

Reduktion von Chrom-VI in Reststoffen wie Aschen, Schlacken und Stäuben

Einleitung

Chrom wurde erst im Jahr 1797 als chemisches Element identifiziert. Der Name leitet sich ab von der vielfältigen Farbigkeit seiner Verbindungen (von griech. χρωμα chroma „Farbe“). In der Natur kommt es nur selten elementar (gediegen) vor, wie in Meteoriten und wenigen Gesteinen. Das bedeutendste chromhaltige Mineral ist Chromit, FeCr_2O_4 .

Metallisches Chrom und Chromverbindungen wurden und werden verbreitet für technische Anwendungen eingesetzt. Häufigste Beispiele waren bzw. sind:

- Chrom als Legierungselement in korrosions- und temperaturbeständigen nichtrostenden Stählen und Nichteisen-Legierungen
- Verchromung, d. h. galvanisches Aufbringen einer dünnen Chromschicht zu dekorativen Zwecken oder als Verschleißschutz, auch auf Kunststoffteile

- Katalysator zur Ermöglichung oder Beschleunigung chemischer Reaktionen
- Chromgerbung zur Herstellung von Leder
- chromhaltige Farbpigmente
- chromhaltige Holzschutzmittel

Hieraus resultieren verschiedenartige Matrices, in denen Chrom und seine Verbindungen vorkommen. Das sind zum einen die oben aufgeführten Produkte selbst, zum anderen zusätzliche (Rest-)Stoffe, die während der Herstellung oder im Anschluss an die Verwendung dieser Materialien entstehen. Hinzu kommen verschiedene Verbrennungsaschen sowie der Baustoff Zement, welche Chrom aus natürlichen Quellen enthalten. Alle betroffenen Matrices sind in der Summe mengenmäßig sehr bedeutsam. Allein Zement summiert sich in Deutschland auf rund 25 Millionen Tonnen pro Jahr. Weitere Stoffe von Interesse werden im Abschnitt 6 im Detail vorgestellt.



Abb. 1: Stahlherstellung

2. Oxidationsstufen von Chrom

In Verbindungen tritt Chrom meist in den Oxidationsstufen +II, +III und +VI auf, wobei letztere die beständigste und toxikologisch gefährlichste ist. In Chromaten (CrO_4^{2-}) liegt Chrom in der Oxidationsstufe +VI vor. In diesem Fall spricht man auch von sechswertigem bzw. hexavalentem Chrom.



Abb. 2: Mineral Chromit

Ausgangspunkt für die vielfältigen industriellen Verwendungen von metallischem Chrom und seiner Salze ist in der Regel das Mineral Chromit (FeCr_2O_4) (Abb. 2). In verschiedenen Prozessschritten lassen sich hieraus Natriumchromat, Natriumdichromat, Chrom-III-oxid und Ferrochrom sowie metallisches Chrom gewinnen. Einerseits sind sechswertige Chromverbindungen die unmittelbare Ursache für eine spätere Belastung, andererseits können diese auch durch Oxidation von metallischem Chrom oder aus den in der Natur in Spuren vorkommenden dreiwertigen Chromverbindungen entstehen. Ein Beispiel dafür ist Holz mit seinem Spurengehalt an Chrom-III, welches durch die Verbrennung in problematisches Chrom-VI umgewandelt werden kann. Gleiches ist bei der Zementherstellung der Fall, wo sich das im Kalkstein natürlich enthaltene Chrom-III durch die Hitze und oxidative Atmosphäre in Klinkerofen und Klinkerkühler teilweise in Chrom-VI umwandelt.

Chrom-III wird als essentieller Spurenstoff eine physiologische Bedeutung für den Glukose-, Protein- und Fettstoffwechsel zugeschrieben.

Sechswertiges Chrom dagegen, wie in Chrom-VI-oxid und in Chromaten, ist giftig und wirkt auf Haut und Schleimhäute ätzend und allergen. Die durch den ungeschützten Umgang mit chromathaltigem Zement verursachte Kontaktdermatitis ist erwiesenermaßen auf Chromat zurückzuführen. Vom Körper durch Inhalation oder Verschlucken aufgenommen, verursachen Chrom-VI-Verbindungen zum Teil irreparable Schäden an Lungen, Magen, Darm, Leber und Nieren und gelten als erbgutverändernd, fortpflanzungsgefährdend und krebserzeugend. Daher sind beim Umgang mit Stoffen, die sechswertige Chromverbindungen enthalten bzw. freisetzen, umfangreiche Maßnahmen hinsichtlich des Arbeits- und Gesundheitsschutzes erforderlich.

Da sich die Toxizität weitgehend auf das sechswertige Chrom konzentriert, ist eine alleinige Elementanalyse im Ausgangsmaterial zur Beurteilung der Giftigkeit nicht

zielführend. Die Analytik muss die jeweilige Spezies (unterschieden durch die Wertigkeit, also Cr-0, Cr-III oder Cr-VI) zuverlässig identifizieren können. Für einen möglichen Hautkontakt wie bei Zement ist es zudem von Interesse, welcher Anteil des enthaltenen Cr-VI wasserlöslich und damit zur Hautpenetration befähigt ist. Ebenso ist für die Deponierung belasteter Materialien von Belang, welcher Anteil z. B. durch Niederschlagswasser aus dem Deponiekörper herausgelöst (eluiert) und damit potenziell grundwassergefährdend sein könnte. Aus diesen Gründen gibt es kein einheitliches Standardverfahren zur Bestimmung von Cr-VI, sondern je nach Aufgabenstellung und Matrix besondere etablierte Methoden. Auch für die Elution werden anwendungsspezifisch verschiedene Verfahren eingesetzt (siehe Tabelle 1).

Allen Extraktions- bzw. Elutionsverfahren gemeinsam ist die anschließende Analyse des Filtrats. Da Cr-III-Ionen im neutralen bis alkalischen Milieu (wie es bei Eluat in der Regel der Fall ist) durch die Bildung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ schwerlöslich sind, werden diese im Filterkuchen zurückgehalten, so dass nur die wasserlöslichen Chrom-VI-Ionen ins Filtrat gelangen. Diese können spezifisch nach einer Reaktion mit Diphenylcarbazid über einen farbigen Komplex photometrisch nachgewiesen und quantifiziert werden. Eine alternative Methode ist die Massenspektrometrie (ICP-MS) bzw. Atomemissionsspektrometrie (AES oder OES) aus dem Filtrat. Hiermit kann die Wertigkeit von Chrom zwar nicht unterschieden werden, aber aus den oben genannten Gründen liegt im Filtrat fast ausschließlich Chrom-VI vor. Eine vergleichsweise aufwändige Kombination aus Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) mit ICP-MS ermöglicht wiederum eine Unterscheidbarkeit zwischen Chrom-III und Chrom-VI.

3. Zielsetzung

Die Giftigkeit von Chrom-VI hat zu umfangreichen gesetzlichen Einschränkungen und Vorschriften beim Umgang mit entsprechend belasteten Materialien geführt. Neben einigen absoluten Anwendungsverböten existieren in vielen Bereichen Einschränkungen durch Grenzwerte für Chrom-VI wie z. B. der Einstufung eines Abfalls in eine Deponiekategorie oder dem Inverkehrbringen von Verbrennungssaschen als Bestandteil von Düngemitteln. Zudem ist Chrom-VI für den Bereich Arbeitsschutz von großer Bedeutung, was viele (Filter-)Stäube und Reststoffe in industriellen Prozessen betrifft.

Abhängig von der weiteren Verwendung der Reststoffe sind die einschlägigen Verordnungen zu berücksichtigen. Auf europäischer Ebene bilden die REACH-Verordnung (EG 1907/2006) und die CLP-Verordnung (EG 1272/2008) die Basis des auch für Chrom und seine Verbindungen gültigen Chemikalienrechts. EU-Verordnungen gelten unmittelbar in allen Mitgliedstaaten und bedürfen daher keiner gesonderten nationalen Umsetzung.

Tab.1: Übersicht möglicher Extraktions- und Elutionsverfahren zur Bestimmung von wasserlöslichem Chrom-VI

Regelwerk	Bezeichnung des Verfahrens	Wasser-Feststoff-Verhältnis
DIN EN 196-10	Normmörtelextraktion	0,5
DIN 12457-1 bzw. DIN 19529	2:1-Schütteltest	2
DIN 12457-4 bzw. DIN 38414-4	10:1-Schütteltest („S4“)	10
DIN 19528	Säulenversuch	2 - 10
DIN 19730	Ammoniumnitrat-Extrakt	2,5
BBodSchV	Bodensättigungsextrakt (BoSE)	0,25 - 0,5

Zusätzlich sind auf nationaler Ebene in Deutschland bezüglich Chrom-VI folgende Verordnungen zu nennen:

- Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV)
- Gefahrstoffverordnung (GefStoffV), in der praktischen Umsetzung unterstützt durch eine Vielzahl Technischer Regeln für Gefahrstoffe (TRGS)
- Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)
- Deponieverordnung (DepV), Grenzwerte z. B. für die Entsorgung chromhaltiger Aschen und Stäube
- Düngemittelverordnung (DüMV), relevant z. B. für die landwirtschaftliche Verwertung von Holzaschen

Die Anforderungen an den Arbeitsschutz sind in vielfältigen nationalen Einzelvorschriften geregelt, wie beispielsweise für die Staubbelastung. Künftig ist mit einer weiteren Verschärfung von Grenzwerten sowie mit einer europaweiten Harmonisierung von Vorschriften zu rechnen.

Die Zielsetzung für den Umgang mit bzw. die Verwendung und Verwertung von Chrom-VI-haltigen Stoffen besteht darin, durch Reduktion des sechswertigen Chroms in Chrom-III eine Entgiftung und gleichzeitige Immobilisierung zu bewirken, so dass entsprechende Grenzwerte zuverlässig und nachhaltig eingehalten werden können. Der Chemismus der Reduktion wird im folgenden Abschnitt erläutert.

4. Reduktion von Chrom-VI zu Chrom-III

Die oben erwähnte oxidative Umwandlung von Chrom-III in Chrom-VI ist unter Einsatz eines Reduktionsmittels vollständig wieder umkehrbar. Hierdurch ergibt sich die anwendungstechnische Möglichkeit, gefährliches sechswertiges Chrom (z.B. Chromat) in seine unbedenklichere dreiwertige Form zu überführen, die zudem nur wenig wasserlöslich und damit weitgehend immobilisiert ist:



Hierbei wirkt zweiwertiges Eisen als Reduktionsmittel für Chrom-VI. Diese Reduktion von Chromat kann nur im Zusammenspiel mit Wasser bzw. mit erheblicher Materialfeuchte und einer gleichzeitigen intensiven Durchmischung zielführend und vollständig ablaufen. Zudem ist eine rein stöchiometrische Dosierung, d. h. eine exakt dem Verhältnis der Reaktionsgleichung entsprechende Zugabemenge, in der Praxis oftmals zu niedrig für eine vollständige Reduktion. Erfahrungsgemäß wird ein Teil des zugesetzten Reduktionsmittels durch Konkurrenzreaktionen verbraucht - hauptsächlich durch die Oxidation mit gelöstem Luftsauerstoff im alkalischen Milieu oder durch den erhöhten Verbrauch des Reduktionsmittels durch weitere enthaltene Stoffe, die reduziert werden können. Daher ist eine stöchiometrische Dosierung in der Regel nicht ausreichend, vielmehr sollte der tatsächliche Reduktionsmittelbedarf im individuellen Fall anhand von Laborversuchen ermittelt werden. Dies sollte in die Überlegungen zu einer Anwendungsplanung mit einbezogen werden.

Das verwendete Reduktionsmittel ist in den meisten Anwendungsfällen ein zweiwertiges Eisensalz bzw. eine Eisen-II enthaltende Lösung, da diese Substanzen effektiv und im Vergleich zu anderen Reduktionsmitteln deutlich kostengünstiger sind.

5. Reduktionsmittel

Als Reduktionsmittel wirken Substanzen, die vor der Anwendung in einem reduzierten Zustand vorliegen und in Gegenwart eines Reaktionspartners sehr leicht oxidiert werden können, d. h. Elektronen abgeben. Die vom Reduktionsmittel abgegebenen Elektronen werden zeitgleich von der Zielspezies (hier: Chrom-VI) aufgenommen, welche damit vom zuvor oxidierten in den danach reduzierten Zustand überführt wird (hier: Umwandlung von Chrom-VI in Chrom-III).

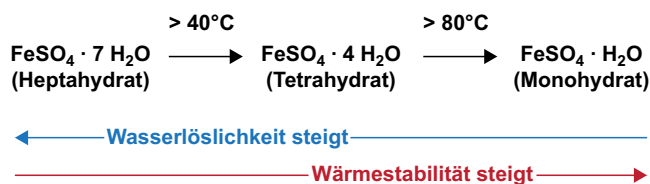
Während diese grundsätzliche Anforderung an ein Reduktionsmittel auf eine Vielzahl von Substanzen zutrifft, wird die technische Eignung und Sinnhaftigkeit

Tab. 2: Übersicht geeignete KRONOS ecochem Produkte

Produkt	Chemische Formel	Wirksubstanz	Lieferform	Schüttgewicht/ Dichte
QUICKFLOC Eisen-II-sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Heptahydrat)	178 g Fe/kg (3,19 mol/kg)	feuchtes Salz	ca. 1,0 t/m ³
FERROGRANUL 20 rieselfähiges Eisen-II-sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot 6 - 7\text{H}_2\text{O}$	195 g Fe/kg (3,49 mol/kg)	Feingranulat	ca. 0,8 t/m ³
FERROGRANUL 30 Eisen-II-sulfat Monohydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	304 g Fe/kg (5,44 mol/kg)	Granulat	ca. 1,7 t/m ³
FERROPOWDER 30 Eisen-II-sulfat Monohydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	304 g Fe/kg (5,44 mol/kg)	Pulver	ca. 1,4 t/m ³
KRONoCHROME Eisen-II-sulfat Monohydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	144 g Fe/kg (2,47 mol/kg)	Pulver	ca. 0,8 - 1,1 t/m ³
FERROFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung	FeCl_2	86 g Fe/kg (1,54 mol/kg)	Lösung	1,36 g/cm ³
KRONOFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung	FeCl_2	87 g Fe/kg (1,56 mol/kg)	Lösung	1,37 g/cm ³

definiert durch Toxizität, Verfügbarkeit, Wirksamkeit, Handhabbarkeit und den Preis des Reduktionsmittels. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte haben sich in erster Linie Eisen-II-Produkte am Markt etabliert. Diese sind entweder als festes Eisen-II-sulfat in verschiedenen Qualitäten erhältlich, oder als Eisen-II-chlorid-Lösung. Während sich die chloridhaltigen Flüssigkeiten durch gute Verfügbarkeit und eine einfache Lager- und Dosier-technik mittels geregelter Pumpe auszeichnen, werden die rieselfähigen Sulfate bevorzugt dort eingesetzt, wo Chlorid stören würde bzw. die zu behandelnde Matrix trocken bleiben muss (z. B. in der Baustoffindustrie).

Eisen-II-sulfate können unterschiedliche Kristallwasser-gehalte besitzen:



Heptahydrate mit 7 Kristallwassermolekülen sind schneller wasserlöslich und daher etwas wirksamer für die Chromatreduktion. Monohydrate sind etwas langsamer wasserlöslich. Sie sollten daher in der Regel etwas höher dosiert werden als Heptahydrate, bieten aber für die Verarbeitung den Vorteil höherer Temperaturbeständigkeit.

Hinweise zu Lagerung und Dosierung der Flüssigprodukte am Einsatzort listet die Technische Information 2.03 auf. Details zur Lagerung und Dosierung von rieselfähigen Eisen-II-sulfaten enthält die Technische Information 2.02

6. Beispiele für die Anwendungspraxis

Reduktion von Chrom-IV in Zement

Ein Beispiel für eine seit mehr als 20 Jahren sehr erfolgreich und in großem Umfang praktizierte Anwendung ist die Reduktion von Chrom-VI in Zement - siehe hierzu die Technische Information 6.01. Allein in Deutschland werden jährlich mehr als 25 Millionen Tonnen Zement durch Beimischung von etwa 0,1 % bis 0,5 % Eisen-II-sulfat chromatarm eingestellt und in Verkehr gebracht. In den Staaten der Europäischen Union darf kein Zement in den Handel gelangen, der mehr als 2 mg wasserlösliches Chrom-VI pro kg Zement aufweist.

Solange der mit rieselfähigem Eisen-II-sulfat versetzte Zement trocken gelagert wird, liegen Chrom-VI und Eisen-II unverändert nebeneinander vor. Erst bei Verwendung des Zements z.B. als Transportbeton oder Mörtel findet unter gründlicher Durchmischung mit Wasser die Reduktion von Chrom-VI zu Chrom-III statt. Gleiches geschieht während der Extraktionsmethode im Labor (Normmörtelverfahren nach EN 196-10) zur Ermittlung des Gehalts an wasserlöslichem Chrom-VI. Mit angemessener Dosierung ist ein Einhalten des Grenzwerts von 2 mg/kg wasserlöslichem Chrom-VI auch nach einer 12-monatigen Lagerzeit des reduziert eingestellten Zements erwiesen.

Sanierung von chromatbelasteten Böden / Altlasten

In der Vergangenheit führte eine langjährige industrielle oder gewerbliche Nutzung von Grundstücken und Bodenflächen, auch aufgrund damals fehlenden Umweltbewusstseins, nicht selten zu einer erheblichen Kontamination des Erdbodens unter Straßen und Gebäuden mit schadstoffhaltigen Betriebsmitteln. Hinsichtlich einer Belastung mit Chrom-VI sind besonders häufig alte Galvanikbetriebe betroffen. Um eine langfristige Gefährdung des Grundwassers zu vermeiden, müssen diese Böden entweder als Sonderabfall entsorgt oder durch eine Bodenwäsche gereinigt werden. Sofern sich die Kontamination hauptsächlich auf Chrom-VI und andere leicht auswaschbare Substanzen bezieht, bietet sich die Bodenwäsche an, so dass der größte Teil des Erdbodens nach erfolgreicher Aufreinigung weiter genutzt werden kann.

Die Kriterien für den Sanierungserfolg und die weitere Nutzung des Erdreichs sind in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung bzw. in der Technischen Regel Boden der LAGA M 20 definiert. Je nach verbliebener Belastung der einzelnen Prüfparameter ergibt sich als Gütekriterium der weiteren Verwendung ein „Zuordnungswert Boden“ von Z0 bis Z2, ähnlich einer Einstufung nach Deponieklasse. Ein Boden mit dem strengsten Zuordnungswert Z0 für eine beliebige Anschlussnutzung darf im Eluat maximal 12,5 µg/L Gesamtchrom enthalten, aber selbst für den Zuordnungswert Z2 gilt noch ein Grenzwert von 60 µg/L Gesamtchrom. Die BBodSchV unterscheidet zwischen Kinderspielflächen, Wohngebieten, Park- und Freizeitanlagen, Industrie- und Gewerbegrundstücken sowie Ackerbau, Nutzgarten und Grünland und definiert hierfür unterschiedlich strenge Grenzwerte.

Bei einer Bodenwäsche kann das Chromatreduktionsmittel, z. B. Eisen-II-chlorid-Lösung oder rieselfähiges Eisen-II-sulfat, vor dem oder gleichzeitig mit dem Waschprozess in einer typischen Dosiermenge von 0,5 % bis 5 % dem Boden möglichst homogen untergemischt werden, z. B. mittels einer Schnecke oder einem Zwangsmischer. Die erforderliche Nachhaltigkeit der Chromatreduktion konnte auch hier in langjähriger Anwendung nachgewiesen werden.

Chromatreduktion in Flugaschen

Um die Deponieklasse von chromathaltigen Flugaschen zu senken und dadurch die Entsorgung wirtschaftlich zu optimieren, können diese Aschen mit dem Ziel eines reduzierten Gehalts an Chrom-VI z.B. in einem Schneckenmischer großtechnisch vorbehandelt werden. In diesem Anwendungsbeispiel kamen als Reduktionsmittel sowohl ein Flüssigprodukt (KRONOFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung), als auch rieselfähiges Eisen-II-sulfat Monohydrat (KROnoCHROME) unter Beimischung von Wasser zum Einsatz. In beiden Fällen konnte durch die erfolgreiche und nachhaltige Absenkung des Chrom-VI-Gehalts eine Einstufung in eine niedrigere Deponieklasse erzielt werden. Typischerweise liegt je nach Chromatbelastung der Asche die erforderliche Dosiermenge bei 0,5 bis 5 %.



Abb. 3: Bodenentnahme im Rahmen einer Altlastensanierung

Eluierbarer Gehalt an Chrom-VI in mg/kg Holzasche

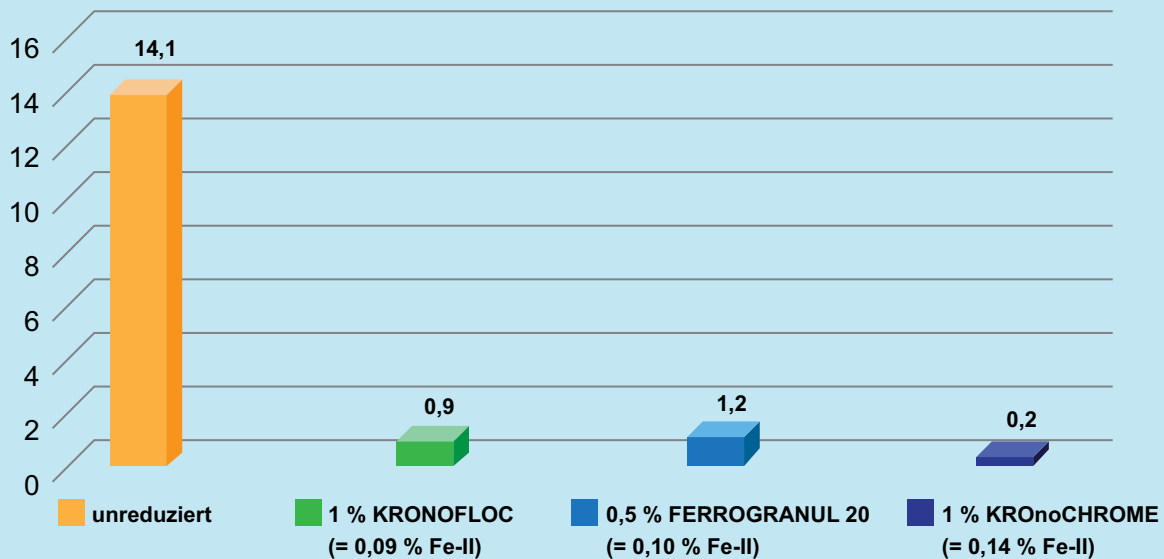


Abb. 4: Gehalte an eluierbarem Chrom-VI nach EN 12457-4 (S4 Schütteltest) in Holzasche ohne bzw. mit Dosierung von Eisensalzprodukten

Holzasche aus der Verbrennung frischer Buchenholzschnitzel

Das in Hölzern als Spurenelement natürlich vorkommende Chrom-III wird während der Verbrennung teilweise zu Chrom-VI oxidiert, welches dann in den Verbrennungsaschen enthalten ist. So kann sogar die Asche von frischem, unbehandeltem Buchenholz bis zu 20 mg Chrom-VI pro kg aufweisen. Als nachwachsender und CO₂-neutraler Brennstoff wird Holz künftig eine zunehmende Bedeutung als Energieträger einnehmen. Vor diesem Hintergrund stellt die Chromatbelastung von Holzaschen für deren Entsorgung oder Verwertung

bzw. hinsichtlich des Arbeitsschutzes beim Umgang mit diesen Aschen ein Problem dar. Eine Reduktion von Chrom-VI zu Chrom-III ermöglicht ggf. die Einstufung in eine niedrigere Deponieklasse und ist damit wirtschaftlicher. Einem direkten Verwertungsweg als Bestandteil von Düngemitteln steht häufig die Düngemittelverordnung entgegen, die einen Grenzwert von max. 2 mg Chrom-VI pro kg Trockenmasse zulässt, ohne Kennzeichnungspflicht sogar nur max. 1,4 mg/kg. Auch hier kann eine Chromatreduktion den Gehalt an Chrom-VI unter den Grenzwert absenken und damit eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Verwertung im Sinne einer Kreislaufwirtschaft ermöglichen (Abb. 4).



Abb. 5: Biomasse-Kraftwerk (Holzfeuerwerk)

Eluierbarer Gehalt an Chrom-VI in mg/kg Edelstahl-Filterstaub

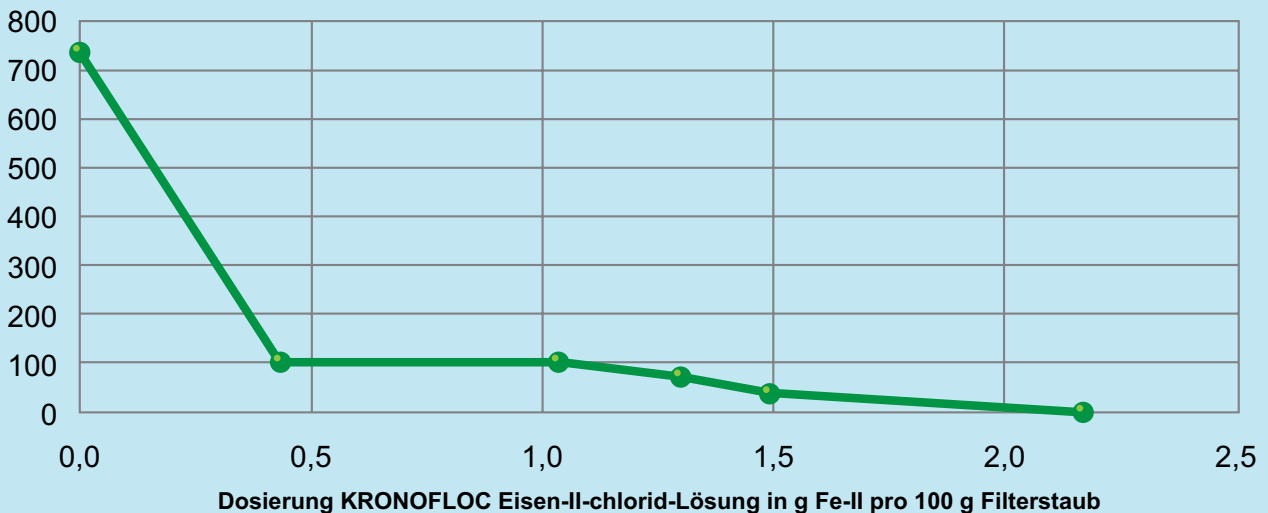


Abb. 6: Eluierbarer Gehalt an Chrom-VI in Edelstahlwerks-Filterstaub bei verschiedenen Dosierungen von Eisen-II-chlorid-Lösung KRONOFLOC

Stahlwerksschlacke

Unkontrolliert erstarrte Schlacken aus der Stahl- oder Ferrochrome-Produktion weisen oftmals einen Anteil eluierbaren Chromats auf und können je nach Lagerung und Entsorgungsweg eine Gefährdung für das Grundwasser darstellen. Dies gilt insbesondere für eine ungeschützte oberflächliche Lagerung wie z.B. ein im Freien befindliches Haufwerk ohne Drainagesammler.

Die Korngröße eines Materials ist von entscheidender Bedeutung für den zeitlichen Ablauf der Elution des enthaltenen Chrom-VI. Aufgrund der meist grobstückigen Struktur unkontrolliert erstarrter Schlacken erfolgt die Elution hier deutlich verlangsamt und ist auch nach mehreren Stunden oft nicht vollständig abgeschlossen. Die geringe spezifische Oberfläche einer grobstückigen Schlacke resultiert in einer sehr langsamen Freisetzung des wasserlöslichen Chrom-VI-Anteils. Es hat sich bei diesem Beispiel im Laborversuch gezeigt, dass eine Behandlung mit Eisen-II nur dann zielführend war, wenn eine Dosierung in das Sickerwasser des Schlackehaufwerks erfolgt. Bei einer Dosierung auf das Haufwerk selbst in Verbindung mit simulierten Regenfällen war der Reduktionseffekt dagegen nicht ausreichend, da die Elution von wasserlöslichem Chrom-VI deutlich langsamer erfolgt als die mit der Chromatreduktion konkurrierende Oxidation von Eisen-II durch gelösten Luftsauerstoff. Eine praktikable Möglichkeit zur zielgerichteten Problemlösung besteht jedoch in der Behandlung des gesammelten Sickerwassers mit Eisensalzen, um eine Umweltgefährdung sicher auszuschließen.

Filterstaub aus einem Edelstahlwerk

Bei der Verarbeitung chromlegierter Stähle fallen häufig besonders chromhaltige Filterstäube an. Nicht nur für den Entsorgungsweg sondern auch hinsichtlich des Arbeitsschutzes beim Umgang mit den Stäuben kann eine Reduktion des sechswertigen Chroms sinnvoll sein.

Beispielhaft wurde ein Filterstaub aus einem Edelstahlwerk mit einem eluierbaren Gehalt von 740 mg Chrom-VI pro kg Staub (740 ppm) mit verschiedenen Eisensalzen behandelt, um die Leistungsfähigkeit des Verfahrens selbst bei diesem hochbelasteten Staub aufzuzeigen (Abb. 6).

7. Nachhaltigkeit der Chromatreduktion

Erfolgreich reduziertes Chrom kann unter gewissen Umständen – zum Beispiel in stark alkalischer Umgebung bei hoher (Luft-)Feuchtigkeit unter gleichzeitigem Luftsauerstoffzutritt oder bei Anwesenheit oxidierender Begleitsubstanzen – der Rückreaktion unterliegen. Somit kann sich aus Chrom-III bei ungünstigen Bedingungen im Laufe der Zeit teilweise wieder Chrom-VI bilden.

Unter Nachhaltigkeit versteht man in diesem Zusammenhang, dass die unerwünschte Rückreaktion auch über einen längeren Zeitraum vermieden wird und die behandelte Matrix somit auch längerfristig den gesetzlichen Anforderungen entspricht. Diese Nachhaltigkeit wird auch als Langzeitstabilität der Chromatreduktion bezeichnet. Am Beispiel von Zement als Matrix gibt es unterschiedliche Anforderungen an die Langzeitstabilität, die sich durch verschieden lange typische Verwendungszeiträume der chromatarm eingestellten Zemente ergeben.

So darf lose verkaufter Zement ab dem Zeitpunkt des Inverkehrbringens lediglich zwei Monate lang höchstens 2 mg/kg Chrom-VI aufweisen, während in Säcke verpackter Zement üblicherweise 6 oder sogar 12 Monate lang chromatarm bleiben muss, da dieser bis zur Verwendung üblicherweise länger gelagert wird als lose verkaufter Zement. Für spezielle zementhaltige Bindemittel sind zum Teil sogar bis zu 24 Monate Lagerstabilität erforderlich. Aus diesem Grund sind Säcke mit zementhaltigen Baustoffen in der Regel mit einem Datum versehen, bis zu dem bei sachgerechter Lagerung ein Chrom VI-Gehalt unter 2 mg/kg bezogen auf den Zementgehalt garantiert wird.

Erzielen lässt sich eine bessere Langzeitstabilität durch eine angepasste Dosiermenge des Chromatreduktionsmittels, die sich durch Laborversuche ermitteln und optimieren lässt. Als Faustregel gilt, dass trockene Stoffe wie Zement nach der Trockendosierung von Eisen-II-sulfat unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit gelagert werden sollten, während bei bereits feuchten Substanzen wie Holzaschen die Vollständigkeit der Chromatreduktion durch gründliches Einmischen unter zusätzlicher Anfeuchtung bereits zum Zeitpunkt der Reduktionsmittel-Dosierung sichergestellt werden sollte.

Ein Beispiel für eine durchaus erwünschte Reaktion während der Lagerung ist die natürliche Reduktion von Chrom-VI in Holzaschen durch im Waldboden enthaltene organische Huminstoffe, die oft reduktiv wirken. Hier kann nach dem Ausbringen der Asche im Wald ein erheblicher Anteil von Chrom-VI durch natürliche Reduktionsprozesse in Chrom-III umgewandelt und die Asche damit ohne ein extern eingemischtes Reduktionsmittel entgiftet werden.

Andererseits können in Böden auch oxidierende Spezies wie Braunstein (MnO_2) vorliegen, welche Chrom-III wieder zu unerwünschtem Chrom-VI oxidieren können. Dieser Aspekt sollte im Einzelfall (z. B. bei einer reduktiven Bodensanierung mit dem Ziel des Wiederausbringens) berücksichtigt werden.

Bildnachweis

Bild Seite 1 <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Steelomz.jpg>, Omzfoundry [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>); Seite 2:<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chromite-468934.jpg>; Seite 5: iStock; Seite 6: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Biomassekraftwerk_mit_Lager.jpg

Diese Ausführungen sollen dem Verbraucher Hinweise und Anregungen geben; sie erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind unverbindlich. Gesetzliche Bestimmungen, auch hinsichtlich etwaiger Schutzrechte Dritter, müssen in jedem Fall beachtet werden. Vor Gebrauch unserer Produkte bitte die Hinweise in den Sicherheitsdatenblättern beachten.

KRONOS INTERNATIONAL, Inc.

KRONOS ecochem

Peschstr. 5 · D-51373 Leverkusen

Telefon +49 214 356-0 · Telefax +49 214 44117

E-Mail: kronos.ecochem@kronosww.com

www.kronosecochem.com

© KRONOS 2019