

de metalig uitzieende kopermineralen lijken op andere mineralen die géén koper bevatten. Wat is wat?

Als je zou weten of een onbekend mineraal wel of geen koper bevat zou dat al een flinke stap op weg zijn.

Met behulp van de Merckoquant Kupfer Test bepaal je in een paar seconden of een mineraal koper bevat. De teststrip wordt bevochtigd met water of met azijn, even op het mineraal gedrukt en zie, bij aanwezigheid van koper wordt de strip roserood. Blijft de strip wit dan is er waarschijnlijk geen, of maar heel weinig koper aanwezig.

In een onderzoekje aan de huiskamertafel werd zonder mankeren massief Pyriet van Chalcopyriet onderscheiden. Koper werd feilloos aangetoond in een stuiver, in Chrysocolle, Malachiet, Olivieniet, Covellien, Cupriet, Chalcosien, Digeniet, Libetheniet, Planchet, Berzelianiet, Enargiet, Shattuckiet, Sulvaniet, Tetraedriet, Libetheniet, Aurichalciet.

En, minstens zo belangrijk, koper werd (uiteraard) niet gevonden in Varisciet, Olivijn, Lapis lazuli, Sodaliet, Magnetiet, Sfalieriet, Wavelliet, Garnieriet, Pyrolusiet.

Nogal problematisch was de gang van zaken met Dioptaas, Descloiziet, Mottramiet en Turkoois (allemaal kopermineralen), die niet of nauwelijks een positief testresultaat te zien gaven. De laatste drie bevatten inderdaad vrij weinig koper en de test werd pas positief na 30 seconden flink aandrukken met azijn. Blijkbaar is er veel tijd nodig om voldoende koper op te lossen en in de strip te laten dringen. Dioptaas was in feite het enige kopermineraal met een negatieve kopertest, kennelijk komt er met de aandrukmethode te weinig koper in de strip terecht. Maar met fijn gepoederd Dioptaas lukt het wel.

Ook met minieme hoeveelheden mineraal kan de test uitgevoerd worden. De teststrip wordt, na bevochtiging met azijn, eenvoudig

op de korreltjes (die op een vlakke ondergrond liggen) gedrukt. Neem wel iets langer de tijd om voldoende materiaal te kunnen oplossen. Enige oefening met bekende mineralen als standaard is nuttig!

De bekendste kopermineralen zijn systematisch opgesomd in het artikel "Kopermineralen" in dit nummer. Die mineralen zouden dus positief moeten reageren met de teststrip. Om nog eens aan te geven dat er blauwe en groene mineralen zijn die *geen* koper bevatten en die dus negatief zullen reageren met de test volgt hier een lijstje dat van nut kan zijn:

Blauw, maar geen koper:

Apatiet, Bariet, Fluoriet, Beryl (aquamarijn), Glaucofaan, Lazuliet, Lazuriet, Dumortieriet, Toermalijn, Kyaniet, Smithsoniet.

Groen, maar geen koper:

Apophylliet, Fluoriet, Diopsied, Actinooliet, Olivijn, Grossulaar, Uwaroviet, Amazoniet, Annabergiet, Chrysopraas, Garnieriet, Epidoot, Serpentin, Jade, Prehniet, Varisciet, Wavelliet, Datoliet, Fuchsiet, Beryl (smaragd), Serpentin, Zaratiet, Zoisiet, Talk, Titaniet, Pyromorfiet, Chloriet.

100 teststripjes voor de kopertest kosten ongeveer f 30,-. Ze zijn te verkrijgen bij Merck Nederland B.V., Basisweg 34, 1005 AD Amsterdam, al of niet via chemicaliën(groot)handel of apotheek of drogist, maar misschien ook wel rechtstreeks per post.

Behalve voor de bepaling van koper levert Merck teststrips voor nog talloze andere elementen. Ook deze kunnen voor de amateurmineraloog van belang zijn bij de determinatie van, of het onderzoek naar mineralen. Hierover zullen we in een volgend artikel meer vertellen.

Geochemie toegepast: **Het olivijnproces**

door Drs. Dick J. Liefink

Inleiding

De geochemicus houdt zich bezig met het onderzoek naar chemische processen die op aarde plaatsvinden. De chemische processen hebben betrekking op mineralen en gesteenten die op aarde voorkomen. Typisch geologische processen als bijvoorbeeld de vorming van mineralen en het verwerken van gesteenten worden bestudeerd. De kennis die hierbij opgedaan wordt blijkt toegepast te kunnen worden bij andere, niet specifiek geochemische, processen.

Tegenwoordig wordt steeds meer onderzoek gedaan naar de toepasbaarheid van geochemische processen bij het verwerken van afvalstoffen. De auteur werkt aan één van deze processen, namelijk het neutraliseren van industrieel afvalzuur. Het basisidee van dit proces is de verwerking van silicaten.

In de industrie wordt jaarlijks een grote hoeveelheid afvalzuur geproduceerd. Een belangrijk afvalzuur is zwavelzuur. Dit zuur

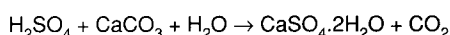
wordt in de chemische industrie gebruikt om titaan uit het titaanerts ilmeniet te halen. Hierbij ontstaat een afvalzwavelzuur dat verontreinigd is met titaan en ijzer.

In de petrochemische industrie wordt zwavelzuur gebruikt om vanuit aardolie andere producten te maken. Hierbij ontstaat een afvalzuur dat allerlei organische verbindingen bevat.

Tot nu toe zijn er twee manieren om van dit afvalzuur af te komen in gebruik:

1. dumpen in zee, met alle milieuproblemen die daarbij komen kijken;
2. neutraliseren (= onschadelijk maken) van het zuur door middel van een chemische reactie met calciumcarbonaat. Dit calciumcarbonaat is op aarde genoeg aanwezig: kalksteen bestaat er voor het grootste deel uit. De reactie is:

zwavelzuur + calciumcarbonaat + water → gips + koolstofdioxide, ofwel



Deze reactie levert een grote berg gips, die maar beperkt bruikbaar is vanwege de afvalstoffen die vanuit het zuur in het gips terecht komen.

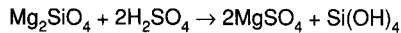
Het olivijnproces

In 1986 bedacht professor Schuiling, hoogleraar geochemie aan het Instituut voor Aardwetenschappen in Utrecht, dat een mogelijke oplossing voor de afvalzuurproblematiek een chemische reactie met olivijn kan zijn.

Olivijn is een veel voorkomend silicaat op aarde. Het wordt met name gewonnen in Noorwegen. In tegenstelling tot andere silica-ten reageert olivijn vrij gemakkelijk met zuren.

De chemische reactie is uitgeschreven:

olivijn + afvalzuur \rightarrow magnesiumsulfaat + silica, ofwel:



Deze reactie vormt de basis van het zogenaamde olivijnproces. Het is in feite niets anders dan een verweringsreactie van olivijn in een zuur milieu.

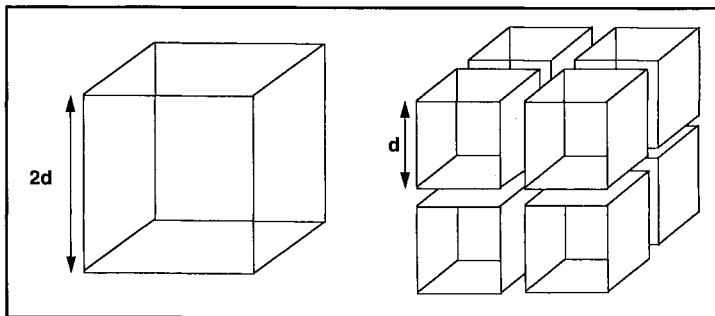
In de natuur vindt de reactie langzaam plaats doordat de zuren verdund zijn en het gesteente een compacte, meer resistente massa is. In het laboratorium gaat zo'n reactie veel sneller, doordat de zuren veel geconcentreerder zijn en alleen met gemalen olivijn gewerkt wordt.

Een voordeel van deze reactie is dat er behalve een oplossing voor het afvalzuurprobleem, ook enkele nuttige producten geproduceerd kunnen worden. Uit bovenstaande reactie volgt direct dat

er magnesiumsulfaat gemaakt wordt. In eerste instantie was het idee dat dit in zee gedumpt zou kunnen worden, omdat de zouten in zeewater hoofdzakelijk natriumchloride (keukenzout) en magnesiumsulfaat zijn. Een hoeveelheid magnesiumsulfaat erbij is niet of nauwelijks merkbaar, aangezien er zoveel zeewater is in de oceanen. Dit dumpen wordt echter verboden door de regeringen in veel landen. Voor het magnesiumsulfaat zijn gelukkig nog vele toepassingen te verzinnen. Het kan bijvoorbeeld verwerkt worden tot zeer hittebestendig magnesiumoxide, dat gebruikt wordt in hoogovenbekleding. Magnesiumsulfaat zelf wordt gebruikt in de papierindustrie en zelfs in het productieproces van Coca Cola.

Het andere reactieproduct is silica. Chemisch en mineralogisch gezien kennen we deze stof allemaal, al is die dan kristallijn. We noemen het dan kwarts of soms cristobaliet of tridymiet. De silica die bij het olivijnproces vrij komt is amorf, d.w.z. heeft geen kristalstructuur. Het is qua structuur te vergelijken met de veelkleurige opaal, die ook geen mooie kristallen vormt. De silica waar we het hier over hebben vertoont echter niet zo'n mooi kleurenspeel, maar is wit. Wanneer het van de magnesiumsulfaat-oplossing gescheiden is en gewassen en gedroogd, is het een heel fijn wit poeder, dat makkelijk tussen duim en wijsvinger te verwrijven is.

Wat is er nu zo bijzonder aan het witte poeder dat we overhouden? Welnu, het heeft eigenschappen die het voor heel veel toepassingen bruikbaar maakt. Een van de belangrijkste eigenschappen is het **specifiek oppervlak**. In het intermezzo zal ik ingaan op deze eigenschap.



Afb. 1. Schematische weergave van het specifiek oppervlak. De grote kubus heeft een oppervlak van $24d^2$. De kleine kubussen hebben samen een oppervlak van $48d^2$, terwijl het gewicht hetzelfde is.

Afb. 2. (Onder) TEM-foto van silicadeeltjes (18.000x). Alle bolletjes zijn silicadeeltjes, deze zijn geklonterd tot grotere aggregaten.

Intermezzo

Specifiek oppervlak

Bij het specifiek oppervlak wordt uitgegaan van één gram stof, in ons geval silica. Deze silica bestaat uit minuscule bolletjes die op elkaar gepakt zijn. Al deze bolletjes hebben een bepaald oppervlak, dat uit te rekenen is volgens een formule:

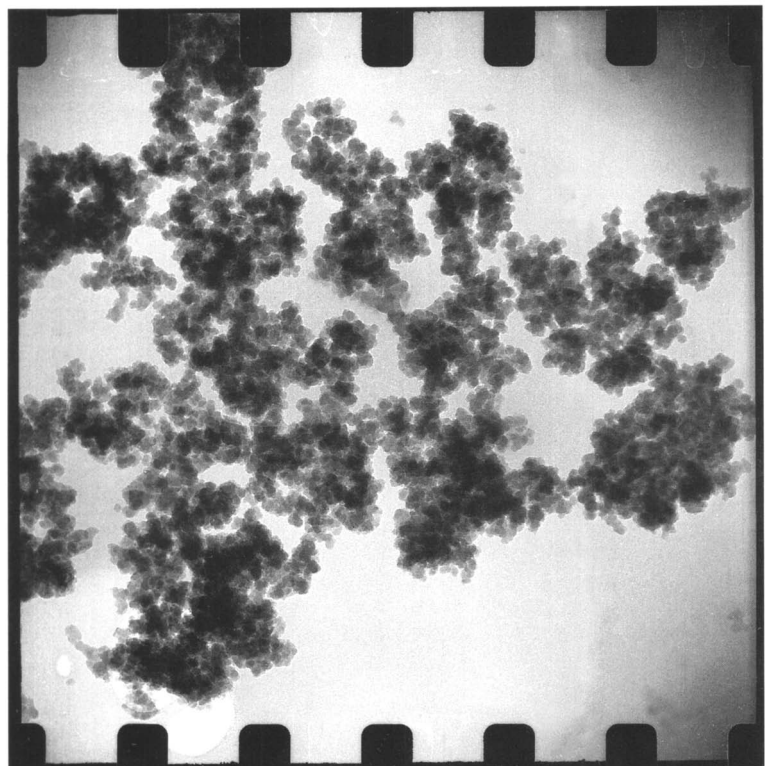
$$\text{oppervlak} = 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

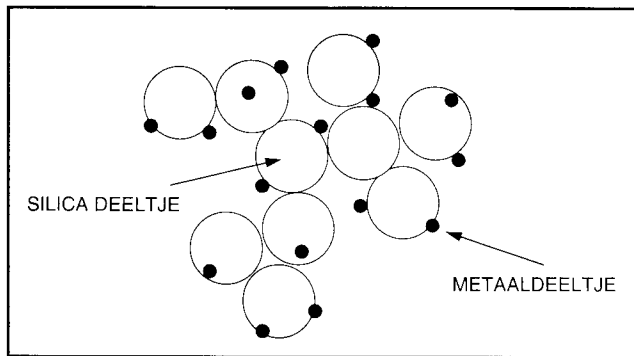
De symbolen zijn:

π = een constant getal: 3,14 (de verhouding van de omtrek van een cirkel en de diameter van die cirkel);
 r = de straal van het bolletje (deze moet voor het oppervlak gekwadrateerd worden).

Het oppervlak van alle deeltjes samen in één gram silica geeft zo het specifiek oppervlak in m^2/g (vierkante meter per gram). Uit afb. 1 blijkt, dat het specifiek oppervlak van een groot deeltje kleiner is dan dat van een aantal kleine deeltjes die samen hetzelfde gewicht hebben als het grote deeltje. Voor het gemak kijken we niet naar bolletjes, maar naar kubusjes. De grote kubus heeft een oppervlak van $24d^2$ en de 8 kleine samen $48d^2$, dat is dus twee keer zo groot.

Waarom is dat specifieke oppervlak nu zo belangrijk? Om antwoord te geven op deze vraag, moeten we

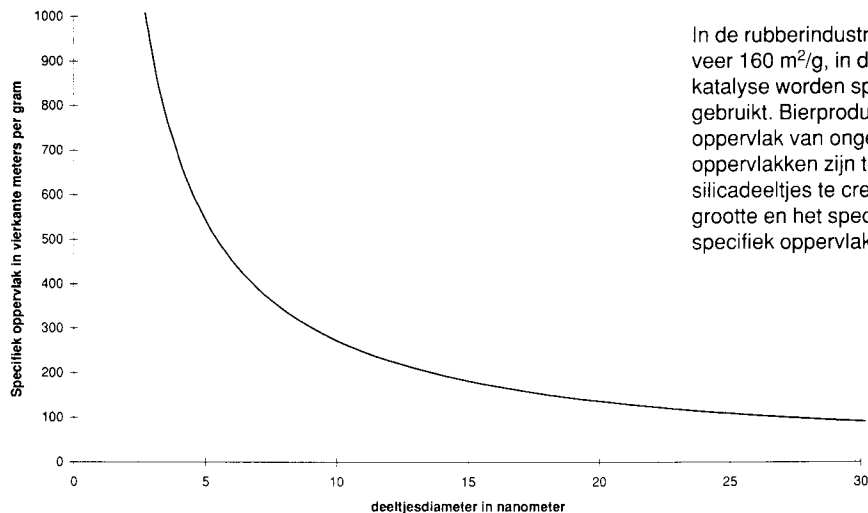




Afb. 3. Schematische voorstelling van een katalysator: metaaldeeltjes op silica.

eerst kijken waarvoor silica gebruikt wordt. Silica wordt veel gebruikt bij katalytische reacties. Een katalysator laat een chemische reactie lopen, bijvoorbeeld het verbranden van schadelijke uitlaatgassen van auto's. De katalysator is een metaal, bijvoorbeeld platina voor uitlaatgaskatalysatoren in auto's, of ijzer voor ontzavelingskatalysatoren voor de chemische industrie. De chemische gekatalyseerde reactie vindt plaats op het metaaloppervlak. Om zoveel mogelijk reactie te hebben, moeten we dus een zo hoog mogelijk oppervlak van katalytische deeltjes hebben. Zoals we al

zagen moeten we voor een hoog oppervlak kleine deeltjes hebben. Nu zijn echter kleine metaaldeeltjes (we denken dan in de orde van grootte van 5 nanometer, dit is 5 miljoenste millimeter) niet zo erg stevig en wanneer we er een gasstroom over laten gaan, wat bij een reactie gebeurt, dan blazen we alle deeltjes weg. De oplossing voor dit probleem is het aanbrengen van deze metaaldeeltjes op een poreuze drager. Dit is een stof die eruit ziet als een spons, alleen dan op veel kleinere schaal. Zo'n poreuze stof is nu silica. De kleine silicadeeltjes vormen een netwerk van aan elkaar geplakte deeltjes. Deze deeltjes zijn zichtbaar te maken met een transmissie elektronen microscoop (TEM). Een foto gemaakt met deze microscoop is afb. 2. De katalysator bestaat dus uit aggregaten van silicadeeltjes met kleine metaaldeeltjes daarop afgezet (afb. 3). De grote aggregaten van silicadeeltjes zijn veel steviger dan de aparte metaaldeeltjes. Bovenstaand voorbeeld geeft een toepassing van een hoog specifiek oppervlak. De toepassing van het specifiek oppervlak wordt ook gebruikt bij de fabricage van rubber. Hierbij moeten rubbermolekulen reageren met het silicaoppervlak. Een hoog oppervlak laat dan veel reactiemogelijkheden toe en kan het rubber versterken. Dit versterken gebeurt ook in de betonindustrie, waar silica reageert met calciumhoudende mineralen.



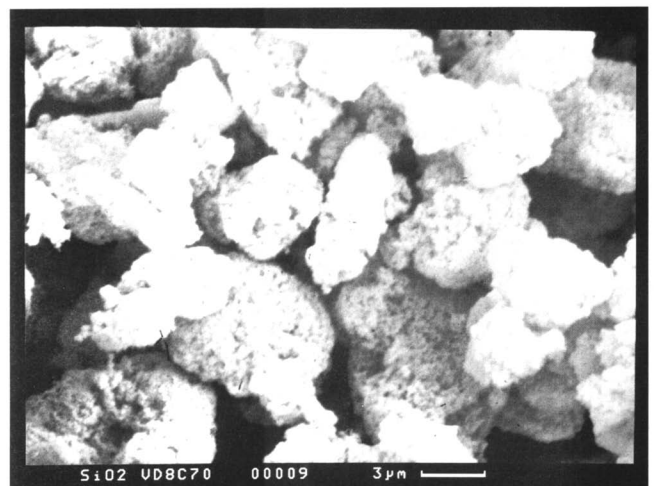
In de rubberindustrie wil men een specifiek oppervlak van ongeveer 160 m²/g, in de betonindustrie ongeveer 20 m²/g. In de katalyse worden specifieke oppervlakken van 50 tot 400 m²/g gebruikt. Bierproducenten gebruiken silica met een specifiek oppervlak van ongeveer 800 m²/g om het bier te filteren. Al deze oppervlakken zijn te realiseren door verschillende groottes van de silicadeeltjes te creëren. In afb. 4 is de relatie tussen de deeltjesgrootte en het specifiek oppervlak weergegeven. We zien dat het specifiek oppervlak een belangrijke eigenschap van de silica is.

Wanneer we het olivijnproces tot een economisch succes willen maken, moet de geproduceerde silica aan de eisen voldoen die de industrie voor de verschillende toepassingen stelt.

Afb. 4. Relatie tussen de deeltjesdiameter van de silicadeeltjes en het specifiek oppervlak.

Na dit intermezzo gaan we terug naar het olivijnproces. Het blijkt dat de producten die bij het proces vrijkomen weer gebruikt kunnen worden. Het is een aardige gedachte: je neemt afval en je maakt daar nuttige producten van. Op papier klopt het allemaal, maar hoe is het in de praktijk?

Wanneer we gaan experimenteren, blijken we tegen problemen aan te lopen. Het eerste probleem is dat de olivijn niet alleen magnesium bevat, maar ook ijzer en wat nikkel. Deze metalen komen ook in de magnesiumsulfaat-oplossing. Ook de verontreinigingen uit het afvalzuur komen in de sulfaatoplossing. Het is nu zaak dat deze metalen en/of organische stoffen niet in de silica terecht komen. Er worden momenteel experimenten gedaan om deze metalen af te scheiden van de reactieoplossing en neer te slaan als magnetische deeltjes, die mogelijk ergens nog een toepassing kunnen hebben. Een voorwaarde om de silica schoon uit de reactieoplossing te krijgen is op het juiste moment de neutralisatiereactie te stoppen. In de zure oplossingen die we gebruiken blijft het ijzer in oplossing. Wanneer we het zuur neutraliseren, zal er op een gegeven moment bij een bepaalde lagere zuurgraad ijzer oxideren en neerslaan als een ijzerhydroxide, te vergelijken met limoniet. Deze ijzerhydroxiden vormen een bruine laag op de silica, die daardoor onbruikbaar wordt. Dit moeten we zien te voorkomen door op tijd de reactie af te breken, vóórdat de omstandigheden dusdanig zijn dat ijzerhydroxiden neerslaan.



Afb. 5. SEM-foto van de poreuze structuur van silica.

Afb. 6. SEM-foto van een gedeeltelijk opgeloste olivijnkorrel. In de oplosgaten zit nog wat silica.

Wanneer de reactie gestopt is, hebben we een zogenaamde **colloïdale oplossing** van silicaboolletjes in een magnesiumsulfaat-oplossing. In deze oplossing zitten ook nog alle andere metalen, maar in het vervolg zal ik deze vloeistof aanduiden met alleen magnesiumsulfaat-oplossing. Een colloïdale oplossing bestaat uit een vloeistof, waarin heel kleine deeltjes rondzweven, die afmetingen hebben van 1 miljoenste millimeter tot 1 duizendste millimeter. Onze oplossing is groen door de nikkel en is ondoorzichtig door de vele witte silica-deeltjes die erin rondzweven.

We moeten nu de kleine silicadeeltjes scheiden van de magnesiumsulfaat-oplossing. Dit scheiden van de deeltjes gebeurt door filtratie, waardoor de silicadeeltjes op het filter achterblijven, terwijl de magnesiumsulfaat-oplossing door het filter heenloopt. Deze oplossing is volkomen helder. De silica ligt als een plak op het filter en moet nu een aantal malen gewassen worden om de resten magnesiumsulfaat eruit te wassen. In het laboratorium doen we dit door de silica in water te roeren en vervolgens weer te filteren. Wanneer de silica geen magnesiumsulfaat meer bevat, kan hij gedroogd worden in een oven om het water te laten verdampen. Wat overblijft is een heel fijn wit poeder, dat een erg lage dichtheid heeft. Om een indruk te geven van de dichtheid: een kubieke centimeter kwarts weegt ongeveer 2,7 gram, een kubieke centimeter silica ong. 0,85 gram. Afb. 5 is een elektronenmicroscopie-foto van silica zoals het eruit ziet als het gedroogd is: een poreuze, sponsachtige structuur. Afb. 6 en 7, eveneens uit de elektronenmicroscopie, laten de olivijn zien met oplosgaten, waarin nog wat silica zit.

Nu we weten hoe we de silica moeten behandelen om hem in handen te krijgen, is het zaak om te bekijken of we verschillende specifieke oppervlakken voor de verschillende toepassingen kunnen maken. We moeten het specifiek oppervlak van de silica kunnen beïnvloeden of tijdens de neutralisatiereactie, of door een behandeling achteraf.

Bij de neutralisatiereactie kunnen we een paar dingen variëren: voornamelijk de temperatuur en de korrelgrootte van de olivijn. Wanneer we de neutralisatiereactie bij hoge temperatuur (bijvoorbeeld 70°C) laten plaatsvinden, verloopt deze sneller dan bij lage temperatuur (bijvoorbeeld 40°C). Ook gaat de reactie sneller bij kleine korrels dan bij grove korrelfracties. Door de temperatuur



en de korrelgrootte van de olivijn te variëren kunnen we silica met verschillende specifieke oppervlakken maken.

Ook na de neutralisatiereactie kunnen we de silicadeeltjes nog beïnvloeden. Het is mogelijk om deeltjes te laten groeien en te laten samensmelten.

Deze processen kunnen plaatsvinden door de silica bij verschillende temperaturen en/of zuurgraden te laten verouderen. Door verouderingsprocessen neemt het specifiek oppervlak af, maar de deeltjes komen meestal wel sterker aan elkaar te zitten. Het is dan de bedoeling dat de silicadeeltjes stevige aggregaten vormen, maar toch een bepaald specifiek oppervlak hebben.

De uiteindelijke silica die we bij het olivijnproces krijgen, heeft vergelijkbare eigenschappen als de silica die we op conventionele methoden produceren. Een conventionele manier is het oplossen van heel zuiver kwartzand (zilverzand) in sterke natriumhydroxide-oplossing (natronloog) bij temperaturen van ongeveer 150°C. Er zijn nog enkele processen om silica te maken, die echter veel energie consumeren. Het is dus zaak om olivijnsilica goedkoper te produceren en natuurlijk ook met dezelfde eigenschappen. Zo zijn er experimenten uitgevoerd om een nikkelkatalysator te maken op basis van olivijnsilica. Bij deze experimenten reageert de olivijnsilica hetzelfde als de commercieel verkrijgbare silica's.

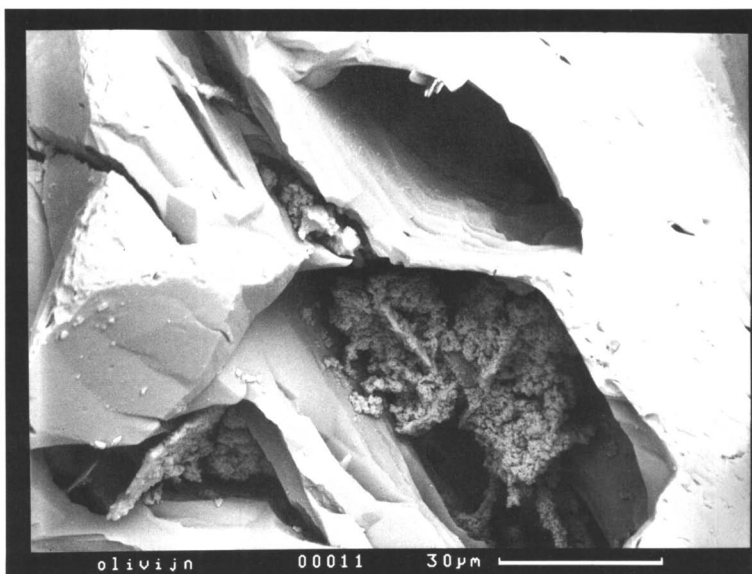
Conclusie

Uit het onderzoek blijkt tot nu toe dat uit afvalzuur en olivijn nuttige producten gemaakt kunnen worden. Verder onderzoek moet aantonen, dat deze methode van afvalzuur neutraliseren en de daarbij behorende productie van silica economisch haalbaar zijn. De haalbaarheid hangt af van de prijs die de silica, de metaaloxiden en de magnesiumsulfaat opbrengen en de manier waarop de producten in handen te krijgen zijn. Samenvattend kunnen we stellen, dat we door geochemische kennis in de milieutechnologie toe te passen, schadelijke afvalproducten kunnen gebruiken door deze om te zetten in waardevolle stoffen.

Literatuur

Schuling, R.D., van Herk, J. en Pietersen, H.S. (1986): A potential process for the neutralisation of industrial waste acids by reaction with olivine. *Geol. en Mijnb.* 65: 243-246.

Van Herk, J., Pietersen, H.S. en Schuling R.D. (1988): Neutralisation of industrial waste acids with olivine - The dissolution of forsteritic olivine at 40-70°C. *Chem. Geol.* 76: 341-352.



Afb. 7. SEM-foto, detail van afb. 6. Silica in de olivijnkorrel.