

152 Löslichkeitsveränderungen von Chromschlamm in Abhängigkeit von der Alterung und Oxidationsverhalten der Cr-III-Verbindungen im Schlamm I aus dem Jahre 1980

Von G. Schmid und W. Pauckner

In der vorliegenden Arbeit, die nur einen Teil einer umfassenden Arbeit über Chrom darstellt, wird über das Löslichkeitsverhalten von Chromschlämmen in Abhängigkeit von der Alterung und über die Oxidation von Cr^3 zu Cr^6 bei Einwirkung von Sonne und Luft sowie UV-Licht berichtet. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Alterung die Löslichkeit von Chrom zurückgeht, auch wenn stark komplexaffine Stoffe bei der Eluierung eingesetzt werden. Eine deutliche Abhängigkeit der Löslichkeit des Chroms vom pH-Wert liegt nur bei frischem Schlamm vor, mit der Alterung nimmt der Einfluss jedoch ab. Hinsichtlich der Oxidation von Cr^{3+} zu Cr^{6+} haben die Untersuchungen ergeben, dass bei Einwirkung von Luft und Sonne keine gesicherte Oxidation stattfindet. Bei Bestrahlung mit UV-Licht, also extremen Bedingungen, ist nur eine minimale Umwandlung gegeben, die nicht im gefährlichen Bereich liegt.

In the present work - which represents only a part of a detailed work about chrome - one reports about the solubility of chrome deposits when growing older and about the oxidation of Cr^3+ and Cr^6+ under the influence of sun, air, and UV-rays. Hereby one could state that the solubility of chrome decreases when getting older, even if highly complexaffine substances are employed at the elution. There exists only an evident dependance of the chrome solubility upon the pH-value at fresh deposits, when growing older this influence decreases, however. With regard to the oxidation of Cr^3+ and Cr^6+ tests have shown that there can't be guaranteed an oxidation under the influence of air and sun. When irradiating with UV-rays - thus extreme conditions - one could state only a minimal transformation not being in the dangerous sphere.

Das Abwasserabgabengesetz, das am 1.1.78 in Kraft getreten ist, zwingt viele Gerbereien ihre Abwässer vor der Einleitung in die Kanalisation zumindest einer Teilreinigung zu unterziehen. Zunehmende Abwasserbehandlung bedeutet aber in den meisten Fällen wachsende Schlammengen. Es wurde bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass die Bewältigung unserer Abwasserprobleme zu nicht unerheblichen Schlammproblemen führt. Die landwirtschaftliche Verwertbarkeit von Klärschlämmen, die Schwermetalle enthalten, werden schon heute und vermehrt in naher Zukunft stark eingeschränkt. Die Bundesregierung wird mit Zustimmung des Bundesrates bald eine Verordnung zur landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung auf der Grundlage von § 15 des Bundesabfallgesetzes erlassen. In dieser Verordnung sind die noch zulässigen Schwermetallgehalte im Klärschlamm und im Boden festgelegt. Die zu erwartenden Grenzwerte sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Tab. 1 Grenzwerte von Schwermetallen in Schlamm und Böden

	Grenzwert Schlamm mg/kg Schlamm-trocken- substanz	Grenzwert Boden mg/kg lufttrockenem Boden
Cadmium	30	3
Zink	3 000	300
Kupfer	1 200	100
Nickel	200	50
Blei	1 200	100
Chrom	1 200	100
Quecksilber	25	2

Übersteigt der Schwermetallgehalt einer oder mehrerer Komponenten die angegebenen Grenzwerte, so darf der Klärschlamm nur mit Genehmigung der zuständigen Behörden aufgebracht werden. Liegt der Schwermetallgehalt im Boden höher als die angegebenen Grenzwerte, so ist das Aufbringen von schwermetallhaltigem Schlamm nicht mehr zulässig.

Der Grenzwert von 100 mg Cr/kg lufttrockenem Boden ist unserer Ansicht nach jedoch zu tief angesetzt, denn schon der natürliche Schwermetallgehalt eines unbelasteten Bodens kann diesen Grenzwert um bis das 10-fache übersteigen.

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass nur ein geringer Teil der durch chromhaltigen Klärschlamm aufgebrauchten Chrommengen für die Pflanzen verfügbar wird. Unserer Ansicht nach sollte man daher zwischen Gesamtchromgehalt und dem für Pflanzen verfügbaren Chrom unterscheiden. Der eluierbare Chromanteil lässt Rückschlüsse auf das bei einer landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes für die Pflanzen frei verfügbare Chrom zu.

1. Löslichkeitsveränderungen von Chromschlamm bei der Verwendung von verschiedenen Elutionsmitteln in Abhängigkeit von der Alterung.

Unsere Untersuchungen, die wir hierzu durchführten, sollten zeigen, welche Chrommengen aus Hydroxidschlämmen unter bestimmten Bedingungen eluierbar sind und welchen Einfluss die Alterung auf die Eluierbarkeit hat.

Dabei gingen wir so vor, dass wir eine Chrom Restflotte mit Alkalien ausgefällt haben. Dabei hat sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des TNO-Institutes Magnesiumoxid als besonders günstiges Fällungsmittel erwiesen. Nach Absitzenlassen des Niederschlages wurde abdekantiert. Die Untersuchung der abdekantierten Lösung ergab einen Chromgehalt von 4 mg Cr/l und der abgesetzte Schlamm besaß folgende Analysenwerte:

Tabelle 2

Tab. 2 Analytische Zusammensetzung des Chromschlammes

Trockensubstanz:	17,5 %
Glührückstand:	13 %
Cr ₂ O ₃ :	5,6 %
Ca ²⁺ :	0,6 %
Mg ²⁺ :	0,3 %
SO ₄ ²⁻ :	2,3 %

Die Bestimmung der eluierbaren Chrommenge wurde aus diesem Schlamm nach dem Deutschen Einheitsverfahren

Als Elutionsmittel wurden zunächst dest. Wasser und 0,1 n HCl angewandt. Dabei konnte anhand der Ergebnisse festgestellt werden, dass bei Verwendung von dest. Wasser als Elutionsmittel der Chromgehalt bei 1,2 mg/kg Schlamm lag, wobei der pH des wässrigen Auszuges einen Wert von 9,4 besitzt. Bei der Elution mit 0,1 n HCl lag der Chromgehalt dagegen im Eluat bei 20,3 mg/kg Schlamm, und der pH des Eluats zeigte einen Wert von 6,6. Die im Vergleich mit Wasser erhöhte Löslichkeit des Chroms ist vermutlich durch den niedrigeren pH-Wert des Eluats gegeben. Diese Untersuchung hat deutlich bewiesen, dass von dem im Chromschlamm enthaltenen Gesamtchrom nur eine minimale Menge durch dest. Wasser und 0,1 n HCl eluierbar und damit für die Pflanzen verfügbar ist.

Um nun den Einfluss der Alterung auf die Eluierbarkeit des Chroms zu erkennen, haben wir den Schlamm nach 1,2,4,7,12 und 14 Wochen untersucht, indem wir Proben entnahmen und wieder die Eluierbarkeit mit dest. Wasser und 0,1 n HCl prüften. Der Feuchtigkeitsgehalt des Chromschlammes blieb während der Lagerung annähernd konstant.

Abbildung 1

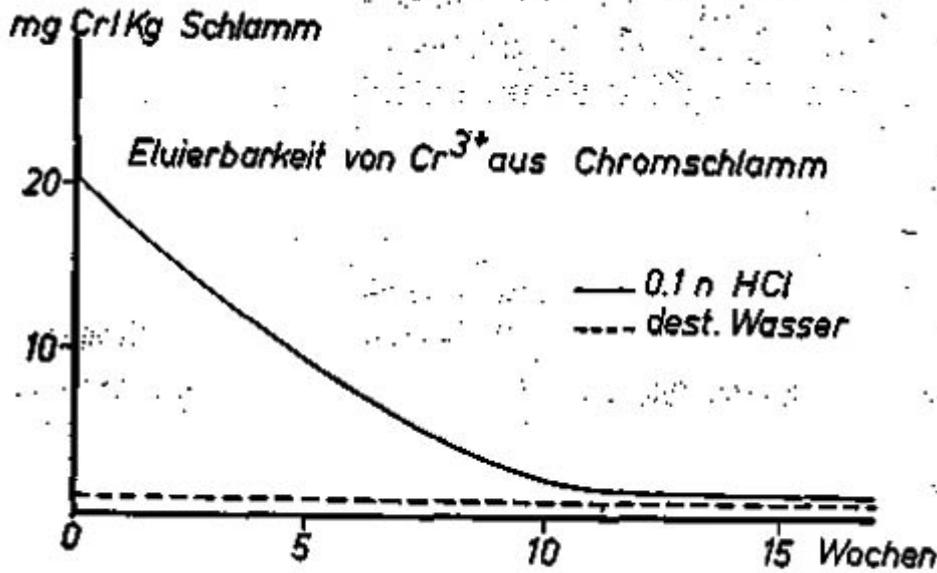


Abb. 1

Wie aus der Abb. 1, in der die Eluierbarkeit in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt ist, zu ersehen ist, lagen im erwähnten Untersuchungszeitraum die Chromgehalte der wässrigen Auszüge zwischen 0,5 und 2 mg/kg Schlamm.

Bei der Elution des Chromschlammes mit 0,1 n HCl zeigte sich schon nach 2 Wochen eine deutliche Verminderung des auswaschbaren Chroms. Nach 2 Wochen lag der Chromgehalt im Eluat bei 14 mg/kg Schlamm und nach 12 Wochen bei 2 mg/kg Schlamm. Das bedeutet, dass die Löslichkeit mit der Alterung deutlich abnimmt, denn das Chromhydroxid geht über verschiedene Zwischenstufen letzten Endes in unlöslichere Verbindungen über. In einer zweiten Versuchsreihe wurde der ausgefällte Chromschlamm zusätzlich filtriert.

Tabelle 3

Dieser Schlamm besaß folgende Analysenwerte:

Tab. 3 Analytische Zusammensetzung von Chromschlamm nach Filtration

Trockensubstanz:	24,6 %
Glührückstand:	17,1 %
Cr ₂ O ₃ :	9,8 %
Ca ²⁺ :	0,9 %
Mg ²⁺ :	0,22 %
So ₄ ²⁻ :	2,4 %
Cl ⁻ :	0,3 %

Da im Boden komplexaktive Säuren vorkommen, haben wir, um den Einfluss komplexaktiver Säuren

auf die Chromelulierbarkeit zu ermitteln, neben dest. Wasser und 0,1 n HCl eine 0,1 n Oxalsäurelösung als Elutionsmittel verwendet. Zusätzlich wurde weiterhin eine 1 n Ammoniumacetatlösung als Elutionsmittel herangezogen, da dieses Elutionsmittel häufig zur Bestimmung der mobilen Chromphase im Boden verwendet wird.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Daraus ist zu ersehen, dass die wässrigen Eluate sich gleich wie bei der 1. Versuchsreihe verhielten. Die Chromgehalte lagen wieder zwischen 0,5 und 2 mg/kg Schlamm, und auch die pH-Werte waren ähnlich und lagen bei 9.

In den salzsauren Eluaten lag der Chromgehalt im Untersuchungszeitraum zwischen 1,5 und 3 mg/kg Schlamm. Diese Abweichung von Versuchsreihe 1 - hier lagen die Anfangschromgehalte bei 20 mg/kg Schlamm - dürfte durch die unterschiedlichen pH-Werte der Eluate gegeben sein. Während bei Versuchsreihe 1 der pH-Wert des salzsauren Auszugs am Anfang bei pH 6,0 lag, wurde im Eluat der Versuchsreihe 2 ein pH-Wert von 7,0 gemessen. Dies zeigt, dass die Löslichkeit eines frisch gefällten Hydroxidschlammes stark vom pH-Wert abhängt. Mit zunehmender Alterung dagegen nimmt der Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit ab.

Abbildung 2

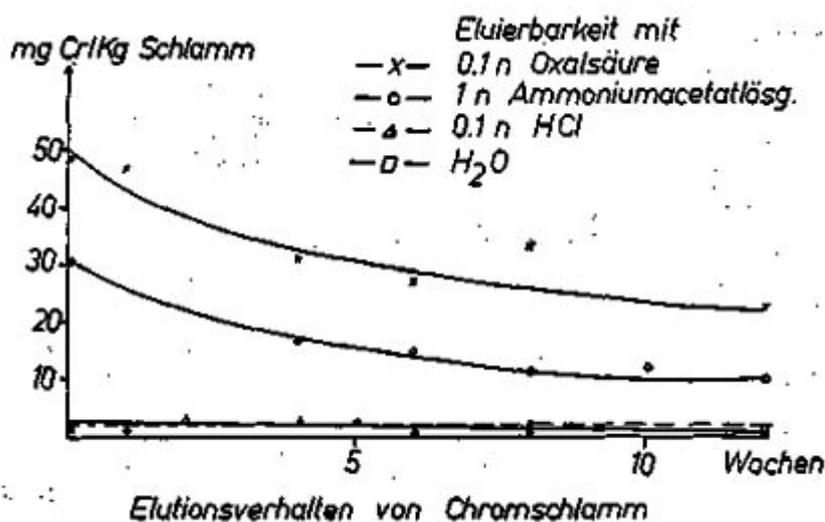


Abb. 2

Bei Verwendung einer 1 n Ammoniumacetatlösung werden aus dem frisch gefällten Hydroxidschlamm 20 mg/kg Schlamm eluiert. Die Eluierbarkeit nimmt auch hier mit zunehmendem Schlammalter ab, so zeigte sich, dass nach 12 Wochen nur noch 10,7 mg/kg Schlamm eluierbar sind. Der pH-Wert der Eluate lag in diesem Falle im schwach alkalischen Bereich, nämlich bei 8,2.

Die Versuche mit der stark komplexaffinen Oxalsäure ließen erkennen, dass im frischgefällten Hydroxidschlamm 48 mg/kg Schlamm herausgelöst werden. Doch nimmt auch hier trotz der hohen Komplexaffinität die Eluierbarkeit mit zunehmendem Schlammalter ab. Nach 12 Wochen sind im Eluat nur noch 22 mg Cr/kg Schlamm nachweisbar. Die pH Werte der Eluate liegen dabei im schwach alkalischen Bereich, nämlich bei 7,7.

Aus den erhaltenen und durch vielfache Wiederholungen bestätigten Untersuchungsergebnissen kann man erkennen, dass die behördlichen Anforderungen, wonach in 1 kg Schlamm-trockensubstanz nur 1

200 mg Chrom enthalten sein dürfen, um einer landwirtschaftlichen Nutzung zugeführt werden zu können, extrem niedrig angelegt sind. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass durch Wasser und 0,1 n HCl nur geringe Chrommengen aus Hydroxidschlämmen eluiert werden. Selbst starke Komplexbildner wie Oxalsäure lösen unter den angegebenen pH Bedingungen nur relativ geringe Chrommengen aus Hydroxidschlämmen. Auf alkalischen Böden und Böden, die einen pH Wert in der Nähe des Neutralpunktes aufweisen, dürfte daher eine schädliche Wirkung des Chroms auf das Pflanzenwachstum und den Ertrag kaum gegeben sein. Dies wird auch durch Arbeiten von Prof. Kick bestätigt.

2. Oxidation von 3-wertigem Chrom

Im Zusammenhang mit der Eluierbarkeit haben wir auch die Frage, ob im Boden eine Oxidation von 3-wertigem Chrom zu 6-wertigem stattfinden kann, untersucht, denn dieses Problem hat an Aktualität nichts eingebüßt. Es wird heftig diskutiert, ob unter dem Einfluss von Luft und Licht eine Umwandlung des 3-wertigen Chroms stattfinden kann. Dabei wird insbesondere der Einfluss von UV-Licht auf die Chromoxidation in amerikanischen Veröffentlichungen beschrieben. In einem Zeitraum von 7 Tagen sollen unter alkalischen Bedingungen erhebliche Chrommengen oxidiert werden.

Wir sind nun dieser Aussage nachgegangen und haben entsprechend dieser Arbeiten Versuche unternommen. Diese sollten zeigen, ob bei der Lagerung von Chromhydroxidschlämmen, unter der Einwirkung von Sonnenlicht und Luft und unter der Einwirkung von UV-Licht eine Oxidation stattfindet. Zu diesem Zweck wurde einmal der Hydroxidschlamm in flachen Glasschalen im Freien gelagert, um Licht und Luft unbeschränkt in den Chromschlamm treten zu lassen. Im anderen Fall wurde, um den Einfluss von UV-Licht auf die Oxidation zu erkennen, ein Teil des Chromhydroxidschlammes 5 Tage mit UV-Licht bestrahlt.

Der so behandelte Chromschlamm wurde dann wieder in bestimmten Zeitabständen mit dest. Wasser eluiert und im Eluat 6-wertiges Chrom quantitativ nach den Deutschen Einheitsverfahren bestimmt (DEV-E 10/2).

Die Ergebnisse der Versuche mit Luft und Sonne sind in Tab. 4 dargestellt. Dabei dürfen die Analysenergebnisse nicht unkritisch betrachtet werden, da reduzierend wirkende Stoffe bei der Analysendurchführung nicht berücksichtigt wurden. Die Oxidation der reduzierenden Stoffe mit NaOCl, wie es in den Deutschen Einheitsverfahren beschrieben ist, erweist sich als ungeeignet, da ein Überschuss an NaOCl den Diphenylcarbizid-Farbkomplex zerstört.

Tabelle 4

Tab. 4 Einfluß von Luft und Sonnenlicht auf die Chrom-Oxidation

Zeit	Cr ⁶⁺ [mg/kg Schlamm-trockensubst.]
1 Woche	0,12
2 Wochen	0,35
3 Wochen	0,0
4 Wochen	0,33
5 Wochen	1,0
6 Wochen	0,77
7 Wochen	0,22
8 Wochen	0,0
9 Wochen	0,44
10 Wochen	0,0
11 Wochen	0,0
26 Wochen	0,0

Wie aus der Tab. 4 zu ersehen ist, entstehen unter dem Einfluss von Luft und Sonnenlicht nur geringe Cr-VI Mengen. Bis zur 5. Woche war ein Anstieg des Cr-VI Gehaltes auf 1 mg/kg Schlamm-trockensubstanz zu erkennen. Ab der 7. Woche wurde ein deutlicher Rückgang registriert. Ab der 10. Woche konnte kein VI-wertiges Chrom mehr nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass wieder eine Reduktion des Chrom-VI zu Chrom-III eingetreten ist und damit keine toxische Wirksamkeit, wenn sie überhaupt vorhanden war, mehr gegeben ist. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss, den UV-Licht auf die Oxidation von Cr³⁺ zu Cr⁶⁺ ausübt, untersucht. Hierzu wurde der Chromhydroxidschlamm 5 Tage mit einem Quecksilber-Hochdruckstrahler Q 700 der Firma Original Hanau bestrahlt. Der durch die Erhitzung auftretende Wasserverlust wurde regelmäßig ersetzt, um immer gleiche Voraussetzungen vorliegen zu haben. Der Trockenrückstand des Hydroxidschlammes schwankte dabei zwischen 20 und 30%, während der pH-Wert nach 5 Tagen UV-Bestrahlung keine Änderung zeigte und bei pH 9 blieb. Aus Tab. 5 ist zu ersehen, dass selbst unter diesen extremen Bedingungen nur geringe Cr⁶⁺ -Mengen entstehen, wobei diese Bedingungen im Boden kaum gegeben sein dürften und somit die Entstehung von den in Tab. 5 aufgeführten Chrom-VI-Mengen nicht erfolgen dürfte.

Tabelle 5

Tab. 5 Einfluß von UV-Licht auf die Chromoxidation

Zeit	Cr ⁶⁺ [mg/kg Schlamm-trockensubst.]
1 Tag	4,26
2 Tage	4,91
3 Tage	4,01
4 Tage	5,2
5 Tage	6,52

Bevor wir diese oben angeführte Versuchsreihe angesetzt haben, zogen wir zunächst in Erwägung, den Chromschlamm mit Boden zu vermischen und hierin zu untersuchen, ob und in welchem Umfange eine Oxidation des Cr^{3+} -Ions stattfindet. Zahlreiche Untersuchungen verschiedener Autoren haben jedoch gezeigt, dass Cr^{6+} im Boden reduziert wird. Fenke hat gezeigt, dass bei Zusatz von Cr^{6+} zum Boden dieses in relativ kurzer Zeit in Cr^{3+} übergeht. Auch Kick bestätigt dies. Bartlett und James dagegen berichten über eine Oxidation von Cr^{3+} im Boden bei Anwesenheit von Mangansalzen. Diese Problematik soll jedoch in einer unserer nächsten Arbeiten aufgegriffen werden, um auch hierüber eindeutige Aussagen zu erhalten.

Zusammenfassung

Zusammenfassend haben unsere Untersuchungen gezeigt, dass:

- 1.) Die Löslichkeit von ausgefälltem Chromhydroxid mit der Alterung abnimmt, wobei insbesondere die Eluierbarkeit mit 0,1 n HCl zurückgeht, jedoch dies auch bei komplexaffinen Substanzen der Fall ist. Die Eluierbarkeit mit Wasser dagegen ist schon bei frisch gefälltem Chromschlamm minimal, so dass der Einfluss der Alterung hier nicht deutlich gegeben ist,
- 2.) die Löslichkeit des Chromhydroxids am Anfang deutlich vom pH-Wert abhängt, mit zunehmender Alterung jedoch der Einfluss des pH-Wertes abnimmt,
- 3.) bei Schlämmen, die für landwirtschaftliche Zwecke genutzt werden, eine Unterscheidung zwischen Gesamtchrom und eluierbarem Chrom getroffen werden muss,
- 4.) eine Oxidation des 3-wertigen Chroms im Schlamm unter der Einwirkung von Luft und Licht nicht gesichert ist,
- 5.) eine Oxidation unter extremen Bedingungen, wie sie bei der dauernden Bestrahlung mit UV-Licht gegeben ist, nur minimal ist und keineswegs im gefährlichen Bereich liegt.

Wir möchten nicht versäumen, dem Lederforschungsrat des Verbandes der Deutschen Lederindustrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und dem Umweltausschuss für Anregungen zu danken. Frau Bröselge danken wir für die Durchführung der analytischen Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

1. Koppe, P., Fragen der Verwertung von Klärschlämmen des Ruhrverbandes hinsichtlich ihres Gehaltes an Schwermetallen, Korrespondenz Abwasser, Febr. 80.
2. Fenke, K.-H., Die Chromaufnahme durch Kulturpflanzen bei Verwendung chromhaltiger Düngemittel, Dissertation an der Friedrich-Wilhelm-Universität in Bonn.
3. Langerwerf, J. und J. Wijs, Fällung und Wiederverwendung des dreiwertigen Chroms, Das Leder Nr. 1, 1977.
4. Kick, H., Wirkung von chromhaltigen Gerbereischlämmen auf Wachstum und Chromaufnahme bei verschiedenen Nutzpflanzen, Landwirtsch. Forschung 30, 2, 1977.
5. Stephens, R. D., et.al., Environmental Oxidation of Chromium, California Departement of Health, Berkeley, CA 94 704
6. Eigene Arbeiten nicht veröffentlicht

7. Bartlett, R. und B. James, Behaviour of Chromium in Soils J. Environ, Qual., Vol. 8, no. 1, 1979, 31
 8. Stephen, A. und J. Shivas, JALCA, Vol. 75,42 (1980)
-

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederherstellung](#), [ledertechnik](#), [Sonderdrucke](#), [Umwelt](#), [schadstoffe](#), [abwasserbehandlung-gerberei](#), [chrom-vi](#)

Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz [CC Attribution-Share Alike 4.0 International](#). Informationen dazu finden Sie hier [Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de](#). Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) muss zuvor eine schriftliche Zustimmung ([Anfrage via Kontaktformular](#)) zwingend erfolgen.

[www.Lederpedia.de](#) - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

From: <https://www.lederpedia.de/> - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon
Permanent link: https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/152_loeslichkeitsveraenderungen_von_chromschlamm_in_abhaengigkeit_von_der_alterung_und_oxidationsverhalten_der_cr-iii-verbindungen_im_schlamm_i_aus_dem_jahre_1980
Last update: 2019/05/02 12:24

