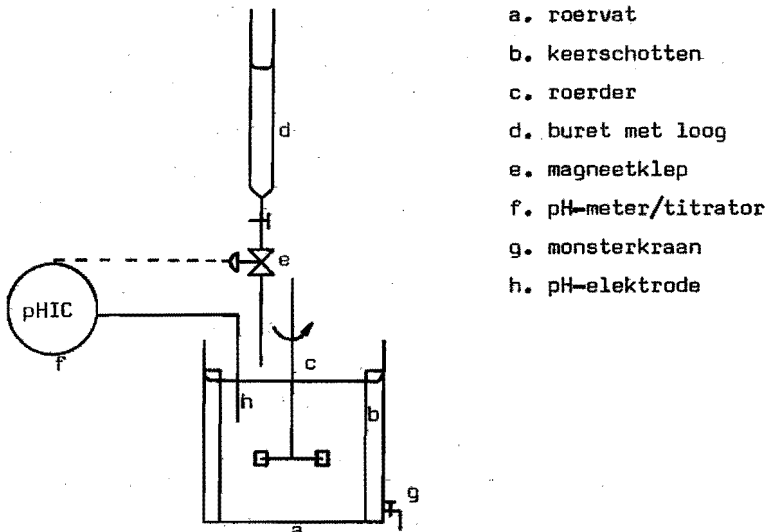


Fig. III.1.

Opstelling voor evenwichtsmetingen.

Het roervat is een glazen vat ( $\varnothing$  14 cm.) voorzien van 4 keerschotten. Het vat is voorzien van een zesbladige turbineroerder ( $\varnothing$  5 cm.). Op deze stalen roerder is een nylon coating aangebracht.

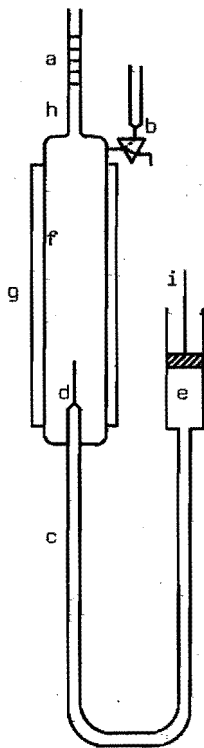
\* Betrokken van het Interuniversitair Reactor Instituut te Delft.

Met behulp van een pH-meter, een titrator en een magneetklep, welke de loogtoevoer regelt, is het mogelijk de pH konstant te houden of een vooraf ingestelde pH nauwkeurig te bereiken. De werkwijze was als volgt: in het roervat werd een hoeveelheid waterige en een hoeveelheid organische fase van de gewenste samenstelling gebracht. Aan dit mengsel werd een kleine hoeveelheid geconcentreerde traceroplossing toegevoegd. Vervolgens werd de gewenste pH ingesteld en geroerd totdat evenwicht bereikt was. Voor dit laatste is experimenteel gebleken dat een mengtijd van 2 minuten ruim voldoende is. Na deze evenwichtsinstelling en scheiden van de fasen werden zowel uit de water- als uit de organische fase kleine monsters getrokken, waarin door middel van aktiviteitsmeting de metaalconcentratie werd bepaald. Alvorens te meten werden de monsters veelal gecentrifugeerd.

### III.2.3. De één-druppel kolom.

Metingen van de extraktiesnelheid werden gedaan met behulp van de één-druppel kolom, welke in fig. III.2 geschetst is. De kolom bestond uit een vertikaal opgestelde glazen buis (f) ( $\varnothing$  17 cm.), voorzien van een thermostaatmantel (g) waar bovenop een vrij nauwe gec calibreerde buis (a) was bevestigd. Deze buis is nog voorzien van een extra vernauwing (h) om het grensvlak tussen waterige en organische fase gedurende de experimenten zo klein mogelijk te houden. De kolom is gevuld met waterige metaaloplossing. De organische fase wordt toegevoerd via een beweegbare koperen pijp (c) voorzien van een glazen kapillair (d). De lengte van de door de druppels organische fase doorlopen weg kan zo gevarieerd worden van 0 tot ca. 2 m. De aanvoersnelheid van de organische fase wordt konstant gehouden door gebruik te maken van een zuiger (i) welke met konstante snelheid beweegt. De werkwijze was als volgt: de kolom werd met waterige metaaloplossing, waaraan een tracer was toegevoegd, gevuld tot aan de vernauwing (h) in de gec calibreerde buis. Het kapillair (d) werd op de gewenste hoogte ingesteld en de toevoer van organische fase gestart. Door het tellen van het aantal druppels per tijdseenheid en het meten van de volumetoename per tijdseenheid van de organische fase in de gec calibreerde buis kan het druppelvolumen berekend worden. Uit de in de gec calibreerde buis opgezamelde organische fase werden monsters getrokken.





- a. gecallibreerde buis
- b. driewegkraan
- c. beweegbare buis
- d. glazen capillair
- e. org. fase
- f. glazen kolom
- g. thermostaatmantel
- h. vernauwing
- i. zuiger

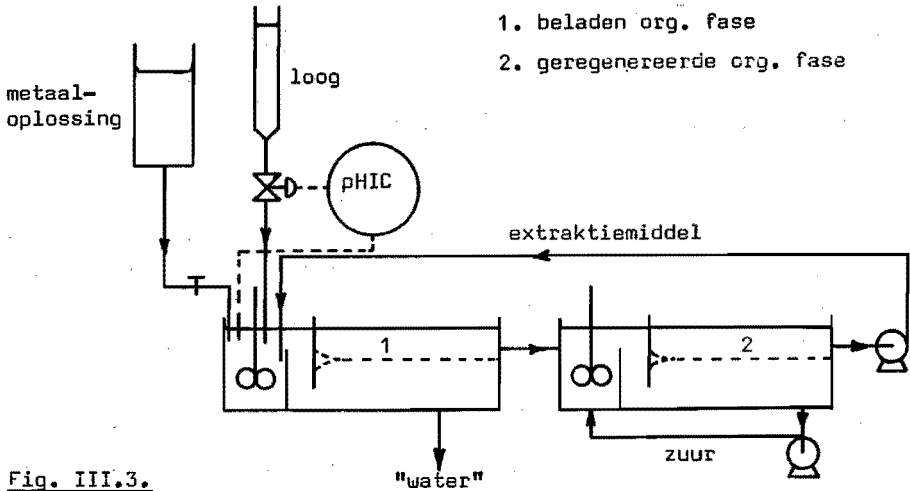
Fig. III.2.

Eén-druppel kolom.

Deze werden vervolgens geanalyseerd. Op deze wijze kon de hoeveelheid overgedragen metaal per druppel als functie van de tijd dat deze druppel in contact is met de waterige fase gemeten worden.

#### III.2.4. Het Mixer-Settler systeem.

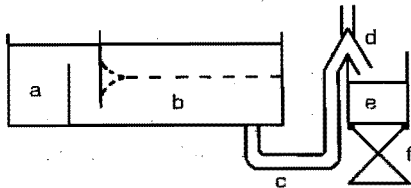
In een mixer-settler op laboratoriumschaal zijn enige exploratieve metingen uitgevoerd. De mixer-settler is geschetst in fig. III.3. Een metaalhoudende oplossing werd vanuit een glazen voorraadvat naar een perspex mixer-settler geleid, en wel in het mixer-gedeelte. De mixer was voorzien van een glazen propellorroerder, aangedreven door een luchtmotortje. In deze mixer werd tevens organisch extraktiemiddel toegevoerd. Met behulp van een pH-meter, een titrator en een magneetklep werd de pH op de gewenste waarde gehouden.



**Fig. III.3.**

Mixer-settler systeem.

De mixer was 12x6x6 cm. groot en kon door middel van een perspex blok tot 6x6x6 cm. verkleind worden. Via een overloop en een duikschotje stroomde het mengsel in het settler-gedeelte, waar de scheiding van de fasen plaatsvindt. De afvoer van het water gebeurde door middel van een niveauregeling. Deze afvoer is in fig. III.4 geschetst.



**Fig. III.4.**

Niveauregeling mixer-settler.

- a. mixer
- b. settler
- c. waterafvoer
- d. overloop
- e. opvangvat
- f. hoogte-instelling

Met deze wijze van uitvoeren wordt bereikt dat het grensvlak organische/waterfase in de settler op konstante hoogte blijft en dat de waterafvoer in volume gelijk is aan de aanvoer van metaaloplossing en loog. Het beladen extraktiemiddel werd in een tweede analoge mixer-settler geregenereerd en vervolgens teruggepompt naar de eerste mixer.

Er is geen continue aanvoer van zuur in de tweede mixer. De waterfase van de tweede mixer-settler werd steeds rondgepompt, het zuur benodigd voor terugextractie werd van tijd tot tijd toegevoegd.

### III.3. De keuze van het extractiemiddel.

In het literatuuroverzicht (III.1) zijn een aantal eisen genoemd waaraan een extractiemiddel voor metalen meer of minder moet voldoen. Een nadeel van de voor de koperextractie gebruikelijke reagentia (hydroxyoximes e.d.) is hun vrij hoge prijs. Daarom is gezocht naar een extractiemiddel dat redelijk extractieve eigenschappen bezit en bovendien aanmerkelijk goedkoper is. Bekend is dat carbonzuren extractieve eigenschappen bezitten. Hun nadeel is echter veelal gelegen in een te hoge oplosbaarheid in de waterfase, te slechte oplosbaarheid in de organische fase en/of een moeilijke fasescheiding bij wat hogere pH. Door gebruik van oliezuur als carbonzuur zijn de eerste twee bezwaren redelijk te ondervangen, de moeilijke fasescheiding blijft echter. In deze carbonzuren is (uiteraard) een -OH-groep aanwezig evenals in de hydroxyoximes. Dit tesamen met het synergisme dat optreedt bij gebruik van een mengsel van carbonzuur en hydroxyoximes suggereert het mengen van oliezuur en een goedkoop en op grote schaal beschikbaar oxime nl. cyclohexanonoxime, een tussenprodukt van de caprolactam (nylon-6) fabricage. Gebleken is dat het toevoegen van cyclohexanonoxime aan oliezuur de extractieve eigenschappen inderdaad verbetert. Bovendien verloopt de fasescheiding aanmerkelijk beter dan bij gebruik van oliezuur alleen. Deze constatering is aanleiding geweest om het mengsel oliezuur/cyclohexanonoxime verder als extractiemiddel te onderzoeken. Wat betreft het verdunningsmiddel voor dit mengsel is een aantal mogelijkheden onderzocht. De onderzochte oplosmiddelen waren kerosine, hexaan, tetra, tri, toluen en xyleen. Van deze zes mogelijkheden geven de oplossingen van oliezuur/oxime in tri, tetra, hexaan en kerosine de hoogste verdelingscoëfficiënten voor koper. Daar het gebruik van chloorhoudende oplosmiddelen op milieu-hygiënische gronden bezwaarlijk kan zijn, kan hieruit geconcludeerd worden dat een alifatisch oplosmiddel het meest geschikt is. Hexaan geeft een betere fasescheiding dan kerosine (het heeft ook een lager soortelijk gewicht) en heeft een lagere oplosbaarheid in de waterfase.

Het is echter wel aanmerkelijk duurder. Vooral vanwege het voordeel een goed gedefinieerde stof als oplosmiddel te gebruiken is in dit onderzoek hexaan gekozen als oplosmiddel. Voor gebruik op grote schaal is hexaan niet zo'n geschikt oplosmiddel wegens de brandbaarheid en de neiging tot verdampen, wat tot verliezen leidt. Gebruik van kerosine of een ander alifatisch oplosmiddel is echter ook zeer goed mogelijk. Het in dit proefschrift bestudeerde extraktiemiddel bestaat dus uit een mengsel van oliezuur en cyclohexanonoxime (172), opgelost in hexaan.

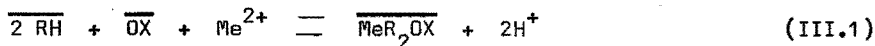
### III.4. Het evenwicht bij extractie.

#### III.4.1. Theorie.

Het opstellen van een volledig model dat de extraktiereacties en alle invloeden daarop beschrijft, is zeer moeilijk zoal niet ondoenlijk. Dit blijkt ook uit het literatuuroverzicht (III.1). Hier zal dan ook volstaan worden met het afleiden van een tweetal eenvoudige theorieën, die desalniettemin een aantal aspecten van de extractie goed blijken te beschrijven.

##### III.4.1.1. De eenvoudigste vorm van de theorie.

De stoichiometrie van de brutoreactie wordt voorlopig aangenomen als  $\text{Me}^{2+}$ : oliezuur : oxime = 1 : 2 : 1. Op de redenen om deze verhouding aan te nemen wordt in III.4.2 nader ingegaan. Als we oliezuur voorstellen als RH en cyclohexanonoxime als OX, kan de brutoreactievergelijking als volgt geformuleerd worden:



De streep boven de symbolen duidt aan dat de verbinding zich in de organische fase bevindt. Het feit dat in de geschreven vergelijking de vrijkomende waterstofionen door het oliezuur geleverd worden, wil niet zeggen dat dit in werkelijkheid ook gebeurt. Het werkelijke mechanisme is waarschijnlijk veel complexer dan uit vergelijking (III.1) blijkt.

Wordt op vergelijking (III.1) de massawerkingswet toegepast, dan krijgen we:

$$K_B = \frac{[\overline{\text{Me R}_2 \text{OX}}] [\text{H}^+]^2}{[\overline{\text{RH}}]^2 [\overline{\text{OX}}] [\text{Me}^{2+}]} \quad (\text{III.2})$$

In dit hoofdstuk wordt de verdelingscoëfficiënt D steeds gedefinieerd als de totale concentratie metaal in de organische fase, gedeeld door de totale concentratie metaal in de waterfase bij evenwicht ( $D = \overline{\text{Me}}_{\text{tot}} / \text{Me}_{\text{tot}}$ ). In dit geval geeft dit:

$$D = \frac{[\overline{\text{Me R}_2 \text{OX}}]}{[\text{Me}^{2+}]} \quad (\text{III.3})$$

Vergelijking (III.2) gaat dan over in:

$$D = \frac{K_B [\overline{\text{RH}}]^2 [\overline{\text{OX}}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (\text{III.4})$$

of in logaritmische vorm:

$$\log D = \log K_B + 2 \text{ pH} + \log [\overline{\text{RH}}] + \log [\overline{\text{OX}}] \quad (\text{III.5})$$

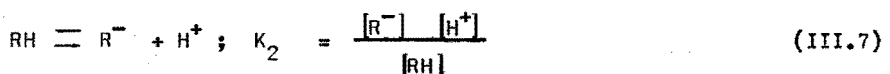
#### III.4.1.2. Enige andere theoriën.

Een reaktieschema voor de extractie van een tweewaardig metaalion met behulp van oliezuur en cyclohexanonoxime zou b.v. kunnen luiden:

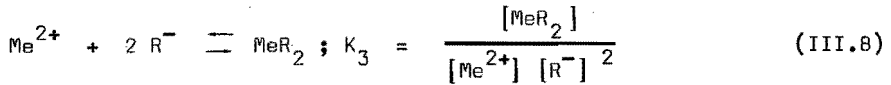
a) oplossen van oliezuur RH in de waterfase:



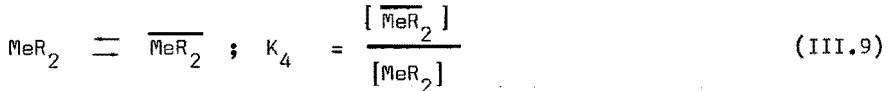
b) gedeeltelijke dissociatie van het oliezuur:



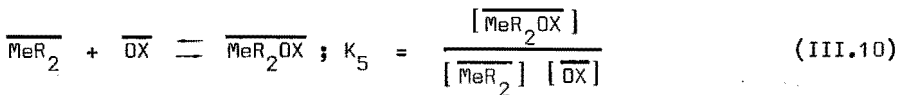
c) complexvorming met het metaalion:



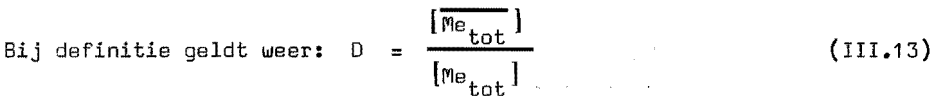
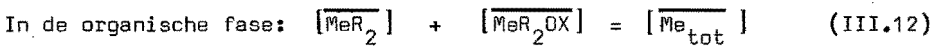
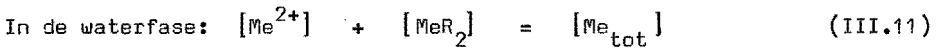
d) extractie van het gevormde  $\text{MeR}_2$ :



e) reactie van  $\overline{\text{MeR}_2}$  met cyclohexanonoxime  $\overline{\text{OX}}$  in de organische fase:



Uitgaande van dit reactieschema moeten de volgende balansen gelden:



Uitwerking van dit schema geeft als uitdrukking voor D:

$$D = K_3 \frac{K_4 (1 + K_5 [\overline{\text{OX}}]) (K_1 K_2 [\overline{\text{RH}}])^2}{[\text{H}^+]^2 + K_3 (K_1 K_2 [\overline{\text{RH}}])^2} \quad (\text{III.14})$$

Wordt verondersteld dat reactie e) zich niet in de organische, maar in de waterfase afspeelt, dan wordt (III.14) van de vorm:

$$D = \frac{A [\overline{\text{RH}}]^2 [\overline{\text{OX}}]}{[\text{H}^+]^2 + B (1 + C [\overline{\text{OX}}]) [\overline{\text{RH}}]^2} \quad (\text{III.15})$$

In (III.15) zijn A, B en C combinaties van evenwichtskonstantes.

Bij de afleiding van (III.15) is verondersteld dat de reactie van  $\text{MeR}_2$  met oxime in de waterfase het complex  $\text{MeR}_2\text{OX}$  geeft, en dat dit het enige extraheerbare complex is. Dit is in tegenspraak met de waarneming dat oliezuur alleen ook extractieve eigenschappen bezit, met andere woorden dat ook een evenwicht  $\text{MeR}_2 \rightleftharpoons \overline{\text{MeR}_2}$  moet bestaan. Wordt hiermee wel rekening gehouden dan krijgt de uitdrukking voor D de vorm:

$$D = \frac{A (1 + B [\overline{\text{OX}}]) [\overline{\text{RH}}]^2}{[\text{H}^+]^2 + C (1 + E [\overline{\text{OX}}]) [\overline{\text{RH}}]^2} \quad (\text{III.16})$$

Waarbij A, B, C en E wederom combinaties van evenwichtskonstantes zijn. Uit (III.14), (III.15) en (III.16) blijkt dat het type van de vergelijking welke voor D gevonden wordt, maar weinig verandert. Het belangrijkste verschil met de eenvoudige vergelijking (III.4) is, dat bij afnemende  $\text{H}^+$ -concentratie D volgens deze theoriën niet onbeperkt stijgt, maar nadert tot een konstante waarde. Indien de extractie door oliezuur alleen verwaarloosd wordt, gaan voor het geval dat de tweede term in de noemer van de vergelijkingen (III.14), (III.15) en (III.16) veel kleiner is dan  $[\text{H}^+]^2$ , deze drie vergelijkingen over in het eenvoudige geval:

$$D = \frac{k_B [\overline{\text{RH}}]^2 [\overline{\text{OX}}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (\text{III.4})$$

In het navolgende zullen deze theoriën met de metingen vergeleken worden.

#### III.4.2. Resultaten en discussie.

##### III.4.2.1. De verdelingscurves voor $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ en $\text{Zn}^{2+}$ .

De verdelingscoëfficiënt van de metaalionen werd gemeten als functie van de pH. In het geval van koper en zink werd een sulfaatoplossing gebruikt, in het geval van nikkel een nitraatoplossing. De metaalzouten werden opgelost in gedemineraliseerd water. Het extractiemiddel was steeds een mengsel van oliezuur en cyclohexanonoxime opgelost in hexaan. De volumeverhouding van waterige en organische fase was ca. 1,5.

In tabel III.3 wordt een overzicht gegeven van de uitgangscondities van de vier met koper uitgevoerde experimenten.

Experiment	Extraktiemiddel (mol/l)	Uitgangskoncentratie $\text{Cu}^{2+}$ (g/l)
1	oliezuur 0,288 oxime 0,280	$8,3 \cdot 10^{-3}$
2	oliezuur 0,288 oxime 0,280	0,426
3	oliezuur 0,288 oxime 0,280	0,812
4	oliezuur 0,288 oxime 0	0,850

Tabel III.3.

In de figuren III.5 t/m III.8 worden de meetresultaten weergegeven.

Uit de experimenten 1, 2 en 3, waarbij een oliezuur/oxime mengsel als extraktiemiddel is gebruikt, blijkt dat het eenvoudigste model

( $D = K_B \frac{[\overline{\text{RH}}]^2 [\overline{\text{OX}}]}{[\text{H}^+]^2}$ , vergelijking III.4) een uitstekende benadering is voor het middengebied van de metingen ( $0,5 < D < 30$ ). Hierbij is ervan uitgegaan, dat de concentratie extraktiemiddel in de organische fase  $[\overline{\text{RH}}]$  een konstante is. Dat dit geoorloofd is blijkt uit de concentraties:

- oliezuur en oxime, resp. 0,288 en 0,280 mol/l.
- $\text{Cu}^{2+}$  maximaal 0,014 mol/l.

Hieruit volgt dat  $[\overline{\text{RH}}]$  ten hoogste 10 % kan afnemen, indien de aanname betreffende de stoechiometrie, zoals deze in III.4.1 is gedaan, juist is.

Bij lage verdelingscoëfficiënten ( $< \text{ca. } 0,3$ ) doen zich duidelijk afwijkingen van vergelijking (III.4) voor. De verdelingscoëfficiënt voorspeld door vergelijking (III.4) blijkt in het geval van experiment 1 te laag en in het geval van experiment 4 te hoog te zijn. Een verklaring hiervoor is vooralsnog niet gevonden. De verschillende richtingen van de afwijking, voor het geval wel of geen oxime aan het extraktiemengsel is toegevoegd, schijnen wel op een extra invloed, behalve via de faktor  $[\overline{\text{OX}}]$  in vergelijking (III.4), van het oxime te wijzen.



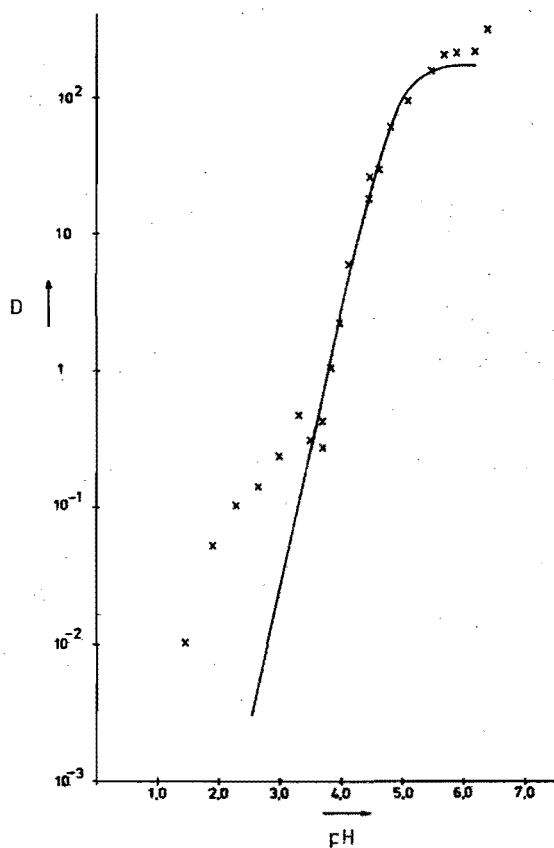


Fig. III.5.

Experiment 1. Verband verdelingscoëfficiënt  $\text{Cu}^{2+}$ - pH.

Beginconcentratie  $\text{Cu}^{2+}$ :  $8,3 \cdot 10^{-3}$  g/l

Concentratie oliezuur : 0,288 mol/l

Concentratie oxime : 0,280 mol/l

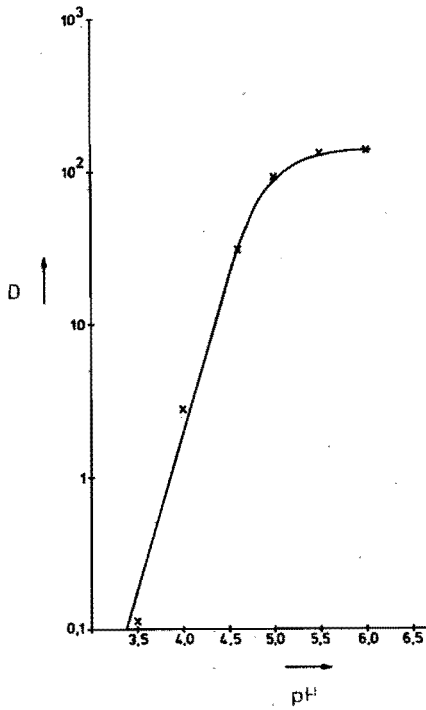


Fig. III.6.

Experiment 2. Verband verdelingscoëfficiënt  $\text{Cu}^{2+}$  - pH.

Beginconcentratie  $\text{Cu}^{2+}$  : 0,426 g/l

Concentratie oliezuur : 0,288 mol/l

Concentratie oxime : 0,280 mol/l

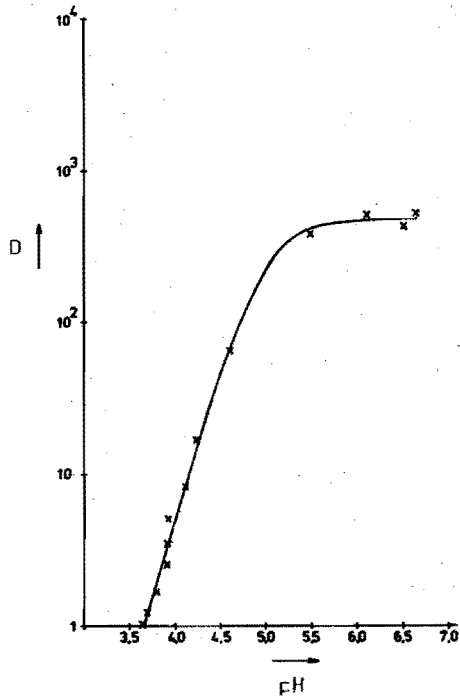


Fig. III.7.

Experiment 3. Verband verdelingscoëfficiënt  $\text{Cu}^{2+}$  - pH.

Begïnconcentratie  $\text{Cu}^{2+}$  : 0,812 g/l

Concentratie oliezuur : 0,288 mol/l

Concentratie oxime : 0,280 mol/l

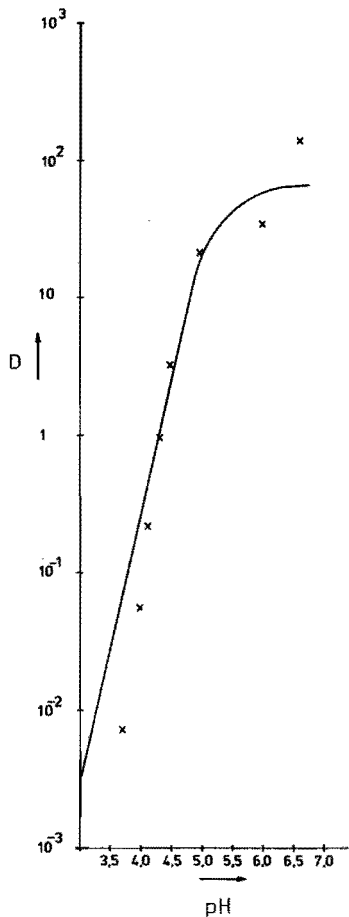


Fig. III.8.

Experiment 4. Verband verdelingscoëfficiënt  $\text{Cu}^{2+}$  - pH.

Beginconcentratie  $\text{Cu}^{2+}$  : 0,850 g/l

Concentratie oliezuur : 0,288 mol/l

Geen oxime toegevoegd.

De afwijkingen van de rechte lijn bij hoge verdelingscoëfficiënten ( $D > 30$ ) kunnen verklaard worden met de theorieën beschreven in III.4.1.2. Het is echter niet mogelijk om op grond van deze metingen een keuze uit deze theorieën te maken of te concluderen dat wellicht nog een andere waarschijnlijk is. De getrokken lijnen in de figuren III.5 t/m III.8 zijn overigens met behulp van vergelijking (III.14) berekend.

In tabel III.4 worden de bruto-evenwichtskonstantes berekend volgens vergelijking (III.4) gegeven voor de eerste drie experimenten. Bovendien wordt hier de pH waarbij  $D = 1$  ( $(pH)_{0,5}$ ) vermeld. De bruto-evenwichtskonstantes zoals gegeven voor experiment 4 is berekend op basis van de bruto-reaktievergelijking:



De rechte gedeeltes van de getrokken lijnen in de figuren III.5 t/m III.8 zijn met behulp van deze bruto-evenwichtskonstantes te beschrijven. Voor de eerste drie experimenten, waarbij  $[\overline{RH}]$  en  $[\overline{OX}]$  steeds hetzelfde zijn, vertoont de bruto-evenwichtskonstante een stijgende tendens. Later zal blijken dat dit wellicht met de stijgende koperconcentratie samenhangt (zie III.4.2.3).

Experiment	$K_B$	$(pH)_{0,5}$
1	$86 \cdot 10^{-8}$	3,9
2	$94 \cdot 10^{-8}$	3,8
3	$206 \cdot 10^{-8}$	3,7
4	$3,3 \cdot 10^{-8}$	4,5

Uit een vergelijking van de  $(pH)_{0,5}$ 's blijkt dat het oliezuur/oxime mengsel bij een lagere pH extraheert dan oliezuur alleen. De pH waarbij afwijkingen van het eenvoudigste model beginnen op te treden ligt voor het oliezuur/oxime mengsel iets lager dan voor oliezuur alleen. Overigens dient nog opgemerkt te worden dat de maximaal bereikbare verdelingscoëfficiënt sterk

Tabel III.4.

kan afhangen van eventuele sporen van andere complexvormers in de waterfase. Dit betekent dat aan de absolute waarde van het maximum niet al te veel waarde gehecht moet worden.

Voor nikkel werd eenzelfde experiment gedaan met een beginconcentratie in de waterfase aan Ni van 0,42 g/l, een fasenverhouding water:organische fase van 1,2 en in de organische fase een concentratie van 0,32 mol/l oliezuur en 0,31 mol/l oxime.

In fig. III.9 worden de resultaten van dit experiment weergegeven. De getrokken lijn in deze grafiek is berekend met het eenvoudige model. De meetpunten vormen een enigszins S-vormige lijn. Desondanks worden zij goed benaderd door de rechte die uit vergelijking (III.4) volgt, indien een brutoevenwichtskonstante van  $2,0 \cdot 10^{-11}$  gebruikt wordt. De  $(\text{pH})_{0,5}$  welke hieruit volgt is 6,1.

Ook voor zink is een dergelijk experiment uitgevoerd, met een beginconcentratie in de waterfase van 0,43 g Zn/l, dezelfde extractiemiddel-samenstelling als bij nikkel en een faseverhouding van 1,5. De resultaten staan weergegeven in figuur III.10. Ook hier geldt weer dat met behulp van vergelijking (III.4) de metingen goed beschreven kunnen worden, behoudens de afbuiging bij hoge pH. In dit geval is  $K_B$  gelijk aan  $3,6 \cdot 10^{-10}$  ( $(\text{pH})_{0,5} = 5,5$ ).

In tabel III.5 zijn de resultaten voor Cu, Ni en Zn samengevat. Uit deze tabel volgt, dat de volgorde van extractie bij stijgende pH  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$  is. De scheiding van Cu en Ni of van Cu en Zn is blijkens het verschil in  $(\text{pH})_{0,5}$  goed mogelijk. De scheiding van Zn en Ni is eveneens mogelijk, maar zal doordat de  $(\text{pH})_{0,5}$ 's dichterbij

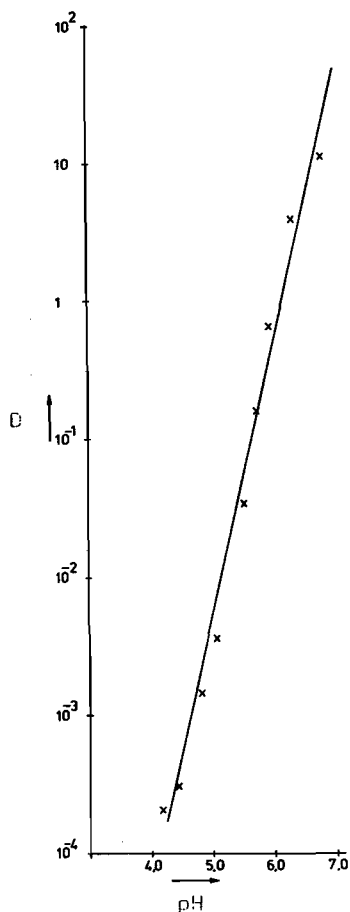


Fig. III.9.

Verband verdelingscoëfficiënt  $\text{Ni}^{2+}$  - pH.

elkaar liggen meer moeilijkheden opleveren. Deze conclusie is gebaseerd op de veronderstelling dat de invloed van de metalen op elkaar gering zal zijn (zie hiervoor III.4.2.4).

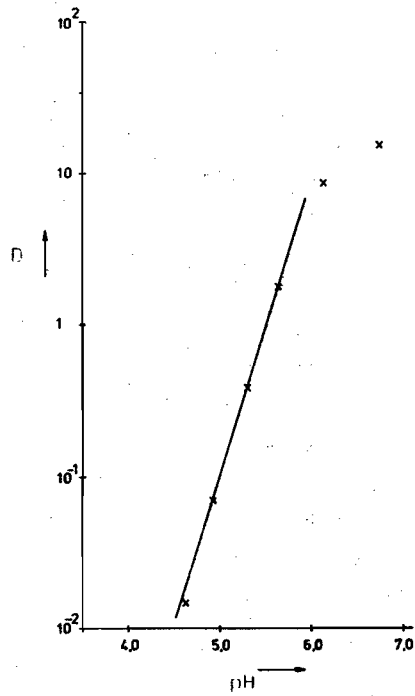


Fig. III.10.

Verband verdelingscoëfficiënt  $Zn^{2+}$  - pH.

Metaal	Beginconcentratie metaal	Concentratie oliezuur	Concentratie oxime	$K_B$	$(pH)_{0,5}$
Cu	$8,3 \cdot 10^{-3}$ g/l	0,29 mol/l	0,28 mol/l	$8,6 \cdot 10^{-7}$	3,9
Cu	0,43 g/l	0,29 mol/l	0,28 mol/l	$9,4 \cdot 10^{-7}$	3,8
Cu	0,81 g/l	0,29 mol/l	0,28 mol/l	$2,1 \cdot 10^{-6}$	3,7
Ni	0,42 g/l	0,32 mol/l	0,31 mol/l	$2,0 \cdot 10^{-11}$	6,1
Zn	0,43 g/l	0,32 mol/l	0,31 mol/l	$3,6 \cdot 10^{-10}$	5,5

Tabel III.5.

#### III.4.2.2. De invloed van de extraktant-samenstelling.

Gaan we uit van de bruto-reaktievergelijking (III.1), dan zou de invloed van de extraktant-concentratie beschreven worden met:

$$D = K_B \frac{[\overline{RH}]^2 [\overline{OX}]}{[H^+]^2}, \text{ of anders geschreven: } \frac{D [H^+]^2}{[\overline{OX}]} = K_B [\overline{RH}]^2.$$

De lijn  $\log \frac{D [H^+]^2}{[\overline{OX}]}$  tegen  $\log [\overline{RH}]$  zou derhalve recht moeten zijn, met helling 2.

Voor koper zijn een tweetal experimenten gedaan, één waarbij aan de organische fase steeds toenemende hoeveelheden van een stoichiometrisch mengsel van oliezuur en cyclohexanonoxime werden toegevoegd, en één waarbij alleen cyclohexanonoxime werd toegevoegd. In dit laatste geval was de oliezuur-concentratie redelijk konstant. In figuur III.11 zijn de meetwaarden  $\frac{D [H^+]^2}{[\overline{OX}]}$  en  $[\overline{RH}]$  tegen elkaar uitgezet. Hierbij werd de organische fase concentratie van  $[\overline{OX}]$  berekend als  $[\overline{OX}]_0 - [\overline{Cu}]$  en  $[\overline{RH}]$  als  $[\overline{RH}]_0 - 2 [\overline{Cu}]$ . Uit de grafiek blijkt dat een rechte met helling 2 (volgens (III.4)) bij lage  $[\overline{RH}]$  als eerste benadering niet onredelijk is, hoewel een zeer grote spreiding optreedt. Bij hogere  $[\overline{RH}]$ , dit zijn de meetpunten van de tweede proef waarbij alleen oxime werd toegevoegd, worden de afwijkingen echter zeer groot.

Bekijken we de theorieën beschreven in III.4.1.2. dan blijkt dat dergelijke typen theorie bij stijging van  $[\overline{RH}]$  allen kunnen leiden tot



een afnemende invloed van  $[\overline{RH}]$ . Ook voorspellen zij, onder bepaalde omstandigheden, allen een lineair verband tussen  $D$  en  $[\overline{OX}]$  bij konstante pH en  $[\overline{RH}]$  hetgeen ook inderdaad waargenomen wordt (zie figuur III.12).

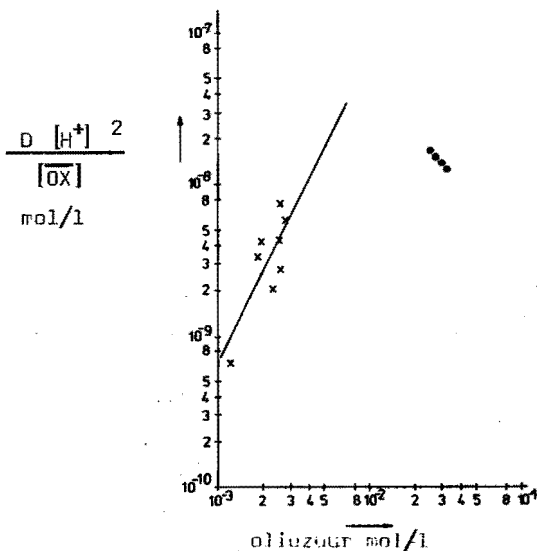


Fig. III.11.

$\frac{D [H^+]^2}{[OX]}$  als functie van de oliezuurconcentratie (koper).

Het is onmogelijk om op grond van de metingen betrouwbare waarden toe te kennen aan de parameters van de vergelijkingen (III.14), (III.15) of (III.16), of zelfs maar een keuze te maken uit deze drie. Hiervoor zijn te weinig metingen beschikbaar en is bovendien de spreiding te groot. Deze moeilijkheden komen waarschijnlijk voort uit concentratie-effecten (zie III.4.2.3) enerzijds en de onzuiverheid van het technisch oliezuur dat als extraktiemiddel dienst doet anderzijds. Deze oliezuur samenstelling wordt in tabel III.6 gegeven.

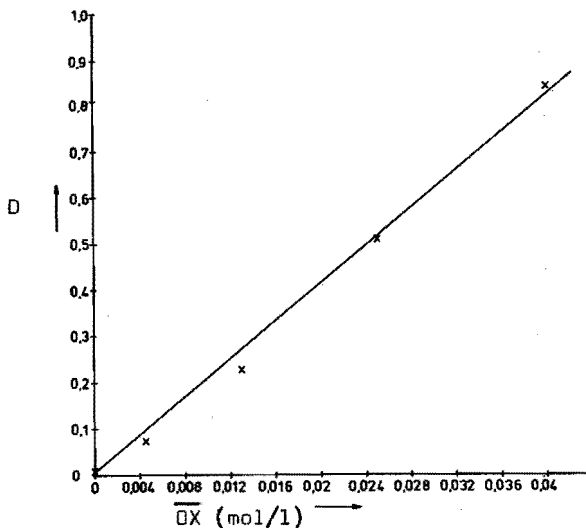


Fig. III.12.

De verdelingscoëfficiënt van  $\text{Cu}^{2+}$  als functie van de oximeconcentratie.

Voor nikkel zijn eveneens een tweetal experimenten gedaan, één waarbij steeds meer oliezuur is toegevoegd aan een oxime-oplossing, en één waarbij steeds meer oxime is toegevoegd aan een oliezuur-oplossing.

Hoofdkomponent	: oliezuur	70 %
Verontreinigingen	: linolzuur	10 %
	pentadecaanarbonzuur	5 %
	tridecaanarbonzuur	5 %
	undecaanarbonzuur	5 %
Verder is aangetoond	: heptaanarbonzuur	sporen
	nonaanarbonzuur	
	octadecaanarbonzuur	
Totaalgehalte zuur	: 3,5 mg eq/gram.	

Tabel III.6.

Analyse resultaat technisch oliezuur.  
(Analyse uitgevoerd door Centraal Laboratorium DSM).

De resultaten van beide experimenten zijn weergegeven in grafiek III.13.

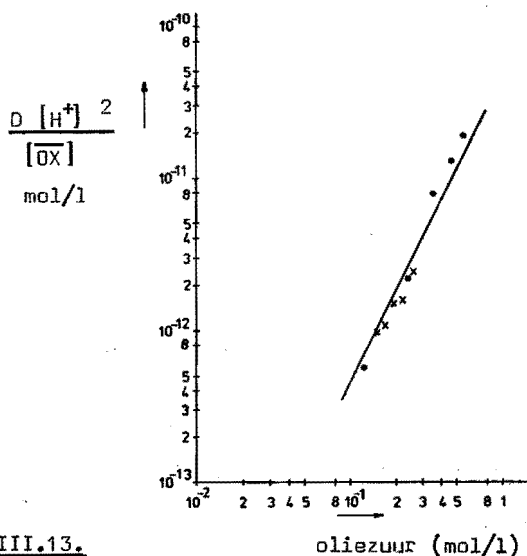


Fig. III.13.

$\frac{D [H^+]^2}{[OX]}$  als functie van de oliezuurconcentratie (nikkel).

Hieruit blijkt dat in het geval van nikkel de eenvoudige theorie wel een goede beschrijving geeft van de afhankelijkheid van de extraktantconcentraties, althans in het onderzochte gebied.

#### III.4.2.3. De invloed van de beginconcentratie metaal.

Volgens de theorieën zoals deze in III.4.1. gepresenteerd zijn, zou de verdelingscoëfficiënt van een metaalion onafhankelijk moeten zijn van de beginconcentratie van dat metaalion. Dit geldt natuurlijk alleen bij konstante concentraties van vrij oliezuur en vrij oxime. In de praktijk blijkt echter dat deze verdelingscoëfficiënten vrij sterk van de metaalionconcentraties kunnen afhangen. In tabel III.7 worden de metingen voor koper gegeven. Hieruit blijkt dat in het concentratiegebied van 0 - 2,5 g/l aan beginconcentratie Cu bij hoge pH eerst een stijging en daarna een daling optreedt.

Merkwaardigerwijs is de situatie voor nikkel omgekeerd. Bij pH = 6,5 treedt bij verhoging van de beginconcentratie van ca. 0,5 tot 6,0 g/l eerst een daling, daarna weer een stijging van  $D$  op (zie tabel III.8).

	Begincon- centratie Cu mg/l	Cu <sup>2+</sup> -conc. org. fase mg/l	Cu <sup>2+</sup> -conc. waterfase mg/l	D	geëxtr. hoev. Cu mmol	loog- verbruik mmol
<u>pH = 4,5</u>						
	8,3	11,7	0,53	22,1	-	-
	93,1	134	4,6	29,0	1,53	3,13
	262	386	8,1	47,7	3,13	6,50
	840	1270	24,6	51,7	10,9	22,0
	2350	3750	108	34,9	30,3	60,0
<u>pH = 4,0</u>						
	8,7	5,4	4,9	1,10	-	-
	98,4	87,7	37,2	2,36	1,03	1,94
	278	272	88,8	3,06	2,82	4,56
	892	964	236	4,09	8,53	16,10
	2520	2670	806	3,32	20,9	39,4
<u>pH = 3,5</u>						
	90,3	4,0	87,9	0,046	-	-
	256	12,2	248	0,049	-	-
	832	54,0	799	0,068	-	-
	2420	252	2270	0,111	-	-

Tabel III.7.

De invloed van de koperconcentratie op  $D_{Cu}$ .

Extraktiemiddel: 0,3 mol/l oliezuur, 0,3 mol/l oxime in hexaan.

Een verklaring voor deze verschijnselen is moeilijk te geven, maar moet mogelijk gezocht worden in het optreden van allerlei complexerings- en decomplexeringsreacties in de waterfase, niet alleen met oliezuur en oxime, maar ook met de andere in het extraktiemiddel aanwezige carbonzuren.

Met deze experimenten is tevens nagegaan wat het loogverbruik is bij extractie van  $Cu^{2+}$  en  $Ni^{2+}$ . Volgens de bruto-reaktievergelijking moet (bij konstante pH) de extractie van 1 mol van een tweewaardig metaal gepaard gaan met een loogverbruik van 2 mol.

In de figuren III.14 en III.15 worden de metingen voor  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{2+}$  weergegeven. Hieruit blijkt dat het loogverbruik inderdaad goed overeenkomt met de stoechiometrie van 1 : 2.

Beginconcentratie Ni g/l	Ni <sup>2+</sup> -conc. org. fase g/l	Ni <sup>2+</sup> -conc. waterfase g/l	D	geëxtr. hoeve. Ni mmol	loogverbruik mmol
<u>pH = 6,5</u>					
0,505	0,42	0,07	6,05	-	-
1,08	0,85	0,19	4,36	6,934	17,7
1,67	1,28	0,31	4,18	6,791	17,6
2,27	1,68	0,45	3,77	6,00	17,7
3,50	2,84	0,47	6,04	17,57	35,2
6,02	5,30	0,46	11,52	36,74	65,5

Tabel III.8.

De invloed van de nikkelconcentratie op  $D_{\text{Ni}}$ .

Extraktiemiddel: 0,3 mol/l oliezuur, 0,3 mol/l oxime in hexaan.

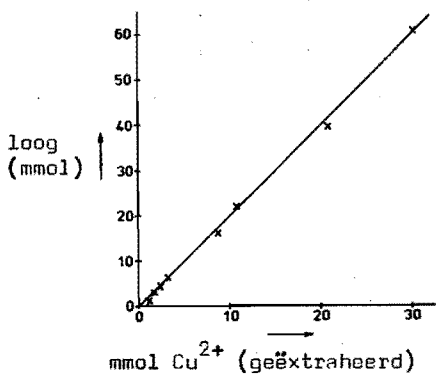


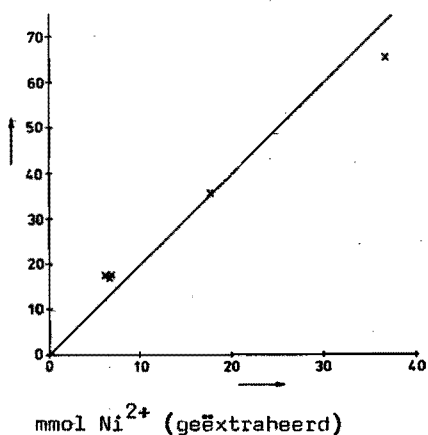
Fig. III.14.

Loogverbruik  $\text{Cu}^{2+}$ -extractie.

loog (mmol)

Fig. III.15.

Loogverbruik  $\text{Ni}^{2+}$ -extractie.



III.4.2.4. De invloed van vreemde zouten op de verdelingscoëfficiënt van Cu(II).

Deze experimenten zijn allen als volgt uitgevoerd: aan Cu(II) werd alleen een opgelost actief koperplaatje toegevoegd, hetgeen resulteert in een Cu-concentratie van 8 à 9 ppm. Vervolgens werden steeds toenemende hoeveelheden van het vreemde zout toegevoegd. Er zijn experimenten gedaan met toevoegingen van  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en  $\text{FeCl}_3$ . Voor de meetresultaten zie tabel III.9.

Toevoeging van $\text{NiSO}_4$		Toevoeging van $\text{Na}_2\text{SO}_4$		Toevoeging van $\text{FeCl}_3$	
Concentratie $\text{NiSO}_4$ mmol/l	$D_{\text{Cu}}$	Concentratie $\text{Na}_2\text{SO}_4$ mmol/l	$D_{\text{Cu}}$	Concentratie $\text{FeCl}_3$ mmol/l	$D_{\text{Cu}}$
0	16,8	0	6,30	0	66,8
1,3	23,8	1,64	6,26	4,26	37,2
3,9	33,8	4,93	5,94	21,3	37,9
13,0	24,3	16,4	5,67		
38,9	19,4	49,3	5,69		

Tabel III.9.

De invloed van vreemde zouten op  $D_{\text{Cu}}$ .  
pH = 4,5.

Extraktiemiddel: 0,3 mol/l oliezuur, 0,3 mol/l oxime in hexaan.

Het toevoegen van  $\text{NiSO}_4$  geeft voor de verdelingscoëfficiënt van  $\text{Cu}^{2+}$  een analoog gedrag als bij toevoeging van steeds toenemende hoeveelheden  $\text{CuSO}_4$ . Toevoeging van  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in steeds toenemende hoeveelheden blijkt een lichte daling van de verdelingscoëfficiënt van Cu(II) te veroorzaken. Uit de experimenten waarbij  $\text{FeCl}_3$  werd toegevoegd, blijkt alleen dat  $D_{\text{Cu}}$  vrij sterk daalt. Hier ligt de verklaring wellicht in complexvorming van  $\text{Cu}^{2+}$  met  $\text{Cl}^-$ . Deze complexen zijn aanzienlijk stabielere dan complexen van Cu(II) met sulfaat. Waarschijnlijk is het zo dat  $\text{Fe}^{3+}$  ook voor een deel geëxtraheerd wordt, daar de kleur van de organische fase zeer duidelijk verandert bij toevoeging van  $\text{FeCl}_3$  - oplossing. De organische fase blijft overigens wel helder.

Bij het experiment waarbij een geringe hoeveelheid  $\text{FeCl}_3$  werd toegevoegd ontstond geen neerslag van  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , bij het experiment met een grotere hoeveelheid  $\text{FeCl}_3$  wel. Van deze neerslagvorming is geen effect op  $D_{\text{Cu}}$  waarneembaar. Deze proef is overigens niet uitgevoerd bij een koperconcentratie van 8 ppm, maar bij een concentratie van ca. 0,4 g/l.

### III.5. De snelheid van de $\text{Cu}^{2+}$ -extraktie.

Met de één-druppel kolom zoals beschreven in III.2.3 werd de invloed van enige parameters op de snelheid van de  $\text{Cu}^{2+}$ -extraktie nagegaan. De metingen van de koperconcentraties werden ook hier uitgevoerd door toevoeging van  $^{64}\text{Cu}$ -tracer. Om de pH van de waterige oplossing in de kolom gedurende een experiment konstant te houden bleek het noodzakelijk een buffer toe te voegen. Hiervoor is een mengsel van azijnzuur en natriumacetaat gekozen. Gebleken is dat door een dergelijke toevoeging de verdelingscoëfficiënt van  $\text{Cu}^{2+}$  (bij een bepaalde pH) met ca. 50 % verlaagd wordt. Verondersteld is dat de snelheid van de extraktie niet of nauwelijks door de toevoeging van de buffer beïnvloed wordt, met andere woorden dat de dissociatie van de ontstane  $\text{Cu}^{2+}$ -acetaat complexen niet de snelheidsbepalende stap van de extraktie is. De koperconcentratie in de waterfase was bij alle experimenten 2 g/l. De flux van  $\text{Cu}^{2+}$ -ionen werd bepaald uit het gemeten verband tussen de koperconcentratie in de organische fase en de tijdsduur gedurende welke de druppels organische fase met de waterfase in contact geweest zijn. De massabalans op hoogte h voor koperionen luidt:

$$J_h \cdot 4 \pi R^2 dt = 4/3 \pi R^3 d \overline{C}_{\text{Cu}} \quad (\text{III.17})$$

Hierin stelt  $J_h$  de flux van koperionen op hoogte h en  $\overline{C}_{\text{Cu}}$  de koperconcentratie in de organische fase voor. Vergelijking (III.17) geeft direkt:

$$\frac{d \overline{C}_{\text{Cu}}}{dt} = \frac{3 J_h}{R} \quad (\text{III.18})$$

Uit III.18 volgt dat de helling van de grafiek  $\overline{C}_{\text{Cu}}$  versus t een maat is voor de flux van koperionen.

Fig. III.16.

$\bar{C}_{Cu}$  als functie van de contacttijd, variabele oximeconcentratie.

Oliefz = 10 % vol/vol.

pH	$\bar{OX}$ (g/l)
x	4,5
.	4,5
■	4,5
○	5,5
▲	5,5
+	5,5
	10
	35
	70

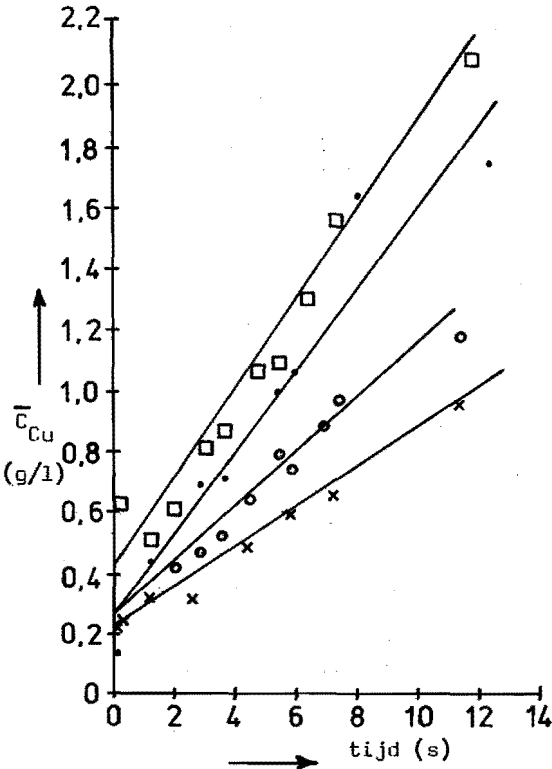
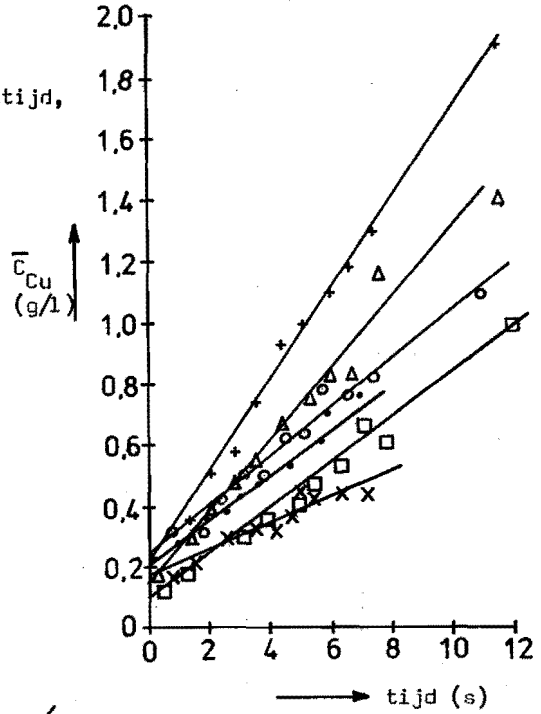


Fig. III.17.

$\bar{C}_{Cu}$  als functie van de contacttijd, variabele oliezuurconcentratie,  $\bar{OX} = 35$  g/l,

pH = 4,5.

Oliefz (% vol/vol)

x	5
○	5
+	15
■	20
•	20



In de figuren III.16 en III.17 zijn de metingen van  $\overline{C_{Cu}}$  als functie van de tijd bij variabele oxime- respektievelijk variabele oliezuurconcentratie gegeven. Zoals uit deze figuren blijkt kan het verband tussen  $\overline{C_{Cu}}$  en  $t$  redelijk benaderd worden door een rechte lijn. Dit betekent dat  $\frac{d\overline{C_{Cu}}}{dt}$ , en daarmee J, althans in het onderzochte gebied, konstant is. Voor het berekenen van de flux is dan ook lineaire regressie toegepast. Deze experimenten zijn samengevat in tabel III.10.

pH	OX g/l	Oliez. vol %	Druppel- straal mm	U cm/s	J ( $g/m^2s$ )
4,5	10	10	1,5	12,6	$2,0 \cdot 10^{-2}$
4,5	35	10	1,6	12,5	$3,7 \cdot 10^{-2}$
4,5	70	10	1,3	11,3	$6,0 \cdot 10^{-2}$
5,5	10	10	1,5	12,3	$3,4 \cdot 10^{-2}$
5,5	35	10	1,5	12,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
5,5	70	10	1,5	11,9	$7,0 \cdot 10^{-2}$
4,5	35	5	1,4	12,2	$3,6 \cdot 10^{-2}$
4,5	35	5	1,4	12,4	$2,6 \cdot 10^{-2}$
4,5	35	20	1,5	11,9	$5,8 \cdot 10^{-2}$
4,5	35	20	1,5	11,9	$6,6 \cdot 10^{-2}$

Tabel III.10.

Overzicht van de experimenten met de één-druppel kolom.

In fig. III.18 wordt het verband tussen de flux J en de oximeconcentratie in de organische fase bij een konstante oliezuurconcentratie (10 % vol/vol) weergegeven. Hieruit blijkt dat J lineair toeneemt met de oximeconcentratie en bovendien dat J stijgt met de pH.

In figuur III.19 worden de meetpunten weergegeven bij konstante oximeconcentratie (pH = 4,5). De meetpunten liggen te verspreid om een eenduidig verband te kunnen vaststellen. Wel lijkt het waarschijnlijk, als men mede in aanmerking neemt dat bij een oliezuurconcentratie gelijk 0 ook J gelijk 0 moet zijn, dat J minder dan lineair toeneemt met de oliezuurconcentratie.

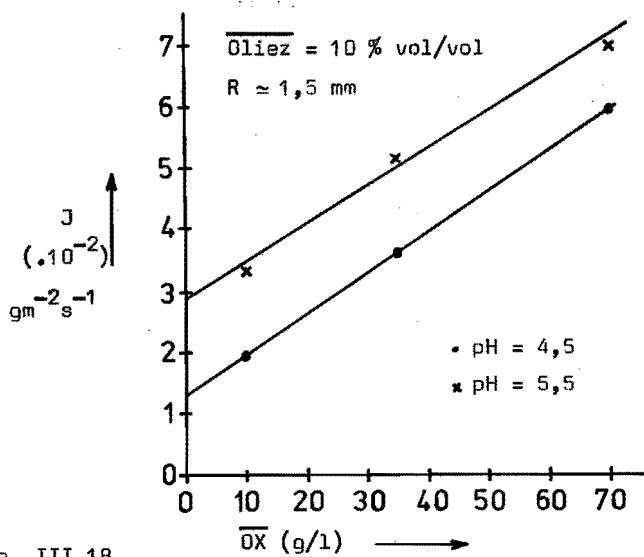


Fig. III.18.

De invloed van de oximeconcentratie op de flux.

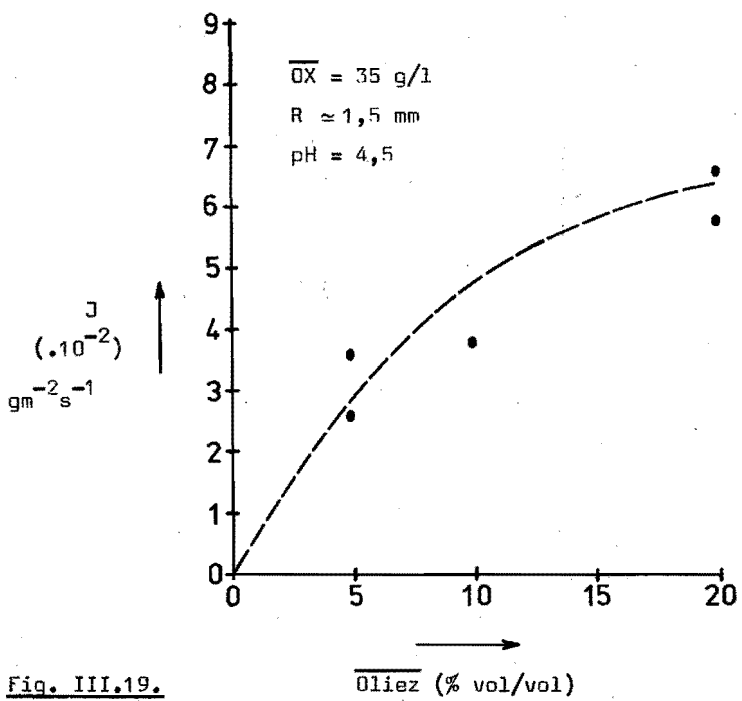


Fig. III.19.

De invloed van de oliezuurconcentratie op de flux.

Dit zou mogelijk zijn oorzaak kunnen vinden in een verzadiging van het fasegrensvlak met oliezuur. Als dit het geval zou zijn, dan moet een oppervlakte-reaktie van  $\text{Cu}^{2+}$  en oliezuur, althans gedeeltelijk, snelheidsbepalend zijn voor de koperextraktie. In tegenstelling hiermee is gebleken dat J afhangt van de straal van de druppels (fig. III.20), hetgeen zou kunnen wijzen op een bulkreaktie-limitering, immers er geldt dan bij een bepaalde pH bijvoorbeeld:

$$J \cdot 4 \pi R^2 = k_b (\overline{C_{\text{oliez}}})^p (\overline{C_{\text{OX}}})^q \cdot \frac{4}{3} \pi R^3, \quad (\text{III.19})$$

of:

$$J = \text{Konstante} \cdot R \quad (\text{III.20})$$

Voor het vaststellen van het verband tussen J en R zijn helaas te weinig metingen beschikbaar.

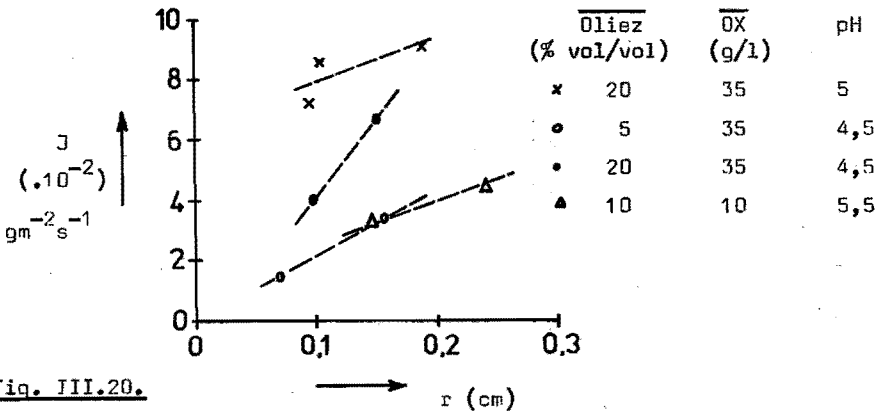


Fig. III.20.

De invloed van de druppelstraal op de flux.

Een mechanisme dat met deze waarnemingen overeenstemt zou bijvoorbeeld kunnen zijn:  $\text{Cu}^{2+}$  reageert aan het oppervlak met oliezuur tot een  $\text{Cu}^{2+}$ -oliezuur complex, dit complex reageert vervolgens in de bulk van de organische fase met het oxime. De waarnemingen zijn nu verklaarbaar als de snelheid van beide processen van dezelfde grootte-orde is. Dit mechanisme is natuurlijk zeer spekulatief en er zijn zeker vele varianten mogelijk.

### III.6. Continue experimenten.

In de mixer-settler zoals beschreven in III.2.4 zijn een aantal exploratieve experimenten uitgevoerd met betrekking tot de extractie van  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{2+}$  uit een waterige oplossing. Het extractiemiddel was een oplossing van 0,3 mol/l oliezuur en 0,3 mol/l cyclohexanonoxime in hexaan. De resultaten van enkele van deze experimenten worden in tabel III.11 gegeven.

#### $\text{Ni}^{2+}$ -extractie

pH	$\tau$ s	fase- verhouding vol/vol	$D_{\text{gem.}}$	$D_{\text{ev.}}$	Beginconc. metaal g/l
7,2	31	0,43	19	20	1,2
7,2	32	0,59	18	20	1,2
7,7	49	0,53	21	70	1,1
7,8	63	0,36	19	90	1,1

#### $\text{Cu}^{2+}$ -extractie

pH	$\tau$ s	fase- verhouding vol/vol	$D_{\text{gem.}}$	$D_{\text{ev.}}$	Beginconc. metaal g/l
5,5	34	0,31	15	22	1,5
5,6	41	0,31	29	25	1,5
5,7	18	0,26	6	27	0,9
5,7	22	0,28	8	27	0,9
5,9	27	0,33	18	34	0,7

Tabel III.11.

In deze tabel is  $\tau$  de verblijftijd in de menger.  $D_{\text{gem.}}$  is de verdelingscoëfficiënt welke bereikt wordt terwijl de opstelling stationair in bedrijf is.  $D_{\text{ev.}}$  is de verdelingscoëfficiënt bij evenwicht welke bij de ingestelde pH gemeten wordt aan dezelfde metaaloplossing en organische fase als welke bij het betreffende continue experiment worden gebruikt.

Uit de metingen kan geconcludeerd worden dat in een sterk geroerd vat binnen zeer korte tijd (30 à 40 s) zowel bij koper- als bij nikkelextractie evenwicht bereikt is. De experimenten met nikkel uitgevoerd bij grotere verblijftijd duiden hier weliswaar niet op, doch bij deze hoge pH-waarden is de verdelingscoëfficiënt zo hoog dat nauwkeurige meting met de atoomabsorptiemethode (na terugextractie van de organische fasemonsters) niet meer mogelijk is. De volgende verschijnselen werden waargenomen:

- De extractie van koper bij een voedingsconcentratie van meer dan 10 g/l is (bij een faseverhouding van ca. 1 : 2, en een pH van 5,5) niet meer mogelijk zonder dat een koperhydroxideneerslag in de waterfase gevormd wordt. Kennelijk blijft de  $\text{Cu}^{2+}$ -concentratie in de waterfase onder deze omstandigheden zo hoog dat neerslagvorming optreedt. Recirculatie van de waterfase uit de settler naar de menger waarin extractie plaatsvindt zou hiervoor een oplossing bieden.
- Indien de verhouding debiet organische fase : debiet waterfase boven een waarde van 1 stijgt, treedt fase-inversie op, dat wil zeggen de organische fase wordt continu. Deze emulsie zakt slechts zeer langzaam uit.
- Het verlies aan organische fase is vrij gering. Voor de waterfase na de extractie van  $\text{Cu}^{2+}$  (pH 5,5) geldt een TOC (totaalgehalte aan organische koolstof) van ongeveer 30 mg/l.
- Indien Cr in de voeding aanwezig is, wordt in de waterfase een neerslag van chroomhydroxide gevormd. Dit neerslag verzamelt zich voor een deel aan het grensvlak tussen organische en waterfase (zie III.7).
- De toevoeging van een extra hoeveelheid oxime aan het extractiemengsel verbetert de fasescheiding sterk.
- Het is mogelijk om zowel koper- als nikkelsulfaat uit te laten kristalliseren in de tweede mixer-settler. Hiervoor moet wel vrij geconcentreerd zwavelzuur (1 : 1) gebruikt worden. Het bezwaar hiervan is dat het cyclohexanonoxime dan sterk wordt aangetast.

### III.7. Extraktie uit slurries.

Beschouwt men een slib dat Fe, Cu, Ni, Cr en Zn bevat, dan zal bij de ontsluiting, zoals deze in hoofdstuk II beschreven is, een waterige oplossing van Cu, Ni, Cr en Zn ontstaan. Extraktie van Cu, Ni en Zn uit deze oplossing met een mengsel van oliezuur en cyclohexanonoxime in hexaan kan alleen uitgevoerd worden bij een pH waarbij Cr(III) als chroomhydroxide neerslaat. Wordt een mixer-settler voor de extraktie gebruikt, dan verzamelt dit  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  zich grotendeels aan het grensvlak tussen waterige en organische fase, hetgeen de fasescheiding sterk bemoeilijkt. In deze situatie is er vrij veel organische fase aan het  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  geadsorbeerd. Het gedrag van  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  in een mengsel van waterige en organische fase werd bekeken aan de hand van enkele experimenten waarbij een waterige  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -suspensie geroerd werd met een organische fase. Hierbij werden de volgende waarnemingen gedaan:

- Bij pH = 7,5 wordt  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  als vaste stof in de organische fase opgenomen. Uit deze suspensie van  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  in de organische fase kon de vaste stof niet door centrifugeren afgescheiden worden. Hetzelfde effect treedt op bij gebruik van zuiver hexaan als organische fase.
- Gebleken is dat een dergelijke suspensievorming niet optreedt bij gebruik van trichloorethyleen of trichloorethaan als oplosmiddel voor oliezuur en cyclohexanonoxime. Toepassing op grote schaal van deze oplosmiddelen is echter bezwaarlijk.
- Bij een pH < 7 ontstaat een dergelijke suspensie niet.

De verklaring voor dit gedrag is wellicht gelegen in de oppervlaktelading van het chroomhydroxide. Volgens Parks (59) ligt het isoelektrisch punt voor chroomhydroxide bij een pH van omstreeks 7. Verondersteld kan dan worden dat  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  vooral in de buurt van het ladingsnulpunt de neiging zal hebben een suspensie in de organische fase te vormen. Om de praktische uitvoerbaarheid van een extraktie uit een  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -suspensie te testen zijn een drietal experimenten gedaan in een pennenkolom (zie fig. III.21). De resultaten van deze experimenten zijn samengevat in tabel III.12.

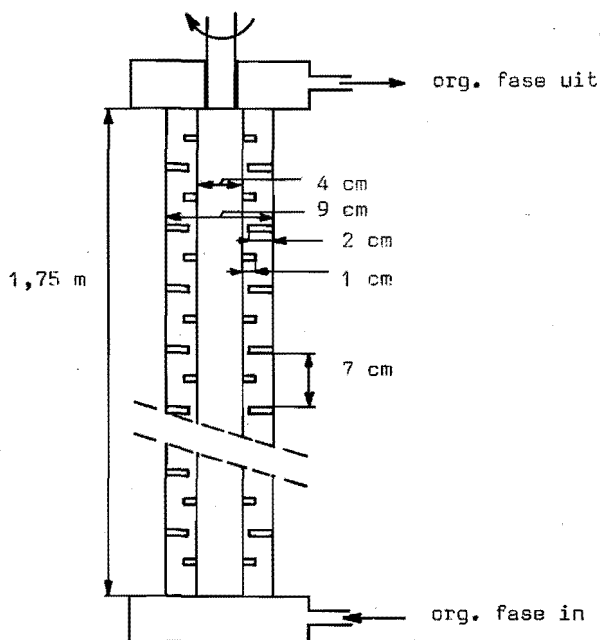


Fig. III.21.

Pennenkolom.

Tijdsduur proef min.	pH	Debiet org.fase l/h	$\overline{C}_{\text{oliez}}$ % vol/ vol	$\overline{C}_{\text{OX}}$ g/l	Roersnel- heid omw./ min.	$\overline{C}_{\text{Cu}}$ g/l	$\overline{C}_{\text{Cr}}$ g/l
25	5,8	8,6	5	35	88	$0,31 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,05$
30	5,8	9,1	5	80	64	$0,18 \pm 0,02$	0
60	5,8	8,6	5	80	64	$0,14 \pm 0,03$	$0,003 \pm 0,003$

Tabel III.12.

Bij de eerste twee experimenten werd een suspensie van  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  en  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  gebruikt waarbij het  $\text{Cu}^{2+}$  pas na neerslaan van het  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  werd toegevoegd.

Bij het laatste experiment werd een suspensie van gelijktijdig neergeslagen  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  en  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  gebruikt. Geconcludeerd kan worden dat de extractie van Cu uit een  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -suspensie op deze wijze goed mogelijk is, mits een hoge concentratie oxime gebruikt wordt en de roersnelheid niet te hoog is.

---





Met de gegevens uit de hoofdstukken II en III als basis, is het nu mogelijk om een processchema voor de terugwinning van koper, nikkel, zink en eventueel chroom uit metaalhydroxidenslib op te stellen. In I.3 is het principeschema van dit proces al gepresenteerd. In het hierna volgende zullen dit schema en enkele varianten van de uitvoeringsvorm wat nader uitgewerkt worden.

#### IV.1. Leaching.

Het is uiteraard onmogelijk om algemeen geldende regels te geven welke van toepassing zijn voor slib van willekeurige samenstelling en leeftijd. Daarom zal hier volstaan worden met enkele berekeningen aan het slib waar het meeste onderzoek aan gedaan is. De samenstelling hiervan wordt in tabel IV.1 nogmaals gegeven. Te verwachten is dat dit slib

##### Slibsamenstelling

Metaal	mg/g slib
Cr	30
Cu	70
Ni	20
Zn	10
Fe	50

relatief moeilijk te verwerken is. Hiervoor kunnen twee redenen aangegeven worden nl. - het is vrij sterk verouderd (ca. 4 maanden).

- het bevat alle beschouwde metalen.

Wat dit laatste betreft is te verwachten dat diverse soorten slib vrijkomen welke slechts enkele van de beschouwde metalen bevatten. Voor het geval geen ijzer aanwezig is, zoals bij sommige soorten galvanisch slib het geval is, is de leaching

##### Tabel IV.1.

uiteraard veel eenvoudiger. Het is dan voldoende om het slib in zijn geheel op te lossen in zwavelzuur. Als uitgegaan wordt van een concept waarin alle Nederlandse metaalhoudende afvallen van deze soort op een centrale plaats verwerkt worden verdient het dan ook aanbeveling om de verschillende slibsoorten toch zoveel mogelijk gescheiden te houden.

Keren we nu terug naar het slib van tabel IV.1 dan kan hiervoor op basis van de gegevens uit II.4.2.4 het verband tussen het aantal evenwichtstrappen (bij tegenstroomleaching) en de conversie voor de

verschillende metalen berekend worden. Dit verband is voor verschillende pH's weergegeven in de figuren IV.1 t/m IV.4. Hieruit blijkt dat, althans voor dit slib, voor het bereiken van hoge conversies in het algemeen meer dan één evenwichtstrap nodig is. Bovendien kan geconcludeerd worden dat de volledige verwijdering van chroom uit het slib bijzonder moeilijk is.

Het is natuurlijk zo dat bij een verlaging van de pH de conversie toeneemt. Indien ijzer aanwezig is kan de pH echter niet ongelimiteerd verlaagd worden. In de eerste plaats zou dit aanleiding geven tot een aanzienlijke stijging van het zuurverbruik, maar het zou eveneens storend werken bij de extractie van de metaalionen met een mengsel van oliezuur en cyclohexanonoxime. IJzer(III) wordt dan nl. voor een deel meegeëxtraheerd (zie fig. IV.5).

Uit figuur II.2 kan de oplosbaarheid van Fe(III) als functie van de pH bepaald worden. De evenwichtsconcentraties in afhankelijkheid van de pH worden in tabel IV.2 gegeven. De keuze van de pH voor leaching hangt

pH	Evenwichtsconcentratie Fe(III) (g/l)
2,0	3,15
2,5	0,72
3,0	0,17
3,5	0,04
4,0	0,01

nu dus af van de eisen welke aan de ijzerconcentratie gesteld worden. Bij een lage pH kan de leaching relatief eenvoudig en snel geschieden, maar komt ook veel Fe(III) vrij. Het is in principe natuurlijk wel mogelijk om Fe(III) uit de leachvloestof te verwijderen, bijvoorbeeld door de pH iets te verhogen.

Voor de praktische uitvoering van het leachproces zijn verschillende mogelijkheden aan te geven waarbij meer dan één

Tabel IV.2.

evenwichtstrap gerealiseerd kan worden. Enkele voorbeelden zijn:

- Tegenstroom-leaching.

Dit zou bijvoorbeeld gedaan kunnen worden in een van de gebruikelijke extractie-apparaten. De zeer lange verblijftijden van het slib welke nodig zijn en de nogal corrosieve aard van de vloestof zijn hier echter zeer bezwaarlijk. Een andere mogelijkheid is een aantal mengers met indikking van het slib tussen de mengers (zie fig. IV.6).

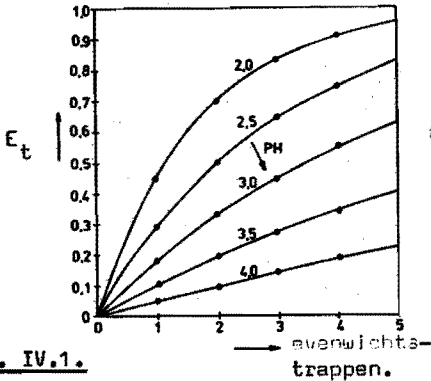


Fig. IV.1.

Chromom.

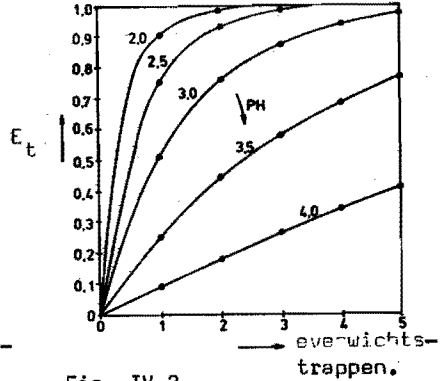


Fig. IV.2.

Koper.

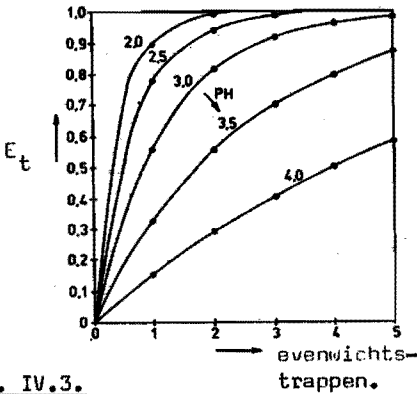


Fig. IV.3.

Nikkel.

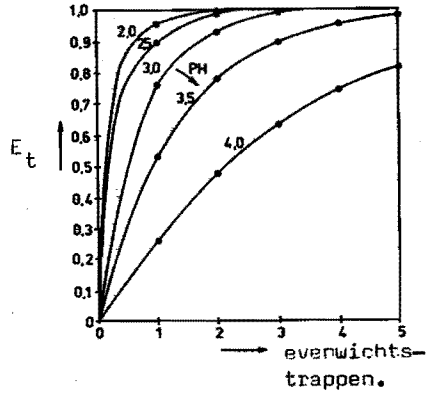


Fig. IV.4.

Zink.

Om binnen redelijke tijd evenwicht te bereiken moeten de slibdeeltjes tamelijk fijn gemaakt worden. Dit heeft echter tot gevolg dat de indikking of filtratie sterk bemoeilijkt wordt. Bovendien blijft (vooral bij indikking) veel zure oplossing in het slib achter, zodat het aantal mengers aanzienlijk groter moet zijn dan het aantal te bereiken evenwichtstrappen.

- Heap-leaching.

Het principe van de heap-leaching is zeer eenvoudig (zie fig. IV.7). Het slib wordt gestort en vervolgens wordt hier zuur overheen gespreid.

Dit zuur kan eventueel voor een deel gerecirculeerd worden hetgeen uiteraard van voordeel is als het slib-bed nagenoeg is uitgeput. Te verwachten is dat zeer lange verblijftijden nodig zijn en dat de hoogte van het vaste bed vrij klein gehouden moet worden in verband met de beperkte mechanische sterkte van het slib. Deze twee factoren leiden ertoe dat het ingenomen grondoppervlak bij deze uitvoeringswijze groot zal zijn. Heap-leaching is echter (mits voldoende ruimte beschikbaar is) zeer flexibel wat de samenstelling van de te verwerken afvalstoffen betreft.

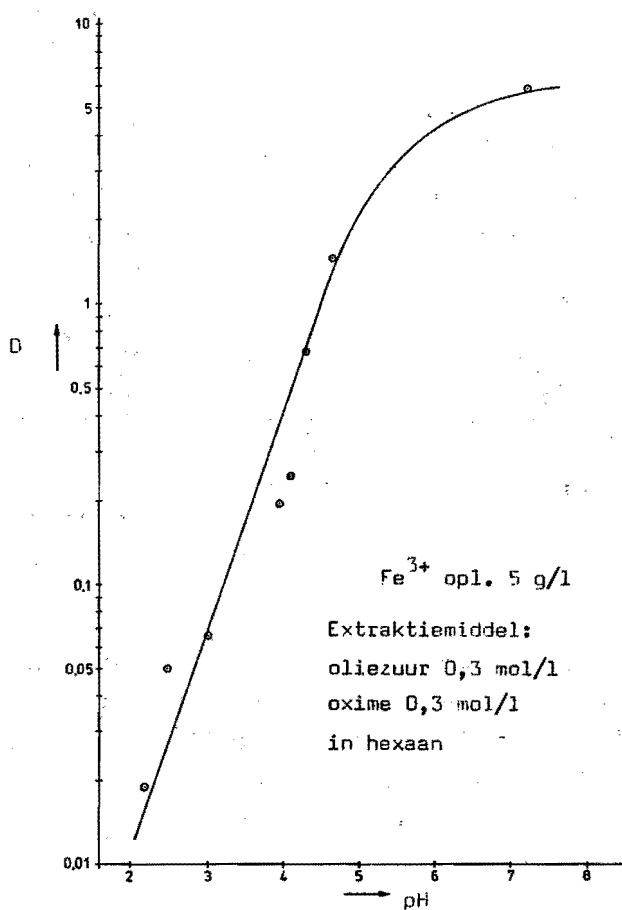


Fig. IV.5.

Extraktie van  $Fe^{3+}$ .

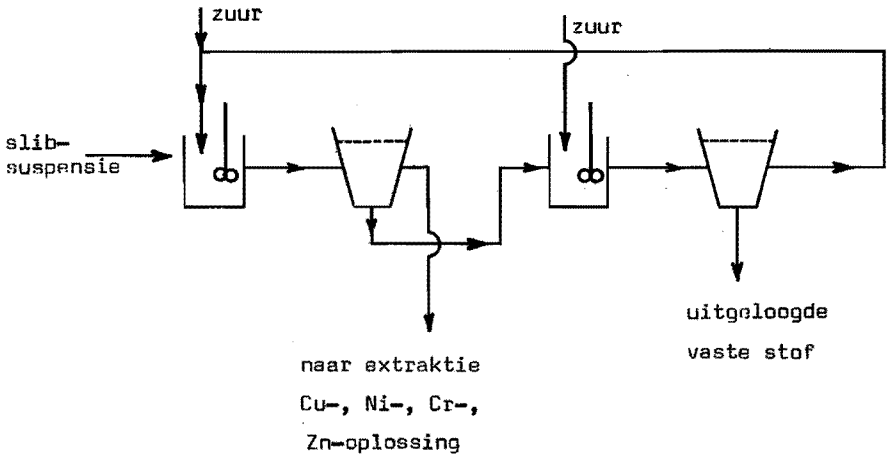


Fig. IV.5.  
Tegenstroomleaching.

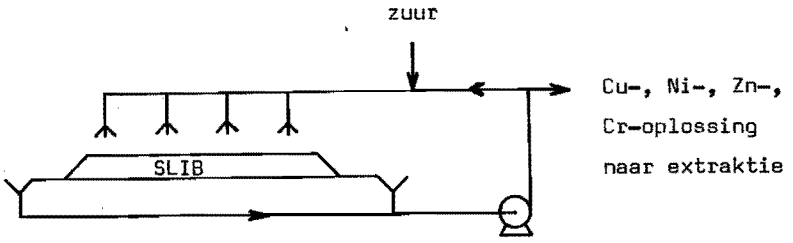


Fig. IV.7.  
"Heapleaching".

## IV.2. Extraktie.

Zoals in IV.1 beschreven levert leaching van een slib dat Fe, Cu, Ni, Zn en Cr bevat een vloeistof op waarin Cu-, Ni-, Zn- en Cr-ionen aanwezig zijn. Evenals bij de leaching levert het Cr(III) bij de extraktie van de metaalionen met behulp van een mengsel van oliezuur en cyclohexanonoxime problemen op. Voor de extraktie van Cu, Ni en Zn is nl. een verhoging van de pH noodzakelijk. Als Cr(III) in significante hoeveelheden aanwezig is zal dit in de vorm van  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  neerslaan. Gebleken is (zie III.7) dat dit onder sommige omstandigheden een suspensie in de organische fase vormt. Bij gebruik van een mixer-settler heeft het chroomhydroxide de neiging zich aan het fasengrensvlak in de settler te verzamelen. Er zijn aanwijzingen (zie III.7) dat deze moeilijkheden grotendeels vermeden kunnen worden door zeer nauwkeurige instelling van pH en roerintensiteit. Het proces moet dan wel zeer nauwkeurig geregeld worden. In verband met dit probleem lijkt het het beste om, indien Cr aanwezig is, niet achtereenvolgens Cu, Zn en Ni uit de leach-vloeistof te extraheren, maar dit in één stap te doen. Immers, dan is slechts in één extraktiestap  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  aanwezig, in het andere geval in drie stappen. Een dergelijke extraktie levert dan een organische fase welke  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Zn}^{2+}$  bevat.

Nemen we nu als voorbeeld een extraktiemiddel met een concentratie aan oliezuur zowel als oxime van ca. 0,3 mol/l dan kunnen we zeggen:  $\text{pH}_{0,5}$  voor Cu  $\approx$  3,8, voor Ni  $\approx$  6,1 en voor Zn  $\approx$  5,5 (zie tabel III.5). Op basis hiervan kan het verband tussen pH en de fractie geëxtraheerd metaal berekend worden (zie fig. IV.8). Hierbij is gemakshalve een faseverhouding van 1 : 1 aangenomen. Uit de figuur blijkt dat in dit voorbeeld bij een pH van ongeveer 4,7 de evenwichtstoestand zodanig is dat vrijwel alle koper in de organische fase, en vrijwel alle zink en nikkel in de waterfase aanwezig zijn. Als nu de organische fase met  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Zn}^{2+}$  welke bij de extraktie van de leach-vloeistof ontstaat teruggeëxtraheerd wordt bij een pH van 4,7, dan zullen  $\text{Zn}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{2+}$  overgaan in de waterfase, terwijl  $\text{Cu}^{2+}$  in de organische fase achterblijft. Na afscheiding van de  $\text{Cu}^{2+}$ -houdende organische fase van de waterige  $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  oplossing, kan  $\text{Cu}^{2+}$  bij een lagere pH ( $\text{pH} < 3$ ) uit de organische fase teruggeëxtraheerd worden (zie fig. IV.9).

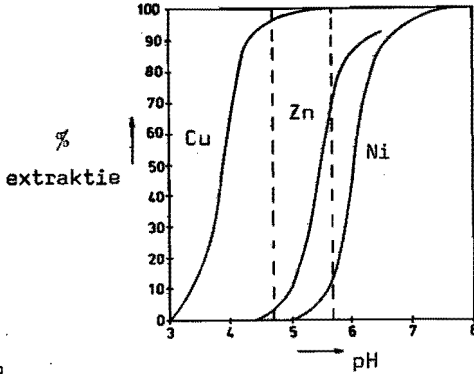


Fig. IV.8.

Evenwichtscurves in afhankelijkheid van de pH (faseverhouding 1 : 1).

De scheiding van  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Zn}^{2+}$  is niet in één stap mogelijk, zoals uit fig. IV.8 blijkt. De scheiding is wel mogelijk bij combinatie van enkele extractie- en wastappen. Nemen we als voorbeeld een pH van 5,7, dan wordt  $\text{Zn}^{2+}$  voor 70 % en  $\text{Ni}^{2+}$  voor 15 % geëxtraheerd.

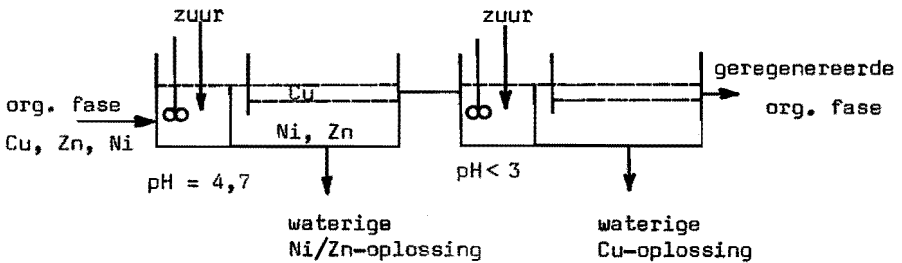


Fig. IV.9.

De scheiding van Cu van Ni en Zn.

De scheidingsresultaten van twee eenvoudige combinaties van extractie- en wastappen zijn in figuur IV.10 en IV.11 vermeld. Hierbij is aangenomen dat  $\text{Zn}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{2+}$  in de uitgangsooplossing beide in een concentratie van 1 g/l aanwezig zijn. Het  $\text{Ni}^{2+}$ -rijke product is de waterfase welke na de extractie overblijft. De  $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  verhouding hierin kan willekeurig hoog gemaakt worden door het aantal extractiestappen te verhogen. Het  $\text{Zn}^{2+}$ -rijke product is de organische fase welke na wassen overblijft.



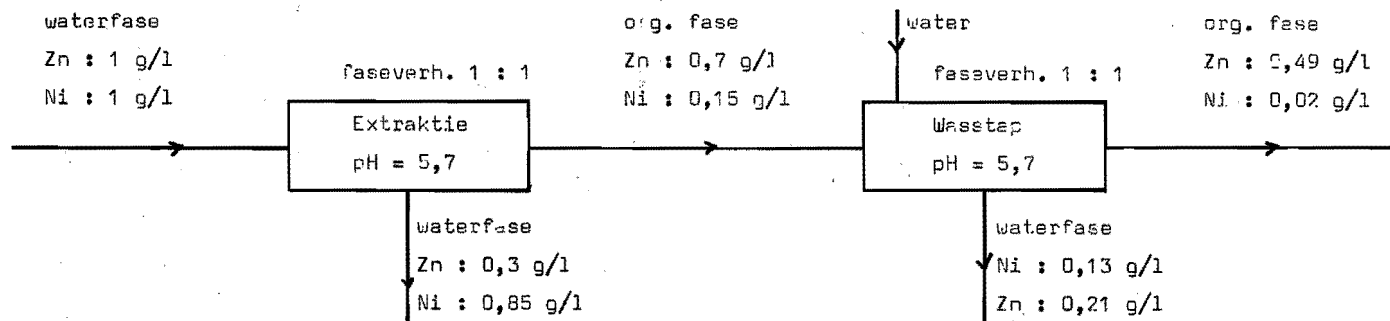


Fig. IV.10.

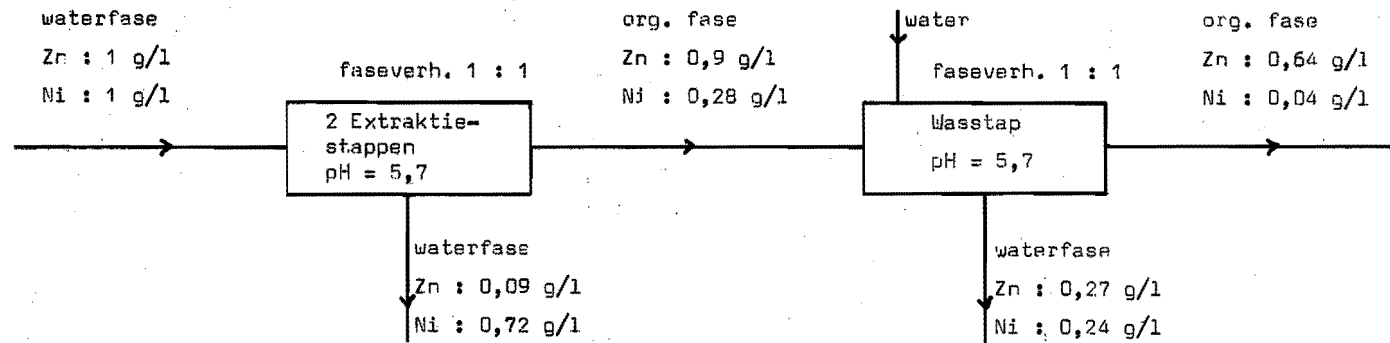


Fig. IV.11.

Hieruit is uiteraard door middel van terugextractie bij lage pH een waterige  $Zn^{2+}$ -oplossing te winnen. Ook hier kan de  $Zn^{2+}/Ni^{2+}$  verhouding door verhoging van het aantal stappen willekeurig hoog gemaakt worden. De waterfase welke bij het wassen vrijkomt moet naar de 1e extractiestap teruggevoerd worden. Naarmate de produkten zuiverder moeten zijn, moet meer op deze wijze gerecirculeerd worden. De keuze van de combinatie van extractie- en wasstappen zal enerzijds afhangen van de concentratieverhouding  $Ni^{2+}/Zn^{2+}$  in de voeding en anderzijds van de eisen welke aan de zuiverheid van de produkten gesteld worden. Wat betreft de terugextractie van metaalionen uit een organische naar een waterige fase kan nog opgemerkt worden dat hier nog een keuzemogelijkheid bestaat ten aanzien van de vorm waarin de metaalionen uiteindelijk gewonnen worden. Bij proeven in mixer-settlers op laboratoriumschaal is nl. gebleken dat het mogelijk is om, althans bij gebruik van zwavelzuur, de extractie zodanig uit te voeren dat de waterige fase verzadigd raakt aan metaalsulfaat, zodat dit gaat uitkristalliseren. Dit is in figuur IV.12 voor het geval van  $Cu^{2+}$ -houdende organische fase geschetst.

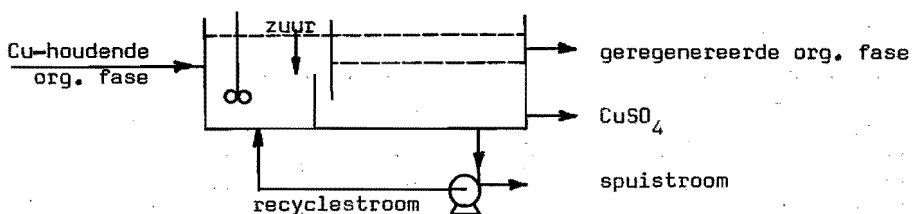


Fig. IV.12.

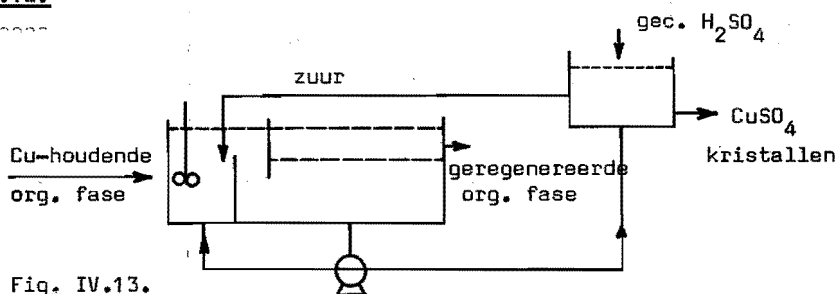


Fig. IV.13.

Deze werkwijze heeft twee voordelen, nl.:

- De kristallisatie houdt voor het betreffende metaalsulfaat een extra zuivering in.
- Het verbruik van zwavelzuur is veel kleiner.

Het is hierbij wel noodzakelijk om een hoge recycleverhouding en hoge zuurconcentraties toe te passen. Dit laatste heeft het bezwaar dat het cyclohexanonoxime uit het extraktiemiddel wegreageert met het zuur. Om dit bezwaar te ondervangen kunnen terugextractie en kristallisatie ook los van elkaar uitgevoerd worden. Een voorbeeld hiervan wordt gegeven in figuur IV.13 (weer voor  $\text{Cu}^{2+}$  als voorbeeld).

### IV.3. Processchema.

Het processchema voor de verwerking van metaalhydroxidenslib e.d. zou er dan bijvoorbeeld uiteindelijk uit kunnen zien zoals aangegeven in fig. IV.14. In het navolgende zal de toepassing van dit proces kort besproken worden. Uit schattingen (zie hoofdstuk I en lit. 50) volgt dat in Nederland per jaar ca. 22.000 ton afval beschikbaar is dat in aanmerking komt om via het onderzochte proces verwerkt te worden. Dit afval bestaat uit ca. 10.000 ton slib (30 % droge stof) en ca. 12.000 ton concentraatbaden (gemiddelde concentratie ca. 75 g/l). De (geschatte) samenstelling op metaalbasis van deze afvalstromen wordt gegeven in tabel IV.3.

Concentraten (900 ton metaal/jaar)		Slib (1500 ton metaal/jaar)	
Metaal	(gew.) %	Metaal	(gew.) %
Fe	80,0	Fe	82,7
Cu	10,8	Cu	1,2
Zn	8,6	Zn	2,8
Ni	0,2	Ni	6,5
Cr	0,4	Cr	6,8

Tabel IV.3.

Samenstelling op metaalbasis van de beschouwde afvalstromen.

Indien verondersteld wordt dat deze afvalstromen op één centrale plaats verzameld en verwerkt worden dan kunnen de verschillende stromen van processchema IV.14 berekend worden. De resultaten van deze berekeningen worden gegeven in tabel IV. 4. Hierbij is aangenomen dat de debieten van water- en organische fase gelijk zijn.

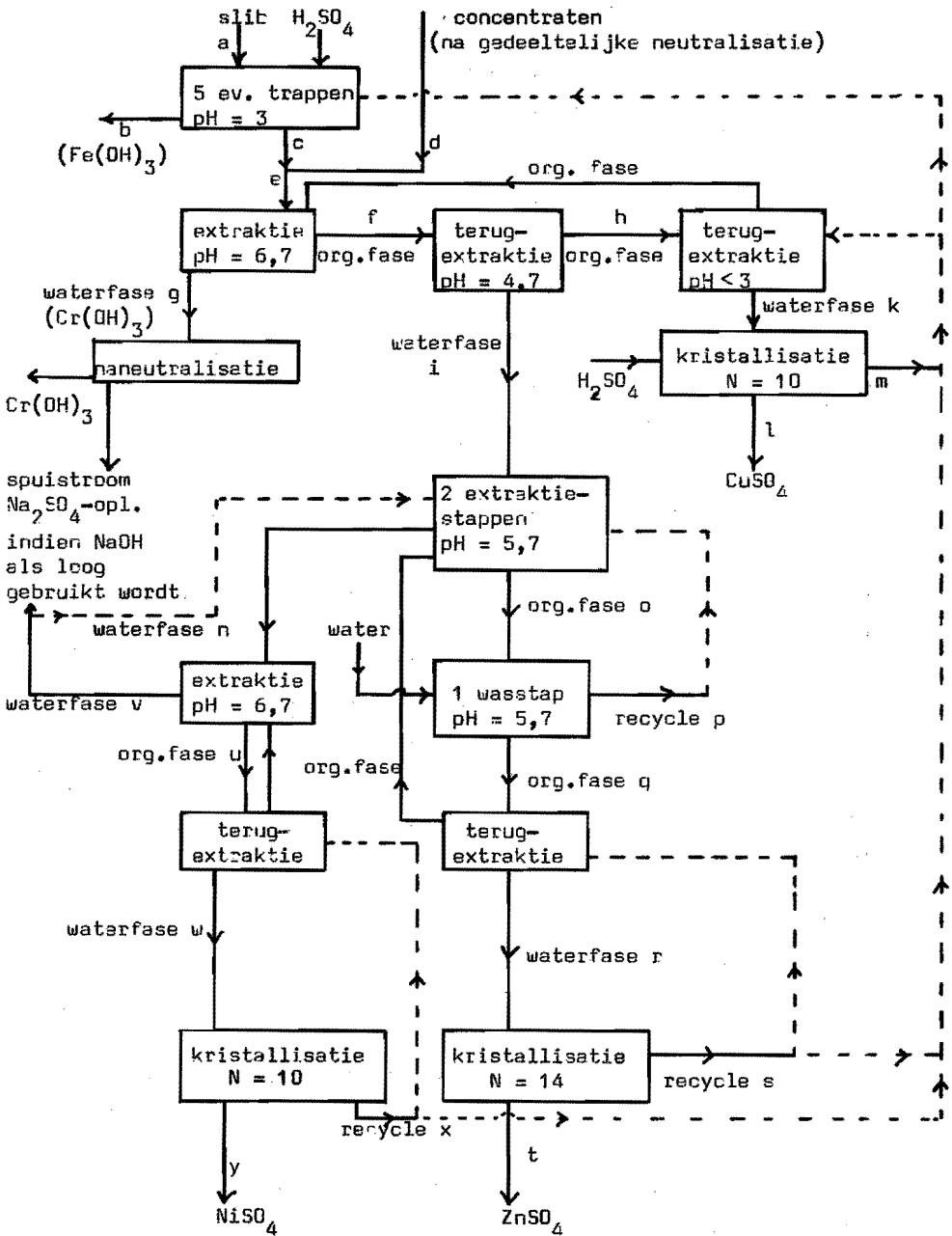


Fig. IV.14.  
 Processchema.

Stroom	Fe	Cu	Zn	Ni	Cr
a	1240,5	18	42	97,5	102
b	1221,8	0,4	0	1,0	38,8
c	18,7	17,6	42	96,5	63,2
d	5	97,2	77,4	1,8	3,6
e	23,7	114,8	119,4	98,3	66,8
f	19,8	113,9	111,9	92,5	-
g	3,9	0,9	7,5	5,8	66,8
h	8,9	111,4	2,7	0,1	-
i	8,9	2,5	109,2	92,4	-
k	8,9	111,4	2,7	0,1	-
l	-	103,0	-	-	-
m	8,9	8,4	2,7	0,1	-
n	0,4	-	9,8	66,5	-
o	8,5	2,5	99,4	25,9	-
p	1,7	-	31,1	22,7	-
q	6,8	2,5	68,3	3,2	-
r	6,8	2,5	68,3	3,2	-
s	6,8	2,5	5,1	3,2	-
t	-	-	63,2	-	-
u	0,3	-	9,2	62,7	-
v	0,1	-	0,6	3,8	-
w	0,3	-	9,2	62,7	-
x	0,3	-	9,2	5,6	-
y	-	-	-	57,1	-

Tabel IV.4.

Processtromen (zie fig. IV.14).

Hoeveelheden in ton/jaar (met verwaarlozing van recirculatiestromen).

Verder is er van uitgegaan dat de concentraten gedeeltelijk geneutraliseerd worden ter verwijdering van Fe(III) alvorens ze met de leachvloeistof gemengd worden. Het Fe(III)-slib dat hierbij ontstaat kan, als het te veel andere metalen bevat, eveneens aan een leachproces onderworpen worden. Daar voor de stromen m,p,s,x en v verschillende mogelijkheden bestaan om deze te recirculeren binnen het proces, zijn deze stromen niet in de berekeningen opgenomen.

Het beeld van het proces zoals gegeven in tabel IV.4 verandert hierdoor echter niet essentieel. Wat betreft de terugextractie en kristallisatie is verondersteld dat deze uitgevoerd worden zoals aangegeven in fig. IV.13. De hoeveelheid metaalsulfaat welke uitkristalliseert is berekend aan de hand van de oplosbaarheid van het metaalsulfaat in zwavelzuur (lit. 94). Voor het zwavelzuur werd in het geval van Cu en Ni een normaliteit van 10, in het geval van Zn een normaliteit van 14 aangenomen. De produkten, die bij dit voorbeeld van het hier voorgestelde proces verkregen worden, zijn:

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , waarvan het metaalgehalte voor ca. 97 % uit Fe bestaat.
- $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (verontreinigd). Het metaalgehalte bestaat voor ca. 80 % uit Cr. Dit Cr is hier wellicht nog in bruikbare vorm uit te winnen.
- Cu-, Ni- en  $\text{ZnSO}_4$  met een goede zuiverheid.

Een ruwe schatting van de kosten van een dergelijk proces wordt in de appendix gegeven.

---

Voor een metaalhydroxidenslib dat  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  en  $Zn^{2+}$  bevat kan het evenwicht dat bij ontsluiting met verdund zwavelzuur tussen metaalionen in de vaste stof en metaalionen in de waterfase ontstaat wat betreft de pH-afhankelijkheid redelijk beschreven worden met de massawerkingswet.

Veroudering van het slib kan de evenwichtsliggingen sterk beïnvloeden. Deze zijn dan ook voor een bepaald soort slib niet direkt te voorspellen.

Indien de ontsluiting zodanig wordt uitgevoerd dat  $Fe^{3+}$  voor het grootste deel als vast ijzer(III)hydroxide achterblijft, dan komt de evenwichts-ijzerconcentratie in de vloeistof redelijk overeen met literatuurwaarden.

Om de invloed van de slibconcentratie op de evenwichtsconversie te kunnen beschrijven moet het model aangevuld worden met adsorptie van de metaalionen aan het slib.

$Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  en  $Ni^{2+}$  kunnen vrijwel volledig uit een dergelijk slib verwijderd worden. De volledige verwijdering van  $Cr^{3+}$  levert problemen op.

Het zuurverbruik per equivalent vrijgemaakte metaalionen is onafhankelijk van de slibsamenstelling.

De oplosbaarheid van  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  en  $Cr^{3+}$  uit een hydroxidenslib dat een tamelijk hoge concentratie aan ijzer(III)hydroxide bevat is goed te beschrijven met een "shrinking core" model, indien verondersteld wordt dat de diffusie van de metaalionen door de vaste stof limiterend voor de transportsnelheid is.

De effectieve diffusiecoëfficiënt van een bepaalde metaalionsoort is o.a. afhankelijk van de samenstelling en leeftijd van het slib en van de samenstelling van de vloeistof.

Voor het winnen van  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  en  $Zn^{2+}$  uit een waterige oplossing is een oplossing van technisch oliezuur en cyclohexanonoxime in een alifatisch oplosmiddel een zeer geschikt extraktiemiddel. Met gebruikmaking van dit extraktiemiddel is het eveneens mogelijk deze drie metalen van elkaar te scheiden.

Het verband tussen de verdelingscoëfficiënt D van een metaalionsoort en de pH kan over een tamelijk groot gebied beschreven worden met een vergelijking van de vorm:

$$D = K \frac{[\overline{RH}]^2 [\overline{OX}]}{[H^+]^2}$$

Voor  $Ni^{2+}$  geeft deze vergelijking ook de invloed van de extractie-middelsamenstelling redelijk weer. Voor  $Cu^{2+}$  is dit alleen bij lage oliezuurconcentraties het geval.

De beginconcentratie  $Cu^{2+}$  kan evenals de aanwezigheid van vreemde zouten bij extractie van  $Cu^{2+}$  een tamelijk groot effect hebben op de verdelingscoëfficiënt van  $Cu^{2+}$ .

De beginsnelheid van de  $Cu^{2+}$ -extractie in een één-druppel kolom is lineair afhankelijk van de cyclohexanonoximeconcentratie in de organische fase, waarschijnlijk minder dan lineair afhankelijk van de oliezuurconcentratie in de organische fase en stijgt met stijgende druppeldiameter. Deze beginextractiesnelheid is vrij hoog.

Bij extractie in een mixer-settler van  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  en  $Zn^{2+}$  uit een waterige oplossing die tevens  $Cr^{3+}$  bevat levert het neerslaan van  $Cr(OH)_3$  moeilijkheden op bij de fasescheiding. Deze problemen kunnen wellicht ondervangen worden door de extractie in een kolom uit te voeren.

Hoewel de aanwezigheid van  $Cr^{3+}$  zowel bij de ontsluiting als bij de extractie enige problemen oplevert, is het mogelijk om op basis van een ontsluiting met verdund zwavelzuur en extractie met een mengsel van oliezuur en cyclohexanonoxime  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  en  $Zn^{2+}$  terug te winnen uit een hydroxidenslib dat  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  en  $Zn^{2+}$  bevat.



## APPENDIX

De kosten van verwerking van 10.000 ton/jaar metaalhydroxidenslib en 12.000 ton/jaar concentraten zijn geschat op basis van het proces-schema van fig. IV.14. De noodzakelijke kapitaalsinvestering is berekend op basis van schattingen van de "kale" apparaatkosten (voorjaar 1977). Uit deze "kale" apparaatkosten kan dan de totaal benodigde investering geschat worden (lit. 173,174). De jaarlijkse verwerkingskosten worden berekend uit:

- Kapitaalskosten, berekend op annuïteitsbasis. Afschrijving in 5 jaar van de gehele verwerkingseenheid. Rente 10 %.
- Personeelskosten. De personeelskosten voor produktie zijn afhankelijk van de uitvoeringsvorm van het proces. De overige personeelskosten (toezicht en beheer, laboratorium, administratie) zijn hiervan onafhankelijk genomen en geschat op 760 kf/j. (1 kf = f 1.000,--).
- Onderhoudskosten. Deze worden geschat op 5 % van het totaal geïnvesteerde kapitaal.
- Het energiegebruik is onafhankelijk van de procesvoering genomen en geschat op ca. 50 kf/j.
- De chemicaliënkosten worden geschat op 1.560 kf/j.
- Als "overhead"kosten wordt 60 % van de jaarlijkse loonkosten voor toezicht en beheer, produktie en onderhoudskosten genomen.

In tabel A.1 wordt de geschatte totaal benodigde kapitaalsinvestering gegeven voor enkele uitvoeringswijzen van het leach-proces nl.:

- a ) "Heap-leaching", waarbij de verblijftijd van het slib 1 maand is. Naar alle waarschijnlijkheid zal het niet mogelijk zijn om alle soorten slib binnen deze tijd voldoende te "leachen".
- b ) "Heap-leaching" met een verblijftijd van 3 maanden.
- c,d) Continue tegenstroomleaching waarbij 9 praktische trappen toegepast worden. Deze 9 praktische trappen geven een rendement overeenkomend met 5 evenwichtstrappen.

De investeringen zijn berekend voor het geval van continue bedrijfsvoering (c) en voor bedrijfsvoering in 5-daagse werkweek (8 uur/dag, d). Bovendien is in deze tabel onder e) de geschatte investering voor het extraktiegedeelte van het proces alsmede de investering van opslag en nabewerking opgenomen.

Processtap	Kale app.kosten	Totaal benodigde investering
Leaching a)	1.720	5.230
b)	3.500	10.640
c)	1.598	7.350
d)	3.096	14.240
Extraktie Opslag Nabewerking	e) 1.432	6.590

Tabel A.1.

Geschatte investeringskosten voor procesonderdelen (kf).

Uit deze gegevens kunnen de brutoverwerkingskosten per jaar berekend worden, en daaruit samen met de transportkosten en de opbrengst van de produkten, de totale kosten per ton afval. De optimale ligging van de verwerkingsplaats, rekening houdend met de spreiding van de afvalbronnen (bedrijven) over Nederland, is de omgeving van Utrecht. Bij wegtransport van het afval zullen de totale transportkosten per jaar ongeveer 650 kf bedragen. In tabel A.2 wordt een overzicht gegeven van de schattingen van de totale verwerkingskosten.

Systeem	Totaal investering (kf)	Totale verwerkingskosten (kf/j)	Opbrengst produkten (kf/j)	Netto verwerkingskosten excl. transport (kf/j)	Totale kosten per ton afval (f/ton)
a + e	11.820	7.033	2.830	4.203	221,-
b + e	17.230	8.893	2.830	6.063	306,-
c + e	13.940	8.242	2.830	5.412	276,-
d + e	20.830	10.131	2.830	7.301	362,-

Tabel A.2.

Overzicht verwerkingskosten.

**Conclusies:**

- De totale kapitaalsinvestering varieert afhankelijk van het gekozen systeem tussen de 11 en 20 miljoen gulden.
- De totale kosten van verwerking (inclusief transport) variëren tussen f 220,- en f 360,- per ton afval. Hierbij is elke vorm van metaalafval (slib en concentraat) als gelijkwaardig gerekend.

De kostenschattingen zoals deze in de appendix gegeven worden zijn waarschijnlijk aan de hoge kant. Bovendien kan het medebetrekken van chroomterugwinning in de berekeningen de verwerkingskosten per ton mogelijk gunstig beïnvloeden. Het lijkt dan ook aannemelijk dat de hier gegeven verwerkingskosten eerder maximum- dan minimumkosten zijn.

SYMBOLENLIJST

A	: specifiek oppervlak	$m^2/kg$
a	: stoechiometrische coëfficiënt	
C	: concentratie	mol/l
$\bar{C}$	: concentratie in organische fase	mol/l
D	: verdelingscoëfficiënt	
d	: diameter deeltje	m
D	: diffusiecoëfficiënt	$m^2/s$
$D_{eff}$	: effectieve diffusiecoëfficiënt	$m^2/s$
E	: conversie	
F	: Faraday konstante	Coulomb/ mol equiv.
f	: $D_{eff}/D_H$	
f(R)	: fraktie deeltjes met straal tussen R - $\Delta R$ en R + $\Delta R$	
J	: flux	mol/ $m^2 s$
K	: reactie-evenwichtskonstante	
$K^a$	: adsorptie-evenwichtskonstante	
k	: stofoverdrachtscoëfficiënt	m/s
$k_r$	: reactiesnelheidskonstante	
$(pH)_{0,5}$	: pH waarbij D = 1	
R	: straal	m
	: gaskonstante	J/mol K
r	: straal	m
S	: slibconcentratie	kg/ $m^3$
T	: absolute temperatuur	K
t	: tijd	s
V	: volume	$m^3$
X	: relatieve conversie	
z	: valentie	

$\Delta H^+$	: zuurverbruik	mol
$\varphi$	: elektrische potentiaal	V
$\rho_s$	: dichtheid slib	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_e$	: elektrische ruimteladingsdichtheid	Coulomb/l
$\sigma$	: aantal sites/m <sup>2</sup>	
$\tau$	: verblijftijd	s

### Indices

b	: waterfase
c	: op het reactiefront
H	: waterstofionen
h	: op hoogte h
i	: ionsoort i
M	: metaalionen
s	: vaste fase
t	: op tijdstip t
	: totaal
v	: vrij

## LITERATUUR

1. R.N. Rickles, Chem. Eng. 72 (20), 133-152 (1965).
2. S.V.A.-rapport 1305, De verwijdering van moeilijk verwerkbare in hoofdzaak chemische afvalstoffen, Amersfoort, januari 1976.
3. Afvalstoffen bij oppervlaktebehandelingen van metalen, Vereniging voor oppervlaktetechnieken van metalen, Bilthoven, 30 november 1972.
4. L. Hartinger, Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie. Carl Hanser Verlag, München, Wien, Bd 1 Chemie. 1 Aufl. 1976.
5. A.J. de Groot, E. Allersma in P.A. Krenkel ed., Heavy metals in the aquatic environment, 85-95, Pergamon Press, Oxford, 1975.
6. S.V.A.-rapport 1698, Verwijderingsmogelijkheden voor metaalhydroxide slibstoffen, Amersfoort, juni 1976.
7. D.S. Flett, Chem. Ind. (London) 1971, 300-302.
8. M.D. Rosenzweig, Chem. Engineering, March 29, 1976, 78-80.
9. Anon, Umwelt, 1974, no 2, 48.
10. W.H. Burt, J. of Metals, July 1966, 819-823.
11. A.B. Clarke, Chem. Engineer, 25, no 1, 19-23, 1974.
12. A.W. Fletcher, Chem. Ind. (London) 1971, 776-780.
13. A.W. Fletcher, Chem. Ind. (London) 1973, 414-419.
14. D.S. Flett, D. Pearson, Chem. Ind. (London) 1975, 639-645.
15. M.A. Hughes, Chem. Ind. (London) 1975, 1042-1046.
16. D.V. Jackson, Chem. Ind. (London) 1975, 1015-1017.
17. A.T. Kuhn, Chem. Ind. (London) 1971, 946-950.
18. H. Reinhardt, Chem. Ind. (London) 1975, 210-213.
19. J.B. Scuffham, G.A. Rowden, Chem. Eng. (London), 1972, no 268, 444-450.
20. J.D. Swanwick, J.V. O'Gorman, Chem. Ind. (London), 1973, 573-575.
21. A.B. Wheatland, C. Gledhill, J.V. O'Gorman, Chem. Ind. (London) 1975, 632-639.
22. K.H. Adams, Metalloberfläche, 29 (1975), no 5, 263-268.
23. G. Barthel, Chemie-Technik, 5 (1976), no 6, 233-238.
24. A.R. Burkin, J.E.A. Burgess, Het Ingenieursblad 41 (1972) no 17, 459-463.
25. J.W. Copius Peereboom, Chem. Weekblad, 15 juni 1973, 9-11.
26. H.R. Cripps, N.P. Isaias, A. Jowett, Hydrometallurgy 1, (1976), 373-387.
27. D.S. Flett, D.R. Spink, Hydrometallurgy 1 (1976), 207-240.

28. J.E. Germain, Jour.Water Poll.Control Fed., 45, 1192-1198, 1973.
29. B. Göransson, P.O. Moberg, Jour.Water Poll.Control Fed., 47, 764-772, 1975.
30. L. Hartinger, Metalloberfläche, 29, (1975), no. 5, 221-231.
31. D.V. Jackson, Metal Finishing J., 1972, 18, 235.
32. H.C. de Jong, Chem. Weekblad, 23 mei 1975, 17-18.
33. K.B. Keating, J.M. Williams, Resource Recovery and Conservation, 2, (1976), 39-55.
34. F.B. Leitz, Environ, Sci. and Technol., 10, (1976), 136-139.
35. K. Marquardt, Metalloberfläche 21, (1967), no. 10, 289-299.
36. K. Marquardt, Oberfläche-Surface, 10 (1969), no. 1, 30-37.
37. K. Marquardt, Galvanotechnik, 65, (1974), no. 1, 2-15.
38. K. Marquardt, Metalloberfläche, 29, (1975), no. 4, 188-195.
39. K. Marquardt, Metalloberfläche, 29, (1975), no. 5, 232-240.
40. D. Pearson, J.M. Shirley, J. appl.chem. Biotechnol., 23, (1973), 101-109.
41. L. Rédey, I. Kovács, I. Zorkócy, International Chem. Engineering, 16, (1976), no. 1, 30-37.
42. F. Rüb, Metalloberfläche, 22, (1968), no. 3, 65-69.
43. M.J. Thomas, T.L. Theis, Jour.Water Poll.Control Fed., 48, 2032-2045, 1976.
44. J.E. Waterman, PT-P, 31, (1976), no. 11, 638-643.
45. R. Weiner, Metalloberfläche, 29, (1975), no. 9, 435-439.
46. Anon. Metalloberfläche, 29, (1975), no. 10, 521-522.
47. Anon. PT-P, 30, (1975), no. 12, 381-383.
48. J.W. Patterson, R.A. Minear in P.A. Krenkel ed., Heavy Metals in the aquatic environment, 261, Pergamon Press, Oxford, 1975.
49. J.F. Malina, R. Makela, A.I.Ch. E.Symp. Series, 68, no. 122, 48-57.
50. M. Tels, Terugwinning van zware metalen uit de afvalstromen van de galvanische en beitsindustrieën: een technisch-economische studie voor de situatie in Nederland, Verslag college Procesontwikkeling, T.H. Eindhoven, voorjaar 1977.
51. D.R. George e.a. Preliminary technical description of a process for separating copper and zinc by solvent extraction and for chemical refining of base metal concentrates. Preliminary report, 1967, Salt Lake City, US Bureau of Mines, Metallurgical Research Centre.
52. D. Pearson, Reclamation Industries Review, July 1972, 10-11.
53. J.O. Leckie, R.O James, in A.J. Rubin ed. Aqueous environmental chemistry of metals, ann arbor science publishers inc, ann arbor, Michigan, USA, 1974, 1-76.
54. F.J.J. Brinkmann H<sub>2</sub>O (6), 1973, no. 20, 510-514.

55. S.V.A.-rapport no. 2051, metaalhydroxide slibstoffen, afgewerkte beitsbaden en overige concentraten, Amersfoort, december 1976.
56. Anon. H<sub>2</sub>O (7), 1974, no. 15, N 58.
57. E.C. Mantle, Chem. Ind. (London), 1976, 716-720.
58. Anon. H<sub>2</sub>O (9), 1976, no. 11, 216.
59. S. Bhatia, R. Jump, Environ. Sci. and Technol., 11, (1977), 752-755.
60. F. Vernon, Chem. Ind. (London), 1977, 634-637.
61. K.C. Jones, R.R. Grinstead, Chem. Ind. (London), 1977, 637-641.
62. D.S. Flett, Chem. Ind. (London), 1977, 641-646.
63. E.P. Mignonsin, M. Guillaume, H<sub>2</sub>O (8), 1975, no. 18, 368-373.
64. A.H. Dirkzwager, R. Karper, H<sub>2</sub>O (8), 1975, no. 4, 66-71.
65. M.J. Slater, M. Zumer, in G.A. Davies, J.B. Scuffham ed., Hydro-metallurgy, I. Chem. Eng. Symp. Series no. 42, 23.1 - 23.12.
66. R. Kroebel, A. Meyer in G.A. Davies, J.B. Scuffham ed., Hydro-metallurgy, I. Chem. Eng. Symp. Series, no. 42, 24.1 - 24.6.
67. P.W. Meuldijk, A.D.M. de Goeij, Meco metal finishing engineers b.v., 's-Hertogenbosch, persoonlijke mededeling.
68. L. Hartinger, W. Götzelmann, Spül- und Verdampfungsprozesse in der Recycling-Technik, Metalloberfläche 31 (1977) 9, 386-398.
69. K.H. Lanouette, Chem. Eng. Deskbook Issue, October 17, 1977, 73-80.
70. A. Aue et.al., in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, 1971, 447, (Society of Chemical Industry).
71. W. Feitknecht, P. Schindler, Pure Appl. Chem. 6, 130, (1963).
72. G.A. Parks, Chem. Rev., 65 (2) 177-98 (1965).
73. G.M. Zhabrova, E.V. Egorov, Russian Chem. Rev. Vol. 30, no. 6, 338-346, June 1961.
74. P.R. Dana, T.D. Wheelock, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol 13, no. 1, 1974, 20-25.
75. C.W. Frank, W.G. Schrenk, C.E. Meloan, Anal. Chem. Vol. 38, no. 8, July 1966, 1005-1008.
76. F. Helfferich, M.S. Plessset, J. of Chem. Physics, Vol. 28, no. 3, March 1958, 418-424.
77. F. Helfferich, J. of Phys. Chemistry, Vol. 69, no. 4, April 1965, 1178-1187.
78. P.J. Murphy, A.M. Posner, J.P. Quirk, J. of Colloid and Interface Science, Vol. 56, no. 2, August 1976, 312-319.
79. M.S. Plessset e.a. J. of Chem. Physics, Vol. 29, no. 5, November 1958, 1064-1069.
80. T.P. Prasad, V.V. Ramasastry, J. Appl. Chem. Biotechnol., 1974, 24, 769-775.
81. R. Schlögl, F. Helfferich, J. of Chem. Physics, Vol. 26, no. 1, January 1957, 5-7.



82. M.E. Shying, J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, Vol. 37, 2339-2340.
83. F. Lohmann, Kolloid - Z.u.Z. Polymere, Band 250, Heft 7, 748-758 (1972).
84. H.J. Del, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Band 10, 165-183 (1957).
85. F. Helfferich, Ionenaustauscher, Verlag Chemie, 1959.
86. J.O. Leckie, R.O. James, in A.J. Rubin ed., Aqueous environmental chemistry of metals, Ann arbor science publishers inc. Ann arbor, Michigan, USA, 1976, 1-76.
87. E.A.P. De Vuyst, Leaching of metal oxides, Proefschrift University of British Columbia, Vancouver, 1973.
88. J.H. Warren, E.A.P. De Vuyst, in G.A. Davies, J.B. Scuffham ed., Hydrometallurgy, I. Chem. Eng. Symp. Series no. 42, 7.1 - 7.11.
89. A.A. van der Giessen, Chemical and physical properties of iron(III)-oxide hydrate, Proefschrift T.H. Eindhoven, 28 mei 1968.
90. V.A. Fassel, J.O. Rasmuson, T.G. Cowley, Spectrochimica Acta 1968, Vol. 23 B, 579-586.
91. R.M. Voncken, Circulatiestroming en menging in geroerde vaten, Universitaire pers Rotterdam, 1966.
92. G.F. Lee in P.A. Krenkel ed., Heavy metals in the aquatic environment, 137-147, Pergamon Press, Oxford, 1975.
93. C.Y. Wen, Ind. and Eng. Chem., 60, (9), 34-54 (1968).
94. A. Seidell, W.F. Linke, Solubilities of inorganic and metal organic compounds, American chemical society, Washington D.C., 1958.
95. O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley and sons inc., New York, 1962.
96. S. Yagi and D. Kunii, 5<sup>th</sup> Symposium (International) on combustion. Reinhold, New York, 1955, 231; Chem. Eng. (Japan), 19, 500 (1955).
97. H.P.M. Kivits, J.A. v.d. Heide, Nog te publiceren.
98. M. Niitsu, T. Sekine, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, (1976), 1057-1060.
99. H. Reinhardt, J. Rydberg, Het Ingenieursblad 41, (1972), 17, 453-458.
100. D.W. Agers, E.R. Dement, *ibid*, 41, (1972), no. 15/16, 433-441.
101. T.A.B. Al-Diwan, M.A. Hughes, R.J. Whewell, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, (1977), 1419-1424.
102. G. Aly e.a., Chem. Ind. (London), 1971, 1046-1048.
103. P.J. Bailes, C. Hanson, M.A. Hughes, Chem. Engineering, August 30, 1976, 86-94.
104. E.A. Belousov, V.V. Bocharov, V.E. Mironov, Russ. J. Inorg. Chem., 19, (1), 1974, 99-101.
105. S.A. Berger, S. Graff, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, (1975), 1031-1035.
106. M.C. Cognet, G. Vaissiere, H. Renon, Hydrometallurgy, 2, (1976/1977), 265-274.

107. M. Cox, D.S. Flett, in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, 1971, 204 (Society of Chemical Industry).
108. R.F. Dalton, F. Hauxwell, J.A. Tumilty, Chem. Ind. (London), 1976, 181-184.
109. J.F. Desreux, Ind. Chim. Belg., 37, (1972), 637-646.
110. J.F. Desreux, J.P. Pirard, Ind. Chim. Belg., 38, (1973), 1093-1103.
111. E. Detilleux, Het Ingenieursblad 41 (1972), 17, 467-475.
112. S. Dobson, A.J. van der Zeeuw, Chem. Ind. (London), 1976, 175-181.
113. H. Eccles, G.J. Lawson, D.J. Rawlence, Hydrometallurgy, 1, (1976), 349-359.
114. D.S. Flett, D.W. West, in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, 1971, 214 (Society of Chemical Industry).
115. D.S. Flett, Het Ingenieursblad 41 (1972), 15/16, 424-432.
116. D.S. Flett, The Chem. Engineer, December 1972, 465-471.
117. D.S. Flett, D.N. Okuhara, D.R. Spink, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, (1973), 2471-2487.
118. D.S. Flett e.a., *ibid*, 37, (1975), 1967-1971.
119. D.S. Flett, M. Cox, J.D. Heels, *ibid*, 37, (1975), 2197-2201.
120. D.S. Flett, M. Cox, J.D. Heels, *ibid*, 37, (1975), 2533-2537.
121. D.S. Flett, Acc. Chem. Res., 10 (3), 99-104, (1977).
122. V.V. Fomin, Russ. J. of Inorg. Chem., 20 (5), 1975, 801-803.
123. C. Forrest, M.A. Hughes, Hydrometallurgy, 1, (1975), 139-154.
124. S.M. Graff, S.A. Berger, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, (1976), 863-865.
125. C. Hanson e.a., *ibid*, 38, (1976), 2306-2307.
126. G. Harrison, V.I. Lakshmanan, G.J. Lawson, Hydrometallurgy, 1, (1976), 339-347.
127. M.A. Hughes, J.S. Preston, R.J. Whewell, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, (1976), 2067-2069.
128. E.G. Joe, G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, J. of Metals, Jan. 1966, 18-21.
129. H.A. Jung, Chem. Ind. (London), 1976, 170-174.
130. V.I. Lakshmanan, G.J. Lawson, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, (1975), 207-209.
131. V.I. Lakshmanan, G.J. Lawson, J.L. Tomliens, *ibid*, 37, (1975), 2181-2185.
132. G.J. Lawson, J. appl. chem. Biotechnol, 25, (1975), 949-957.
133. W.J. McDowell, H.D. Harman, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, (1971), 3107-3117.
134. A.I. Mikhailichenko e.a., Russ. J. of Inorg. Chem., 18 (8), 1973, 1163-1167.
135. A.I. Mikhailichenko e.a., Russ. J. of Inorg. Chem., 19 (12), 1974, 1832-1834.

136. J.D. Miller, R.L. Atwood, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, (1975), 2539-2542.
137. P. Mühl e.a. Hydrometallurgy, 1, (1975), 113-121.
138. W. Müller, Chem. Zeitung, 95, 1971, 499-507.
139. Yu. E. Nikitin e.a., Russ. J. Inorg. Chem., 18 (3), 1973, 401-403.
140. J.S. Preston, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, (1975), 1235-1242.
141. H. Reinhardt, J. Rydberg, Chem. Ind. (London), 1970, 488-491.
142. J. Rydberg, Acta Chem. Scand., 23, (1969), no. 2, 647-659.
143. V.S. Shmidt e.a., Russ. J. of Inorg. Chem., 11 (12), 1966, 1495-1497.
144. G.R. Smithson jr. e.a., J. of Metals, September 1966, 1037-1046.
145. E.L.T.M. Spitzer, Het Ingenieursblad 41 (1972), 15/16, 418-423.
146. J. Starý, Anal. Chim. Acta, 28, (1963), 132-149.
147. J. Starý, in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, 1971, 1120 (Society of Chemical Industry).
148. M.E. Tunison, T.W. Chapman, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, no. 3, 1976, 196-201.
149. R.J. Whewell, M.A. Hughes, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, (1976), 180-181.
150. E. Wigstål, K. Frøyland, Het Ingenieursblad, 41, (1972), 17, 476-486.
151. Yu.A. Zolotov, V.I. Golovanov, in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, 1971, 625 (Society of Chemical Industry).
152. Yu.A. Zolotov e.a., Russ. J. of Inorg. Chem., 19 (1), 1974, 87-90.
153. Yu.A. Zolotov, Z.Kh. Sultanova, *ibid*, 19 (1), 1974, 101-104.
154. N.M. Rice, M. Nedved, Hydrometallurgy 2, (1976/1977), 361-370.
155. R. Price, J.A. Tumilty, Symposium on hydrometallurgy of the Institution of Chemical Engineers, Manchester, 2-4 April 1975. Institution of Chemical Engineers Symposium Series no. 42, p 18.1.
156. A.J. van der Zeeuw, *ibid*, p 16.1.
157. A.W. Ashbrook, Hydrometallurgy 1, (1975), 5-24.
158. Recent Advances in Solvent Extraction, University of Bradford, Bradford, November 1975.
159. C. Forrest, M.A. Hughes, Hydrometallurgy 1, (1975), 25-37.
160. R. Blumberg, J.E. Gai, paper 1b, International Solvent Extraction Conference, Toronto, 1977.
161. R.F. Dalton, *ibid*, paper 3d.
162. R.J. Whewell e.a., *ibid*, paper 4a.
163. C.A. Fleming e.a., *ibid*, paper 4b.

164. E.S. Perez de Ortiz, *ibid*, paper 4c.
  165. A.J. van der Zeeuw, R. Kok, *ibid*, paper 4e.
  166. Y.B. Kletenik, *ibid*, paper 9a.
  167. M.J. Virnig, *ibid*, paper 23a.
  168. D.S. Flett, *Chem. Ind. (London)*, 1977, 706-712.
  169. M.C. Cognet, H. Renon, *Hydrometallurgy* 2, (1976/1977), 305-314.
  170. R.J. Whewell, *Chem. Ind. (London)*, 1977, 755-760.
  171. H.A.C. McKay, R.K. Webster, *Chem. Ind. (London)*, 1977, 731-737.
  172. Ned. octrooiaanvraag nr. 7702517, d.d. 9-3-1977.
  173. Peters and Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 2d,ed., McGraw-Hill, New York, 1968.
  174. K.M. Guthrie in H. Popper, *Modern Cost Engineering Techniques*, McGraw-Hill, New York, 1970, 73.
-

## STELLINGEN

1. Het model van Miller en Atwood voor de extractie van koperionen uit waterige oplossingen met een mengsel van LIX63 en LIX65N is aanvechtbaar.

J.D. Miller, R.L. Atwood, J. Inorg. Nucl. Chem.,  
1975, vol. 37, 2539-2542.

2. De verhouding van de diffusiecoëfficiënten van  $H^+$ -ionen en metaalionen bij diffusie door metaalhydroxiden-slib is aanzienlijk hoger dan de overeenkomende verhouding in water.
3. Methaangisting van (huishoudelijk) afvalwaterslib kan, gezien het lage rendement, als alternatieve energiebron buiten beschouwing gelaten worden.
4. Een zuiver thermische behandeling van (huishoudelijk) afvalwaterslib verdient de voorkeur boven natte verbranding bij lage druk.

J.P. Lotens, afstudeerverslag TH Eindhoven,  
september 1974.

5. Bij de bestudering van interactiekrachten tussen deeltjes in zeer fijne gefluïdiseerde poeders, moet de adsorptie van het fluïdisatiegas en/of waterdamp aan het poeder mede in de beschouwingen betrokken worden.
6. Uitgebreid onderzoek in Nederland naar de wenselijkheid van gescheiden ophalen van bepaalde huishoudelijke afvalstoffen is overbodig.

M. Shiga, Separate collection of household refuse in Tokyo, 1st. Conf. on Conversion of Refuse to Energy (CRE), Montreux, 1975, 61-66.

7. Het is wenselijk een tijdelijke bewaarplaats te creëren voor gevaarlijke afvalstoffen waarvan in redelijkheid kan worden aangenomen dat in de toekomst verwerkingstechnieken kunnen worden ontwikkeld.
8. Het gebruik van de term "chemisch afval" in de betekenis van "gevaarlijk afval" is ongemotiveerd lasterlijk en stelt de chemie en chemische technologie ten onrechte in een kwaad daglicht.

Wet Chemische Afvalstoffen.

Eindhoven, 9 juni 1978.

J.P. Lotens.

---