

**Die Adsorption von Schermetallionen an
verschiedenen Tonen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

vorgelegt von

Kai Kruse
Dipl. Mineraloge

geboren am 28. Sep. 1962
in Bonn-Oberkassel

Angenommen auf Antrag von
Prof. H.-J. Lang
Dr. F.-T. Madsen, 1. Korreferent
Prof. Dr. G. Lagaly, 2. Korreferent

1992

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, aus dem Abwasser Schwermetallionen durch Tonminerale zu binden. Die adsorbierten Metalle sollen durch Desorption mit geeigneten Lösungen (HCl, EDTA, Dioctadecyldimethylammoniumbromid) aufkonzentriert werden, um eine Wiederaufbereitung der Metallionen zu ermöglichen. Die zurückbleibenden Tone sollten möglichst mehrmals eingesetzt werden oder die entstandenen, veredelten Tone (Bleicherden, Organotone) sollen für andere Prozesse weiterverwendet werden.

Als Schwermetallsalzlösungen wurden reine Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} und Zn^{2+} -Salzlösungen oder auch Mischungen davon verwendet. Die Zinkionen wurden ausserdem noch in Gegenwart von Diethylketon und Phenol untersucht.

Zur Untersuchung der Ad- und Desorptionseigenschaften wurden Batchversuche (Feststoff-Lösungsverhältnis: 2 g Ton zu 100 ml Lösung) und Perkolationsversuche (Feststoff-Lösungsverhältnis: 2 g Ton zu 80 ml Lösung) durchgeführt.

Bei der Bestimmung der günstigsten Versuchsbedingungen konnte festgestellt werden, daß die Ad- und Desorptionsprozesse relativ schnell ablaufen. Zudem kann die größte Adsorption erreicht werden, wenn das Verhältnis der Menge der zugegebenen Schwermetallsalzlösung zur zugegebenen Tonmenge möglichst groß ist (bei konstanter Schwermetallkonzentration).

Montigel, MX-80 und Silitonit besitzen sehr gute Ad- und Desorptionseigenschaften bei Cu^{2+} , Zn^{2+} und Pb^{2+} -Ionen. Cd^{2+} -Ionen werden hingegen nur vom Silitonit in ausreichendem Maß adsorbiert. Opalit besitzt etwas schwächere Ad- und Desorptionseigenschaften als Montigel und MX-80. Die organischen Bentonite Tixosorb und Tixogel zeigen nur eine geringe Schwermetallaufnahme. Dies gilt obwohl für die reinen Lösungen als auch für die Mischungen. Eine Ausnahme bildet das Blei, welches durch seine gute Polarisierbarkeit relativ gut adsorbiert werden kann. Somit können die Organobentonite für eine reine Schwermetalladsorption als weniger geeignet bezeichnet werden.

Bei Verwendung des Schwermetallionengemisches nimmt die Pb^{2+} Adsorption generell ab und die Cd^{2+} Adsorption zu. Cu^{2+} -Ionen werden aus den Mischungen von allen Tönen bevorzugt ad- und desorbiert.

In Gegenwart von Diethylketon und Phenol wird sowohl die Adsorption des Zn^{2+} wie der organischen Komponenten gesteigert. Dieser synergistische Effekt macht sich besonders bei den organischen Bentoniten bemerkbar. Somit können die organischen Tone als sehr geeignet für die Abwasserreinigung angesehen werden, wenn organische Schadstoffe vorkommen.

Bei der Verwendung eines Spülwassers aus der Galvanik-industrie wurde eine gute Reinigungswirkung durch die Tone festgestellt, die mit der Neutralisation mittels Kalkmilch verglichen werden kann. Es konnte gezeigt werden, daß mehrere Tonnen Ton (Ca^{2+} -Bentonit; Montigel) zur Reinigung der gesamten Abwassermenge (ohne Desorption der Schwermetallionen) nötig wären, um die gleiche Wirkung zu erzielen. Dabei könnten die Kosten der herkömmlichen Kalkmilch-Neutralisation erheblich unterschritten werden, wenn der "Schwermetallbentonit" mit gering belastetem Bauschutt verglichen werden kann.

Die Remobilisierung mit EDTA führt generell zu hohen Desorptionswerten. Diese Art der Desorption hat den Vorteil, daß die Tonminerale nicht angegriffen werden und somit für eine neuerliche Reinigung zur Verfügung stehen.

Durch Dioctadecyldimethylammoniumbromid-Lösung werden kaum Schwermetallionen remobilisiert. Jedoch verhindert die Anwesenheit der organischen Kationen weitgehend die Desorption der Schwermetallionen bei der Umsetzung mit 0,01m EDTA Lösung. Diese "Organotone" wurden nach der Methode von STOCKMEYER (1990) (Adsorption von Diethylketon) mit einem handelsüblichen Produkt verglichen. Bei dem organischen Montigel und MX-80 konnte eine vergleichbare Qualität festgestellt werden, die auch bei dem vollorganophilen Tixogel bestimmt werden konnte. Opalit und Silitonit zeigten eine geringfügig schlechtere Qualität.

Da die Desorption der am organophilen Ton adsorbierten Schwermetallionen erschwert ist, mögen solche Tone auch dafür eingesetzt werden, um adsorbierte Schwermetallionen gegen Remobilisierungsvorgänge zu schützen und die weitere Ausbreitung einzuschränken.

Salzsäure wirkt bei der Desorption ähnlich effektiv wie EDTA, nur wird die Struktur der Tonminerale angegriffen, wodurch die Adsorption bei einem weiteren Einsatz verringert wird.

Auch durch eine dreimalige Behandlung mit 7m HCl kann keine zufriedenstellende Bleichwirkung gegenüber den handelsüblichen Bleicherden festgestellt werden.

Bei den Perkolationsversuchen zeigte sich z.B. daß nach Durchspülen von 5 * 80 ml einer zinkhaltigen Lösung (10 ppm = zehnfacher Grenzwert) durch 2 g Montigel die Konzentration der Lösung unter 1 ppm lag und nach zwei weiteren 80 ml nur geringfügig über dem Grenzwert anstieg. Die adsorbierten Metallionen können durch 80 ml einer 0,1m EDTA Lösung auf 50 ppm bzw. durch 80 ml einer 7m Salzsäure auf 25 ppm aufkonzentriert werden.

Bei Opalit wird der Grenzwert schon nach 3 * 80 ml überschritten; die weiteren Eluate überschreiten schließlich recht deutlich die vorgeschriebenen Grenzwerte. Die

desorbierten Mengen liegen beim Opalit geringfügig über den adsorbierten Mengen, da der Opalit Schwermetallcarbonate enthält. Bei den Mischungen von Schwermetallionen können alle Schwermetallgrenzwerte eingehalten werden bis auf Cadmium, dessen Grenzwert nach zwei bis drei Perkolationen überschritten wird.

Mit Tixosorb und Tixogel kann der Grenzwert nach keiner Perkolation eingehalten werden. Sie sind für dieses Verfahren der Schwermetallionenadsorption ungeeignet.

MX-80 und Silitonit sind wegen ihrer Natriumbelegung für die Perkolationsversuche ungeeignet, da die Quellung eine zügige Perkolation verhindert.

Die guten Adsorptionseigenschaften der Tonminerale - Schwermetallionen an Tonen läßt auch einige Rückschlüsse auf mineralische Barrieren zu. So kann aus den hier durchgeführten Messungen das maximale Rückhaltevermögen abgeschätzt werden, bzw. indem man der Remobilisierung von Schwermetallionen entgegenwirkt, indem man den "Schwermetallton" mit organischen Lösungen in Kontakt bringt.

Summary

The aim of the present paper is to study the adsorption of heavy metal ions (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) and their mixtures on clays. Different clays and bentonites (Ca^{2+} -bentonite, activated Na^{+} -bentonite, special heavy metal adsorber bentonite, two organophilic bentonites and a mixed layer clay) were used. The adsorbed metal ions were desorbed by appropriate solutions of HCl, EDTA and dioctadecyl dimethylammonium bromide. High concentrations of the heavy metal ions in the solutions can be reached. The desorption guarantees economical recycling.

After desorption the clays were used (up to three times) for purification of contaminated water. The best experimental conditions, i.e. the highest adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions was found for the greatest ratio of adsorbent/adsorbate. The adsorption was very fast.

Calcium, sodium bentonites and the heavy metal adsorber bentonite attained the highest adsorption and desorption for Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions. Cd^{2+} ions were only adsorbed by Silitonit, a special heavy metal adsorber bentonite. The mixed layer clay (Opalit) ranges in adsorption and desorption properties below the unmodified Ca^{2+} -bentonite (Montigel) or the activated Na^{+} -bentonite. Only Tixosorb and Tixogel (organophilic bentonites) reach the lowest value of heavy metal adsorption. Only lead cations which are characterised by good polarizability were adsorbed at higher rates, therefore the organophilic bentonites are not appropriate for adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions.

Mixing of the metal ions generally decreases the adsorption of Pb^{2+} and increases the adsorption of Cd^{2+} . From mixtures of heavy metal ions adsorption and desorption of Cu^{2+} ions reached a maximum for all clays.

Present data shows that diethyl keton and phenol increases the adsorption of Zn^{2+} . This synergistic effect was maximal for organic bentonites. The organic bentonites are therefore appropriate for waste water treatment containing organic compounds.

With natural waste water with a high concentration of heavy metal ion e.g. waste water from the galvanic industry, a good cleaning effect was obtained with clays. The advantage is that the recycled clays (by desorption with EDTA) can be used several times.

The desorption by EDTA generally results in high desorption values.

When using dioctadecyl dimethylammonium bromide solutions for desorbing heavy metal ions the reached values are considerably low. Desorption of the heavy metal ions during the transition with 0,01m EDTA solution didn't show much change. These organo clays were compared with a commercial product by the method of STOCKMEYER (1990). The organophilic Montigel and MX-80 were comparable to the fully organophilic Tixogel. Opalit and Silitonit are of lower quality. Desorbing process of heavy metal ions from the organo clays was a more complicated process. This clay can be used for protecting the adsorbed metal ions against the desorption and for limitation of contamination.

Hydrochloride acid shows the same effect in the desorption as EDTA does. In this case, the structure of the clay minerals is affected and, as a consequence, the adsorption retarded is decreased. Three treatments with 7m HCl, do not show a significant bleaching effect to that commercial bleaching earth.

The percolation tests with 10 ppm zinc chloride solution showed that the concentration of the fifth eluate (80 ml per treatment; 2 g bentonite) was below the limit of zinc (1ppm). The concentration of the sixth and seventh eluate was insignificantly higher as the limit of 1ppm (Montigel). The adsorbed metal ions can be desorbed by 7m HCl and 0,1m EDTA solutions. The desorbed concentration of zinc ions was found with 50 ppm (EDTA; Ca²⁺-bentonite) and 25 ppm (HCl; Ca²⁺-bentonite). The limiting value for Opalit was reached after three treatments using 80 ml of zinc solution. All other eluates are all above the limit. The amounts of Zn²⁺ ions desorbed from Opalit are insignificantly higher than the amounts adsorbed. This was due to the fact that Opalit includes heavy metal carbonates. The mixtures of the heavy metal solutions prevent that the limits of Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ were exceeded. However, the limit of Cd²⁺ was exceeded after the second percolation. The organophilic bentonites are not able to clean the test solutions because all eluates exceeded the limits of the heavy metal concentration. Na⁺-bentonite and Silitonit could not be used in percolation tests because the swelling properties prevented percolation.

The good adsorption of heavy metal ions by the clay minerals must be considered in constructing mineral barriers of waste deposits. The new result is that the capacity of retained ions can be estimated. Desorption of heavy metal ions can be reduced with organic solutions, too.