<u>Versuch 5 – Schwermetalleliminierung mittels</u> <u>Fällungsverfahren</u>

1. <u>Einleitung</u>[1]

In den letzten Jahren sind einige anorganische Spurenmetalle bei der Trinkwasserversorgung in die Diskussion geraten. Zu nennen sind insbesondere:

- Aluminium, aufgrund der Lösungsprozesse im Boden durch die Gewässerversauerung (pH ≤ 5,5),
- Arsen, als natürliche, geogene Belastung von Grundwässern (Trinkwasser-Grenzwert 0,01 mg/L),
- Nickel, bedingt durch die biochemische Oxidation des natürlichen Nickelsulfids ($S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$) im Grundwasserleiter mit Nitrat.

Schwermetalle sind für Mensch und Umwelt mehr oder weniger toxische Stoffe, vor allem wegen ihrer ausgeprägt Fähigkeit zur Akkumulation im lebenden Organismus und im Umweltkompartiment.

Die Grenzwerte für die hier betrachteten anorganischen Mikroverunreinigungen sind, gemäß der ab 01.01.2003 gültigen Trinkwasserverordnung [2] und der EU-Richtlinie [3], in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Grenzwerte und Richtzahlen für Spurenmetalle im Trinkwasser

Nr.	Parameter	Trinkwasserverordnung [mg/L]				
1	Aluminium, Al	0,2				
2	Antimon, Sb	0,005				
3	Arsen, As	0,01				
4	Blei, Pb	0,01				
5	Cadmium, Cd	0,005				
6	Chrom, Cr	0,05				
7	Kupfer, Cu	2,0				
8	Nickel, Ni	0,02				
9	Quecksilber, Hg	0,001				
10	Selen, Se	0,01				

Probleme im Trinwasserbereich treten gegenwärtig in Deutschland vorwiegend durch Spurenstoffe auf, die vorwiegend aus den Materialien der Verteilungssysteme, wie z. B. Kupfer und Blei, abgegeben werden.

In der Abwasseraufbereitung ist die Schwermetalleliminierung ein elementarer Verfahrensschritt. Neben der Vermeidung von Schwermetallemissionen in die aquatische Umwelt dient sie gleichzeitig der Wertstoffrückgewinnung [4, 5, 6].

Das Auftreten schwermetallhaltiger Abwässer ist vielfältig. Sie entstehen z. B. in der chemischen Industrie, im Hüttenwesen, im Bergbau und vor allem in der metallverarbeitenden Industrie. Hauptemissionsquellen stellen Galvanisier-, Anodisier-, Lackier- und Emaillierbetriebe sowie Leiterplatten- und Batteriehersteller dar.

Die möglichen Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen lassen sich in *spezifische* Verfahren, die den Spurenstoff gezielt und wirksam entfernen sowie in *unspezifische* (aber wirksame) Verfahren, bei denen auch andere wesentliche Prozesse ablaufen, einteilen. Für die Entfernung von Schwermetallen in der Wasseraufbereitung weisen die Fällungs- und Flockungsprozesse die größte Bedeutung auf (Tab. 2).

Tab. 2: Übersicht zu Entfernungsverfahren für Spurenmetalle (Trinkwasseraufbe reitung) [1]

Verfahren	Al	Sb	As	Pb	Cd	Cr	Ni	Hg	Se	Zn
Fällung/Flockung	++	++ (III) Fe	++ (V) Fe	++	++	++	++ Kalk	+	+	+
Oxidation/Reduktion		+ Ox.	+ Ox.			++ Red.			+	
Kationenaustausch			-	++	++		++		-	++
Anionenaustausch			+ (V)	++	++	++ (VI)	++ *	++ *	+	++ *
Aktivtonerde		+ (V)	++ (V)						++	
Aktivkohle								+		
Bodenpassage			-	++	+	+	1			+

- ++ sehr gute bis gute Entfernung
- + mäßig gute Entfernbarkeit
- nachweislich ungeeignet
- * nur schwach basischer Austauscher

1.1 Neutralisationsfällung zur Abtrennung von Schwermetallen aus Abwasser [4]

Die Neutralisation ist in den überwiegenden Fällen der letzte chemische Prozess bei der Abwasserbehandlung.

Metallhaltiges Abwasser zu neutralisieren heißt nicht den pH-Wert auf den Neutralwert einzustellen, sondern es mit Rücksicht auf die Metallausfällung zu alkalisieren. Man spricht bei der Neutralisation eines metallhaltigen Abwassers deshalb auch richtiger von Neutralisationsfällung. Der überwiegende Anteil des in der metallverarbeitenden Industrie anfallenden Abwassers ist sauer und wird folglich mit alkalischen Stoffen neutralisiert. Zu deren Ausfällung sind höhere pH-Bereiche zum Teil bis über pH 10 erforderlich. Normalerweise nutzt man starke Basen, wie Natronlauge, Aufschlämmungen von Calciumoxid (Kalkmilch) sowie in bestimmten Fällen, wegen der Carbonatfällung, Soda bzw. anteilmäßige Zuschläge desselben zur Natronlauge. Während man noch vor wenigen Jahren bevorzugt Natronlauge verwendete, setzt sich gegenwärtig mehr und mehr Kalkmilch zum Neutralisieren durch.

Die Vorteile der Natronlauge sind ihre hohe Löslichkeit und ihre gute Dosierbarkeit unter Verwendung einfacher Regeltechnik, Dosierelementen und Bevorratungseinrichtungen. Sie trägt selbst nicht zur Schlammerhöhung bei der Neutralisationsfällung bei. Nachteilig sind höhere Kosten und dass die mit ihr gefällten Metallhydroxide oft schwerer sedimentier- und filt-

rierbar sind. Die Löslichkeit von aufgeschlämmten Calciumoxidhydrat (Kalkmilch) beträgt bei 20 °C nur 1,7 g/L und nimmt mit steigender Temperatur ab. Sobald jedoch die Kalkmilch mit sauren Abwässern gemischt wird, löst sie sich schnell, so dass auch eine rasche Neutralisation erfolgt. Der Vorteil des Calciumoxids liegt nicht nur in den günstigeren Kosten (5,7 mal günstiger als NaOH), sondern auch in den verfahrenstechnischen Vorteilen begründet. Das entstehende Calciumhydroxid trägt durch das zweiwertige Kation zur besseren Koagulation bei der Fällung bei und bildet aufgrund seiner unlöslichen Bestandteile besser sedimentier- und filtrierbare Metallhydroxidniederschläge. Enthält das Abwasser Fluorid, oder müssen Sulfat und Phosphat beseitigt werden, dann ist sein Einsatz ohnehin nicht zu umgehen.

Die im Abwasser enthaltenen Schwermetalle fallen als Hydroxide oder schwerlösliche basische Salze, in einigen Fällen auch als schwerlösliche Salze z.B. Carbonate, Phosphate, Chromate oder Sulfide aus. Die Bildung der basischen Salze und ihre Stöchiometrie sind vom Fällungs-pH-Wert abhängig. Die Fällungsprodukte der Metalle können sehr vielfältig zusammengesetzt sein. Während die dreiwertigen Metalle bei ihrer Fällung eher dazu neigen, Anionen zu adsorbieren, vermögen die zweiwertigen oft mehrere basische Salze verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung zu bilden. Nach den Fällungsbedingungen können verschiedene Modifikationen der Hydroxide, der basischen Salze und deren Gemische auftreten. Das bietet in der Abwassertechnik Möglichkeiten, Sedimentationsgeschwindigkeiten und Volumina der abgesetzten Niederschläge zu beeinflussen.

Erwartungsgemäß erfolgt die Ausfällung der Metallhydroxide verschiedener Metalle bei verschiedenen pH-Werten. Das hängt von der Basisizität der Hydroxide ab. Zur Ausfällung gelöster Metalle müssen genügende Mengen an Hydroxidionen zugeführt werden [1.1].

$$Me^{z^{+}} + zOH^{-} \leftrightarrow Me(OH)_{z}$$
 [1.1]

Um eine quantitative Fällung zu erzielen, ist ein Hydroxidionenüberschuss notwendig, d.h. der Fällungs-pH-Wert muss umso höher sein, je basischer das Hydroxid ist. In Abhängigkeit von den Metallen liegen die Fällungs-pH-Werte zwischen pH 3,5 (dreiwertiges Eisen) und 10,5 (Cadmium).

Nach durchgeführter Neutralisationsfällung werden pH-Wert-Rückgänge in den Lösungen nachgewiesen. Das kann durch Freisetzung von H⁺-Ionen - verursacht durch die Oxidation eines Metalls - oder durch die langsame Umwandlung basischer Salze - unter Verbrauch von OH⁻-Ionen - in Hydroxide erfolgen. Die Hydroxide der dreiwertigen Metalle sind äußerst voluminös. Dadurch besitzen sie gute Adsorptionseigenschaften, die abwassertechnisch genutzt werden (Flockungsprozess).

Bevor es zur Fällung kommt, bedarf es erst einer gewissen Übersättigung der Lösung durch das Fällungsmittel. Es bilden sich zunächst Kristallisationskeime, die zu größeren Partikeln heranwachsen, bis sich ein sedimentierbarer oder filtrierbarer Niederschlag gebildet hat. Durch das Ausfallen der schwerlöslichen Stoffe stellen sich nach der vorübergehenden Übersättigung Konzentrationsverhältnisse entsprechend den Löslichkeitsprodukten der Stoffe ein. An die gebildeten Keime lagern sich die den Niederschlag bildenden Ionen unter Entstehung mehr oder weniger geordneter Kristallgitter an. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs, die Kristallisationsgeschwindigkeit, ist von der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen durch die Diffusionsgrenzschicht abhängig und somit von deren Konzentrationsgefälle. Die Niederschlagseigenschaften für einen bestimmten Stoff hängen in besonderem Maße von der Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit ab. Die Keimbildung verläuft wesentlich schneller als das von der Diffusion abhängige Kristallwachstum. Erfolgt die Übersättigung sehr schnell, dann erhöht sich auch die Keimbildungsgeschwindigkeit, indem mehr Keime entstehen. Das Kristallwachstum ist aber beendet, sobald das Konzentrationsgefälle in der Diffusionsgrenzschicht gegen Null geht. Das Resultat sind viele kleine Partikel, die zu einem schlecht sedimentier- und filtrierbaren, fein dispersen Niederschlag führen. Mit der geeigneten Verfahrenstechnologie lassen sich möglichst grob disperse Niederschläge verbunden mit einer möglichst engen Korngrößenverteilung herstellen. Durch das Einhalten konstanter Fällungsbedingungen, wie:

- Vermeidung größerer Konzentrationsschwankungen,
- gleich bleibende strömungsmechanische Verhältnisse und
- konstante Temperaturen

können grob disperse Niederschläge mit enger Korngrößenverteilung generiert werden.

Bei gleicher Masse besitzen fein disperse Niederschläge eine größere Oberfläche. Sie sind damit energiereicher als grob disperse und gehen deswegen leichter wieder in Lösung, um an den Oberflächen größerer Teilchen zu diffundieren. Dort werden sie letztendlich ins Gitternetz eingebaut.

Bei Metallhydroxiden und basischen Salzen sind starke Gitterunregelmäßigkeiten zu erwarten. Bedingt durch diese Störstellen ist es möglich, dass Ionen an andere Stellen des Gitters treten, wobei sich Systeme mit geringerem Energieinhalt bilden. Diese beiden als äußere und innere Rekristallisation bezeichneten Vorgänge sind die Ursachen für das Altern von Niederschlägen. Dieser Vorgang ist verbunden mit einer geringeren Oberfläche bei gleichzeitig erhöhter Ordnung und äußert sich durch einen Rückgang der Löslichkeit.

Zusammenfassend lassen sich folgende Regeln für die Neutralisationsfällung von Schwermetallen aufstellen:

- 1. Bei verdünnten Lösungen, die vorwiegend nur ein Metall enthalten, muss beim Fällungs-pH-Wert oder einem etwas höheren pH-Wert neutralisiert werden.
- 2. Mit Kalkmilch lassen sich einige amphotere Metalle bei höheren pH-Werten, mit Soda einige zweiwertige Metalle auch bei tieferen pH-Werten fällen.
- 3. In Anwesenheit mehrerer Metalle erreicht man geringere Restlöslichkeiten. Das leichter fällbare Element begünstigt die Fällung des schwieriger fällbaren.
- 4. Mit steigender Neutralsalzkonzentration erhöht sich die Restlöslichkeit der Metalle. Durch Erhöhen des pH-Wertes über den Fällungs-pH lässt sich dieser Effekt kompensieren.
- 5. Der pH-Wert-Rückgang nach der Neutralisationsfällung muss beachtet werden. Es besteht die Gefahr, dass stärker basische Hydroxide wieder in Lösung gehen. Der pH-Wert-Rückgang lässt sich durch Einstellen eines empirisch ermittelten höheren pH-Wertes ausgleichen.

In Tab. 3 sind die entsprechende Größen zur Neutralisationsfällung ausgewählter Schwermetallspezies beispielhaft abgebildet. Dabei handelt es sich um:

- die pH-Werte bei Fällungsbeginn,
- die Fällungs-pH-Werte (niedrigster pH-Wert bei quantitativer Fällung) und
- die pH-Werte des Beginns der Wiederauflösung amphoterer Metallhydroxide sowie
- die ermittelten Löslichkeitsprodukte der Hydroxide und
- die Dissoziationskonstanten der Hydroxokomplexe

Tab. 3: wichtige Größen für die Fällung von Metallen mit NaOH [4]

Metall	Ç	pH-Wert	Löslichkeits	Dissoziations-	
	Fällungs beginn	Quantitative Fällung	Beginn der Wiederauflösung	produkt	konstante des Hydroxokomplex
Fe(III)	2,8	3,5	-	$8,7 \cdot 10^{-38}$	-
Sn(II)	3,8	4,3	9,2	$6 \cdot 10^{-25}$	$7 \cdot 10^{-25}$
Al	4,3	4,8	8,7	$2 \cdot 10^{-32}$	$4 \cdot 10^{-34}$
Cr	5,8	6,8	8,3	$3 \cdot 10^{-28}$	5,6 · 10 ⁻³⁸
Cu	5,8	7,6	-	$2 \cdot 10^{-19}$	-
Fe(II)	7,0	8,9	-	$2 \cdot 10^{-15}$	-
Zn	7,6	9,0	10,8	$4 \cdot 10^{-17}$	$6 \cdot 10^{-19}$
Ni	7,8	9,9	-	5,8 · 10 ⁻¹⁵	-
Pb	6,5	10,3	-	ca. 10 ⁻¹³	_
Cd	9,1	10,4	-	$1,3\cdot 10^{-14}$	-

Der Bedarf an Neutralisationsmittel zur Schwermetallfällung kann durch bestimmte Wasser-inhaltsstoffe negativ beeinflusst werden. Ursachen sind:

- die Pufferkapazität des Wassers,
- die Anwesenheit von Komplexbildnern.

Teilweise erhebliche Grenzwertüberschreitungen sind das Ergebnis des Einflusses von Komplexbildnern. Liegen schwache Metallkomplexe vor (z. B: mit Amminen, Pyrophosphat), dann gelingt es durch starke Erhöhung der OH⁻-Konzentration eine Hydroxidfällung durchzuführen. Dies wird allgemein als Überalkalisierung bezeichnet, wobei die pH-Werte über 11 liegen. Besonders geeignet ist Kalkmilch.

Die neben dem Überalkalisierungseffekt eingebrachten Calcium-Ionen beeinflussen die Hydroxidfällung aufgrund folgender Funktionen positiv:

- Bildung schwerlöslicher Calciumverbindungen mit den Komplexbildnern (z.B. mit Polyphosphaten),
- Umkomplexierung von Schwermetall- auf Calciumkomplexe bei großen Calciumüberschüssen,
- Herabsetzung der Komplexstabilität durch die hohe Gesamtionenkonzentration.

So kann Kupfer aus EDTA-haltigen Lösungen, deren pH-Wert mit Kalkmilchüberschüssen auf > 11,7 eingestellt ist, als Hydroxid gefällt werden. Unterhalb eines pH-Wertes von 10,5 tritt gar keine Fällung des Kupferhydroxid auf, bei pH-Werten oberhalb 12,5 steigen die Restkonzentrationen wieder an. Bei tartrat- oder citrathaltigen Lösungen können ähnlich gute Ergebnisse bei der Kupferfällung durch Überalkalisierung und Umkomplexierung mit Kalkmilch beobachtet werden [7]. Bei alleiniger Verwendung von Kalkmilch als Fällungsreagenz geht eine starke Alkalisierung des Abwassers einher. Durch den Zusatz von Schlämmkreide wird dieser Effekt abgemildert (Kalk-Kreide-Fällung) [8].

Eine zusätzliche Verbesserung der Kupferfällung aus komplexhaltigen Abwässern kann mit Hilfe des Ferro-Kalkmilch-Verfahren (FK-Verfahren) erreicht werden. Der Erfolg dieses Verfahrens beruht auf der Reduktion des zweiwertigen Kupfers durch das zweiwertige Eisen und der effektiveren Ausfällung des Kupfers im einwertigen Zustand [1.2].

$$2Cu(OH)_2 + 2Fe(OH)_2 \leftrightarrow Cu_2O \cdot H_2O + 2Fe(OH)_3$$
 [1.2]

Der Einsatz von Eisen(II)-salzen zur Kupferfällung in komplexbildnerhaltigen Abwässern weist deutliche Vorteile gegenüber der Überalkalisierung mit Kalkmilch auf. So können niedrigere Restkonzentrationen an Kupfer (c = 0,5 mg/L) bei niedrigeren pH-Werten (pH = 10,7) erreicht werden. Mit erhöhten Eisenrestkonzentrationen muss dabei gerechnet werden, diese sind von der Komplexbildnerkonzentration aber auch vom End-pH-Wert abhängig.

2. Zielstellung

Es sollen die Grundprozesse der Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer wie Neutralisationsfällung und Restschwermetalleliminierung erprobt werden. Gleichzeitig wird der Einfluss der oft in solchen Abwässern ebenfalls enthaltenen Komplexbildner gezeigt.

3. Aufgabenstellung

Die Wahl der Eliminierungsverfahren richtet sich nach ihrer Stoffkonzentration im Abwasser und nach der angestrebten Restkonzentration. Liegt der Grenzwert im Prozent- oder im Promillebereich der Ausgangskonzentration, ist eine zweistufige Verfahrenskombination meistens günstiger als eine einstufige Behandlung.

In diesem Praktikumsversuch soll eine zweistufiger Prozess zur Abwasserbehandlung durchgeführt werden. Als Hauptprozess der Schwermetalleliminierung dient die Neutralisationsfällung mit Natronlauge und als Nachbehandlung wird eine Restschwermetalleliminierung mit Eisen(III)-Salzen, Kalk und Kreide durchgeführt. Gleichzeitig wird der Einfluss der oft in solchen Abwässern enthaltenen Komplexbildner gezeigt. Im Praktikum wird das System Kupfer/Tartrat untersucht.

4. Geräte

- Maßkolben 1L,
- Bechergläser (1500 mL, 800 mL, 150 mL)
- Erlenmeyerkolben 200 mL,
- Messzylinder,
- Imhofftrichter,
- Vollpipetten (25 mL, 10 mL, 5 mL),
- Tropfpipette,
- Trichter,
- 1 Tropftrichter 250 mL mit Skalierung,
- Filterpapier hart,
- Magnetrührwerke,
- Magnetrührer, Rührerangel,
- Trichtergestell,
- Stoppuhr,
- pH-Meßgerät.

5. Chemikalien

- a) Synthetisches Abwasser
- StammLösung I mit 20 g/L Cu^{2+} (= 0,315 mol/L):
 - 78,59 g CuSO₄*5H₂O (MG 249,68 g/mol) in deionisiertem Wasser auflösen und auf 1 L auffüllen
- StammLösung II mit 25 g/L Weinsäure (= 0,167 g/mol):
 - 47,02 g K-Na-Tartrat*4H₂O (MG 282,226 g/mol) in deionisierten Wasser auflösen und auf 1 L auffüllen
- b) Chemikalien zur Abwasserbehandlung
- Natronlauge 1 M
- Eisen(III)chlorid Lösung (c = 30 g/L FeCl₂*6H₂O)
- Calciumkarbonat
- Kalkmilch 50 g/L Ca(OH)₂
- Salzsäure (10 %ig)
- c) AAS
- Kupfer-Standardlösung (1000 mg/L)
- Verdünnungswasser (2 mL konz. HNO₃ /L Reinstwasser)

6. Versuchsdurchführung

Es wird synthetisches Abwasser angesetzt (siehe Tab. 4), welches Kupfersulfat und Kalium-Natrium-Tartrat als Komplexbildner enthält (je 0,5 L, pH mit HCl auf ca. 3 bis 4 einstellen). Um den Einfluss des Komplexbildners im Abwasser zu zeigen, werden fünf Proben mit gleichen Kupfer(II)- und jeweils unterschiedlichen Komplexbildnergehalten untersucht (500 mL-Maßkolben).

Tab 4: Herstellung der Modellwässer

Tuo 1. Hersteining der Wodellwusser							
Modellwasser-Nr.	1	2	3	4	5		
StammLösung I [mL/L]]	25	25	25	25	25		
StammLösung II [mL/L]	0	2,5	7,5	15	40		
Kupfer(II)-Konzentration [mg/L]	1000	1000	1000	1000	1000		
Kupfer(II)-Konzentration [mmol/L]	15,75	15,75	15,75	15,75	15,75		
Tartrat-Konzentration [mg/L]	0	125	375	750	2000		
Tartrat-Konzentration [mmol/L]	0	0,83	2,5	5	13,3		
Molverhältnis Tartrat : Cu ²⁺	0	0,05	0,16	0,32	0,85		

- Die Lösungen werden in Bechergläser umgefüllt (falls nötig wird der pH-Wert auf einen Wert um 3 4 eingestellt).
- Das Abwasser wird einer Fällung mit 2 M Natronlauge bei pH 7 unterzogen und eine Titrationskurve aufgenommen. Zu diesem Zweck wird dem Abwasser Natronlauge *tropfenweise* in 0,5 mL Intervallen zugegeben. Nach jedem Intervall wird der pH-Wert notiert. Aus diesen Wertepaaren wird die Titrationskurve erstellt. *Achtung:* ab ca. pH 5,5 NaOH äußerst vorsichtig dosieren (0,1 mL-Schritte), damit nicht übertitriert wird.

- Das Gemisch wird in einen Imhofftrichter umgefüllt. Nach einer Absetzzeit von einer halben Stunde wird das Schlammvolumen abgelesen und ca. 200 mL Klarwasser der Probe über ein hartes Filter filtriert.
- Der Kupfergehalt wird mit Hilfe der AAS (Flammentechnik) analytisch bestimmt. Im Vorfeld sollte eine Kalbrierung durchgeführt werden (Konzentrationsbereich: 5 Lösungen 0,1; 0,5; 1; 3 u. 5 mg/L, Stammlösung 1000 mg/L Cu).
- Durch eine Nachbehandlung wird das restliche Kupfer nahezu vollständig entfernt (Restschwermetalleliminierung). Dazu muss zunächst der Kupferkomplex destabilisiert werden.

<u>1. Möglichkeit:</u> Die Destabilisierung des Kupfer-Tartrat-Komplexes kann durch Zugabe von Eisen(III)-Ionen erreicht werden. Die Behandlung wird durch Zugabe von Kreidepulver und Kalkmilch abgeschlossen. In den meisten Fällen können Kupferrestgehalte < 0,5 mg/L erzielt werden.

- Zur Nachfällung werden ca. 50 mL abgenommen und soviel Eisen(III)chloridlösung (30 g/L FeCl₃*6H₂O) zugegeben, dass sich in der Lösung eine Fe(III)-Konzentration von ca. 60 mg/L einstellt. Der pH Wert muss kleiner 5 sein, ansonsten wird er mit 10 %iger HCl eingestellt. Anschließend werden ca. 100 mg/L Schlämmkreide (1 Spatelspitze) zugegeben. Durch Zugabe von 5 %iger Kalkmilch wird ein pH-Wert von 8 bis 9 eingestellt, dann 3 Minuten vorsichtig rühren und absetzen lassen.
- Es wird eine Probe genommen, filtriert, und der Restkupfergehalt mittels Atomabsorptionsspektrometer (AAS) bestimmt.
- Als Demonstration einer anderen Methode der Kupfereliminierung stellen Sie eine Kupfertartratlösung mit 1000 mg/L Cu und einem Tartrat:Cu-Molverhältnis von 2:1 her und reduzieren mit Natriumdithionit.

500 mL Maßkolben

+ 25 mL Stammlösung I (= Kupfer-II-sulfatlösung) + 2,5 mL (= K-Na-Tartratlösung)



- in Becherglas umfüllen
- pH-Wert überprüfen, sollte bei ca. 4 5 liegen (mit 10%iger HCl einstellen)
- in 0,5 mL-Intervallen mit 1 M NaOH bei pH 7 einer Fällung unterziehen
- ACHTUNG: ab pH = 5.5 vorsichtig dosieren
- nach jedem Intervall pH-Wert notieren
- aus diesen Wertepaaren eine Titrationskurve erstellen



- nach Fällung in Imhofftrichter umfüllen
- nach 0,5 h Schlammvolumen ablesen
- etwa 200 mL über ein hartes Filter filtrieren



- von 200 mL Filtrat etwa 50 mL abfüllen und mit Hilfe der AAS (Flammentechnik) auf
- nach Filtration Imhofftrichter auslitern!!



- nochmals über hartes Filter in 50 mL-Flasche filtrieren
- Restkupfer mittels AAS bestimmen > 0,5 mg/L

7. Auswertung

- 1. Die ermittelten Titrationskurven sind graphisch darzustellen und in Abhängigkeit von den Gehalten an Komplexbildner zu erklären! Legen Sie Ihre Beobachtungen zum Reaktionsverlauf verbal dar!
- 2. Die ermittelten Kupfergehalte sind tabellarisch darzustellen und in Abhängigkeit der einzelnen Behandlungsschritte des Abwassers sowie in Abhängigkeit von den Gehalten an Komplexbildner zu diskutieren!
- 3. Warum ist es eine weitgehende Entfernung von Schwermetallen aus dem Abwasser so wichtig?
- 4. Nennen Sie einige in der Technik gebräuchliche Chemikalien zur Fällung von Schwermetallen!
- 5. Warum ist die Sulfidfällung von Schwermetallen kritisch zu betrachten?

- 6. Wird Schwermetall aus einem Abwasser mit hohem Neutralsalzgehalt gefällt, liegt der Restmetallgehalt höher als bei einem Abwasser mit niedrigem Neutralsalzgehalt. Warum ist das so?
- 7. Erläutern Sie das Messprinzip eines Atomabsorptionsspektrometers!

8. Literatur

- [1] Gimbel, R.; Jekel, M.; Ließfeld, R.: Wasseraufbereitung Grundlagen und Verfahren, Oldenbourg Industrieverlag München-Wien, 2004, 551 587
- [2] Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung (TrinkwV). Bundesgesetzblatt Jahrgang 2001, Teil I Nr. 24, 28.05.2001, 959-980
- [3] Richtlinie des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Nr. 98/83/EG vom 3. Nov. 1998 (ABL.EG Nr. L 330, 32
- [4] Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1991
- [5] Kunz, P.: Behandlung von Abwasser, 4. Aufl., Vogel-Verlag, Würzburg, 1995
- [6] Kermer, K.: Physikalisch-chemische Verfahren zur Wasser-, Abwasser-, Schlammbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Teil 1+2, 2. Aufl., Verlag für Bauwesen, Berlin, 1984
- [7] Wing, R. E.; et al.: Treatment Processes for some Rinse Waters from Electroless Plating of copper, Plating and Surface Finishing, June, 1977, 57 62
- [8] Schilling, H.; Fischwasser, K.: Eliminierung von Schwermetallen aus komplexbildnerhaltigen Abwässern durch Kalk-Kreide-Fällung. Acta hydrochim. Et hydrobiol., 17, 1986, 6