

105 Untersuchungen über den Einfluss von Chromverbindungen auf die biologische Abwasserbehandlung in Gegenwart von Gerbereiabwasser aus dem Jahre 1973

Von G. Königfeld

Die Untersuchungen sollen Aufschluss über die Frage geben, von welcher Konzentration an die in Gerbereiabwässern enthaltenen Chromverbindungen die biologische Abwasserreinigung beim Belebtschlamm- und Faulschlammverfahren nachteilig beeinflussen können. Dabei ergab sich, dass im normalen Arbeitsbereich einer Belebtschlammanlage (pH-Wert 7,0-8,5) die Chromkonzentration mindestens bis zu 500 mg Cr III/l Abwasser ohne nachteilige biologische Wirkung gesteigert werden kann. In sachgemäß arbeitenden Faulschlammanlagen können mindestens bis zu 3200 mg Cr III/l Faulschlamm (in Form von Chromhydroxid) zugegeben werden, ohne dass Störungen in der Biologie eintreten. Daraus folgt, dass der in den Hinweisen für das Einleiten von Abwasser aus gewerblichen und industriellen Betrieben in eine öffentliche Abwasseranlage mit 4 mg Cr gelöst und ungelöst/l Rohabwasser festgelegte Maximalgehalt zu eng begrenzt ist, was jedoch die Lederindustrie nicht davon abhalten darf, sich auch ihrerseits weiterhin zu bemühen, den Chromgehalt in den Restbrühen so niedrig wie möglich zu halten.

The examinations should indicate the effect of the concentration of Chromium salts, contained in the tannery-effluents, on the biological sewage disposal processes, namely, the activated sludge and the anaerobic digesters process. The concentration of chrom could be raised up to 500 mg Cr³⁺/l without disturbing the biological activity by the normal activated Sludge process (pH 7,0-8,5). In the case of the anaerobic digester-process, the chrome concentration could be raised up to, at least 3200 mg per liter (in the form of oxide) without any disturbance. It could be deduced the requirements of the authorities for conducting industrial effluents in the public sewage disposal plants, namely 4 mg of soluble and insoluble Chrome per liter is very low. However, this should not restrain the leather industry from doing its best to hold the chrome concentration in the rest floats as low as possible.

Die Frage der toxischen Einwirkung von Gerbereiabwässern und deren Inhaltsstoffen auf die biologische Abwasserbehandlung wie auf die Schlammverwertung in der Landwirtschaft ist nicht nur ein allgemein interessierendes wasserwirtschaftliches Problem, sondern sie konfrontiert die Lederindustrie auch mit sehr ernsten finanziellen Belastungen. Um die in unserer Zeit sicherlich überaus wichtigen Probleme des Wasserhaushaltes möglichst umfassend und einheitlich zu ordnen, hat in der Bundesrepublik Deutschland der Husmann-Ausschuss Hinweise für das Einleiten von Abwasser aus gewerblichen und industriellen Betrieben in eine öffentliche Abwasseranlage erarbeitet¹. Diese Hinweise stellen keine zwingenden Vorschriften dar, sondern wollen nur aufzeigen, bis zu welchem Reinheitsgrad die einzelnen Industriezweige ihre Abwässer mit angeblich noch wirtschaftlich vertretbarem Aufwand reinigen können und sollten, bevor sie in eine öffentliche Abwasseranlage eingeleitet werden.

Die erwähnten Hinweise sehen u. a. vor, dass der Gehalt an dreiwertigen Chromverbindungen, gelöst oder ungelöst, 4 mg Cr/l Rohabwasser nicht überschreiten sollte. Diese Grenzkonzentration liegt aber so niedrig, dass sie nach allen bisherigen Erfahrungen schwer eingehalten werden kann. Natürlich ist in den letzten Jahren im Rahmen umfangreicher Untersuchungen über die Rationalisierung der

unlöslich vor und gehen damit automatisch in den Primärschlamm und damit direkt in die Schlammfäulung, ein geringer Teil kann aber auch in gelöster und eventuell ungelöster Form mit in die Belebtschlammanlage gelangen. Wir haben daher für beide Stadien den Einfluss der Chromverbindungen in allen 3 angeführten Formen untersucht.

Literaturübersicht

Zu den in dieser Arbeit gestellten Fragen liegen zahlreiche Literaturangaben vor, die aber sehr widersprüchlich und in ihrer Aussagekraft beschränkt sind und daher keine eindeutige Beantwortung zulassen. Oftmals wurden auch im Einzelfall erhaltene Ergebnisse allzu unbekümmert verallgemeinert, ohne zu berücksichtigen, dass auch die sonstigen Inhaltsstoffe einen günstigen oder ungünstigen Einfluss auf die gegebenen Verhältnisse besitzen könnten, so dass die Auswirkungen, die der Gegenwart der Chromverbindungen zugeschrieben wurden, auch durch andere Inhaltsstoffe bewirkt sein können. In der nachstehenden Aufstellung sind nur solche Veröffentlichungen berücksichtigt, die sich auf den Einfluss der dreiwertigen Chromverbindungen in Gerbereiabwässern auf die biologische Reinigung, insbesondere das Belebtschlamm-Verfahren und die Schlammfäulung, beziehen.

Belebtschlamm-Verfahren

Wie schon angedeutet, sind die Literaturangaben, betreffend die Toxizität der Chromverbindungen auf den biologischen Ablauf der Abwasser-Reinigung, sehr widerspruchsvoll, und zwar auch im Hinblick auf das Belebtschlammverfahren, wobei sich die Angaben hinsichtlich der Schädlichkeitsgrenze teilweise in der Größenordnung der Hinweise des Husmann-Ausschusses bewegen, teilweise aber auch von einer praktischen Unschädlichkeit der 3wertigen Chromverbindungen für das Belebtschlammverfahren gesprochen wird.

So nennt I. F. Laboon in einer älteren Veröffentlichung für den Abbau der organischen Substanz einen Grenzkonzentrationswert von 3 mg Cr/l für den Abwasser-Zulauf zu einer biologischen Kläranlage. Anlässlich einer Tagung der Northampton Group (England) 1970, die sich mit den Problemen der biologischen Reinigung der gemischten häuslichen und industriellen Abwässer der Stadt Northampton beschäftigte und wobei unter anderem auch Gerbereiabwässer zur Sprache kamen, wurde der Hinweis gegeben, dass Belebtschlamm-Anlagen gegen Chromgehalte über 5 mg Cr/l empfindlich sein sollen, und zwar besonders bei plötzlichen Chromstößen höherer Konzentration. Nach K. W. Pepper ist die Aktivschlamm-Behandlung ebenfalls chromempfindlich, wobei jedoch kommunale Abwasseranlagen bis zu 10% Abwasserbeimischungen aus Chromgerbereien über mehrere Wochen mit gutem Erfolg vertragen. D. A. Bailey, J. J. Dorrell und K. S. Robinson haben festgestellt, dass der Zusatz von 15 mg Cr/l zum Abwasser, das nach dem Belebtschlamm-Verfahren behandelt werden soll, keine nachteilige Auswirkung auf die biologische Aktivität der betreffenden Anlage hat. Dabei weisen die Autoren noch besonders darauf hin, dass die Hauptmenge an 3wertigem Chrom im Falle des Gerbereiabwassers die biologische Behandlungsstufe überhaupt nicht erreiche, sondern schon als Primärschlamm bei der Vorklärung durch Sedimentation entfernt würde, die geringen Mengen aber, die überhaupt in die Belebtschlamm-Anlage mitverschleppt werden, sicherlich keinerlei Schwierigkeiten bereiten würden. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass diese geringen Chrommengen als überschussschlamm entnommen werden, wobei sie vorteilhafterweise die Absetzeigenschaften des Belebtschlammes beachtlich verbessern. Das US-Department of Health teilte 1969 mit, dass bei dauernder und auch stoßweiser Belastung einer Kläranlage mit 3wertigem

Chrom über mehrere Monate die unschädlichen Grenzwerte bei 50-80 mg Cr/l liegen.

Eine Reihe von Verfassern ist auf Grund ihrer Arbeiten zu der Auffassung gekommen, dass das aus den Lederfabriken stammende 3wertige Chrom für kommunale Kläranlagen praktisch unschädlich ist. Zu ihnen gehören Heukelekian, Humphreys, Moore u.a. sowie R. Köhler und , von denen letzterer die Angabe macht, dass bei der biologischen Reinigung eine stärkere Absorption des Chroms eintritt, da der Belebtschlamm bis zu 18,4% Chrom in der Trockensubstanz aufnehmen kann. Auch W. Frendrup und H. G. Scholz haben festgestellt, dass die gemischten, d.h. wohl die egalisierten Abwässer einer Lederfabrik für die biologische Reaktion nicht hinderlich sind, da die Chromverbindungen dann bei neutralem oder alkalischem pH-Wert als Hydroxidflocke vorliegen und somit nicht in die Bioreaktion eingehen, worauf auch schon bei den vorgenannten Literaturstellen teilweise hingewiesen wurde. In ähnlicher Weise äußern sich schließlich auch noch L. Oger und R. Lasserre.

Schlammfäulung

Ebenso vielseitig und widersprüchlich wie auf dem Gebiet der Belebtschlammbeeinflussung sind auch die Literaturangaben über den Einfluss 3wertiger Chromverbindungen auf dem Sektor der Schlammfäulung. Die niedrigsten Mengenangaben im Hinblick auf die Schädlichkeit finden sich bei C. R. Hoover und bei W. S. Wise, nach deren Meinung schon bei einer Konzentration von 1 mg Cr/l im Rohabwasser die Möglichkeit einer Schädigung der Schlammfäulung besteht, weil sich die Chromverbindungen im Abwasserschlamm allmählich anreichern; dagegen kann nach A. D. Caster und S. E. Coburn die Chromkonzentration bis zu 5 mg Cr/l betragen, bevor die Schlammfäulung beeinträchtigt wird. Einen Grenzwert von 50 mg Cr/l gibt V. A. Barash an. Nach A. E. I. Pettet beeinflussen erst 200 mg Cr/l die Schnelligkeit der Ausfäulung. Bei einer Laufzeit von 28 Tagen hat die Zugabe bis zu 300 mg Cr/l an 3wertigem Chrom in Form eines unmaskierten Chromgerbstoffes nach den Feststellungen von K. W. Pepper keinen Einfluss auf die Schlammfäulung bzw. die Methangasmenge.

Umfangreiche Untersuchungen, die sich mit dem Einfluss von 3wertigem Chrom auf die biologische Behandlung von häuslichem Abwasser beschäftigen, wurden von dem bereits erwähnten englischen Autorenteam durchgeführt, das auch sehr eingehend über die Verhältnisse bei der Schlammfäulung gearbeitet hat. Dabei wurden folgende interessante Feststellungen getroffen:

- Eine Konzentration bis zu 300 mg Cr/l im frischen Schlamm bringt keine Schwierigkeiten in Faulbehältern mit Aufenthaltszeiten von 21, 28 und 35 Tagen.
- Wird mit einer Aufenthaltszeit von 17 Tagen gearbeitet, machen 50 mg Cr/l keine Schwierigkeiten; 100 mg Cr/l im frischen Schlamm verursachen eine Reduktion von 8% der Gasproduktion, aber die Arbeitsweise war in anderen Beziehungen befriedigend. Mit einer Aufenthaltszeit von 14 Tagen wird die Reduzierung der Wirksamkeit bemerkenswert, wenn die Konzentration an Chrom im zugesetzten Schlamm 50 mg Cr/l übersteigt, aber die Arbeitsweise mit einer verringerten Gasausbeute war bis zu einer maximalen Konzentration von 90 mg Cr/l möglich. Wo das Gas nicht unmittelbar anschließend als Energiequelle benützt wird, müsste diese Situation tragbar sein.

Nach R. Vrijburg wird durch 500 mg Cr/l Schlamm die Gasausbeute in 10 Tagen bei der Fäulung bereits auf die Hälfte reduziert.

Mit Prozentangaben arbeiten die nächsten Veröffentlichungen. So gibt S. Veiten²³ den Hinweis, dass der Chromgehalt mehr als 2%, bezogen auf die Schlamm Trockensubstanz, betragen könne, ohne einen wesentlichen Einfluss auf die Schlammfäulung auszuüben. Er stützt sich dabei allerdings wohl

vor allem auf eine Arbeit von M. Strell²⁴ von der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt, der zu der Feststellung gekommen ist, dass bei einem Chromgehalt von 2,386% der Trockensubstanz vor Ansetzung der Vergasungsversuche bzw. von rund 3% der Trockensubstanz nach Abbruch dieser Versuche die Vergasung nicht verhindert wird, wobei er jedoch nicht die Möglichkeit ausschließt, dass die Zersetzung (Vergasung) der organischen Schlammteile durch eine allmähliche Anreicherung des Chromgehaltes eine gewisse Begrenzung erfahren könnte. Fr. Sierp behandelt in seinem Buch:

Gewerbliche und industrielle Abwässer, Entstehung, Schädlichkeit, Verwertung, Reinigung und Beseitigung das Problem der Mischung von Gerberei-Abwasserschamm im häuslichen Schlamm:

- Bei einem Verhältnis von 2 Teilen Gerbereischlamm zu 3 Teilen Faulschlamm aus der städtischen Kläranlage München erhielt er eine gute Ausfäulung mit befriedigender Gasausbeute. Den so ausgefauten Schlamm konnte er im Verhältnis 1:1 mit frischem Gerbereischlamm mischen. Ein Chromgehalt von 3% der Trockensubstanz des Gerbereischlammes störte bei diesen Faulversuchen nicht.

Nach R. Köhler 12.13-26 hat sich bei entsprechenden Untersuchungen gezeigt, dass erst Gehalte von 5% Chrom in der Trockensubstanz den Faulprozess störend beeinflussen. Auch in einer polnischen Studie über Gerbereiabwässer von S. Perkowski wird davon gesprochen, dass die Schlammfäulung durch den Zufluss von Chromrestbrühen aus der Gerberei in ihrer Gasausbeute mehr oder weniger deutlich reduziert wird. Schließlich mag noch der Tagungsbericht von der 64. Jahresversammlung des Verbandes amerikanischer Ledertechniker erwähnt werden, in dem Klage darüber geführt wird, dass von Seiten der Abwasserbehörden kein Unterschied zwischen 3- und 6wertigem Chrom gemacht wird, obwohl das erstere unschädlich ist.

Insgesamt reichen aber die bisher vorliegenden Untersuchungen nicht aus, um die gestellten Fragen eindeutig zu beantworten, da die sehr widersprüchlichen Angaben ein wirklich zuverlässiges Urteil nicht abzugeben gestatten. Daher waren weitere systematische Untersuchungen mit eindeutig auswertbaren Versuchsansätzen erforderlich.

Belebtschlamm-Versuche

Im Rahmen der biologischen Reinigung von Abwässern spielt heute das Belebtschlammverfahren eine wichtige Rolle. Durch die vorgenommenen Versuche sollte ermittelt werden, welche Chromsalzmengen einem Abwasser in gelöster oder unlöslicher Form zugesetzt werden können, ohne dass Schwierigkeiten beim Belebtschlamm-Verfahren entstehen, dessen Ablauf bekanntlich von der gesunden Aktivität einer recht vielseitigen Gruppe von Mikroorganismen abhängt. Darüber hinaus ist das Belebtschlammverfahren für biologische Modellversuche vor allem deshalb besonders geeignet, weil es mit einfachsten experimentellen Hilfsmitteln am raschesten zu schlüssigen Aussagen führt. Die Versuche wurden in einer von der Arbeitsgruppe Industrieabwasser (Rüsselsheim am Main) entwickelten Apparatur durchgeführt, die im Prinzip wohl auf die Detergentien-Testapparatur zurückzuführen ist.

Abb. 1 zeigt den verwendeten Modellapparat. Die Anordnung besteht aus einem in der Zeichnung nicht angedeuteten Vorratsgefäß für das Abwasser, das bei 1 zugepumpt wird, einer Zwillingpumpe (P, P.) mit Motor, zwei Vor-Belüftungsgefäßen (2 und 7), zwei Belüftungsaggregaten (8), einem Bioreaktor für den biologischen Abbau (3), einem Klärbecken (4) mit einem Schlammrücklauf (6) und einem Klarwasser-Ablauf (5). Als Abwasser wurde das nach der »Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien«, vorgeschriebene synthetische Abwasser verwendet, wobei auf 1 Liter der Nährlösung jeweils

Am nächsten Morgen war das Becken 3 praktisch so gefüllt, dass das Füllvolumen (17 Liter) gerade bis zum Überlauf reichte und die Flüssigkeit aus dem Belüftungsgefäß in das Klärbecken (4) ablief. Dann wurde die Pumpenleistung von P so eingestellt, dass innerhalb von 24 Stunden rund 24 Liter durch die Gesamtapparatur hindurchflossen. Kurz bevor das Klärbecken (4) gefüllt war und das Klarwasser nach 5 abfließen konnte, wurde die Schlamm-Rücklaufpumpe P, die den Schlamm über das Vorbelüftungsgefäß 7 wieder in das Belebungsbecken 3 fördert, eingeschaltet und ebenfalls auf eine Pumpenleistung von 1 Liter pro Stunde eingestellt. Das während 24 Stunden bei 5 abfließende Klarwasser wurde jeweils am Morgen nach gutem Durchmischen aus dem Ablaufgefäß entnommen und für die gewünschten analytischen Untersuchungen verwendet. Nach der Adaption des Schlammes, die normalerweise nach 2 Tagen erfolgt war, wurden die für die einzelnen Versuche vorgesehenen Chromverbindungen zugegeben, und zwar direkt in das Belüftungsbecken (3), wobei im übrigen an der geschilderten Arbeitsweise (Pumpenleistung, Belüftungsintensität usw.) nichts geändert wurde.

Zur Feststellung der Beeinträchtigung des biologischen Reinigungseffektes wurde im abgelaufenen Klarwasser täglich der Kaliumpermanganat-Verbrauch ermittelt; außerdem wurde der Ablauf auf die Anwesenheit von Chrom sowie auf seinen pH-Wert geprüft. Im Belebungsbecken wurde an jedem Tag außerdem die Temperatur gemessen, obwohl Temperaturschwankungen, wenn sie nicht extrem sind, sondern sich wie auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen in normalen Grenzen bewegen, für aerobe Gärungen erfahrungsgemäß ohne größere Bedeutung sind. Selbstverständlich wurde auch von dem synthetischen Abwasser der Kaliumpermanganat-Verbrauch vor der Zugabe zum Bioreaktor festgestellt, wobei die in den Tabellen angegebenen Werte zu Beginn des Versuches jeweils die Mittelwerte des täglich frisch angesetzten synthetischen Abwassers darstellen.

Versuchsreihe mit Chromosal B

Für diese Versuchsreihe wie auch für weitere Untersuchungen wurde Chromosal B als Prototyp eines in der Lederindustrie häufig eingesetzten handelsüblichen 33% basischen Chromsulfates verwendet. Die in Tabelle 1 enthaltenen Ergebnisse erstrecken sich auf 5 getrennte Einzeluntersuchungen, wobei für jeden Versuch mit stets frisch beschafftem Klärschlamm gearbeitet wurde. Die Chromzugabe zum Abwasser betrug

- bei Versuch 1 5 mg,
- bei Versuch 2 10 mg,
- bei Versuch 3 25 mg,
- bei Versuch 4 50 mg,
- bei Versuch 5 100 mg Cr/l Abwasser.

Bei allen Versuchen arbeitete die Anlage zunächst 2 Tage ohne Chromzusatz, also lediglich mit synthetischem Abwasser und dem betreffenden Impf- bzw. Belebtschlamm, dann wurde die verdünnte Chromosallösung im Verlauf einer Stunde in der jeweils benötigten Menge in den Bioreaktor (3) zugegeben. Nach Ablauf von 3 weiteren Tagen wurden die Versuche beendet.

Tabelle 1:

Tabelle 1 <u>Versuchsreihe mit Chromosal B</u>				
Messungen	im synth.	im Klarwasser-		im Belebungs-
	Abwasser	ablauf		gefäß
	KNO_3 -Verbrauch (mg/l)	pH-Wert		Temp. (°C)
<u>Versuch 1: mit 5 mg Cr/l</u>				
zu Beginn	163.0	-	-	23.9
nach 1 Tag	-	31.5	7.60	23.7
nach 2 Tag.	-	32.7	7.58	22.6
Chromzugabe				
nach 1 Tag	-	32.9	7.49	22.8
nach 2 Tag.	-	31.8	7.52	23.1
nach 3 Tag.	-	32.6	7.48	22.9
<u>Versuch 2: mit 10 mg Cr/l</u>				
zu Beginn	168.5	-	-	23.3
nach 1 Tag	-	34.8	7.68	23.0
nach 2 Tag.	-	33.9	7.59	23.1
Chromzugabe				
nach 1 Tag	-	34.5	7.50	23.4
nach 2 Tag.	-	34.1	7.52	23.1
nach 3 Tag.	-	33.9	7.56	23.2
<u>Versuch 3: mit 25 mg Cr/l</u>				
zu Beginn	165.6	-	-	23.4
nach 1 Tag	-	39.7	7.35	23.5
nach 2 Tag.	-	39.0	7.49	23.4
Chromzugabe				
nach 1 Tag	-	40.1	7.38	22.9
nach 2 Tag.	-	39.6	7.40	23.4
nach 3 Tag.	-	39.2	7.37	23.5
<u>Versuch 4: mit 50 mg Cr/l</u>				
zu Beginn	166.8	-	-	22.7
nach 1 Tag	-	27.6	7.32	22.5
nach 2 Tag.	-	26.9	7.35	22.0
Chromzugabe				
nach 1 Tag	-	26.1	7.21	22.4
nach 2 Tag.	-	27.3	7.26	22.9
nach 3 Tag.	-	27.1	7.34	22.1
<u>Versuch 5: mit 100 mg Cr/l</u>				
zu Beginn	170.1	-	-	22.1
nach 1 Tag	-	39.2	7.26	21.9
nach 2 Tag.	-	38.6	7.29	22.3
Chromzugabe				
nach 1 Tag	-	37.9	7.20	22.7
nach 2 Tag.	-	37.8	7.18	22.5
nach 3 Tag.	-	38.9	7.33	22.3
Chromnachweis im Klarwasserablauf stets negativ.				

Die Versuchsreihe wurde mit 5 mg Cr/l begonnen, weil die Hinweise des Husmann-Ausschusses einen Maximalwert von 4,0 mg Cr/l Abwasser vorsehen. Wie indessen die Ergebnisse der Versuche 1 bis 5 dieser ersten Versuchsreihe zeigen, ließen sich selbst bei Zugabe von 100 mg Cr/l unter den gegebenen normalen pH-Bedingungen zwischen etwa 7,2 und 7,6 keine irgendwie ins Gewicht fallenden Beeinträchtigungen der biologischen Aktivität des Belebtschlammes im Vergleich zu dem entsprechenden noch nicht mit Chrom belasteten Belebungs-system erkennen. Alle Klarwasserabläufe

waren chromfrei, ein Zeichen dafür, dass das Chrom in jedem Falle in unlöslicher und somit wohl absolut indifferenter Form im Belebtschlamm enthalten war.

Versuchsreihe mit Chromalaun

In gleicher Weise wurde eine weitere Serie von Versuchen durchgeführt, bei der lediglich anstelle von Chromosal B Chromalaun als die, biologische Vorgänge eventuell schädigende Verbindung zum Einsatz kam, und zwar ebenfalls in 5 Einzelversuchen mit stets neuem Belebtschlamm und mit Chrom-Mengen von 5 bis 100 mg Cr/l Abwasser. Auch bei dieser Versuchsreihe (Tabelle 2) lassen die ermittelten Kaliumpermanganat-Verbrauchszahlen selbst bei Einsatz von 100 mg Cr/l keine Beeinflussung des Belebungsverfahrens erkennen. Erwartungsgemäß konnte wieder bei keinem der Abwasserabläufe im vorliegenden pH-Bereich zwischen etwa 7,1-7,5 Chrom nachgewiesen werden.

Tabelle 2:

Tabelle 2

Versuchsreihe mit Chromalaun

Messungen	im synth. Abwasser	im Klarwasser- ablauf	im Belebungs- gefäß	
	CrO ₃ -Verbrauch (mg/l)	pH-Wert	Temp. (°C)	
<u>Versuch 1: mit 5 mg Cr/l</u>				
zu Beginn	165.6	-	-	23.6
nach 1 Tag	-	49.0	7.40	23.4
nach 2 Tag.	-	48.6	7.35	23.6
Chromzugabe				
nach 1 Tag	-	48.2	7.29	23.1
nach 2 Tag.	-	49.3	7.25	23.6
nach 3 Tag.	-	49.3	7.36	23.2
<u>Versuch 2: mit 10 mg Cr/l</u>				
zu Beginn	169.2	-	-	22.5
nach 1 Tag	-	42.6	7.26	22.1
nach 2 Tag.	-	41.5	7.30	22.6
Chromzugabe				
nach 1 Tag	-	43.0	7.19	22.8
nach 2 Tag.	-	42.1	7.25	22.5
nach 3 Tag.	-	42.9	7.38	23.0
<u>Versuch 3: mit 25 mg Cr/l</u>				
zu Beginn	170.1	-	-	22.4
nach 1 Tag	-	40.1	7.47	22.7
nach 2 Tag.	-	39.3	7.45	23.4
Chromzugabe				
nach 1 Tag	-	39.8	7.40	23.5
nach 2 Tag.	-	38.6	7.46	22.9
nach 3 Tag.	-	38.0	7.39	23.4
<u>Versuch 4: mit 50 mg Cr/l</u>				
zu Beginn	169.6	-	-	22.9
nach 1 Tag	-	39.6	7.50	23.1
nach 2 Tag.	-	39.0	7.44	23.2
Chromzugabe				
nach 1 Tag	-	39.7	7.39	22.9
nach 2 Tag.	-	39.5	7.46	22.8
nach 3 Tag.	-	40.6	7.37	23.3
<u>Versuch 5: mit 100 mg Cr/l</u>				
zu Beginn	167.3	-	-	21.8
nach 1 Tag	-	32.8	7.21	21.6
nach 2 Tag.	-	31.9	7.16	22.0
Chromzugabe				
nach 1 Tag	-	31.5	7.10	22.4
nach 2 Tag.	-	32.6	7.12	22.1
nach 3 Tag.	-	32.0	7.26	22.0
Chromnachweis im Klarwasserablauf stets negativ				

Versuchsreihe mit Chromosal B und steigenden Chrommengen

Tabelle 3:

Tabelle 3 <u>Versuche mit Chromosal B und steigenden Chrom-Mengen</u>				
Messungen	im synth. Abwasser	im Klarwasser-ablauf	im Belebungs-gefäß	
	KMnO ₄ -Verbrauch (mg/l)	pH-Wert	Temp. (°C)	
zu Beginn	185.1	-	-	21.8
nach 1 Tag	-	39.5	7.65	21.6
nach 2 Tag.	-	38.9	7.60	21.4
<u>1. Chromzugabe: 100 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	38.4	7.56	21.2
nach 2 Tag.	-	39.2	7.65	21.4
<u>2. Chromzugabe: 100 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	40.1	7.62	21.0
nach 2 Tag.	-	38.6	7.53	21.6
<u>3. Chromzugabe: 100 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	39.1	7.49	21.4
nach 2 Tag.	-	40.1	7.54	21.2
<u>4. Chromzugabe: 100 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	39.5	7.50	21.0
nach 2 Tag.	-	39.0	7.64	21.4
<u>5. Chromzugabe: 100 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	40.6	7.57	21.2
nach 2 Tag.	-	39.3	7.62	21.7
Chromnachweis im Klarwasserablauf stets negativ				

Nachdem diese Versuche einen völlig negativen Befund ergeben hatten, wurde in den nächsten Ansätzen mit weiterer Steigerung des Chromzusatzes gearbeitet. Dabei wurden nach 2tägigem Blindversuch ohne Chromzusatz zunächst 100 mg Cr/l in Form von Chromosal B zugegeben und dann nach je 2tägigem Intervall immer wieder 100 mg Cr/l zugesetzt, so dass die rund 24 Liter Gesamtinhalt in der Apparatur schließlich 500 mg Cr/l enthielten, die bei den gewählten normalen Betriebs- und pH-Bedingungen um 7,5-7,6 im ausgeflockten Zustand, möglicherweise an die Belebtschlammflocke gebunden, vorlagen. Dabei hatte dieser Schlamm allmählich die charakteristische grüne Färbung von Chromhydroxid angenommen, ohne dass es auch bei diesem Versuch mit allmählicher Chromanreicherung im Belebungssystem zu einer Abnahme der biologischen Schlammaktivität gekommen wäre, was aus den Zahlenwerten des Kaliumpermanganatverbrauchs der Tabelle 3 zu ersehen ist. Auch hier war in keinem der Abwasserabläufe Chrom nachzuweisen.

Versuchsreihe mit Chromhydroxid bei pH um 7,5

Wenn auch schon bei den vorhergehenden Versuchsreihen mit Chromosal B bzw. Chromalaun unter den abwassertechnisch üblichen pH-Bedingungen die gelösten Chromverbindungen in unlösliches Hydroxid überführt waren und damit praktisch inaktiviert vorlagen, erschien es doch zweckmäßig, auch noch Versuche mit gealtertem Chromhydroxid selbst durchzuführen, obwohl, worauf schon Bailey und Mitarbeiter in ihrer Veröffentlichung hingewiesen hatten, die Hauptmenge an 3wertigem Chrom die biologische Reinigungsstufe praktisch gar nicht erreicht, sondern bereits vorher als Primärschlamm entfernt wird. Immerhin könnte es einmal vorkommen, dass infolge einer technischen Störung in dem der Belebtschlammanlage vorgeschalteten Klärbecken dennoch gewisse Mengen an bereits geflocktem Chromschlamm in die biologische Anlage gelangen. Um die Wirkung eines derartigen Chromschlammes zu überprüfen, wurde eine größere Menge an Chromhydroxidschlamm aus Chromalaun durch Fällung mit Natriumcarbonatlösung hergestellt, 3 Wochen altern (bzw. verölen) gelassen und anschließend sein Chromgehalt ermittelt. Dann wurden in einem mit frischem Belebtschlamm angesetzten Versuch, bei dem im Bedarfsfalle durch leichte Regulierung mit NaOH stets für einen pH-Wert von etwa 7,5 Sorge getragen wurde, nach 2tägiger Laufzeit ohne Chromzusatz zunächst 250 mg Cr/l in Hydroxidform zugegeben. Nach 3 Tagen, in denen sich das Chrom doch hätte bemerkbar machen können, wurden nochmals 250 mg Cr/l (wieder als Chromhydroxidschlamm) zugesetzt. Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen wieder, dass, was schon nach der Versuchsreihe 3 mit steigenden Chromanteilen in gelöster Form zu erwarten war, auch das bereits verölte Chromhydroxid praktisch ohne Einfluss auf die biologische Aktivität des Belebtschlammes geblieben ist, obwohl auch in dieser Versuchsreihe der Belebtschlamm völlig die Chromhydroxidfärbung angenommen hatte.

Versuchsreihe mit Chromhydroxid im pH-Bereich um 6,0

Nach M. Strell haben Cramer und Wilson bei Arbeiten, die sich mit dem Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf das Belebtschlammverfahren beschäftigten, festgestellt, dass sowohl durch stärkere Erhöhung als auch durch Erniedrigung des pH-Wertes die Wirkung des Belebtschlammes vermindert wird. Die günstigste Wasserstoffionenkonzentration liegt zwischen pH 7,2 und 7,4, so dass man in den Belebtschlammanlagen möglichst in diesem optimalen pH-Bereich arbeiten sollte und normalerweise wohl auch arbeitet, wobei nach den praktischen Erfahrungen von der Biozönose der pH-Wert allein schon durch die eigenen Stoffwechselprodukte weitgehend in die Nähe des physiologischen Optimums verschoben wird. Da jedoch in der Praxis immerhin einmal mit einem gewissen pH-Abfall infolge des Zuflusses saurer Abwässer gerechnet werden muss, wurden auch Versuche im pH-Gebiet um 6,0 durchgeführt, in dem normalerweise noch keine grundsätzliche Beeinflussung der biologischen Wirksamkeit des Belebtschlammes durch die Azidität zu befürchten ist, andererseits aber schon mit der Möglichkeit einer gewissen Beeinträchtigung der Biologie durch eventuell in Lösung gehendes Chrom gerechnet werden kann, denn der Bereich des unlöslichen Chromhydroxids beginnt bei etwa 6,5 und liegt in seinem Optimum zwischen 7,5 und 9,5.

Das Abwasser wurde durch entsprechende Zugabe von Schwefelsäure auf pH 6,0 eingestellt. Im übrigen war die Versuchsdurchführung die gleiche wie bei der Versuchsreihe 4 im pH-Bereich um 7,5, d. h., es wurden in 3tägigem Intervall zunächst 250 mg Cr/l und dann nochmals die gleiche Menge Chrom in Form des zuvor 3 Wochen gealterten Hydroxids dem Reaktionsgefäß zugefügt. Ob der hierbei beobachtete etwas höhere Kaliumpermanganat-Verbrauch im Gesamtverlauf dieses Versuchs (Tabelle 5) mit der Besonderheit des verwendeten Belebtschlammes oder schon mit einer gewissen Einwirkung des niedrigeren pH-Wertes zusammenhängt, mag dahingestellt bleiben. Immerhin war aber festzustellen, dass die Azidität des Systems nicht in der Lage war, Anteile des Chromhydroxids in Lösung zu bringen, so dass auch keinerlei nachteilige Beeinflussung der biologischen Wirksamkeit durch die zugesetzte, doch schon sehr hohe Chromoxydmenge zu beobachten war.

Tabelle 5:

Tabelle 5 Versuche mit steigenden Mengen Chromhydroxid im pH-Bereich um 6,0				
Messungen	im synth. Abwasser	im Klarwasser-ablauf		im Belebungs-gefäß
	Cr ⁶⁺ -Verbrauch (mg/l)	pH-Wert		Temp. (°C)
zu Beginn	172.8	-	-	22.4
nach 1 Tag	-	50.1	5.92	22.0
nach 2 Tag.	-	50.4	5.95	22.2
<u>1. Chromhydroxid-Zugabe: 250 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	52.5	6.11	21.9
nach 2 Tag.	-	51.9	6.14	22.1
nach 3 Tag.	-	51.8	6.09	22.0
<u>2. Chromhydroxid-Zugabe: 250 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	51.0	6.12	21.5
nach 2 Tag.	-	51.7	6.14	22.0
nach 3 Tag.	-	50.6	6.03	22.3
Chromnachweis im Klarwasserablauf stets negativ.				

Versuchsreihe mit Chromosal B im pH-Bereich um 6,0 und steigenden Chrommengen

Die vorgenannten Versuche ließen jedoch die Frage offen, ob nicht die günstigen Ergebnisse darauf zurückzuführen waren, dass der Alterungszustand des verwendeten Chromhydroxids schon so weit fortgeschritten war, dass das verölte Hydroxid gegenüber der Azidität des Abwassers beständig war. Aus diesem Grund wurden auch noch Versuche mit löslichem Chromosal B wie bei Versuchsreihe 3 durchgeführt, nur dass der pH-Wert statt auf etwa 7,5 auf rund 6,0 eingestellt war und die Chromosalzugaben nicht in 2tägigem, sondern in 3tägigem Intervall erfolgten.

Tabelle 6:

Tabelle 6 Versuche mit steigenden Mengen Chromosal B im Bereich um 6,0					
Messungen	im synth. Abwasser	im Klarwasserablauf		im Belebungsgefäß	
	KMnO ₄ -Verbrauch (mg/l)	pH-Wert	Chrom-nachweis	Temp. (°C)	
zu Beginn	183,6	-	-	-	21,5
nach 1 Tag	-	48,2	6,03	neg.	21,6
nach 2 Tag	-	49,9	6,05	"	21,6
1. Chromzugabe: 100 mg Cr/l					
nach 1 Tag	-	50,6	5,96	neg.	21,3
nach 2 Tag	-	59,7	5,96	"	21,3
nach 3 Tag	-	53,2	6,01	"	21,2
2. Chromzugabe: 100 mg Cr/l					
nach 1 Tag	-	52,0	6,03	neg.	21,5
nach 2 Tag	-	51,6	5,94	"	21,6
nach 3 Tag	-	50,9	5,99	"	21,3
3. Chromzugabe: 100 mg Cr/l					
nach 1 Tag	-	53,6	5,95	3 mg	21,5
nach 2 Tag	-	54,9	6,05	3 mg	21,7
nach 3 Tag	-	53,0	6,10	2 mg	21,8
4. Chromzugabe: 100 mg Cr/l					
nach 1 Tag	-	59,2	5,97	8 mg	21,6
nach 2 Tag	-	60,5	5,95	6 mg	21,4
nach 3 Tag	-	61,2	5,98	6 mg	21,3
5. Chromzugabe: 100 mg Cr/l					
nach 1 Tag	-	65,7	5,95	19 mg	21,6
nach 2 Tag	-	65,0	6,01	16 mg	21,6
nach 3 Tag	-	66,7	6,09	15 mg	21,3

Die Ergebnisse (Tabelle 6) zeigen, dass bei dieser Versuchsreihe im Klarwasserablauf bei Chromzugaben über 200 mg Cr/l lösliche Chromanteile gefunden wurden, die zwar im Vergleich zu dem Gesamtchrom-Einsatz relativ gering waren, aber doch schließlich bei Zusatz von 500 mg Cr/l 15-19 mg ausmachten. Bemerkenswert ist dabei jedoch, dass von dem Belebtschlamm offenbar adsorptive Kräfte auf das Chrom einwirken, wobei letzteres wohl an die Eiweißstoffe der Belebtschlammflocke gebunden wird. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass eine auf pH 6,0 eingestellte Chromosallösung ohne die Anwesenheit von Belebtschlamm nach 24stündigem Stehenlassen und anschließender Filtration bei Einsatz von 500 mg Chrom/l etwa 85 mg/l in löslicher Form enthalten hat gegenüber nur 15-19 mg bei Mischung mit dem Belebtschlamm. Insgesamt hat aber auch diese Versuchsreihe gezeigt, dass man auch unter diesen Versuchsbedingungen mit hohen Chrommengen bis zu 200 mg Cr/l arbeiten kann, ohne dass lösliche Chromverbindungen im Klarwasserablauf in Erscheinung treten und ohne dass gegenüber dem Blindversuch eine nennenswerte Steigerung des Permanganatverbrauchs erfolgte. Auch bei weiterer Steigerung der Chrommenge ab der 3. Zugabe war der in diesem für die biologischen Vorgänge sowieso nicht optimalen pH-Bereich um 6,0 zu beobachtende Rückgang der Belebtschlamm-Aktivität durchaus noch nicht alarmierend, wenn man die bei diesem Versuch verwendeten überaus hohen Chrommengen berücksichtigt.

Versuchsreihe mit Chromosal B im pH-Bereich um 8,5 mit steigenden

Chrommengen

Wie schon erwähnt, liegt die günstigste Wasserstoffionenkonzentration des Belebtschlammverfahrens zwischen 7,2 und 7,4. Ungeachtet dieser Feststellungen wurde auch noch eine analoge Versuchsreihe, wie unter 6 beschrieben, durchgeführt, jedoch der pH-Wert des Abwassers bzw. des Belebtschlammsystems durch Zugabe von NaOH auf 8,5 eingestellt. Wie aus Tabelle 7 zu ersehen, haben sich in diesem pH-Bereich keine nachteiligen Wirkungen der Chromverbindungen auf die biologische Aktivität des Belebtschlammes ergeben, was auch hier wohl eindeutig durch die Tatsache bedingt ist, dass das Chrom bei pH-Wert 8,5 restlos als Hydroxid und somit in völlig inaktivierter Form vorliegt. Auch in dieser Versuchsserie hatte der Belebtschlamm infolge der hohen Chromzugabe schließlich die typische grüne Chromhydroxidfarbe angenommen.

Versuche mit Chromleder-Schleifstaub

Tabelle 7:

Tabelle 7 Versuche mit steigenden Mengen Chromosal B im pH-Bereich um 8,5				
Messungen	im synth. Abwasser	im Klarwasser-ablauf	im Belebungs-gefäß	
	KNO ₃ -Verbrauch (mg/l)		pH-Wert	Temp. (°C)
zu Beginn	173,1	-	-	20,5
nach 1 Tag	-	27,8	8,45	21,3
nach 2 Tag	-	29,0	8,63	22,0
<u>1. Chromzugabe: 100 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	30,5	8,72	21,6
nach 2 Tag	-	30,0	8,60	21,8
nach 3 Tag	-	28,6	8,56	21,0
<u>2. Chromzugabe: 100 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	29,1	8,51	21,3
nach 2 Tag	-	30,2	8,47	21,9
nach 3 Tag	-	27,9	8,56	21,4
<u>3. Chromzugabe: 100 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	28,6	8,48	21,0
nach 2 Tag	-	30,9	8,53	21,5
nach 3 Tag	-	26,8	8,60	21,0
<u>4. Chromzugabe: 100 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	27,9	8,58	20,9
nach 2 Tag	-	28,1	8,72	21,3
nach 3 Tag	-	30,2	8,63	21,6
<u>5. Chromzugabe: 100 mg Cr/l</u>				
nach 1 Tag	-	29,7	8,59	21,1
nach 2 Tag	-	27,6	8,50	21,5
nach 3 Tag	-	30,0	8,61	21,3
Chromnachweis im Klarwasserablauf stets negativ.				

Wie schon bei Versuchsreihe 4 ausgeführt, erreichen nennenswerte Mengen an Chromhydroxid normalerweise überhaupt nicht die Belebtschlammanlage, da sie im vorgeschalteten Klärbecken zum Absitzen gebracht werden. Das gleiche gilt in noch verstärktem Maße für andere Verunreinigungen, wie Tierhaare, gegerbte Hautfetzen sowie für Lederschleifstaub, wie er gelegentlich im Gerbereiabwasser neben anderen Feststoffen zu finden sein kann. Trotzdem sollte im Rahmen dieser Arbeit auch geprüft werden, ob Chromleder-Schleifstaub, wenn er dennoch anteilig mit in die Belebtschlammanlage gelangt, auf Grund seines Chromgehaltes die Belebtschlamm-Aktivität ungünstig beeinflussen kann.

Die Versuche wurden mit 2 verschiedenen Schleifstaubarten mit unterschiedlich hohem Chromgehalt durchgeführt, und zwar mit 1,0% Cr (Versuch A) und mit 2,4% Cr (Versuch B). In beiden Versuchsreihen wurde mit einer Zugabe von 5 mg Cr/l Abwasser begonnen; dann wurden mit je 3tägigem Intervall weitere Schleifstaubmengen, jeweils 5 mg Cr/l entsprechend, zugegeben, und zwar in jedem Falle bis zu einer maximalen Menge von je 25 mg Cr/l. Diese Chromzugabe entsprach im ersten Falle einer Schleifstaubmenge von 2500 mg/l, im zweiten von rund 1040 mg/l. Es handelte sich also insgesamt um die Zugabe von Feststoffmengen, wie sie schon für das Rohabwasser im Falle einer Zuleitung zu einer Sammelkläranlage und erst recht für das in ein Belebtschlammbecken abgeleitete vorgeklärte Abwasser enorm hoch bzw. völlig unrealistisch sind. Bekanntlich ist nach den

bereits erwähnten, vom Husmann-Ausschuss ausgearbeiteten Hinweisen 1 in Anlage 1, gemäß Ziffer 11, das Einleiten und Einbringen von Feststoffen, die durch Ablagerung in den Kanälen den Abfluss behindern könnten, unerwünscht, und es dürfte sich wohl kaum eine Abwasserbehörde finden, die Feststoffe in der oben angegebenen Höhe zwischen etwa 1000 und 2500 mg/l Rohabwasser toleriert.

Tabelle 8:

Tabelle 8 A. Versuche mit steigender Schleifstaub-zugabe				
(Chromschleifstaub mit 1,0% Chromgehalt, Gesamtzugabe rund 2500 mg Schleifstaub/1 Abwasser).				
Messungen	im synth. Abwasser	im Klarwasser-ablauf	im Belebungs-gefäß	
	KMnO ₄ -Verbrauch (mg/l)	pH-Wert	Temp. (°C)	
zu Beginn	151.0	-	-	21.5
nach 1 Tag	-	52.5	7.35	21.2
nach 2 Tag	-	42.3	7.30	21.6
nach 3 Tag	-	41.9	7.32	21.5
1. Schleifstaub-Zugabe entsprechend 5 mg Cr/l				
nach 1 Tag	-	51.3	7.21	21.9
nach 2 Tag	-	50.6	7.25	21.4
nach 3 Tag	-	48.1	7.29	21.4
2. Schleifstaub-Zugabe entsprechend weitere 5 mg Cr/l				
nach 1 Tag	-	54.3	7.20	21.6
nach 2 Tag	-	48.9	7.22	21.5
nach 3 Tag	-	48.1	7.29	21.9
3. Schleifstaub-Zugabe entsprechend weitere 5 mg Cr/l				
nach 1 Tag	-	56.2	7.15	21.7
nach 2 Tag	-	53.1	7.18	21.7
nach 3 Tag	-	52.4	7.20	21.3
4. Schleifstaub-Zugabe entsprechend weitere 5 mg Cr/l				
nach 1 Tag	-	55.1	7.18	21.3
nach 2 Tag	-	56.3	7.16	21.5
nach 3 Tag	-	55.2	7.21	21.6
5. Schleifstaub-Zugabe entsprechend weitere 5 mg Cr/l				
nach 1 Tag	-	58.3	7.10	21.2
nach 2 Tag	-	57.2	7.16	21.0
nach 3 Tag	-	55.1	7.20	21.4
Chromnachweis im Klarwasserablauf stets negativ				

Tabelle 9:

Tabelle 9 B.Versuche mit steigender Schleifstaubzugabe (Chromschleifstaub mit 2.4% Chromgehalt, Gesamtzugabe rund 1040 mg Schleifstaub/1 Abwasser)				
Messungen	in synth. Abwasser	in Klarwasserablauf		in Belebungsgefäß
	KMnO ₄ -Verbrauch (mg/l)	pH-Wert		Temp. (°C)
zu Beginn	169.8	-	-	20.6
nach 1 Tag	-	54.3	7.42	21.0
nach 2 Tag.	-	52.1	7.45	21.4
nach 3 Tag.	-	53.5	7.50	21.2
1. Schleifstaub-Zugabe entsprechend 5 mg Cr/l				
nach 1 Tag	-	56.9	7.44	21.5
nach 2 Tag.	-	56.0	7.50	21.3
nach 3 Tag.	-	56.4	7.52	21.2
2. Schleifstaub-Zugabe entsprechend weitere 5 mg Cr/l				
nach 1 Tag	-	56.0	7.41	20.9
nach 2 Tag.	-	56.7	7.40	21.3
nach 3 Tag.	-	54.3	7.48	21.4
3. Schleifstaub-Zugabe entsprechend weitere 5 mg Cr/l				
nach 1 Tag	-	56.9	7.39	21.9
nach 2 Tag.	-	56.3	7.35	21.7
nach 3 Tag.	-	55.2	7.29	21.6
4. Schleifstaub-Zugabe entsprechend weitere 5 mg Cr/l				
nach 1 Tag	-	57.3	7.25	21.1
nach 2 Tag.	-	56.9	7.30	21.5
nach 3 Tag.	-	56.0	7.32	21.8
5. Schleifstaub-Zugabe entsprechend weitere 5 mg Cr/l				
nach 1 Tag	-	58.1	7.22	21.9
nach 2 Tag.	-	59.1	7.27	21.7
nach 3 Tag.	-	57.8	7.30	21.5
Chromnachweis im Klarwasserablauf stets negativ				

Die Werte der Tabellen 8 und 9 zeigen, dass im Klarwasserablauf nach der Belebtschlamm-Behandlung in keinem Fall Chrom nachgewiesen werden konnte. Die Chromverbindungen waren so fest an die Hautsubstanz gebunden, dass sie ohne Einfluss auf den biologischen Reinigungseffekt blieben. Es hat lediglich den Anschein, als ob die Zugabe einer neuen Schleifstaubmenge in der Tendenz jeweils einen leichten Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat sowie seinen vorübergehenden geringen pH-Abfall mit sich bringt, was im ersten Falle auf gewisse Anteile an löslichen organischen Substanzen, im zweiten Fall auf die normale, natürliche Azidität des Chromschleifstaubes zurückzuführen sein könnte, doch ist auch dieser Einfluss namentlich im Hinblick auf die großen Schleifstaubzugaben nur äußerst gering.

Faulschlamm-Vergasungsversuche

Nachdem die bisher behandelten Untersuchungen gezeigt hatten, dass die überwiegende Menge der in Gerbereiabwassern vorhandenen Chromverbindungen bereits in unlöslicher Form vorliegt - sei es im Primärschlamm oder im Schlamm aus der Belebtschlammanlage -, wenn eine sachgemäße

Neutralisation gemäß den Vorschriften des Husmann-Ausschusses auf pH 6,5-9,5 erfolgt und die Belebtschlammbehandlung im üblichen pH-Bereich von 7-8 vorgenommen wird, schien eine Klärung der Frage besonders wichtig zu sein, inwieweit steigende Zusätze an Chromverbindungen die Schlammbehandlung im Faulturm beeinflussen können.

Abbildung 2:

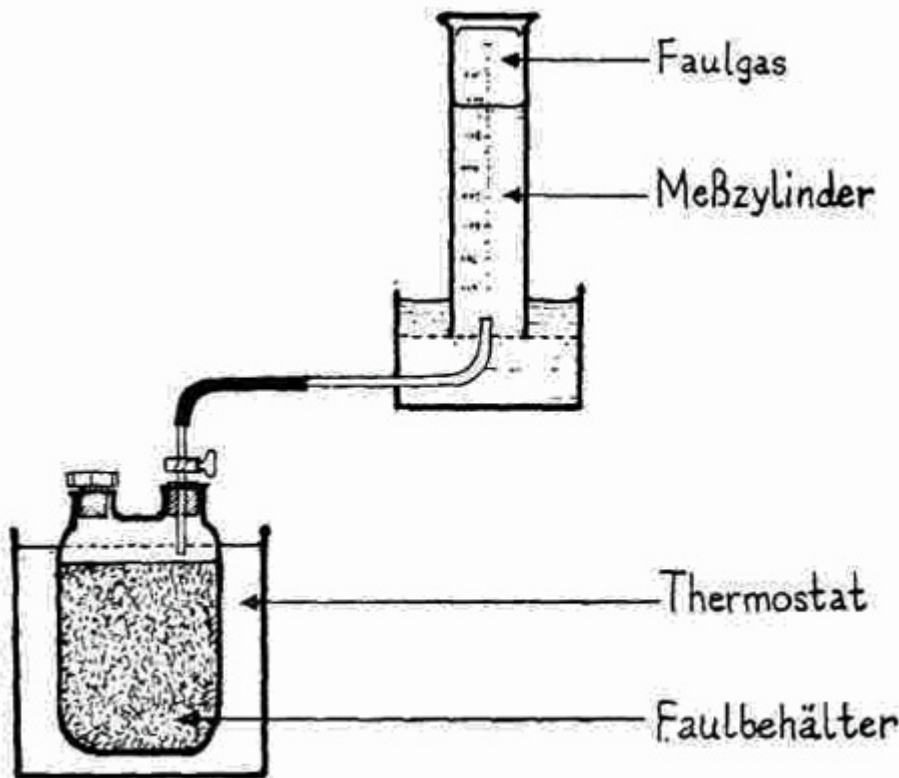


Abbildung 2 Versuchsanordnung für Faulschlammversuche

Die Durchführung der Versuche erfolgte in Woulffschen Flaschen von 2 Liter Inhalt, die in rechteckige, mit Wasser gefüllte und heizbare Kunststoffbehälter gestellt waren, die als Thermostaten dienten und so dimensioniert waren, dass darin je 4 Woulffsche Flaschen nebeneinander Platz fanden. 1 Tubus jeder Flasche war während des Versuches geschlossen, während der andere durch einen Schlauch mit einem höher stehenden zweiten, gleichfalls mit Wasser gefüllten rechteckigen Kunststoffbehälter verbunden war, der 4 mit ihrer Öffnung nach unten gekehrte Messzylinder von je 1000 ml zum Auffangen des entwickelten Faulgases aufnehmen konnte (Abb. 2). Da für diese Schlammfaulungsversuche definierte Modellschlämme, wie sie teilweise bei derartigen Untersuchungen von anderen Autoren zur Anwendung kamen, nicht zur Verfügung standen, wurde mit dem Schlamm aus den Faultürmen der Kläranlage der Stadt Reutlingen in seiner jeweiligen Zusammensetzung gearbeitet. Die ursprüngliche Absicht, bei diesen Faulversuchen jeweils mit einem Gemisch von 1/3 Faulturm-Schlamm (als Impfschlamm) und 2/3 Frischschlamm direkt aus dem Absetzbecken vor seiner Überführung in die Faulbehälter zu arbeiten, war wegen der dabei zu stürmisch verlaufenden Gasentwicklung, die zu explosionsähnlichen Erscheinungen in den verwendeten Woulffschen Flaschen führte, nicht realisierbar. Es wurde daher im weiteren Verlauf immer nur mit dem einem optimal arbeitenden Faulbehälter entnommenen Faulschlamm gearbeitet.

Im Rahmen der zu schildernden Faulversuche wurden analog den Belebtschlammversuchen die

Mengen an Chromverbindungen variiert und die Chromverbindungen wieder in Form von Chromalaun, Chromosal B, Chromhydroxid und Chromlederschleifstaub dem Schlamm zugesetzt. Außerdem wurden Variationen der Temperatur und des pH-Wertes vorgenommen. Der für die Versuche verwendete Schlamm, der für jede Versuchsreihe frisch aus der Reutlinger Abwasser-Anlage beschafft wurde, wurde sofort bei der Entnahme aus dem betreffenden Faulbehälter in der Kläranlage durch ein großes Sieb von 1-2 mm Maschenweite filtriert, um große Schlammanteile, wie sie aus dem Absetzbecken mit in den Faulturm verschleppt worden waren, zu entfernen. Die analytischen Untersuchungen zur Kennzeichnung der Schlammbeschaffenheit erstreckten sich im allgemeinen auf die Feststellung des Trockensubstanzgehaltes sowie auf die Ermittlung der pH-Verhältnisse und des Chromgehaltes.

Versuchsreihe unter Variierung der Faulraum-Temperatur bei gleichzeitiger unterschiedlicher Chrommengen-Zugabe (25-50 mg Cr/l)

Die Schlammzersetzung und die Faulgasausbeute sind von den verschiedensten Einflüssen abhängig, von denen neben der Art und Zusammensetzung des Schlammes selbst die Temperatur und der pH-Wert eine besondere Bedeutung besitzen. Obwohl aus der Praxis der Schlammfäulung bekannt ist, dass die Faul bzw. Methangasbakterien ihr Optimum bei etwa 30°C aufweisen, sollten doch in dieser Arbeit auch noch einmal Versuche im niedrigeren bzw. höheren Temperaturbereich durchgeführt werden, wobei zugleich auch bei jeder gewählten Versuchstemperatur eine Variierung hinsichtlich der Chromzugabe erfolgen sollte. Als Versuchstemperatur wurden 20 °, 32 ° und 54 °C, als Chromverbindung wieder Chromosal B verwendet. Die Versuchsdauer betrug für jede Serie 14 Tage, die Chromkonzentration 25, 50 und 100 mg Cr/l Faulschlamm, wobei für alle Temperatur-Variations-Versuche zum Zwecke einer direkten Vergleichsmöglichkeit jeweils der gleiche Faulschlamm mit einheitlichem Trockensubstanzgehalt Verwendung fand.

Tabelle 10:

Tabelle 10 Schlammfaulversuche unter Variation der Paulturm-Temperatur und der Chromzugabe in Form von Chromosal B (14 Tage) Trockenrückstand des Schlammes: 39 500 mg/l				
angewandte Chrommenge				
a) mg/l Faulschlamm	0	25	50	100
b) % auf Schlamm-trock- kersubstanz	0	0,06	0,126	0,253
Versuchstemperatur 20°C				
pH-Werte	7,52	7,50	7,51	7,48
Gesamt-Gasmenge ml	4900	4895	4880	4790
Gasausbeute %, bezo- gen auf den Blindver- such	100	99,9	99,6	97,8
Versuchstemperatur 32°C				
pH-Werte	7,55	7,53	7,56	7,50
Gesamt-Gasmenge ml	6130	6115	6075	5897
Gasausbeute %, bezo- gen auf den Blindver- such	100	99,7	99,1	96,4
Versuchstemperatur 54°C				
pH-Werte	7,53	7,60	7,62	7,58
Gesamt-Gasmenge ml	5285	5125	4975	4820
Gasausbeute %, bezo- gen auf den Blindver- such	100	96,9	94,1	91,2

Wie Tabelle 10 erkennen lässt, wurde die günstigste Gasausbeute tatsächlich bei 32 °C erzielt, so dass dementsprechend auch alle weiteren Untersuchungen bei dieser Temperatur durchgeführt wurden. Bei der Temperatur von 32°C wird auch in der Reutlinger Kläranlage, deren Faulschlamm hier verwendet wurde, sowie andernorts gearbeitet. Im Hinblick auf die Chrom-Mengendosierung ergab sich, dass mit steigendem Chromgehalt bis zu 100 mg Cr/l eine gewisse Beeinflussung der Gasausbeute zu beobachten war, die jedoch bei normaler Faultemperatur (32 °C) maximal nur bei 3,6% Minderertrag im Vergleich zu dem Blindversuch ohne Chromzugabe lag. Bei 20 °C war die Minderung noch geringer (2,2%), bei höherer Faultemperatur (54 °C) war dagegen ein graduell stärkerer Chromeinfluss auf die Gasausbeute zu beobachten, der jedoch auch bei 100 mg Cr/l nur rund 9% ausmachte. Bemerkenswert ist, dass am Schluss des Versuches in keinem der Schlammfiltrate lösliche Chromanteile nachweisbar waren, so dass anzunehmen ist, dass die biologische Beeinträchtigung des Faulschlammsystems bzw. der Methangasbakterien etc. möglicherweise weniger während der Versuchsdauer als vielmehr schon gleich zu Beginn des Versuches bei der Chromosalzugabe, als die Chromverbindungen noch in löslicher Form vorlagen, unterlaufen ist. Es ist ja aus der Praxis der biologischen Abwasserreinigung bekannt, dass sich vor allem plötzliche Abwasserstöße mit biologisch bedenklichen Verunreinigungen bzw. Inhaltsstoffen nachteilig auf die Mikroorganismen auswirken. Das wird auch durch die Versuche in Abschnitt 4

Diese Versuchsreihe betraf die Variierung der pH-Werte im Faulraum, obwohl das Optimum der Schlammfäulung erfahrungsgemäß im praktisch neutralen pH-Bereich (bis etwa 8,0) liegt. Es wurden dabei die pH-Werte 6,0, 7,5 und 9,0 bei einer einheitlichen Versuchstemperatur von 32°C und bei Einsatz ein und desselben Faulschlammes angewandt. Außerdem wurde die Chromsalzzugabe bis auf 200 mg Cr/l Faulschlamm gesteigert.

Tabelle 11:

Tabelle 11				
Schlammfäulversuche unter Variation der Faulturn-pH-Werte und der Chromzugabe in Form von Chromosal B (21 Tage)				
Trockenrückstand des Schlammes: 38 400 mg/l; Versuchstemperatur 32°C				
angewandte Chrommenge				
a) mg/l Faulschlamm	0	50	100	200
b) % auf Schlammtrö- kensubstanz	0	0.13	0.26	0.52
pH etwa 6.0				
pH-Werte	6.05	6.15	6.08	5.97
Gesamt-Gasmenge ml	5445	4815	4545	4265
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	88.4	83.5	78.3
pH etwa 7.5				
pH-Werte	7.58	7.57	7.55	7.52
Gesamt-Gasmenge ml	7725	7640	7370	7175
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	98.9	95.4	92.9
pH etwa 9.0				
pH-Werte	8.95	9.02	9.05	9.01
Gesamt-Gasmenge ml	4490	4500	4445	4405
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	100,2	99.0	98.3
Chromnachweis im Schlammfiltrat stets negativ				

Wie aus Tabellen zu ersehen ist, ergab sich die höchste Gasausbeute erwartungsgemäß bei pH 7,5,

die geringste bei pH 9,0. Bei den Blindversuchen ohne Chromzugabe betrug die Minderung der Gasausbeute bei pH 6,0 gegenüber pH 7,5 29,4%, bei pH 9,0 gegenüber pH 7,5 sogar 41,9%. Demgegenüber war die Minderung der Gasausbeute, die durch die zugesetzten Chromsalzmengen bewirkt wurde, erheblich geringer. Sie betrug bei Zusatz von 200 mg Cr/l Faulschlamm im Vergleich zu dem Blindversuch ohne Chromsalzzusatz bei pH 9,0 nur 1,7% und bei pH 7,5 nur 7,1%. Am stärksten war der Rückgang der Faulgasmenge unter dem Einfluss der zugesetzten Chromverbindungen bei pH 6,0 mit 21,7%, da in diesem pH-Gebiet noch keine vollständige Ausflockung des Chroms als Hydroxid erfolgt sein dürfte. Bemerkenswert ist jedoch, dass nach Beendigung dieser Faulversuche auch bei pH 6,0 in keinem der betreffenden Schlammfiltrate lösliche Chromanteile nachzuweisen waren, vielmehr alles Chrom offenbar an den Faulschlamm gebunden war. Auf diese Erscheinung werden wir an späterer Stelle noch zurückkommen. Bedingt durch die geschilderten Ergebnisse wurde bei allen weiteren Versuchsreihen mit pH-Werten um 7,5 gearbeitet.

Versuchsreihen unter Variierung der Chromsalzmengen in Form von Chromosal bzw. Chromalaun

Unter den nach den Ergebnissen der vorhergehenden Versuchsreihen als optimal erkannten pH- und Temperaturbedingungen wurden nun zwei weitere Versuchsreihen unter Verwendung von Chromosal B und von Chromalaun durchgeführt und dabei in der 1. Reihe 25, 50 und 100 mg Cr/l, in der zweiten 300, 600 und 1200 mg Cr/l Faulschlamm zugesetzt. Für die erste Reihe mit den geringeren Chrommengen bis 100 mg Cr/l wurde bei Chromosal bzw. Chromalaun der gleiche Faulschlamm mit 39 690 mg Trockensubstanz/l, für die zweite Versuchsreihe bis zu 1200 mg Cr/l ein anderer Faulschlamm mit 46 740 mg Trockensubstanz pro Liter eingesetzt.

Tabelle 12 und Tabelle 13:

Tabelle 12 Schlammfaulversuche unter Zugabe unterschiedlicher Chromsalzmengen (21 Tage) Trockenrückstand des Schlammes: 39 690 mg/l Faulturn-pH-Wert etwa 7,5; Versuchstemperatur 32°C				
angewandte Chrommenge				
a) mg/l Faulschlamm	0	25	50	100
b) % auf Schlamm-Trockensubstanz	0	0,06	0,12	0,25
Chromosal R				
pH-Werte	7,67	7,65	7,62	7,63
Gesamtgasmenge ml	7680	7660	7600	7260
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	99,7	98,8	94,5
Chromalaun				
pH-Werte	7,65	7,61	7,60	7,55
Gesamtgasmenge ml	6685	6695	6650	6340
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	100,2	99,5	94,8
Chromnachweis im Schlammfiltrat stets negativ				

Tabelle 13 Schlammfaulversuche unter Zugabe stark erhöhter Chromsalzmengen (14 Tage) Trockenrückstand des Schlammes: 46 740 mg/l Faulturn-pH-Wert etwa 7,5 Versuchstemperatur 32°C				
angewandte Chrommenge				
a) mg/l Faulschlamm	0	300	600	1200
b) % auf Schlamm-Trockensubstanz	0	0,66	1,32	2,64
Chromosal B				
pH-Werte	7,61	7,58	7,54	7,57
Gesamtgasmenge ml	7845	7315	6465	5960
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	93,2	82,4	75,9
Chromalaun				
pH-Werte	7,46	7,42	7,46	7,41
Gesamtgasmenge ml	8240	7740	6605	6065
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	90,3	80,0	73,6
Chromnachweis im Schlammfiltrat stets negativ				

Auch bei diesen Versuchen ergaben sich, wie aus den Tabellen 12 und 13 zu ersehen ist, erwartungsgemäß wieder mit steigendem Chromgehalt im Faulschlamm nach und nach rückläufige Gasausbeuten, wobei die Unterschiede zwischen Chromosal B und Chromalaun nur gering sind. Die Minderung der Gasausbeute lag unter den Bedingungen dieser Versuchsreihen bei Zugabe von 100 mg Cr/l Faulschlamm bei etwa 5%, bei Zugabe von 300 mg Cr/l Faulschlamm bei etwa 7-10%, und erst bei höheren Zusätzen stiegen die Gasverluste dann beträchtlich auf 18-20 bzw. 24 bis 27% an, obwohl auch hier bei beiden Versuchsreihen, d. h. mit Chromosal und Chromalaun auch bei einem Einsatz von 1200 mg Cr/l in den Schlammfiltraten, keine löslichen Chromverbindungen nachweisbar waren. Auch hier dürfte also die Beeinträchtigung der Wirksamkeit des Systems schon in den ersten Einwirkungsstadien zu suchen sein, wenn die Chromverbindungen noch in löslicher Form vorliegen bzw. die sich bildenden Chromschlämme noch nicht genügend verölt sind. Dann sind die vorliegenden Beobachtungen leicht dadurch erklärbar, dass durch das Chromosal bzw. den Chromalaun ein Teil der Faulschlambakterien, die ja als Lebewesen auf Eiweißbasis aufgebaut sind, eine Art Gerbung erfährt, die zu einer Verminderung der biologischen Aktivität des betreffenden Faulschlammes führt. Wir kommen darauf an späterer Stelle nochmals zurück.

Versuchsreihe mit Chromformiat

Tabelle 14:

Tabelle 14 Schlammfäulversuche unter Zusatz von durch Formiat-Zugabe maskierten Chromverbindungen (21 Tage) Trockenrückstand des Schlammes: 37 650 mg/l Faulturn-pH-Wert etwa 7,5; Versuchstemperatur 32°C				
angewandte Chrommenge				
a) mg/l Faulschlamm	0	125	250	500
b) % auf Schlamm-trocken-substanz	0	0,33	0,66	1,32
pH-Werte	7.42	7.48	7.45	7.50
Gesamtgasmenge ml	8605	8595	8585	8325
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	99.8	99.7	96.7
Chromnachweis im Schlammfiltrat stets negativ				

Es ist aus der Praxis der Chromgerbung bekannt, dass Zusätze von Salzen organischer Säuren mit hoher Neigung zur Komplexbildung zu Chromsulfatlösungen Gerbbrühen ergeben, in denen das Chrom in sogenannter maskierter Form vorliegt, in der es durch Zugabe von Alkali oder Ammoniak nur noch langsam oder gar nicht mehr fällbar ist, wobei die ursprünglich rein kationischen Chromkomplexe gleichzeitig eine anionische Ladung annehmen und zugleich das Gerbvermögen für tierische Haut zurückgeht. Die Untersuchungen dieser Versuchsreihe sollten klären, inwieweit sich derartige maskierte Chromverbindungen auf die Schlammfäulung auswirken. Zu diesem Zwecke wurden pro kg Chromoxid (in Form einer Chromosal-Lösung) 0,658 kg Natriumformiat zugesetzt,

wobei angenommen werden kann, dass dabei die größte Menge des zugesetzten Formiats in den Chromkomplex aufgenommen wurde. Diese Annahme fand ihre Bestätigung in den Beobachtungen dieser Versuchsreihe, deren Ergebnisse in Tabelle 14 enthalten sind. Danach

konnte im Falle der durch Formiatzusatz maskierten Chromverbindungen die Chrommenge bis zu 500 mg Cr/l Faulschlamm gesteigert werden, bevor ein Rückgang der Gasausbeute um 3,3% eintritt. Bei Anwendung von unmaskiertem Chrom (als Chromosal B), entsprechend der Versuchsreihe 3 (Tabelle 12), war bereits bei einem Angebot von 100 mg Cr/l Schlamm die Gasausbeute um 5,4% zurückgegangen. Damit lässt diese Versuchsreihe den Rückschluss zu, dass es, abgesehen von der Höhe der Temperatur und des pH-Wertes, nicht nur auf die absolute Menge des Chroms im Faulschlamm ankommt, sondern in ganz besonderem Maße auch auf die Art, in der die Chromverbindungen in den Faulturm gelangen. Beim Arbeiten mit mehr oder weniger maskierten Chrombrühen, wie sie in der Praxis vielfach verwendet werden, werden die Verhältnisse für die Abwasseraufbereitung günstig beeinflusst.

Versuchsreihe unter Zugabe steigender Chromhydroxidmengen

Tabelle 15:

Tabelle 15 Schlammfäulversuche unter Zugabe steigender Chromhydroxidmengen (21 Tage) Trockenrückstand des Schlammes: 31 500 mg/l; Faulturm-pH-Wert etwa 7,5; Versuchstemperatur 32°C				
angewandte Chrommenge				
a) mg/l Faulschlamm	0	16	80	400
b) ‰ auf Schlamm-trocken-substanz	0	0,05	0,25	1,25
pH-Werte	7,42	7,48	7,58	7,56
Gesamtgasmenge ml	4525	4495	4535	4505
Gesamtgasausbeute ‰, bezogen auf den Blindversuch	100	99,3	100,2	99,6
angewandte Chrommenge				
a) mg/l Faulschlamm	0	800	1600	3200
b) ‰ auf Schlamm-trocken-substanz	0	2,50	5,00	10,00
pH-Werte	7,50	7,52	7,57	7,60
Gesamtgasmenge ml	4250	4255	4210	4230
Gesamtgasausbeute ‰, bezogen auf den Blindversuch	100	100,1	99,1	99,5
Chromnachweis im Schlammfiltrat stets negativ				

Die bisher durchgeführten Versuchsreihen werden den tatsächlichen Verhältnissen der Schlammfäulung insofern nicht ganz gerecht, als die Chromsalze in allen Fällen in löslicher Form (Chromalaun, Chromosal, maskierte Chromsalze) zugegeben wurden und erst dort zur Ausfällung kamen, während in der Praxis die Chromverbindungen im Klärschlamm, gleichgültig, ob er nun als

Primärschlamm oder als Schlamm aus der Belebtschlammanlage in den Faulturm gelangt, bereits in unlöslicher Form als mehr oder weniger stark veröltes Chromhydroxid oder hochbasisches Chromsulfat vorliegen. In dieser Form ist das Chrom aber von Anfang an indifferent und, nachdem die Versuche über das Belebtschlammverfahren gezeigt hatten, dass das Chrom in dieser Form die biologische Abwasserreinigung in gar keiner Weise stört, war anzunehmen, dass das gleiche auch bei der Schlammfäulung zutreffen müsste. Wir haben daher weitere Versuche unter Zusatz von gealtertem und damit mehr oder weniger veröltem Chromhydroxid durchgeführt, also der Form, in der normalerweise das Chrom im Abwasserschlamm vorliegt. Bei dieser Reihe wurde wieder bei 32°C, bei einem pH-Wert von rund 7,5 und mit Hydroxidmengen gearbeitet, die 16, 80, 400, 800, 1600 und schließlich sogar 3200 mg Cr/1 Faulschlamm entsprachen. Das eingesetzte Hydroxid wurde in analoger Weise wie im Falle der Belebtschlammversuche hergestellt, war also etwa 3 Wochen lang gealtert worden. Aber selbst bei der höchsten Hydroxid-Dosierung ergab sich, wie aus Tabelle 15 zu ersehen ist, nur ein Rückgang von 0,5% der Gasausbeute des chromfreien Blindversuches bei einer Gesamtfauldauer von 3 Wochen.

Aus diesen Feststellungen geht hervor, dass es im Falle einer eventuellen toxischen Wirkung von 3wertigem Chrom nicht allein auf die absolut eingesetzte Chrommenge ankommt, die man einem Faulschlamm zumutet, sondern vielmehr auf die Art und die chemische Vorgeschichte der betreffenden Chromverbindungen. Am günstigsten liegen die Verhältnisse eindeutig dann, wenn das Chrom wie bei diesen Versuchen schon von Anfang an in geflockter und stärker veröfter Form in den Faulturm kommt, d. h. also in einer Form, wie es in der Praxis der Abwasserreinigung ausschließlich vorliegt. In dieser Form, die auch gegen einen eventuellen sauren Abwasser-Stoß weitgehend beständig ist, ist eine Wechselwirkung mit den Faulschlambakterien nach dem Ergebnis dieser Untersuchungsreihe praktisch auszuschließen.

Versuchsreihe unter Zugabe unterschiedlicher Chromleder-Schleifstaub-Mengen

Beim Faulschlamm-Verfahren kann und muss schließlich nach den früheren Ausführungen auch mit der Möglichkeit der Anwesenheit von mehr oder weniger hohen Schleifstaubmengen gerechnet werden, im Gegensatz zum Belebtschlamm-Verfahren, bei dem normalerweise derartige grobmechanische Anteile in den vorgeschalteten Klärbecken durch Sedimentieren abgeschieden werden. Daher waren auch Untersuchungen nach dieser Richtung unerlässlich. Bei den Versuchen dieser Reihe (32 °C, pH-Wert 7,5) wurden drei unterschiedlich zusammengesetzte Schleifstäube mit rund 1,0, 3,0 und 4,0% Chromgehalt zum Einsatz gebracht. Die entsprechenden Ergebnisse in Tabelle 16 zeigen, dass mit zunehmenden Schleifstaubmengen trotz des dabei gesteigerten Chromgehaltes die Gasausbeute nicht etwa ab- sondern ganz auffällig zunimmt und dass selbst abnorm hohe, für die Praxis wohl kaum realistische Mengen von Schleifstaub sich nicht nachteilig auf die Gasausbeute auswirken, sondern sogar zu einer Steigerung der erzielten Gasmenge führen, wobei es jedoch in keinem Falle etwa zu einer sauren Gärung kam, denn die pH-Werte der Einzelversuche lagen auch nach 3wöchiger Versuchsdauer noch alle um pH 7,5. Diese Steigerung liegt insbesondere bei dem Schleifstaub mit geringstem Chromgehalt, also geringster Gerbintensität, am höchsten und ist ohne Zweifel darauf zurückzuführen, dass die Hautsubstanz im Leder von den Mikroorganismen angegriffen wird, wodurch zusätzliche Gasmengen erzeugt werden.

Tabelle 16:

Tabelle 16 Schlammfaulversuche unter Zugabe unterschiedlicher Mengen an Chromleder-Schleifstaub (21 Tage) Faulturm-pH-Wert etwa 7,5; Versuchstemperatur 32°C				
Chromgehalt des Schleifstaubes rund 1% Cr; Trockenrückstand des Schlammes: 35 738 mg/l				
angewandte Chrommenge				
a) mg/l Faulschlamm	0	30	60	120
b) % auf Schlamm-trockensubstanz	0	0.082	0.165	0.330
pH-Werte	7.36	7.42	7.45	7.30
Gesamt-Gasmenge ml	3405	4900	5625	6050
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	144	165	177
Chromgehalt des Schleifstaubes rund 3% Cr; Trockenrückstand des Schlammes: 36 000 mg/l				
angewandte Chrommenge				
a) mg/l Faulschlamm	0	90	180	360
b) % auf Schlamm-trockensubstanz	0	0.25	0.50	1.00
pH-Werte	7.65	7.70	7.68	7.66
Gesamt-Gasmenge ml	4622	5140	5545	7725
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	111	120	167
Chromgehalt des Schleifstaubes rund 4% Cr; Trockenrückstand des Schlammes: 40 720 mg/l				
angewandte Chrommenge				
a) mg/l Faulschlamm	0	100	200	400
b) % auf Schlamm-trockensubstanz	0	0.25	0.50	1.00
pH-Werte	7.52	7.60	7.61	7.58
Gesamt-Gasmenge ml	3155	3645	4225	4825
Gesamtgasausbeute %, bezogen auf den Blindversuch	100	116	134	153
Chromnachweis im Schlammfiltrat stets negativ				

Zusammenfassung

Den durchgeführten Untersuchungen war die Aufgabe gestellt zu klären, ob bzw. von welcher Konzentration an sich die in den Abwässern der Lederindustrie gelöst oder ungelöst vorhandenen Chromverbindungen auf die biologische Reinigung des Abwassers selbst sowie auf die Schlammfaulung ungünstig auswirken können. Auf Grund der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen können die folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden:

Belebtschlammverfahren

- Bereich man im pH-Bereich zwischen 7,0 und 8,5, wie es für eine Belebtschlammanlage üblich ist, dann kann die Chromkonzentration bis zu 500 mg Cr III/l Abwasser gesteigert werden, ohne dass die Biologie irgendwie beeinflusst wird. Dabei ist es in diesem pH- Bereich gleichgültig, ob diese Chrommenge in Form von bereits gealtertem unlöslichem Chromhydroxidschlamm oder in Form von löslichen Chromverbindungen zugegeben wird, da bei pH-Werten von 7 und höher auch die löslichen Chromverbindungen bei Zugabe sofort in unlöslicher Form ausgeschieden werden.
- Das gleiche gilt auch, wenn man unlöslichen Chromleder-Schleifstaub zusetzt. Auch hierbei konnten bis zu 2500 mg Schleifstaub/l Abwasser zugesetzt werden, ohne dass eine Beeinträchtigung der Biologie eintrat, da die Chromverbindungen fest an die kollagene Hautsubstanz gebunden sind.
- Bei Senkung des pH-Wertes auf pH 6 in der Belebtschlammanlage tritt ebenfalls bis zu 500 mg Cr/l Abwasser kein nachteiliger Einfluss auf die Biologie ein, wenn das Chrom in Form von bereits ausgefälltem und gealtertem Chromhydroxidschlamm zugesetzt wird. Wird dagegen das Chrom in Form löslicher Salze zugegeben, dann ergibt sich bei Mengen über 200 mg Cr/l Abwasser ein gewisser Aktivitätsabfall im Belebtschlammverfahren, da dann das Chrom nicht mehr restlos ausgefällt wird und damit der Chromnachweis im Klarwasserablauf positiv ausfiel. Dieser Fall ist aber bei einer ordnungsgemäß geführten Belebtschlammanlage gar nicht möglich, da
- der pH-Wert in solchen Anlagen ohnehin nie unter 7,0 sinken darf, bereits im Mischbecken der Gerberei, spätestens im Mischbecken der Kläranlage, neutrale bis alkalische Reaktion vorliegen sollte, so dass die Chromverbindungen schon dort zum allergrößten Teil unlöslich ausgefällt werden und damit im Primärschlamm verbleiben und gar nicht in die Belebtschlammanlage gelangen können.
- In diesem Zusammenhang interessieren die Ergebnisse von Abwasseruntersuchungen, die 1968 in unserem Institut durchgeführt wurden. Damals waren in Verbindung mit einer Abwasserumfrage des Verbandes der Deutschen Lederindustrie 60 vollständige Abwasseruntersuchungen von 20 Lederfabriken durchgeführt worden. Diese Abwässer waren dabei als Tagesmischproben an je 3 Wochentagen nach einheitlichen Gesichtspunkten entnommen und unter anderem auch filtriert und unfiltriert auf ihren Chromgehalt untersucht worden. Dabei ergaben sich nachfolgende Resultate, wobei die Mittelwerte jeweils in Klammern gesetzt sind:

Tabelle 17:

Art der verarbeiteten Rohware	Art der Gerbung	Chromgehalt (mg/l Mischabwasser)	
		unfiltriert	filtriert
Rindhäute	reine Chrom- gerbung	27—328 (104)	12—34 (19)
Rindhäute	chrom-pflanzlich kombiniert	23—341 (81)	11—199 (34)
Kalbfelle	reine Chrom- gerbung	110—247 (199)	6—12 (9)
Kleintierfelle	reine Chrom- gerbung	19—219 (84)	10—133 (39)

- Dieser Aufstellung kann zunächst entnommen werden, dass Chromgehalte bis 500 mg Cr/l Abwasser in keinem Falle festgestellt wurden und dass weiterhin im normalen Gerbereimischabwasser die Chromverbindungen vorwiegend bereits im unlöslichen Zustand vorliegen, da die Mischabwässer aus den Gerbereien normalerweise mehr oder weniger alkalische Reaktion aufweisen. Daher gelangen die in Gerbereiabwassern vorhandenen Chromverbindungen zum größten Teil ebenso wie vorhandener Chromschleifstaub gar nicht in das Belebtschlammbecken, sondern über den Primärschlamm direkt in die Faulschlammanlage soweit sie in das Belebtschlammbecken gelangen könnten, liegen sie entweder in unlöslicher und damit unschädlicher Form vor oder der gelöste Anteil ist so gering, dass davon eine Schädigung nicht zu erwarten ist.

Faulschlammverfahren

- Die günstigste Gasausbeute wurde erhalten, wenn bei Temperaturen um 30-32°C und pH 7-8, also bei den normalen Bedingungen dieses Verfahrens, ganz generell gearbeitet wurde.
- Unter diesen Arbeitsbedingungen können Chromverbindungen in Form von unlöslichem Chromhydroxidschlamm bis zu 3200 mg Cr/l Faulschlamm = 10% Chrom (bezogen auf Schlamm Trockensubstanz) zugesetzt werden, ohne dass irgendwelche Störungen der Bakteriologie auftraten.
- Wurden die Chromverbindungen in Form von löslichen Chromsalzen zugegeben, so trat bei einer Zugabe von 100 mg Cr/l Faulschlamm = 0,25% Cr auf Schlamm Trockensubstanz eine Minderung der Gasausbeute von etwa 5%, bei Zugabe von 300 mg Cr/l Faulschlamm = etwa 0,7% Cr auf Schlamm Trockensubstanz ein Rückgang der Gasausbeute um etwa 7-10% ein. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass diese Zahlen sich nur auf die Möglichkeit beziehen, dass die Chromverbindungen in löslicher Form in den Faulturm gelangen und erst bei der neutralen bis schwach alkalischen Reaktion im Faulturm unlöslich ausfallen. Dieser Fall dürfte aber nicht oder nur ganz untergeordnet in der Praxis eintreten, da normalerweise die in den Faulturm gelangenden Chrommengen bereits in unlöslicher und mehr oder weniger stark verölter Form vorliegen und lösliche Chromverbindungen höchstens in ganz geringen Teilen im Schlamm eingeschlossen vorhanden sein können.
- Zugaben von Chromleder-Schleifstaub waren bis zu 1/3 der Schlamm Trockensubstanz möglich, ohne dass irgendwelche Schädigungen der Biologie eintraten. Da gleichzeitig eine Steigerung des Gehaltes an fäulnisfähigen organischen Stoffen erfolgte, stieg bei Zusatz von Chromleder-

Schleifstaub die Gasmenge sogar beträchtlich an.

- In diesem Zusammenhang interessiert die Feststellung, dass der Chromgehalt in reinen Gerbereischlämmen nach eigenen Untersuchungen und dem Ergebnis von Rückfragen in der Praxis normalerweise zwischen 1,2 und 1,7% auf Trockensubstanz schwankt. Nachdem wir feststellen konnten, dass bei richtiger vorheriger Ausfällung der Chromverbindungen und sachgemäßer pH-Führung bis zu 10% Chrom, bezogen auf Trockensubstanz, beim Faulschlammverfahren zugegeben werden können, ohne dass eine Beeinträchtigung der Biologie eintritt, zeigt der Vergleich dieser Werte, dass es praktisch sogar möglich sein müsste, Gerbereischlämme direkt und unverdünnt dem Faulturm zuzuführen, ohne dass sich Schwierigkeiten in der Biologie ergeben, soweit diese Schwierigkeiten vom Chromgehalt ausgehen würden (s. u.).

Schlussfolgerungen

Die vorstehend nochmals zusammengefassten Ergebnisse dieser Arbeit sind nicht unerwartet. Sie lassen die Folgerung zu, dass die dreiwertigen Chromverbindungen vermutlich überhaupt keine »Giftwirkung« im eigentlichen Sinne auf die Mikroorganismen bei der biologischen Abwasserreinigung und Faulschlammaufbereitung ausüben. Sie vermögen aber Eiweißstoffe zu gerben und, da auch die Mikroorganismen auf Eiweißbasis aufgebaut sind, tritt auch hier eine entsprechende Wechselwirkung ein, die zu einer Abtötung der Mikroorganismen bzw. einer Verminderung ihrer Aktivität führt. Das Zustandekommen einer Gerbwirkung setzt aber voraus, dass die Chromverbindungen in löslicher Form vorliegen. Liegen sie unlöslich in Form von mehr oder weniger veröltem Hydroxidschlamm oder im Falle des Chromschleifstaubs, bereits fest an Hautsubstanz gebunden, vor, so ist eine Gerbwirkung ausgeschlossen, und damit konnten unlösliche Chromverbindungen selbst in extrem hohen Mengen zugesetzt werden, ohne dass beim Belebtschlammverfahren oder bei der Faulschlammaufbereitung eine Beeinträchtigung der Biologie eintrat. Werden die Chromverbindungen in löslicher Form zugesetzt und lag bei den biologischen Aufbereitungsverfahren der pH-Wert sachgemäß über 7, so trat ebenfalls keine Benachteiligung der Biologie ein, da die Ausfällung als Chromhydroxid wesentlich rascher erfolgt als die mögliche gerbende Wechselwirkung mit Eiweißstoffen. Bei Zusatz größerer Mengen an löslichen Chromverbindungen ist natürlich eine gewisse Gerbwirkung nicht völlig auszuschließen, insbesondere wenn zusätzlich der pH-Wert der biologischen Aufbereitungsverfahren noch ins saure Gebiet umschlägt. Dieser Fall scheidet aber normalerweise aus, insbesondere wenn

- für die Ableitung der Gerbereimischabwässer ebenso wie für alle anderen Abwässer, die in die Kläranlage gelangen, die Forderung des Husmann-Ausschusses, dass der pH-Wert zwischen 6,5 und 9,5 liegen muss, sachgemäß eingehalten wird und damit bereits die eingeleiteten Chromverbindungen ganz oder weitgehend unlöslich vorliegen,
- für die biologischen Aufbereitungsverfahren des Abwassers der optimale pH-Bereich zwischen 7,2 und 8,0 sachgemäß eingehalten wird.

Ist dies der Fall, so ist selbst bei hohen Gehalten an Chromverbindungen in Gerbereiabwässern keine schädliche Einwirkung auf die biologische Aufbereitung des Abwassers bzw. des anfallenden Schlammes zu befürchten.

Aus den durchgeführten Untersuchungen kann gefolgert werden, dass die Ergebnisse der zu Beginn erwähnten Arbeiten anderer Institute, die einen Einfluss von 3wertigen Chromverbindungen auf die biologischen Reinigungsverfahren des Abwassers unter normalen abwassertechnischen Bedingungen überhaupt in Abrede stellen, praktisch bestätigt werden konnten. Es kommt dabei aber nicht allein auf die absolute Chrommenge an, die dem entsprechenden Belebt oder Faulschlammssystem zugeführt

wird, sondern auch auf die Form, in der die Chromverbindungen zugeleitet werden, und da diese Tatsache nicht bei allen früheren Untersuchungen immer berücksichtigt wurde, werden die widersprüchlichen Literaturangaben zum mindesten teilweise verständlich.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist aber auch erwiesen, dass die Festlegung des maximalen Gehaltes an dreiwertigen Chromverbindungen in den Hinweisen des Husmann-Ausschusses mit 4 mg Cr gelöst und ungelöst/1 Rohabwasser zu eng begrenzt ist. Gerbereiabwasser bringt, was den Gehalt an Chromverbindungen anbetrifft, keine Sonderprobleme. Man könnte, vom Chrom aus gesehen, Gerbereiabwasser und den daraus anfallenden Schlamm unverdünnt in die Belebtschlammanlage und die Schlammfäulung bringen, ohne dass Schwierigkeiten entstehen würden. Das wird man natürlich nicht anstreben, sondern immer die gesamte Aufbereitung des Gerbereiabwassers gemeinsam mit anderen Abwässern, insbesondere mit häuslichen Abwässern, bevorzugen, da in Mischabwässern stets eine wesentlich größere Sicherheit der richtigen Aufbereitung gegeben ist und die Polykulturen der Mikroorganismen wesentlich weniger anfällig sind, aber immerhin ist ein solcher Vergleich für die Beurteilung von großem Interesse. Die durchgeführten Untersuchungen haben aber gezeigt, dass bei sachgemäßer pH-Einstellung des abgeleiteten Gerbereimischabwassers wesentlich höhere Mengen an Chromverbindungen toleriert werden können, ohne dass bei sachgemäßer Führung der Reinigungsanlagen mit irgendwelchen schädlichen Einflüssen zu rechnen ist. Selbstverständlich wird die Lederindustrie ihrerseits alles daran setzen, um den Gehalt an Chromverbindungen, die sie als Gerbmittel teuer einkaufen muss, in den Abwässern möglichst niedrig zu halten, soweit das technologisch nur möglich ist, und in einem weiteren Forschungsvorhaben werden wir auch dieser Frage nochmals unsere erneute Aufmerksamkeit schenken. Andererseits sollte aber die Lederindustrie nicht durch Forderungen belastet werden, die sachlich nicht begründet sind.

Es ist uns ein Bedürfnis, dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Rheinland-Pfalz herzlich für die finanzielle Unterstützung der Durchführung dieses Forschungsvorhabens zu danken, über weitere Untersuchungen, die sich mit der Verwendung chromhaltiger Schlämme in der Landwirtschaft beschäftigen, wird gesondert berichtet werden.

Literaturverzeichnis:

1. Bundesverband der Deutschen Industrie e. V., Drucksache Nr. 90, Dezember 1970
2. Vgl. z. B. H. Herfeld, E. Häussermann und St. Moll: Gerbereiwiss. u. Praxis April 1967; H. Herfeld, St. Moll und W. Harr: Gerbereiwiss. u. Praxis Januar/Februar 1969; H. Herfeld und R. Schiffe/: Gerbereiwiss. u. Praxis Januar 1972
3. Vgl. z. B. R. Hagen und H. Wöbke: Die Gerbereiabwässer und neue Aspekte ihrer Behandlung in Wasserwirtschafts- und Wassertechnik 1968, 11 und 12, 426.
4. Sewage disposal program of the Allegheny country sanitary program«, Sew. Works Journal 1949, 21
5. JSLTC 1970, 1
6. Tannery Effluent Problems, JALCA 1966, 570
7. JSLTC 1970, 91
8. Publication Nr. 999 - WP - 22
9. Sewage Ind. Wastes, 1953, 511, 633
10. Leather Trades Review 1963, 540
11. Effects of Cromium on the Activated Sludge Process, Water Poll. Contr. Federation 1961, 54
12. Der Einfluss von Abwässern aus Gerbereien und Lederfabriken auf die Gewässer, biologische Abwasserreinigung und Schlammfäulung, Gerbereiwiss. u. Praxis 1965, Heft 3

13. Die Abwässer aus Gerbereien und Lederfabriken, Wasser, Luft und Betrieb 1967, Heft 4
14. Die biologische Reinigung von Gerbereiabwasser, Das Leder 1970, 98
15. Methodes de Traitement des Eaux residuaires de Tannerie, Technicuir 1969, 62
16. Report on Research and Laboratory Work, Hall Laboratory of Chemistry. Wesleyan University, Connecticut State Water Commis-sion Hartford, Com. 1940 Eight Biennal Report 1938-1940
17. Industrial Wastes in Connecticut and their treatment, Sew. Works Journal 1945, 17
18. The Cincinnati sewage disposal progra, Sew. and Ind. Wastes 1955, 27
19. Limits for Toxic Wastes in Sewage Treatment, Sew. Works Journal 1944, 21
20. The Influence of Some Mineral and Organic Substances on Me-thane Fermentation in Sewage Sludge«, Chem. Abs. 1958
21. The effect of metal finishing wastes on sewage purification«, Surveyor 1956, 115, Nr. 3335
22. De invloed von chromverbindungen op de werking ener tioolwater zuiverings-instollatie, Chemisch Weekblad 1952, 48
23. Problematisches bei der Reinigung von Lederabwasser«, Wasser, Luft und Betrieb 1964, 136
24. Vergasung von Klärschlamm aus Gerbereien mit Gewinnung von brennbarem Gas, Die Städtereinigung 1942, 79 und 90
25. Springer-Verlag, 1953, 126
26. Schadenswirkungen auf den Schlammfaulungsprozess durch stagnierend und toxisch wirkende Stoffe, Wasser, Luft und Betrieb 1966, 388
27. Prace Inst. Przem. Skor. 1963, 1-12
28. Das Leder 1968, 231
29. Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch-und Reinigungsmitteln, Bundesgesetzblatt 1962. Teil I, Nr. 49, Seite 698-706
30. Wasser und Abwasser, Reinhaltung der Gewässer, R. Oldenbourg-Verlag, München 1955, 311
31. Wedekind, Zeitschrift Metall, Juni 1958

Kategorien:

[Sonderdrucke](#), [Umwelt](#), [chrom-vi](#), [Veröffentlichungen](#), [Abwasserbehandlung-Gerberei](#)

Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

From: <https://www.lederpedia.de/> - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Permanent link: https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/105_untersuchungen_ueber_den_einfluss_von_chromverbindungen_auf_die_biologische_abwasserbehandlung_in_gegenwart_von_gerbereiabwasser_aus_dem_jahre_1973?rev=155591074

Last update: 2019/04/18 14:37

