

REINIGUNG SCHWERMETALLHALTIGER BÖDEN – EIN VERFAHRENSKONZEPT –

Simone Wörmel, Wolfgang Calmano und Kai Heining

Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik,
Eißendorfer Str. 40, W-2100 Hamburg 90, BR Deutschland

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine neue Behandlungsmethode für schwermetallkontaminierte Böden vorgeschlagen, die aus mehreren Verfahrensschritten besteht. Zuerst wird eine Extraktion der Schwermetalle aus dem Boden mit schwachen organischen Säuren wie Essigsäure oder Citronensäure durchgeführt. Bei Bodenproben, die bis zu 149 g Blei/kg und bis zu 18 g Antimon/kg enthielten, wurden mit Essigsäure eine 83 %ige Abtrennung des Bleis und mit Citronensäure eine selektive 85 %ige Abtrennung des Antimons erreicht. Blei wird aus den hochkonzentrierten Eluaten in einer nachfolgenden einfachen Plattenelektrolyse selektiv abgeschieden, wobei ein elektrischer Wirkungsgrad von 777 kWh/t Blei erzielt wurde. Mit Hilfe der Schaumtrennung soll die Schwermetallkonzentration des Abwassers aus der Elektrolyse weiter gesenkt werden. Erste Versuche mit synthetischen Abwässern ergaben bei Blei maximale Anreicherungsfaktoren (Kopfproduktkonzentration geteilt durch Feedkonzentration) von 13,8 aus schwermetallhaltigen Mineralsäurelösungen bzw. von 5 bis 6 (bei Blei bis 8) aus schwermetallhaltigen Lösungen organischer Säuren erzielt. Das Abwasser wurde auf 0,01 mg/l bzw. 0,3 mg/l Blei abgereichert.

1. EINLEITUNG

Die Entwicklung und Anwendung von Behandlungsverfahren kontaminierter Böden hat sich aufgrund der rasch wachsenden Zahl der Altlastenverdachtsflächen zu einer bedeutenden Aufgabe der Zukunft entwickelt. So sind nach Angaben des Umweltbundesamtes in der Bundesrepublik Deutschland ca. 150.000 Altlasten erfaßt, davon etwa 52.000 in den neuen Bundesländern (v. Lersner, 1992). Es ist zu befürchten, daß diese Zahlen mit zunehmendem Erfassungsgrad in Frage kommender Flächen wie stillgelegte Produktionsstätten oder ehemalige Militärstandorte weiter ansteigen werden.

Neben organischen Verunreinigungen stellen Schwermetalle aufgrund ihrer Toxizität ein wesentliches Gefährdungspotential dar. Bei der Entwicklung von Sanierungsverfahren schwermetallkontaminierter Böden sollte der Umweltfreundlichkeit der Verfahren selbst große Beachtung geschenkt werden. Der Boden sollte möglichst schonend behandelt werden, die dabei verwendeten Hilfsstoffe und Chemikalien sollten nicht toxisch und biologisch gut abbaubar sein. Weiterhin sollte der Chemikalienbedarf der Verfahren gering sein. Diese Hilfsstoffe wie auch die Schwermetalle sollten als Wertstoffe zurückgeonnen werden, so daß der Anteil an zu deponierenden Reststoffen minimiert wird. Es trägt sowohl der zunehmenden Ressourcenknappheit als auch dem Mangel an Deponieflächen Rechnung. Als Beitrag mit dieser Zielrichtung möchten die Autoren die vorliegende Arbeit verstanden wissen.

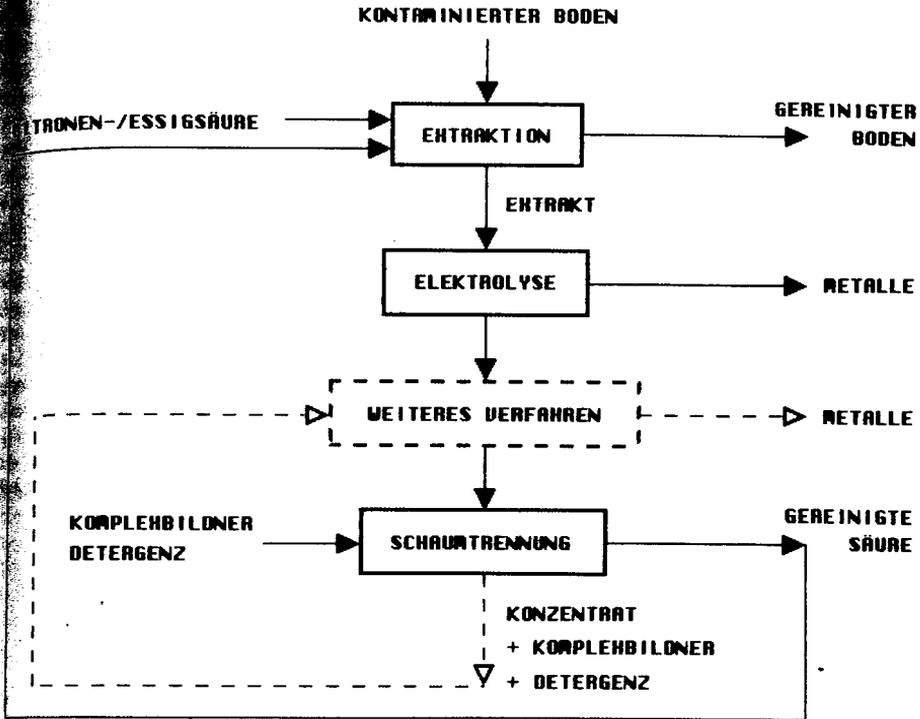
2. VERFAHRENSKONZEPT

Die vorgeschlagene Behandlungsmethode schwermetallkontaminierter Böden besteht aus folgenden Verfahrensschritten. Zuerst wird eine Extraktion der Schwermetalle aus dem Boden mit schwachen organischen Säuren wie Essigsäure oder Citronensäure durchgeführt. Somit verbleiben weder im Wasser noch im Boden toxische Extraktionsmittelreste, sondern biologisch leicht abbaubare Stoffe. Die bei der Verwendung von Mineralsäuren auftretende beträchtliche Aufsalzung des Abwassers sowie die gravierende Denaturierung der Bodenbestandteile wird eingeschränkt. Zusätzlich zu den bei einer pH-Wert-Absenkung auftretenden Auflösungserscheinungen von Carbonaten und Hydroxiden und der Konkurrenz von H^+ -Ionen mit den gebundenen Metallen können auch Komplexierungsreaktionen zur Herauslösung von Metallen aus den Bodenbestandteilen beitragen.

Gerade die Verwendung organischer Säuren bietet für die darauf folgende Elektrolyse gute Voraussetzungen, da es nicht zu aggressiven, schwer abbaubaren oder toxischen Elektrolyseprodukten wie Chlorgas (aus HCl) oder nitrosen Gasen (aus HNO_3) kommen kann. Die Schwermetalle aus den Extrakten können durch Wahl der Abscheidenspannung einzeln gezielt abgeschieden und kommerziell genutzt werden. Ein bei Fällungs- oder Ionenaustauschverfahren resultierender hoher Eintrag von Salzfrachten in das Abwasser wird vermieden, so daß eine einfache Abwasserbehandlung möglich ist.

Die Schaumtrennung soll als dritter Verfahrensschritt die Elektrolyse ergänzen, indem die Schwermetallkonzentration des Abwassers aus der Elektrolyse mit Hilfe dieser Technik weiter gesenkt wird. Dieses Verfahren ist besonders geeignet zur Elimination geringer Metallkonzentrationen im Bereich von 1-20 mg/l. Es wurden Schaumtrennungsversuche synthetischer Abwässer zur Untersuchung der Anwendbarkeit des Verfahrens auf essig- bzw. citronensaure wässrige Lösungen durchgeführt. Die Trennwirkung des Verfahrens beruht einerseits auf einer Komplexierung der gelösten Metallspezies, andererseits auf einer Hydrophobierung der gebildeten Komplexe. Diese sollen durch Anlagerung an Gasblasen an die Flüssigkeitsoberfläche gelangen und dort abgeschieden werden. Dazu ist weiterhin die Herabsetzung der Oberflächenspannung der wässrigen Lösung nötig. Es ist geplant, die drei Verfahrensschritte wie in Abbildung 1 skizziert zu kombinieren.

Abb. 1: Reinigung schwermetallkontaminierter Böden:



Das Konzentrat aus der Schaumtrennung soll in die Elektrolyse zurückgeführt werden. Eventuell muß noch ein weiteres Verfahren oder eine zweite Elektrolysestufe zwischengeschaltet werden, da die minimale Restkonzentration der Elektrolyse beim derzeitigen Stand der Ergebnisse größer ist als die maximal mögliche Feedkonzentration der Schaumtrennung. Die gereinigte Säure soll wieder zur Extraktion verwendet werden.

3. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Extraktion von schwermetallkontaminierten Bodenproben mit Hilfe von Essig- bzw. Citronensäure wurde von Heining [1990] grundsätzlich untersucht. Dazu wurden die Proben auf dem Gelände eines bleikontaminierten Standortes an drei verschiedenen Stellen entnommen. Bei den Proben A, B1 und B2 handelt es sich um ein Gemisch einer Sand- und Lehmfraktion, bei der Probe D um eine relativ sandige Fraktion. Nach Trocknung und Zerkleinerung von Agglomeraten wurde der Anteil mit einer Korngröße kleiner 1 mm mittels Handsiebung abgetrennt. Die Gesamtgehalte an Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Zink wurden per HNO_3 -Aufschluß, die von Antimon und Arsen nach einer Extraktionsmethode [Calmano u.a., 1992] und anschließender Bestimmung mit AAS er-

mittelt.

Dabei wurden die Antimon- und die Arsenproben mit der Graphitrohrtechnik, die übrigen Proben wurden mittels Flammenabsorptionsspektrometrie, ein Teil der Schaumtrennungsproben auch mit der ICP - Atomemissionsspektrometrie gemessen.

Die Extraktionsversuche wurden an der Bodenprobe A mit Essig- und Citronensäure jeweils in drei Stufen vorgenommen, wobei während ca. 24 Std. extrahiert, der Boden danach abzentrifugiert und mit frischem Lösungsmittel versetzt wurde. Der Boden aus der letzten Extraktionsstufe wurde gewaschen und zur Bestimmung der Restgehalte einem HNO_3 -Aufschluß unterzogen. Zum Vergleich wurde auch je eine Laugung mit HCl durchgeführt. Die Konzentrationen der Säuren betragen für Citronensäure 2 mol/l, für Essigsäure 8.7 mol/l und für Salzsäure 10.4 mol/l.

Die Elektrolyseanlage war mit einer Graphitanode (345 cm^2), einer Titankathode (200 cm^2) und einem Netzteil, das 0-40 A bei 1-6 V lieferte, ausgerüstet. Auftretende Dendritenbildung an der Kathode wurde durch Zugabe von Gelatine zum Elektrolysebad verhindert. Für die drei Elektrolyseversuche wurden Eluate der Bodenprobe B1 verwendet.

Die Schaumtrennung wurde mit synthetischen, wässrigen Lösungen der Metalle Blei, Cadmium, Kupfer und Antimon und des Metalloids Arsen durchgeführt. Als Komplexbildner und Detergenz dienten Hexamethyldithiocarbamat (HMDC) bzw. Natriumlaurylsulfat (SDS). Von besonderem Interesse ist hierbei die Anwendbarkeit des Verfahrens im sauren Bereich um pH 2, da so die Eluate aus der Elektrolysestufe direkt, ohne Neutralisation, verwendet werden könnten. Die verwendeten Säuren waren wieder Essig- und Citronensäure und zum Vergleich Salzsäure. Die Versuche mit Salzsäure wurden nur mit Blei durchgeführt. Als Flotationsgefäß wurde ein Filtrationsgefäß mit der Höhe 110 mm und dem Durchmesser 60 mm, sowie eine Fritte der Porosität 4 verwendet. Begast wurde mit Stickstoff.

4. ERGEBNISSE

Die Tabelle 1 zeigt die Gesamtgehalte der Bodenproben an Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Zink sowie Antimon und Arsen. Sie wurden von Heining [1990] per HNO_3 -Aufschluß (Blei, Cadmium, Chrom, Nickel, Zink), bzw. mit der Extraktionsmethode (Antimon, Arsen) ermittelt. Zum Vergleich sind die Hintergrundwerte der Gehalte in unbelasteten Böden angegeben [Eberius, 1989 und Anonym, 1988].

Tab.1: Gesamtgehalte der Proben und Hintergrundwerte von Metallen in unkontaminierten Böden [Eberius, 1989 und Anonym, 1988]

Metall/Metalloid Gehalt	Probe A [mg/kg]	Probe B1 [mg/kg]	Probe B2 [mg/kg]	Probe D [mg/kg]	Hintergrund [mg/kg]
Antimon	9411	2093	18245	25.43	1-3
Arsen	123	29	94.5	3	15+0.4(L+H)
Blei	51270	80770	148875	75	50+L+H
Cadmium	69	74	288	3.9	0.4+0.07(L+3H)
Chrom	<1	<1	<1	<1	50+2L
Nickel	64	91	320	<1	10+L
Zink	314	238	313	23.7	50+1.55(2L+H)

L = Prozentanteil Ton (<2µm)

H = Prozentanteil anorganische Substanzen im Boden

Es ist zu erkennen, daß die Proben A, B1 und B2 die Hintergrundwerte besonders bei Blei und Antimon beträchtlich überschreiten.

Die Ergebnisse der Laugungsversuche der Probe A sind in Tabelle 2 dargestellt [Heining, 1990]:

Tab. 2: Extraktionsversuche der Probe A [Heining, 1990]

Säure/Metall Auslaugung	1. Extr. [%]	2. Extr. [%]	3. Extr. [%]	Summe L [%]	Summe S [%]
Essigsre./Pb	54.5	18.9	5.5	65.1	83.8
Citronensre./Pb	63.2	36.2	17.3	80.6	63.0
HCl/Pb	ca. 100	ca. 100	ca. 100	ca. 100	ca. 100
Essigsre./Sb	0.9	0.1	0.2	1.2	2.7
Citronensre./Sb	43.8	43.0	14.0	72.5	85
HCl/Sb	ca. 100	ca. 100	ca. 100	ca. 100	ca.100

Die Summe L wurde aus den Metallkonzentrationen der Eluate berechnet, die Summe S aus den Auslaugungen des Feststoffs vor und nach der Extraktion. Antimon wurde hierbei mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die Auslaugung ist wie folgt definiert:

$$L = (C_{m,l} * V_{extr}) / (C_{m,b} * m_b) * 100 \quad [\%]$$

- $C_{m,l}$ = Metallkonzentration der Lösung [mg/l]
 V_{extr} = Extraktionsmittelvolumen [l]
 $C_{m,b}$ = Metallkonzentration im Boden [mg/kg]
 m_b = Bodeneinwaage [kg]

Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Elektrolyseversuche [Heining, 1990]:

Tab. 3: Parameter und Ergebnisse der Elektrolyseversuche [Heining, 1990]

Versuch	1.	2.	3.
Rührgeschw.	—	—	800 min ⁻¹
Vers.dauer	5 h 45 min	7 h	25 h 30 min
Säurekonz.	488 g/l	490 g/l	101 g/l
Elektrolyt	Essigsäure	Essigsäure	Citronensäure
Anfangskonz. Pb	12500 mg/l	11260 mg/l	3220 mg/l
Endkonz. Pb	6700 mg/l	5600 mg/l	930 mg/l
Abreicherung Pb	46.4 %	50.3 %	71.2 %
Anfangskonz. Sb	4.55 mg/l	4.51 mg/l	8000 mg/l
Endkonz. Sb	4.11 mg/l	4.23 mg/l	—
Abreicherung Sb	9.5 %	6.3 %	—

Es zeigte sich, daß der pH-Wert während der Elektrolyseversuche unverändert blieb.

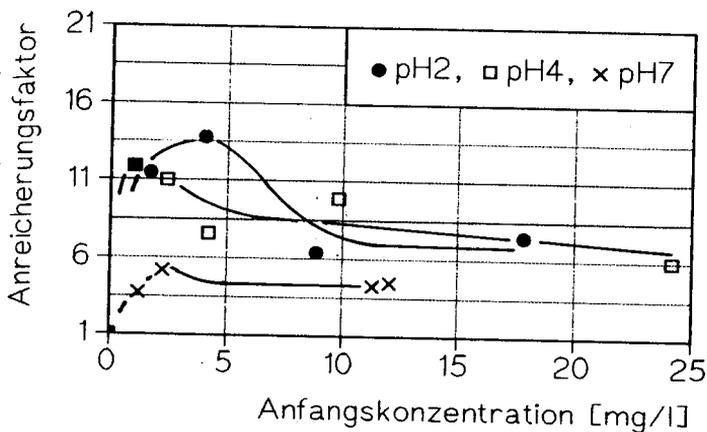
Einen Überblick über die Schaumtrennungsergebnisse geben die folgenden Abbildungen 2 und 3. Abbildung 2 zeigt den Verlauf der Anreicherungs-faktoren über der Feedkonzentration von Blei in Salzsäure bei drei verschiedenen pH-Werten [Wömmel, 1992]. Der Anreicherungs-faktor ist definiert als:

$$F_{an} = C_{m,k} / C_{m,a}$$

$C_{m,k}$ = Kopfproduktkonzentration [mg/l]

$C_{m,a}$ = Anfangskonzentration [mg/l]

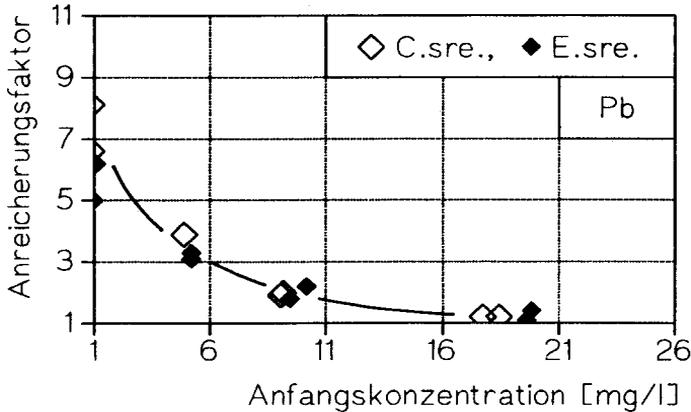
Abb. 2: Anreicherungsfaktor über gemessener Feedkonzentration von Pb in HCl



Bei allen pH-Werten ist ein Maximum der Kurve der Anreicherungsfaktoren bei Anfangskonzentrationen bis etwa 5 mg/l zu erkennen. Die Meßwerte der pH 2-Proben zeigen die größten Anreicherungsfaktoren von bis zu 13,8, die der pH 7-Proben die geringsten.

Abbildung 3 zeigt den Anreicherungsfaktor in Abhängigkeit von der gemessenen Feedkonzentration für Blei im Vergleich beider organischer Säuren. Die Meßwerte für Cadmium und Kupfer sind hier nicht dargestellt, sie haben aber einen ähnlichen Verlauf. Arsen und Antimon konnten weder aus essig- noch citronensaurer Lösung mit Hilfe der Schaumtrennung angereichert werden.

Abb. 3: Anreicherungsfaktor über gemessener Feedkonzentration von Pb in Citronen- bzw. Essigsäure



Die Citronensäureansätze zeigen sowohl bei Blei wie auch bei Cadmium und Kupfer (hier nicht gezeigt) geringfügig höhere Anreicherungsfaktoren. Wie in Abbildung 2 sind die größten Anreicherungsfaktoren bei den kleineren Anfangskonzentrationen zu verzeichnen.

5. DISKUSSION

Die Ergebnisse der Bodenextraktionsversuche mit auslaugbaren Anteilen von etwa 70 % für Blei mit Essigsäure und etwa 80 % für Antimon mit Citronensäure zeigen, daß das Verfahren zumindest für die Metalle Blei und Antimon gut funktioniert. Im Hinblick auf eine technische Anwendung wäre ein zweistufiges Verfahren denkbar, bei dem in der ersten Stufe mit der Essigsäure die Säureneutralisierungskapazität des Bodens abgebaut und der größte Teil des Bleis extrahiert werden kann. Mit der Citronensäure könnte in der zweiten Stufe restliches Blei und 80 % des Antimons ausgelaut werden. Es zeigte sich während der Versuche, daß das Absetzverhalten des mit organischen Säuren extrahierten Bodens sehr gut ist, was für die Schlammabtrennung von Vorteil ist [Heining, 1990].

Eine Rückgewinnung der im Eluat enthaltenen Metalle mittels Elektrolyse hat sich als durchführbar erwiesen. Schon mit einfachen Plattenelektroden, ohne Temperaturerhöhung und ohne Umwälzung des Elektrolytes wurden eine Abscheidung von ca. 45 % des Bleis und ein elektrischer Wirkungsgrad von 777 kWh/t Blei erreicht. Im Vergleich zu dem von Melin [1974] angegebenen elektrischen Wirkungsgrad der Bleiraffinierungselektrolyse von 195 kWh/t Blei ist in Anbetracht der Einfachheit der Elektrolyse-Versuchsanlage also ein guter elektrischer Wirkungsgrad erzielt worden. Der elektrische Wirkungsgrad ist wie folgt definiert:

$$\eta_{el} = (Q * U) / (\Delta m_{el} * 3.6)$$

= übertragene Ladung [C] = [A * s]

= Spannung an den Elektroden [V]

= abgeschiedene Bleimenge [g]

Es wurde gezeigt, daß die Schaumtrennung mit dem verwendeten Komplexbildner N-Acetylthylendithiocarbamat, sowie dem Detergenz SDS bei pH 2 grundsätzlich durchführbar ist. Die größten Anreicherungsfaktoren von bis zu 13.8 wurden bei Blei in Salzsäure bei pH 2 gemessen, während die Mischproben von Cadmium, Blei, Kupfer, Arsen und Antimon in Zitronen- bzw. Essigsäure Anreicherungsfaktoren von maximal 5 bis 6 ergaben. Kupfer, Blei und Cadmium ergaben. Arsen und Antimon wurden weder an- noch angereichert. Es sollte noch geklärt werden, ob Arsen und Antimon unter den gegebenen Bedingungen als Kationen vorliegen oder ob andere, nicht anionische Flotationsmittel verwendet werden müssen. Die schlechtere Flotierbarkeit bei größeren Anfangskonzentrationen wurde auch von anderen Autoren festgestellt [Carleson u.a., 1988]. Als Grund wird vermutet, daß die Schaumtrennung ein oberflächenkontrollierter Prozess ist, d.h. steht im Verhältnis zur Anfangskonzentration an Metallen in der Lösung die wenig Oberfläche zur Verfügung, so sind die Konzentrationen von Schaum und Flüssigkeit annähernd gleich groß, was einem Anreicherungsfaktor der Größenordnung 1 entspricht. Es bleibt die Frage zu klären, warum die Flotierbarkeit der Salzsäure-Versuche besser ist als die der organischen Säuren.

5. LITERATUR

- Anonym (1988): Leidraad Bodensanering. Aflevering 4. Nov. 1988, Niederländisches Umweltministerium, Staatsuitgeverij, s'Gravenhage.
- Calmano, W. Hong, J. und Förstner, U. (1992): Einfluß von pH-Wert und Redoxpotential auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Sedimenten. Vom Wasser. 78, 245-57.
- Carleson, T.E. und Moussavi, M. (1988): Chelation and Foam Separation of metal ions from Solutions. Separation Science and Technologie. 23, (10 & 11), 1093-1104
- Eberius, E. (1989): Verfahren zur Dekontamination schlammartiger Sedimente. Eur. Patent: 0 332 985 A1 (20.09.89).
- Heining, K. (1990): Reinigung schwermetallhaltiger Böden - Eine Verfahrensstudie am Beispiel Blei. Diplomarbeit. Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- v. Lersner, H. (1992): Wir brauchen bundeseinheitliche Grenzwerte. Altlasten. 1, 8-10.
- Melin, A. (1974): Blei. aus: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Hg. Bartholome, E.. Verlag Chemie, Weinheim. 4. Aufl., Bd. 8., 542-83.
- Wömmel, S. (1992): Untersuchungen zur Abtrennung von Schwermetallen aus Bodenextrakten. Diplomarbeit. Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg.