

Untersuchungen zur Abtrennung von Schwermetallen aus Abwasser mit frisch hergestelltem Magnetit

Studies for Separation of Heavy Metals from Wastewater with Freshly Precipitated Magnetite

S. Choi, W. Calmano und U. Förstner*

Schlagwörter: Schwermetalle, Abwasser, Magnetit, Fällung, Magnetische Abtrennung

Zusammenfassung: Durch eine Fällungsflockung mit Eisen- oder Aluminiumsalzen kann die Abtrennung von Schwermetallen aus Abwässern verbessert werden. Die resultierenden Produkte sind häufig stark wasserhaltige, amorphe Hydroxide, die oft schlechte Flockungseigenschaften zeigen und unter Umständen Probleme bei der technischen Abtrennung aus der wäßrigen Phase bringen können. Der Einsatz von Magnetit kann hier von Vorteil sein, da Magnetit ferromagnetisch ist und mit Hilfe von Magneten sehr schnell sedimentiert werden kann.

Die vorliegenden Untersuchungen ergaben, daß reiner Magnetit aus Eisen(II)salzlösung im Vergleich zum „ferrite process“ effektiver hergestellt werden kann. Die Reaktionszeiten sind kürzer, die Temperatur kann niedriger gewählt werden, und es ist keine zusätzliche Oxidation mit Luft erforderlich. Bei der Fällung von Schwermetallen mit diesem künstlich hergestellten Magnetitschlamm aus einem Galvanikabwasser zeigten sich eine bessere Elimination und kleinere Schlammvolumina gegenüber der NaOH-Fällung. So wurden nach Filtration in der überstehenden Lösung nur noch gelöste bzw. kolloidale Nickel- und Kupferverbindungen nachgewiesen. Die Gehalte der übrigen Metalle lagen unter der Nachweisgrenze. Mit Natronlauge wurden auch nach 120 min Fällungszeit keine Nickelgehalte unter 0.5 mg/L erreicht. Dagegen fiel der Nickelgehalt im Überstand nach der Magnetitfällung schon nach 20 min unter 0.5 mg/L. Der Kupfergehalt betrug nach einer 20minütigen Fällung mit Natronlauge 64 µg/L. Bei der Magnetitfällung wurden nach 20 min 34 µg/L erreicht.

Diese Ergebnisse sind nicht nur auf eine Sorption von Metallen am Magnetit, sondern auch auf Koagulationseffekte des Magnetitschlammes mit den feindispersen Metallhydroxiden zurückzuführen. Da der Magnetitschlamm als frisch gefälltes Hydrolyseprodukt gute Sorptions- und Flockungseigenschaften aufweist und der Fällungs-pH-Wert niedriger gewählt werden kann, würde sein Einsatz in der HGMS (high gradient magnetic separation) anstelle von Magnetitpulver das Verfahren bezüglich der Metallelimination effizienter machen.

Keywords: Heavy Metals, Wastewater, Magnetite, Precipitation, Magnetic Separation

Summary: The separation of heavy metals from wastewater may be improved by precipitation/flocculation with iron- or aluminium salts. Often, the resulting products are voluminous, water-containing, amorphous hydroxides which show only limited flocculation properties and may possibly pose problems with the technical separation from the aqueous phase. The application of magnetite could be advantageous because magnetite is ferromagnetic and can be separated very quickly in a magnetic field.

First of all, a simple preparation method for magnetite was studied. Pure magnetite could be prepared by mixing an iron(II) salt solution with an equivalent amount of sodium hydroxide at room temperature without oxidation by air. The required reaction time was only 3 hours. For the precipitation of heavy metals from an electroplating wastewater, a better metal elimination and smaller sludge volumes resulted with that artificially produced magnetite in comparison with a precipitation by NaOH.

Thereby not only the adsorption of metals was established but also coagulation effects of the magnetite sludge with small metal hydroxide particles. By means of the experimental results, sorption of nickel and chromium was compiled as function of pH and precipitation time. Because freshly precipitated magnetite shows very good sorption and flocculation properties, and pH of precipitation may be lower, its use in high gradient magnetic separation (HGMS) could be more effective for metal elimination than magnetite powder.

1 Einleitung

Erhöhte Konzentrationen an Schwermetallen stellen nach wie vor ein zentrales Problem für die Abwassertechnologie dar. Es wurde in den vergangenen Jahren immer deutlicher, daß eine Verminderung der nicht oder schwer abbaubaren Stoffe mit der „end-of-pipe-Technologie“ in den kommunalen Kläranlagen nicht zufriedenstellend durchge-

* Dr.-Ing. Sangki Choi, Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Calmano, Prof. Dr. Ulrich Förstner, Technische Universität Hamburg-Harburg, Eißendorfer Str. 40, D-21071 Hamburg, Germany

Korrespondenz an W. Calmano

führt werden kann. Vor allem wegen der Belastung von kommunalen Klärschlämmen und der daraus resultierenden eingeschränkten Verwertbarkeit haben die Anforderungen an die industrielle Abwasserreinigung deutlich zugenommen. Seit 1988 werden durch Rechtsverordnungen der Bundesländer die Einleitungsbedingungen auf der Basis von Mindestanforderungen festgelegt. Für gefährliche Stoffe im Abwasser – und dazu gehören die meisten Schwermetalle – ist damit der „Stand der Technik“ auch für Indirekteinleiter festgeschrieben. Die Folge sind verstärkte Forschungsbemühungen, bei denen auch bereits bekannte Verfahrensansätze unter dem Aspekt einer noch effizienteren Schadstoffelimination untersucht werden.

Bekanntlich lassen sich eine Reihe von Verfahren zur Schwermetallabtrennung einsetzen, wobei in der Praxis die Fällung mit Laugen, gefolgt von Flockung und Sedimentation, eventuell noch mit Filtration, dominiert. Ein wichtiges Problem ist hier immer die möglichst vollständige Fällung – insbesondere bei Gemischen – und dann eine effektive Schlammabtrennung. Durch Zugabe von Eisen(III)-chlorid oder Aluminiumsulfat kann eine Koagulation der feindispersen Metallhydroxide erreicht werden. Während der Sedimentation kommt es zusätzlich zur Sorption und zum Einbau der feineren Konglomerate in die des Eisen(III)- bzw. Aluminiumhydroxids, der sogenannten Sorptionskoagulation [1].

Wie Eisen(III)- und Aluminiumhydroxid zeigt auch Magnetit (Fe_3O_4) gute Koagulationseigenschaften. Da Magnetit ferromagnetisch ist, kann er mit Hilfe von Magneten schnell sedimentiert werden. Auf diese Weise kann nicht nur eine gute Schwermetallelimination, sondern auch eine rasche und effektive Schlammabtrennung erzielt werden.

Auf dieser Grundlage wurde in den siebziger Jahren ein neues Verfahren zur Schwermetallelimination aus Galvanikabwasser entwickelt, der sogenannte „ferrite process“ [2, 3]. Bei diesem Prozeß wird einem Abwasser unter alkalischen Bedingungen eine Eisen(II)salzlösung zudosiert und durch Oxidation mit Luft Ferrit ($\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$) gebildet. Damit läßt sich eine gute Elimination von Schwermetallen aus Galvanikabwasser erreichen. Allerdings hat diese Methode den Nachteil, daß die erforderlichen Ausrüstungen zur Temperaturerhöhung und zur Oxidation mit Luft relativ energieaufwendig und teuer sind.

Im SIROFLOC-Prozeß zur Wasseraufbereitung werden Magnetitpartikel verwendet, um kontinuierlich unerwünschte Verunreinigungen, vor allem organische Stoffe, bei der Trinkwasserversorgung zu entfernen [4]. Der beladene Magnetit wird anschließend mit NaOH regeneriert und in den Prozeß zurückgeführt.

Für die Behandlung kommunaler Abwässer gibt es ein neues Verfahren zur Schlammabtrennung mit Hilfe von Magnetit. Bei dieser HGMS-Methode (high gradient magnetic separation) [5, 6] wird nach dem Fällungsprozeß Magnetitpulver mit einem Flockungsmittel zudosiert. Damit läßt sich zwar eine effektive Schlammabtrennung, aber keine verbesserte Schwermetallelimination erreichen.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, eine effektivere Elimination von Schwermetallen durch deren Sorption an Magnetit zu erreichen. Im Gegensatz zum „ferrite process“ sollte die Herstellung von Magnetit und die Fällung der Schwermetalle getrennt vorgenommen werden, um zu prüfen, ob dadurch eine verbesserte Schwermetallelimination ohne Temperaturerhöhung und ohne Oxidation

mit Luft erreicht werden kann. Beim HGMS-Verfahren wird Magnetitpulver nach dem Fällungsprozeß mit Flockungsmittel zudosiert, während hier künstlich hergestellter Magnetit mit einem Fällungsmittel direkt ins Abwasser gegeben wurde.

2 Material und Methoden

Der Magnetit wurde zunächst separat in wäßriger Lösung hergestellt. Mit diesem künstlich hergestellten Magnetitschlamm wurden die Metallabtrennungen sowohl aus Modellabwasser als auch aus Galvanikabwasser durchgeführt. Für die Magnetitbildung wurde einer FeSO_4 -Lösung eine äquivalente Menge NaOH zugegeben (die ausführlichen Versuchsbedingungen finden sich bei [7]). Unter dieser Bedingung entsteht ein weißgrünes Zwischenprodukt (green rust II), aus dem sich reiner Magnetit bereits bei niedriger Temperatur bildet. Die resultierende Mischung wurde dann gerührt. Nach Reaktionszeiten von 1 bis 15 Stunden wurden die Präparate getrocknet und sowohl röntgendiffraktometrisch als auch elektronenmikroskopisch analysiert.

Mit dem künstlich hergestellten Magnetitschlamm wurden die Fällungen sowohl aus Modellabwasser, das verschiedene Schwermetalle enthielt, als auch aus Galvanikabwasser bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Zum Vergleich wurden auch Fällungen ohne Magnetit, d. h. nur mit Natronlauge, durchgeführt. Die Metallkonzentrationen in der überstehenden Lösung wurden mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Um das Schlammvolumen bei der Fällung zu ermitteln, wurde die Suspension nach der Einstellung eines vorgegebenen pH-Wertes in einen Meßzylinder (1 L) umgefüllt.

Für die kontinuierliche Schlammabtrennung wurde ein Elektromagnet unter dem Fällungsbecken eingebaut (Bild 1). Galvanikabwasser wurde zunächst mit Magnetitschlamm durchmischt und der gewünschte pH-Wert mit Natronlauge eingestellt. Dann wurde der Schlamm im Fällungsbecken abgetrennt, und anschließend wurden die Metallgehalte im Überstand in Abhängigkeit von der Verweilzeit gemessen.

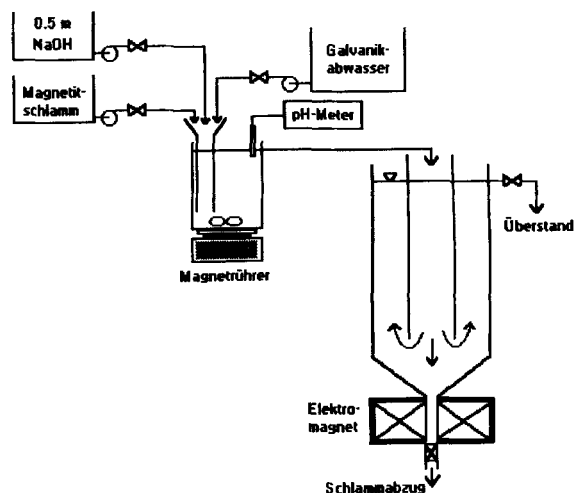


Bild 1: Elimination von Metallen aus Galvanikabwasser nach der Magnetitfällung mit Hilfe eines Elektromagneten

Elimination of metals from an electroplating wastewater after precipitation by magnetite by means of an electromagnet

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Textur des neugebildeten Magnetits

Bei der Mischung der FeSO_4 -Lösung mit einer äquivalenten Menge Natronlauge konnte die Bildung von „green rust“ als Zwischenprodukt gut beobachtet werden. Bei weiterem Rühren dieses Zwischenproduktes trat die dunkelgrüne Farbe nur kurz auf. Es entstand rasch eine schwarze Suspension. Die suspendierten Teilchen wurden mit Hilfe eines Magneten schnell sedimentiert. Von allen Eisenoxiden ist nur Magnetit schwarz gefärbt und ferromagnetisch.

Bild 2 zeigt ein Röntgendiagramm des Niederschlags, das nach dreistündiger Mischungszeit aufgenommen wurde. Die zum Magnetit gehörenden Reflexionswinkel sind durch Kreise markiert. Es wurden keine anderen Eisenoxide gefunden. Die übrigen Reflexionswinkel gehören zum Natriumsulfat.

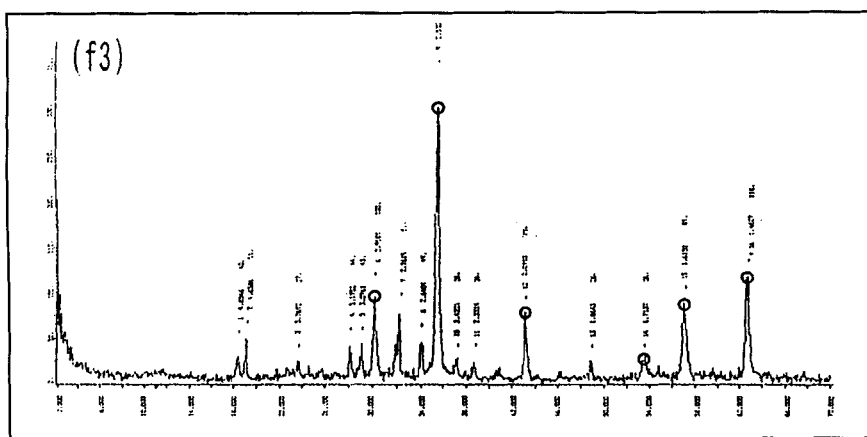


Bild 2: Röntgendiagramm des Niederschlags, der nach dreistündiger Mischungszeit gebildet wurde

o: Reflexe des Magnetits; übrige Reflexe: Na_2SO_4

X-ray pattern of the precipitate deposited after 3 hours of mixing time

o: reflections of magnetite; other reflections: Na_2SO_4

Nach zweistündiger Reaktionszeit konnte noch eine große Menge Eisenionen in der Lösung gemessen werden, die jedoch nach 3 h fast alle zur Magnetitbildung verbraucht waren. Es hatte sich reiner, feinkristalliner Magnetit gebildet, was auch mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. In den folgenden 3 Stunden konnte nur noch eine geringe Zunahme der Magnetitbildung beobachtet werden.

3.2 Versuche mit Modellabwasser

Mit diesem nach 3 h gebildeten Magnetitschlamm wurde zunächst die Fällung der Metalle aus Modellabwasser bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Dabei war die Anfangskonzentration der Metalle je 100 mg/L.

Der Fällungs-pH-Wert lag für Cadmium bei der Magnetitfällung wesentlich niedriger als bei der NaOH-Fällung (Bild 3). Bei Verwendung von Natronlauge beginnt die Ausfällung von Cadmiumhydroxid im pH-Bereich von 9.1 bis 9.2. Zur Ausfällung auf die vorgeschriebenen 0.2 mg/L bedarf es der Zudosierung von Natronlauge bis zu einem pH-Wert von über 10.4. Diese Ergebnisse konnten durch eigene Fällungsuntersuchungen mit Natronlauge reproduziert werden. Bei der Magnetitfällung wurde eine niedrigere Cadmi-

umkonzentration in der überstehenden Lösung nachgewiesen. Die Cadmiumkonzentration im Überstand wurde nach einer Fällung mit Natronlauge bei $\text{pH} = 9.5$ von 100 mg/L auf 12.4 mg/L reduziert. Mit Magnetitschlamm wurden nur noch 1.3 mg/L beim gleichen pH-Wert nachgewiesen. Dieser Konzentrationsunterschied zwischen der Magnetitfällung und der NaOH-Fällung erhöhte sich bei niedrigeren pH-Werten. Hieran ist zu erkennen, daß die Sorption von Cadmium an Magnetitschlamm bei niedrigeren pH-Werten stärker ins Gewicht fällt als das Ansteigen der Löslichkeit des Cadmiums. Bei der Fällung von Chrom konnte das gleiche Ergebnis wie für Cadmium erreicht werden.

Der mit Natronlauge entstehende Bleiniederschlag war sehr feindispers, zum Teil sogar kolloidal. Deswegen war der Bleigehalt in der überstehenden Lösung nach der Fällung mit Natronlauge auch nach der Filtration ($0.45 \mu\text{m}$) noch relativ hoch. Nach der Magnetitfällung konnte eine deutliche Verringerung des Bleigehaltes in der überstehen-

den Lösung festgestellt werden (Bild 3). Dies läßt auf eine gute Sorptionskoagulation des Magnetitschlammes mit dem feindispersen Bleihydroxid schließen.

Um das gute Sorptions- und Flockungsvermögen des Magnetitschlammes zu illustrieren, sind in Tabelle 1 die Metallgehalte in der überstehenden Lösung und die Schlammvolumina bei $\text{pH} = 9$ nach der NaOH- und der Magnetitfällung aufgelistet.

Bei Kupfer und Chrom konnte wegen der geringeren Löslichkeiten der beiden Metallhydroxide bei $\text{pH} = 9$ nur eine geringe zusätzliche Sorption an den Magnetitschlamm festgestellt werden. Die Schlammvolumina waren nach der Magnetitfällung im Vergleich zur NaOH-Fällung wesentlich kleiner, weil der Magnetitschlamm mit den Metallhydroxiden gute Flocken bildete und im Magnetfeld schnell verdichtet wurde.

Beim Cadmium wurden mit Natronlauge bei $\text{pH} = 9$ keine sichtbaren Hydroxide gebildet. Der Gehalt in der überstehenden Lösung war fast gleich mit der Anfangskonzentration. Bei der Fällung mit Magnetitschlamm konnte eine deutliche Abnahme beobachtet werden. Deswegen kann diese Differenz als der sorbierte Anteil von Cadmiumionen und -komplexionen angenommen werden. Er betrug im Mittel 9.4 mg/L, das sind 9.8% der sich nach einer Aus-

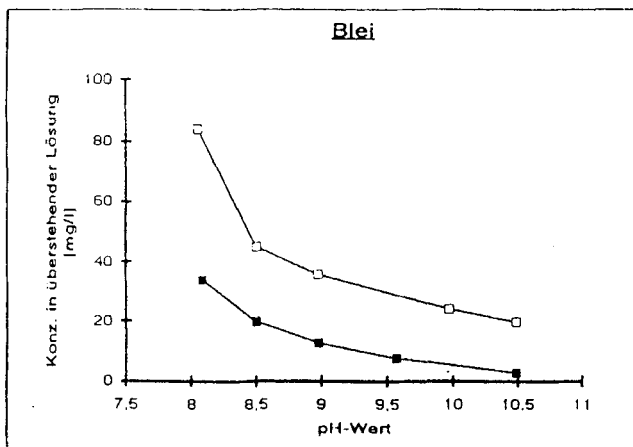
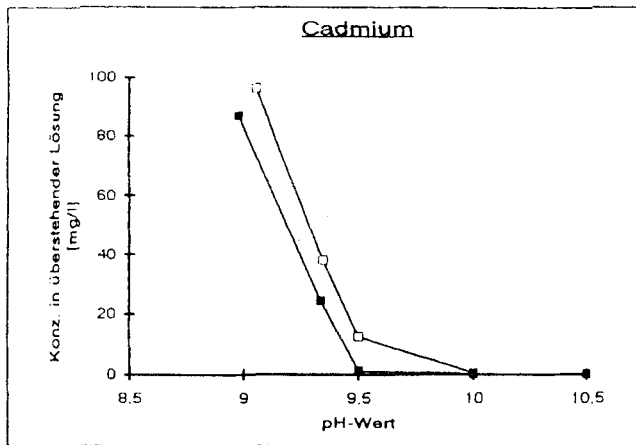


Bild 3: Metallgehalte nach der Fällung einzelner Metalle (Cd, Pb) mit Magnetitschlamm (■) bzw. mit Natronlauge (□) in Abhängigkeit vom pH-Wert
Anfangskonzentration der Metalle: jeweils 100 mg/L
Fällungszeit: 20 min

Metal contents of supernatant after precipitation of single metals (Cd, Pb) by magnetite sludge (■) or NaOH solution (□) in dependence of pH value
initial concentration of metals: 100 mg/L
precipitation time: 20 min

fällung mit Natronlauge bei pH = 9 ergebenden Löslichkeit von Cadmium.

Bei der Fällung von Blei mit Natronlauge bildeten sich feindisperse bis kolloidale Hydroxide, wie nach Druckfiltration (0.45 µm) aufgrund hoher Gehalte im Filtrat nachgewiesen wurde. Jedoch kann dieser Anteil nach einer Magnetitfällung noch verringert werden. Die Verringerung läßt sich auf eine Koagulation von Bleihydroxiden zurückführen. Der Restgehalt in der Lösung nach einer Filtration durch einen 0.45-µm-Filter betrug im Mittel 22.8 mg/L bei pH = 9 und damit 64% des nach Ausfällung mit Natronlauge gemessenen Wertes.

Zusammenfassend können folgende Vorteile der Magnetitfällung genannt werden: Der künstlich hergestellte Magnetitschlamm adsorbiert nicht nur die gelösten Metallionen und -komplexionen, sondern auch feindisperse Metallhydroxide. Daher kann der Fällungs-pH-Wert für die Schwermetallelimination niedriger gewählt werden. Zusätzlich fallen die Schlammvolumina im Vergleich zur Fällung mit Natronlauge geringer aus.

3.3 Versuche mit Galvanikabwasser

Um die Schwermetallelimination mit Hilfe von Magnetitschlamm an einem praktischen Beispiel zu untersuchen, wurde die Ausfällung in einem Abwasser eines Galvanisierbetriebes bei pH = 9.5 durchgeführt. Dabei wurden das Schlammvolumen (mL/L) und die Metallgehalte nach der Fällung mit Magnetitschlamm mit denen nach der Fällung mit Natronlauge verglichen. Bild 4 zeigt das Schlammvolumen bei der Magnetitfällung bzw. der NaOH-Fällung in Abhängigkeit von der Fällungszeit. Bei der Magnetitfällung fiel das Schlammvolumen schon nach 20 min Fällungszeit wesentlich geringer aus als das bei der NaOH-Fällung.

Nach der Fällung mit Magnetitschlamm wurde nicht nur ein geringeres Schlammvolumen erreicht, sondern auch kleinere Metallgehalte im Überstand (Tab. 2). Nach Filtration der überstehenden Lösung (Tab. 2, a) wurden nur gelöste bzw. kolloidale Nickel- und Kupferspezies nachgewiesen. Die Gehalte der übrigen Metalle lagen unter der Nachweisgrenze. Mit Natronlauge wurden auch nach 120 min Fällungszeit keine Nickelgehalte unter 0.5 mg/L erreicht. Dagegen fiel der Nickelgehalt im Überstand nach der Magnetitfällung schon nach 20 min unter 0.5 mg/L. Der Kupfergehalt betrug nach einer 20minütigen Fällung mit Natronlauge 64 µg/L. Bei der Magnetitfällung wurden nach 20

Tab. 1: Metallgehalte im Überstand und Schlammvolumina nach der NaOH- bzw. der Magnetitfällung bei pH = 9 (10 min Mischungs- und 20 min Fällungszeit)

Metal concentration in the supernatant and sludge volumes after precipitation by NaOH and by magnetite at pH = 9 (mixing time: 10 min; precipitation time: 20 min)

Metallion (c ₀ = 100 mg/L)	gelöste bzw. kolloidale Metallgehalte im Überstand mg/L		Schlammvolumina mL/L (Mittelwerte ±5 mL/L)	
	NaOH-Fällung	Magnetitfällung	NaOH-Fällung	Magnetitfällung
Chrom	0.007...0.009	0.010...0.014	60	40
Kupfer	0.02...0.04	0.020...0.022	120	40
Cadmium	94.8...98.0	85.0...89.0	n. s.	20
Blei	30.4...40.8	12.0...13.6	n. s.	<10

n. s.: nicht sedimentierbar / does not sediment

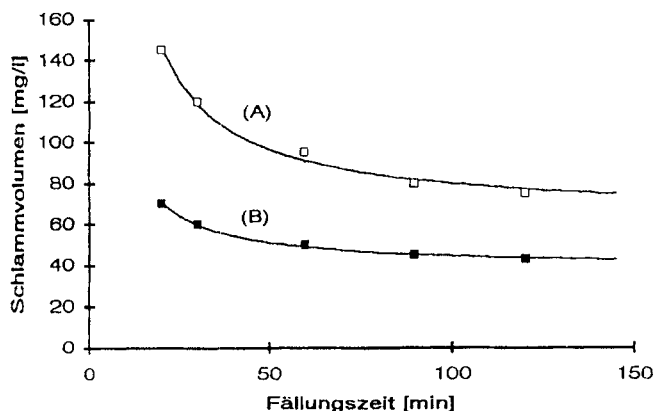


Bild 4: Schlammvolumen bei der Magnetitfällung (B) bzw. der NaOH-Fällung (A) in Abhängigkeit von der Fällungszeit (pH = 9.5)

Sludge volume after precipitation by magnetite (B) and by NaOH (A), resp., in dependence of precipitation time (pH = 9.5)

min 34 µg/L erreicht. Diese Verringerung wurde auch nach einer längeren Fällungszeit (120 min) beobachtet. Die durch Filtration ermittelte adsorbierte Menge von Nickel und Kupfer betrug nach 20 min Fällungszeit 729 bzw. 30 µg/L und nach 120 min 460 bzw. 28 µg/L.

Nach der Schwermetallfällung sind noch feindisperse Hydroxidpartikel in der überstehenden Lösung vorhanden. Deswegen wäre – auch in der Praxis – eine Filtration nach der Fällung notwendig. Um diese noch im Überstand vorhandenen Metallhydroxide zu bestimmen, wurde die überstehende Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, um die Hydroxidpartikel in Lösung zu bringen, und anschließend mit AAS analysiert (s. Tab. 2, b).

Ohne Filtration und nach Ansäuerung der überstehenden Lösung wurden Chrom, Nickel, Kupfer und Zink nachgewiesen. Eine Magnetitfällung führte auch hier zu geringeren Metallkonzentrationen im Überstand als die NaOH-Fällung. Die sorbierte Menge der Metalle an Magnetitschlamm betrug nach 20 min Fällungszeit insgesamt 2.4 mg/L und nach 120 min Fällungszeit 2.47 mg/L. Daraus ist deutlich zu erkennen, daß die wesentliche Sorption der Metalle an Magnetitschlamm innerhalb der ersten 20 Minuten stattfindet. Später ist nur noch eine geringe Zunahme zu beobachten.

3.4 Abhängigkeit vom pH-Wert

Nach der Fällung kann die verbleibende Metallkonzentration in der Lösung aus dem Löslichkeitsprodukt errechnet werden [8]. Die folgende Gleichung beschreibt für einfache Fälle die gelöste Metallionenkonzentration als Funktion des pH-Wertes:

$$\log c_{Me^{z+}} = \log \frac{L_H}{K_W} - z \cdot \text{pH}, \quad (1)$$

wobei

$$K_W = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \text{ (bei } 25^\circ\text{C)} \quad (2)$$

L_H : Löslichkeitsprodukt

Für Schwermetalle gilt diese einfache Beziehung nicht, da eine Reihe unterschiedlicher Hydroxokomplexe gebildet wird, von denen jede Spezies im Gleichgewicht zur Fest-

Tab. 2: Metallkonzentrationen (µg/L) in der überstehenden Lösung bei der Magnetitfällung bzw. bei der NaOH-Fällung aus einem Galvanikabwasser (pH = 9.5)

Metal concentrations (µg/L) in the supernatant after precipitation by magnetite and by NaOH from an electroplating wastewater (pH = 9.5)

a) mit Filtration (0.45 µm) der überstehenden Lösung
filtered (0.45 µm) supernatant

Fällungszeit:	Magnetitfällung		NaOH-Fällung	
	20 min	120 min	20 min	120 min
Chrom	<50	<50	<50	<50
Mangan	<25	<25	<25	<25
Cobalt	<50	<50	<50	<50
Nickel	429	320	1158	780
Kupfer	34	33	64	61
Zink	<25	<25	<25	<25
Cadmium	<25	<25	<25	<25
Arsen	<5	<5	<5	<5
Blei	<50	<50	<50	<50

b) ohne Filtration und nach Ansäuerung der überstehenden Lösung
acidified supernatant, not filtered

Fällungszeit:	Magnetitfällung		NaOH-Fällung	
	20 min	120 min	20 min	120 min
Chrom	306	<100	502	306
Mangan	<50	<50	<50	<50
Cobalt	<50	<50	<50	<50
Nickel	2960	1170	5078	3358
Kupfer	114	60	178	134
Zink	64	<50	86	56
Cadmium	<50	<50	<50	<50
Arsen	<10	<10	<10	<10
Blei	<100	<100	<100	<100
Eisen	7328	2888	162	78

stoffphase steht. Die Löslichkeit des Schwermetalls ist dann durch die Summe der Hydroxokomplexe bestimmt:

$$c_{Me_T} = c_{Me^{z+}} + c_{Me(OH)^{(z-1)+}} + c_{Me(OH)_2^{(z-2)+}} + c_{Me(OH)_3^{(z-3)+}} + c_{Me(OH)_4^{(z-4)+}} + \dots \quad (3)$$

Die theoretische Löslichkeit wird damit zu einer komplexen Funktion des pH-Wertes, wobei sie für einige Metalle nicht nur bei niedrigen, sondern auch bei höheren pH-Werten ansteigt. Daraus resultiert ein pH-Optimum für jedes einzelne Metall, bei dem eine Abtrennung am günstigsten ist. Für die Praxis können pH-Wert-Gleichungen aus den nach der Fällung gemessenen Metallkonzentrationen bei den jeweiligen pH-Bedingungen aufgestellt werden.

Um bei der Schwermetallfällung aus Galvanikabwasser zusätzlich die Sorption der Metalle an Magnetitschlamm in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Fällungszeit zu ermitteln, wurden pH-Wert-Gleichungen der Metallkonzentrationen im Überstand sowohl nach der Magnetitfällung als auch nach der NaOH-Fällung formuliert. Die Sorption der Schwermetalle an Magnetitschlamm wurde dann aus der Differenz zwischen Magnetitfällung und NaOH-Fällung berechnet.

Zum Beispiel wurden die jeweils nach der Filtration berechneten adsorbierten Anteile von Nickel mit Erhöhung

des pH-Wertes kleiner. Die aus der unfiltrierten Lösung berechnete adsorbierte Menge des Nickels nahm aber bei hohen pH-Werten durch Koagulationsadsorption von Nickelhydroxiden wieder zu. Die Beziehung zwischen der sorbierten Menge an Metallen im Verhältnis zur Anfangskonzentration (c_{Ads}/c_0) und der Löslichkeit (c_L), die nach der NaOH-Fällung ermittelt wurde, kann für Nickel wie folgt aufgestellt werden, wobei Anfangskonzentration und Fällungszeit konstant sind:

Sorption von Nickel

$$\log \frac{c_{Ads}}{c_0} = 1.03 \cdot \log \frac{c_L}{\text{mol/L}} + 2.47 \quad (4)$$

Unter $\text{pH} = 9.2$ wurde eine Sorption nur von ionischen Nickelspezies, nicht aber von Nickelhydroxid beobachtet, weil keine Unterschiede zwischen den Proben „mit Filtration“ und „ohne Filtration“ erkennbar waren. Oberhalb von $\text{pH} = 9.2$ zeigte sich eine Sorptionskoagulation von Nickelhydroxid. Sie nahm nach Erhöhung des pH-Wertes weiter zu. Dagegen nahm die Sorption von ionischen Nickelspezies ab.

3.5 Abhängigkeit von der Fällungszeit

In weiteren Versuchen wurde die sorbierte Menge von Nickel und Chrom an Magnetitschlamm in Abhängigkeit von der Fällungszeit ermittelt. Die Sorption im Verhältnis zur Anfangskonzentration (c_{Ads}/c_0) wurde mit der Gleichung

$$\log \frac{c_{Ads}}{c_0} = a \cdot \log(c_L(t)) + b \quad (5)$$

aus der Konzentration des gelösten Metalls ($c_L = f(t)$) berechnet. Die Ergebnisse sind in Bild 5 dargestellt. Die aus der Gleichung berechnete sorbierte Menge stimmt gut mit den durch Experimente erhaltenen Werten überein.

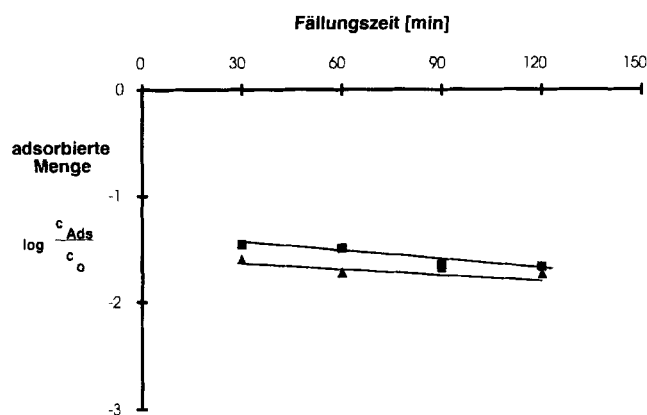


Bild 5: Auf die Anfangskonzentration bezogene Sorption von Nickel (■) und Chrom (▲) an Magnetitschlamm in Abhängigkeit von der Fällungszeit nach der Magnetitfällung aus Galvanikabwasser ($\text{pH} = 10$)

Precipitation of nickel (■) and chromium (▲) from an electroplating wastewater by magnetite ($\text{pH} = 10$). Concentrations of metals adsorbed to magnetite sludge related to initial concentrations in dependence of precipitation time

Bild 6 zeigt die abgetrennten Anteile von Nickel und Chrom in Abhängigkeit von der Verweilzeit nach der Ma-

gnetitfällung bzw. der NaOH-Fällung. Hier ließ sich eine bessere Abtrennung von Nickel und Chrom bei der Magnetitfällung bis zu einer Verweilzeit von 30 min gegenüber der NaOH-Fällung beobachten. Bei einer längeren Verweilzeit wurde der Unterschied zwischen den beiden Fällungen geringer.

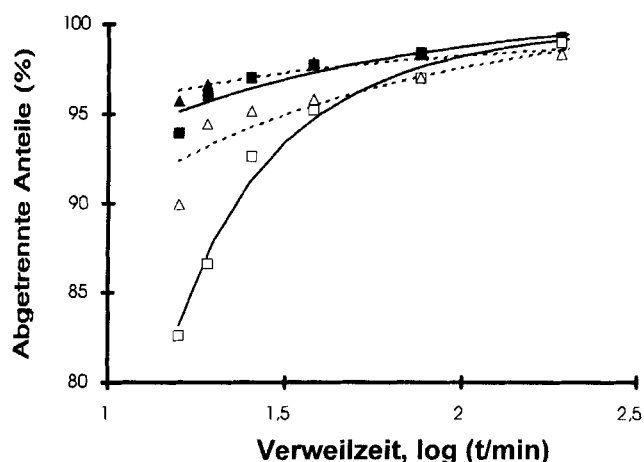


Bild 6: Abgetrennte Anteile von Nickel und Chrom in Abhängigkeit von der Verweilzeit nach der Magnetitfällung bzw. nach der NaOH-Fällung aus einem Galvanikabwasser ($\text{pH} = 9.5$)

- Ni nach Magnetitfällung
- Ni nach NaOH-Fällung
- ▲ Cr nach Magnetitfällung
- △ Cr nach NaOH-Fällung

Precipitation of nickel and chromium from an electroplating wastewater ($\text{pH} = 9.5$). Percentage of eliminated metals in dependence of precipitation time

- Ni after precipitation by magnetite
- Ni after precipitation by NaOH
- ▲ Cr after precipitation by magnetite
- ▲ Cr after precipitation by NaOH

4 Ausblick

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß reiner Magnetit aus Eisen(II)salzlösung im Vergleich zum „ferrite process“ effektiver hergestellt werden kann. Die Reaktionszeiten sind kürzer, die Temperatur kann niedriger gewählt werden, und es ist keine zusätzliche Oxidation mit Luft erforderlich. Der künstlich hergestellte Magnetitschlamm kann wie Kalkmilch bei der Fällung eingesetzt werden, weil er nach der Mischung mit Natronlauge eine hohe Beständigkeit gezeigt hat. Da der Magnetitschlamm als frisch gefälltes Hydrolyseprodukt gute Sorptions- und Flockungseigenschaften aufweist, eine verbesserte Abtrennung von Schwermetallen gegenüber einer NaOH-Fällung gewährleistet und der Fällungs-pH-Wert niedriger gewählt werden kann, sind vergleichbare Reinigungsleistungen wie mit Eisen- oder Aluminiumsalzen zu erwarten. Dies müßte in zukünftigen Untersuchungen noch abgesichert werden.

Der Hauptvorteil besteht in der einfachen und schnellen magnetischen Abtrennung des Fällungsproduktes. Ein Einsatz dieses Magnetitschlammes in der HGMS (high gradient magnetic separation) anstelle von Magnetitpulver würde das Verfahren bezüglich der Metallelimination effizienter machen. Außerdem bietet sich Magnetit in der Nachbehandlung des Niederschlags für eine verbesserte Schlammindickung an. Für den technischen Einsatz sind allerdings

weitere Untersuchungen über die Wirkung magnetischer Kräfte auf die Schlammabtrennung und der Anordnung des Elektromagneten im Fällungsbecken erforderlich.

Literaturverzeichnis

- [1] *Hartinger, L.*: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik. Carl Hanser Verlag, München, 1991.
- [2] *Takada, T., Kiyama, M.*: Preparation of ferrites by wet method. In: Ferrite. Proc. Int. Conf., Japan, 69–71 (1970).
- [3] *Kazuhiro, U., Takeshi, O.*: Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by ferrite formation. Tech. Res. Lab., Kawasaki Steel Corp., Chibira, Jpn., 12 (4), 665–675 (1980).
- [4] *Dixon, D. R.*: An alternative water treatment method using magnetite. GIT Supplement Umwelt 2, 44–47 (1988).
- [5] *Allen, D. et al.*: Treatment of combined sewer overflows by high gradient magnetic separation. 2 Vol., EPA, Cincinnati, Ohio, Publication No. EPA-600/2-77-015, March 1977 and EPA-600/2-78-209, Dec. 1978.
- [6] *Kurm, E.*: Hohe Abscheideleistung bei kompakter Bauweise: Abwasserreinigung mit Magnetseparation. Cav. 264–266, Mai 1991.
- [7] *Choi, S.*: Untersuchung zur Schwermetallelimination aus Abwasser durch die Ausfällung mit künstlich hergestelltem Magnetit. Dissertation TU Hamburg-Harburg, 1993.
- [8] *Paterson, J. W., Minear, R. A.*: Physical-chemical methods of heavy metals removal. In: *Krenkel P. A.* (Ed.): Heavy metals in the aquatic environment. Proc. Int. Conf., Nashville, Tennessee, Dec. 1973, Pergamon Press, Session VI, 261–276 (1975).

eingegangen am 7. September 1993
angenommen am 27. September 1994