

Met het mineraal olivijn kunnen afvalzuren op een erg milieuvriendelijke manier,

zonder giftige reststoffen, worden verwerkt. Of hoe geologen het milieu helpen beschermen

Olivijn: een voor het



North Cape Minerals

Olivijn is het in de aardmantel meest voorkomende mineraal. Door tektoniek en erosie komt het ook aan het aardoppervlak voor. De stollingsgesteenten duniet, peridotiet, basalt en gabbro zijn rijk aan olivijn. Hier zien we gemalen olivijn. De korrelgrootte (in de inzet hiernaast maximaal 6 mm, in de inzet rechts van 10 tot 40 mm) is afhankelijk van de toepassing.



mineraal milieu

In de aarde zit een schier onuitputtelijke hoeveelheid olivijn. Volgens Utrechtse geologen is dit mineraal uitstekend geschikt om op een milieuvriendelijke manier afvalzuren te verwerken. Olivijn, een magnesium-ijzersilicaat, wordt zowel in de aardkorst als in de aardmantel aangetroffen. In de aardmantel is olivijn zelfs, als bestanddeel van het gesteente peridotiet, het meest voorkomende mineraal. 'Eén bergketen van olivijn is voldoende om de mensheid tot in lengte van dagen van haar schadelijke afvalzuren af te helpen,' aldus geoloog Olaf Schuiling. Nu ontstaat bij het verwerken van afvalzuren als restproduct giftig, metalen bevattend slib. Het storten van dat slib is duur en de stortplaatsen raken langzamerhand overvol. Olivijn kan uitkomst bieden.

De metaal- en petrochemische industrie produceert jaarlijks grote hoeveelheden afvalzuren. De chemische industrie gebruikt zwavel- en zoutzuur voor onder meer de productie van fosfaat en titaanwit. De galvanische industrie maakt voor het reinigen en behandelen van allerlei metalen gebruik van zure (en basische) beitsbaden. Afgewerkte zuurstromen die weinig of maar enkele metalen bevatten, kunnen opnieuw worden gebruikt. Zo worden met aluminium verzadigde beitszuren in waterzuiveringsinstallaties ingezet voor het chemisch defosfateren van afvalwater. Maar, daarna blijven we weer zitten met onbruikbaar slib. ▶

De olivijnmijn in het Noorse Lefdal. Noorwegen is goed voor negentig procent van de totale wereldproductie van hoogwaardig olivijn.

North Cape Minerals

► De meeste afgewerkte ijzer en zink bevattende beitszuurstromen exporteert Nederland naar buitenlandse chemische bedrijven, die ze als grondstof voor de productie van onder meer ijzerchloride en kunstmest gebruiken. Maar met afvalzuur dat een cocktail van zware metalen bevat kan niets meer worden begonnen. Deze beitszuren worden op een laagwaardige wijze fysisch-chemisch verwerkt in ONO-installaties (ONO staat voor ontgiften, neutraliseren en ontwateren). Hierbij ontstaan grote hoeveelheden metalen bevattende slib dat, afhankelijk van de mate waarin het uitloogbaar is, op gecontroleerde stortplaatsen voor gevaarlijk afval (C_2 -deponie) op de Maasvlakte bij Rotterdam moet worden gestort. Beitszuren worden ook wel gemengd met kalk. Daarbij ontstaat, behalve het ongewenste broeikasgas CO_2 , verontreinigd gips dat moet worden gestort of waarvoor een nuttige bestemming moet worden gevonden. Van het opnieuw gebruiken van zware metalen is ook in dat geval geen sprake.

RESTPRODUCTEN VAN HOGE KWALITEIT

'Met het olivijnproces kunnen we de in het afvalzuur aanwezige zware metalen en organische verontreinigingen terugwinnen,' vertelt Olaf Schuiling. 'Maar het grootste voordeel is dat het afvalvolume er aanzienlijk door wordt verkleind. Het maakt bovendien niet uit welke metalen de afvalzuurstream bevat.' Het klinkt bijna te mooi om waar te zijn. Olivijn reageert met het metaal bevattende zwavel- of zoutzuur en daarbij slaan de aanwezige metalen neer. 'De restproducten zijn goed bruikbaar en van een uitzonderlijke kwaliteit,' aldus de voormalig hoogleraar in de geologie, die zelf tien jaar geleden aan de wieg van het olivijnproces stond.

In 1997 promoveerde de Utrechtse geochemicus Ronald Jonckbloedt op het olivijnproces. Hij onderzocht de chemie van olivijn in zwavelzuur: de oplossingssnelheid van het mineraal en de factoren die de eigenschappen van het belangrijkste restproduct, silica-gel, beïnvloeden. Sindsdien hebben de wetenschappers niet stil gezeten. In februari werd, samen met een geïnteresseerd afvalverwerker, in een hal van de Eindhovense Technische Universiteit een proefopstelling gebouwd. Schuiling is zelf verbaasd over de eenvoud van het olivijnproces. 'Het is zo evident dat ik aanvankelijk dacht dat anderen het wel zouden hebben uitgetoet. Maar dat bleek niet het geval te zijn. Zo'n vijftien jaar geleden hebben we het voor het eerst in het laboratorium uitgetoet. Het bleek uitstekend te werken.'

Bij de chemische reactie van olivijn met zwavelzuur komen silica-gel ($SiO_2 \cdot nH_2O$),

grote hoeveelheden magnesiumsulfaat ($MgSO_4$) en ijzeroxide (Fe_3O_4) vrij. Silica-gel is, commercieel gezien, het meest interessante bijproduct. Schuiling: 'Het is een mooie, schone silica die als grondstof in de papier-, rubber- en verfindustrie kan worden gebruikt. Er wordt nu zo'n duizend gulden per ton voor betaald. Magnesiumsulfaat wordt, om kopziekte bij vee te voorkomen, onder meer gebruikt bij de productie van kunstmest. In Finland en Zweden wordt het gebruikt bij de pulpproductie. Het kan ook weer worden teruggeleverd aan de magnesiumindustrie voor de productie van magnesiumoxide, dat vanwege de goede hittebestendigheid voor veel industriële toepassingen geschikt is. Ijzeroxide, in de vorm van erg kleine magnetietkristallen, is goed bruikbaar als grondstof voor pigment, maar kan ook in de elektronica-industrie worden aangewend. Als het afvalzuur bovendien nikkel bevat, zullen de nikkelatomen in het kristalrooster van het magnetiet worden 'gevangen'. Zo krijgen we een nikkelerts dat met drie procent zelfs drie keer zo rijk is aan nikkel als primair nikkelerts.'

'Ook voor het milieu schadelijke sporenelementen als chroom en vanadium biedt het olivijnproces perspectieven. Nadat door het toevoegen van olivijn – olivijn wordt in korrels van 0 tot 2 mm doorsnee aangeleverd en eerst gemalen – bij een zuurgraad pH 2 de silica is neergeslagen, worden bij een pH 4 bepaalde metalen in een aparte deelstroom geconcentreerd. Hierbij ontstaat een secundair erts waaruit, net zoals bij een natuurlijk, primair erts, het metaal vanadium kan worden gewonnen. Uit afvalzuur afkomstig van de titaanwitproductie kan een vanadiumconcentraat van tien procent worden verkregen. Vanadium wordt gebruikt voor de productie van allerlei gereedschappen en instrumenten. Voor metalen als lood, molybdeen en cadmium moet nog worden onderzocht bij welke chemische processen de deelstromen het best kunnen worden neergeslagen.'

BASISPRINCIPE VAN BODEMVORMING

Olivijn, dat tot de donkergekleurde, zogenaamde mafische mineralen (rijk aan magnesium en ijzer) wordt gerekend, is in verscheidene stollingsgesteenten een essentieel mineraal. Duniet is vrijwel zuivere olivijn (negentig procent), ook peridotiet bestaat voor het grootste deel uit olivijn, bij basalt en gabbro is het gehalte minder dan vijftig procent. Vanwege de sterk basische eigenschappen van olivijn wordt zuur dat met olivijn bevattend gesteente in contact komt, vrijwel direct geneutraliseerd. Dit scheikundige principe komen we overal in de natuur tegen. Het is immers het basisprincipe van bodemvorming: gesteente

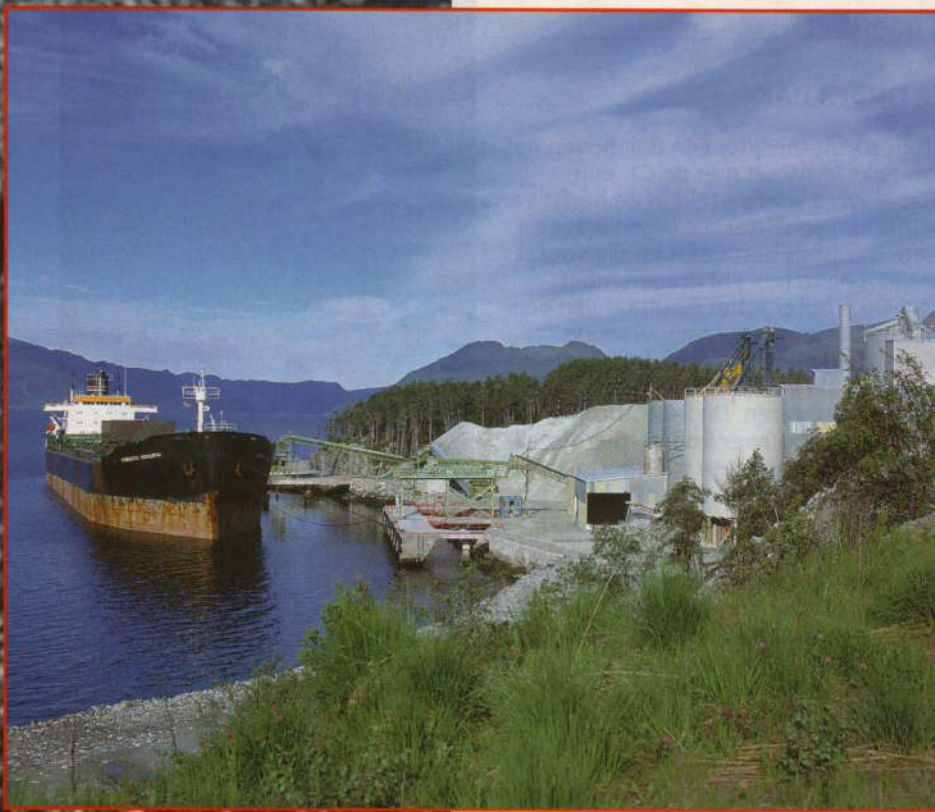
WAT EN WAAR?

Olivijn is een nesosilicaat, dit wil zeggen dat de SiO_4 -moleculen niet onderling met elkaar verbonden zijn (vandaar de naam nesosilicaat: nisos is Grieks voor eiland). Inosilicaten daarentegen hebben een kristalstructuur van enkele of dubbele ketens (zoals pyroxenen en amfibolen), fyllosilicaten hebben een plaatjesachtige structuur (zoals mica) en tektosilicaten hebben een driedimensionale kristalstructuur (zoals veldspaat). Olivijn is een essentieel mineraal in de stollingsgesteenten duniet (negentig procent), gabbro, peridotiet en basalt. Als bestanddeel van peridotiet, dat als het belangrijkste mantelmateriaal wordt beschouwd, is het ook het meest voorkomende mineraal in de aardmantel.

Olivijn bevattend gesteente is zogenaamd mafisch, basisch gesteente. Dit is op hoge temperatuur heel vloeibaar. Zure, felsische gesteenten daarentegen zijn in vloeibare fase, door hun hogere SiO_2 -gehalte, veel stroperiger. In Europa vinden we olivijn in het Ronda Massief in Zuid-Spanje. Hier bevindt zich een bergrug van peridotiet. Ook door de Balkan (Joegoslavië, Albanië en Griekenland) loopt een zone van peridotiet. Als gevolg van tektoniek en erosie is hier een deel van de olivijn bevattende aardmantel aan het aardoppervlak komen te liggen.

Het meest hoogwaardige olivijn (met een MgO-gehalte van vijftien tot vijftig procent) van Europa vinden we in Noorwegen, Zweden en Oostenrijk. In Spanje wordt duniet gedolven, vrijwel puur olivijn, maar de olivijnkristallen in duniet hebben een lager MgO-gehalte (circa veertig procent). De belangrijkste Europese producenten van olivijn zijn Noorwegen en Italië. Buiten Europa vindt het grootste deel van de olivijnproductie plaats in de Verenigde Staten en China.

A.V.R.



North Cape Minerals

De olivijnfabriek van North Cape Minerals AIS in het Noorse Bruggsa. Hier wordt het olivijn gemalen en opgeslagen. Transport gaat per schip vooral naar Europese bestemmingen, waaronder Nederland en België.

reageert met zuur (uit water) en bij dit verweringsproces ontstaan bodemdeeltjes. De erg instabiele eigenschappen van olivijn in een zuur milieu brachten Schuiling op het idee dat het mineraal wel eens een nuttige rol zou kunnen spelen in het op industriële schaal neutraliseren van afvalzuur.

Olivijn wordt momenteel al veelvuldig toegepast als straalmiddel bij gevelreiniging (sinds zandstralen wegens gezondheidsrisico's niet meer is toegestaan), als gietzand, als koudsnijmiddel en als toetslagstof bij de smelt van ijzererts. Zo blijft de slak die tijdens het smeltproces boven komt drijven vloeibaar. Zonder het toevoegen van olivijn zou de slak te taai worden en moeilijk te verwijderen zijn. De belangrijkste Europese producenten van olivijn zijn Noorwegen en Italië, buiten Europa zijn dat de Verenigde Staten en China.

ZWARE METALEN OPNIEUW GEBRUIKEN

Volgens het Nederlandse Milieuministerie is de verwerking van de zwaar verontreinigde 'restcategorie afgewerkte metaalhoudende zuren en basen' – in Nederland gaat het jaarlijks om 16 kiloton – nog te weinig op het terugwinnen van metalen gericht. Met het verwerken door middel van ONO-installaties is de overheid dan ook niet zo gelukkig. Doordat het als 'definitieve verwijdering' (storten, verbranden, enz.) wordt beschouwd, worden sinds 1994 geen uitvoervergunningen meer ge-

geven voor het verwerken van afgewerkte beitszuren met ONO in het buitenland. Op dit moment wordt, met het oog op nuttige toepassingen van afvalzuren als alternatief voor verwerking in ONO-installaties, onderzocht welke mogelijkheden er zijn voor een hoogwaardiger verwerking. In 2000 moet hier meer duidelijkheid over bestaan. Het olivijnproces is een mogelijk alternatief.

Maar, intussen heeft de industrie niet stilgezeten. Zo is er in de galvanische industrie al veel gedaan aan het terugdringen van de zure afvalstroom door het invoeren van procesgeïntegreerde, preventieve maatregelen, bijvoorbeeld door de behandelde metalen beter te laten uitdruipen of door efficiëntere spoeltechnieken toe te passen. Door middel van retardatietechnieken, waarbij door het toevoegen van bepaalde zouten metalen worden neergeslagen, wordt de gebruiksduur van de zuurbaden aanzienlijk verlengd. Industrie en overheid verwachten dan ook dat de 16 kiloton zwaar verontreinigde zuren en basen de komende jaren met enkele tientallen procenten zullen afnemen.

Behalve in preventieve maatregelen, hebben bedrijven de voorbije tien jaar ook veel geld geïnvesteerd in 'end-of-pipe' oplossingen, zoals afvalverwerking door middel van ONO-installaties. Schuiling is bang dat de introductie van het olivijnproces hierdoor wel eens aanzienlijk zou kunnen worden vertraagd. Maar voordat het zover is dat het olivijnproces op industriële schaal kan worden toegepast, zal het zich allereerst in de praktijk, buiten het laboratorium, moeten bewijzen. Het belangrijkste doel van de proefopstelling in de TU Eindhoven is te onderzoeken welke afvalzuren het meest geschikt zijn om afvalzuren te produceren die tegelijkertijd ook voldoet aan de eisen van de potentiële afnemer. Eigenschappen als deeltjesgrootte en vocht opnemend vermogen zijn daarbij relevant. Met die afvalzuren zal het proces vervolgens verder worden opgeschaald.

Behalve een technische beproeving, is het zaak de belangstelling te wekken van industriële partners die de producten willen afnemen. Schuiling: 'Probleem is dat bedrijven meestal geen toegang hebben tot afzetmarkten voor alle drie de producten, maar meestal maar in één product geïnteresseerd zijn. Ook afvalverwerkers zijn nog te weinig bekend met het op de markt zetten van de restproducten uit het olivijnproces. Maar het proces is uit milieuoogpunt erg interessant en bovendien heel goedkoop. We hebben daarom goede hoop dat ook de industrie geïnteresseerd zal zijn.'

Annemieke van Roekel

North Cape Minerals