

# Abschlussbericht MODCHROM

## Modifizierte Chromat-Eluat Prozedur



**Projektleiter**

Andreas Gauer

**Verantwortlich**

Prof. Dr. Rainer Bunge

Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik

Oberseestrasse 10

8640 Rapperswil

Tel: 055 222 48 60

Datum: 25. November 2018

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV)

Su mandato dell'Ufficio federale dell'ambiente (UFAM)

Commissioned by the Federal Office for the Environment (FOEN)

**HSR**HOCHSCHULE FÜR TECHNIK  
RAPPERSWIL

FHO Fachhochschule Ostschweiz

**Impressum**

Auftraggeber Bundesamt für Umwelt (BAFU) Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

**Auftragnehmer**

Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik UMTEC  
FHO Fachhochschule Ostschweiz

**Autoren**

Andreas Gauer, Dr. Rainer Bunge

**Begleitung BAFU**

Dr. Kaarina Schenk

**Hinweis**

Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

**UMTEC**INSTITUT FÜR UMWELT- UND  
VERFAHRENSTECHNIK

## Zusammenfassung

Die Aschen aus der Holzverbrennung enthalten Chrom(VI), welches sich im Verbrennungsprozess aus den im Holz vorliegenden Chrom(III)-Verbindungen bildet. Chrom(VI) ist sehr viel umweltschädlicher als Chrom(III). Durch die Behandlung der Holzasche mit Eisensulfat Lösung ( $\text{FeSO}_4$ ) wird versucht, sechswertiges Chrom mittels Reduktion durch Fe(II) in seine dreiwertige Form zu reduzieren.

Auf der Deponie Elbisgraben wurde beobachtet, dass bereits mit Eisensulfat behandelte Holzaschen einige Zeit nach der Anlieferung wieder einen erhöhten Chrom(VI)-Gehalt aufwiesen, der oberhalb des Grenzwerts von 0.5 mg/kg lag. Dies obwohl die Analyse der Aschen direkt nach der Behandlung einen Chrom(VI)-Gehalt unterhalb des Grenzwertes ergaben. Anscheinend liegt also während des 24 h-Eluates einer frisch mit  $\text{FeSO}_4$  behandelten Holzasche noch ein Depot von aktivem Fe(II) im System vor. Dadurch, dass das Rest-Fe(II) während des Eluierungsprozesses das eluierende Chrom(VI) *in situ* reduziert, wird vermutlich der tatsächliche Chrom(VI)-Gehalt „verschleiert“.

Für eine aussagekräftige Chrom-Analytik trotz überschüssigem Fe(II) sollte eine modifizierte Chromat-Eluierungsprozedur gefunden werden. Das Prinzip: dem neutralen Eluat wird ein so ausgewähltes Oxidationsmittel beigelegt, dass zwar Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert wird, jedoch bereits reduziertes und in seiner dreiwertigen Form vorliegendes Chrom erhalten bleibt, also nicht zu Chromat oxidiert wird. Dadurch würde das Eisen(II) Depot in der Holzasche inaktiviert und der wahre Chromatgehalt gemessen.

Als potentielle Oxidationsmittel wurden, aufgrund theoretischen Überlegungen anhand der elektrochemischen Spannungsreihe, Sauerstoff und Kaliumperchlorat ( $\text{KClO}_4$ ) experimentell evaluiert. In Tastversuchen wurde untersucht, ob einerseits eine gesättigte Kaliumperchloratlösung und andererseits sprudelnd eingeleiteter Sauerstoff Eisen(II) und Cr(III) in wässrigen Lösungen oxidieren. Das Ergebnis:  $\text{KClO}_4$  vermag Fe(II) nicht zu oxidieren. Die weiteren Versuche (Wirkversuche) wurden mit reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel durchgeführt. Dabei wurde ein Gemisch aus Holzbettasche (Cr(VI)-Gehalt 40 mg/kg) und Eisensulfat-Pulver in einer Gaswaschflasche sprudelnd eluiert. Wenn der Sauerstoff das Eisen(II)-Depot in der Holzasche schnell genug oxidiert (inaktiviert) dann müsste der Chromatgehalt in der belüfteten Probe grösser sein als in einem neutralen, unbelüfteten Eluat von Holzasche und Eisensulfat.

Es zeigte sich, dass der "inaktivierende" Effekt des Sauerstoffs auf das Eisen sehr gering ist. In der belüfteten Probe konnten nur 5 % der Chromatkonzentration im Vergleich zum unbelüfteten Eluat gemessen werden. Sauerstoff eignet sich nicht für eine modifizierte Chromat-Eluat Prozedur, da die Oxidation des Eisens, womöglich aufgrund der nur mässigen Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser, nicht hinreichend schnell geschieht.

## Inhaltsverzeichnis

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| Zusammenfassung.....                                                    | i  |
| 1 Einleitung.....                                                       | 1  |
| 1.1 Aufgabenstellung und Vorgehen.....                                  | 1  |
| 2 Material und Methoden.....                                            | 3  |
| 2.1 Geräte und Analytik .....                                           | 3  |
| 2.2 Auswahl der Oxidationsmittel .....                                  | 4  |
| 2.2.1 Allgemeine Betrachtungen .....                                    | 4  |
| 2.2.2 Sauerstoff (Belüftung) .....                                      | 4  |
| 2.2.3 Natriumpercarbonat und Natriumperborat .....                      | 4  |
| 2.2.4 Kaliumperchlorat .....                                            | 4  |
| 2.2.5 Jod- und Bromsalze & Kaliumpermanganat .....                      | 5  |
| 2.3 Holzasche für Wirkversuch .....                                     | 5  |
| 3 Versuche.....                                                         | 6  |
| 3.1 Tastversuche: Oxidierbarkeit von Cr(III) und Fe(II) .....           | 6  |
| 3.1.1 Allgemeines zu den Tastversuchen.....                             | 6  |
| 3.1.2 Versuchsbeschreibung Oxidierbarkeit von Chrom (III) .....         | 6  |
| 3.1.3 Ergebnisse Oxidierbarkeit von Cr(III) .....                       | 6  |
| 3.1.4 Versuchsbeschreibung Oxidierbarkeit von Eisen(II) .....           | 8  |
| 3.1.5 Ergebnisse Oxidierbarkeit von Fe(II) .....                        | 8  |
| 3.2 Wirkversuch: Versuch mit Holzaschen durch „in situ“-Behandlung..... | 9  |
| 3.2.1 Versuchsbeschreibung.....                                         | 9  |
| 3.2.2 Ergebnisse Wirkversuch.....                                       | 10 |
| 3.2.3 Interpretation Wirkversuche .....                                 | 11 |
| 4 Diskussion.....                                                       | 12 |

## 1 Einleitung

Die Aschen aus der Holzverbrennung enthalten Chrom(VI) (Chromat), welches sich im Verbrennungsprozess aus den im Holz vorliegenden Chrom(III)-Verbindungen bildet. Chrom(VI) ist sehr viel umweltschädlicher als Chrom(III), weshalb bei Deponierung strenge Chromatgrenzwerte eingehalten werden müssen.

Als Vorbehandlung zur Ablagerung von Holzaschen nach Anhang 5 Abs. 4.4 VVEA kommt grundsätzlich eine chemische Chromatreduktion in Frage, wie sie z.B. in einer Anlage im Kanton BL betrieben wird. Als Reduktionsmittel dient hierbei  $\text{Fe}^{2+}$  (Fe(II)), das sechswertiges Chrom zu unschädlichem Chrom(III) reduziert und dabei zu  $\text{Fe}^{3+}$  (Fe(III)) oxidiert wird. Bei der Behandlung wird die Holzasche mit Fe(II), welches als Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4$ ) in wässriger Lösung vorliegt, benetzt und durchmischt.

Auf der Deponie Elbisgraben wurde beobachtet, dass bereits mit Eisensulfat erfolgreich behandelte Holzaschen einige Zeit nach der Anlieferung wieder einen erhöhten Chrom(VI)-Gehalt aufwiesen, der oberhalb des Grenzwerts von 0.5 mg/kg lag. Dies obwohl die Analysen der Holzaschen direkt nach der Behandlung einen Chrom(VI)-Gehalt unterhalb des Grenzwertes ergaben. Als mögliche Mechanismen für diese Beobachtungen kommen in Frage:

- Während des 24 h-Eluates der frisch mit  $\text{FeSO}_4$  behandelten Holzasche liegt noch ein Depot von aktivem Fe(II) im System vor. Dadurch, dass das Rest-Fe(II) während der Eluierungsprozedur das eluierende Chrom(VI) *in situ* reduziert, wird der tatsächliche Chrom(VI)-Gehalt „verschleiert“.
- Durch sukzessive Oxidation des überschüssigen Fe(II)-Depots mit Luftsauerstoff wird dieses im Laufe der Zeit „deaktiviert“, also zu Fe(III) umgewandelt. Folglich nimmt der Restgehalt an Fe(II) im Laufe der Zeit ab und so wird im 24 h-Eluat einer mehrere Tage alten  $\text{FeSO}_4$ -behandelten Holzaschenprobe der „wahre“ Chrom(VI)-Gehalt analysiert.
- Die Transportkinetik von Chrom(VI) aus dem Inneren von Aschepartikeln ist langsam, da diffusionsgesteuert. So nimmt der Chrom(VI)-Gehalt auch nach erfolgter Behandlung langsam wieder zu.

### 1.1 Aufgabenstellung und Vorgehen

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob sich der erstgenannte Mechanismus ausschalten lässt. Für eine aussagekräftige Chrom-Analytik trotz überschüssigem Fe(II) sollte eine modifizierte Chromat-Eluat Prozedur gefunden werden. Lösungsansatz: Dem neutralen Eluat wird ein Oxidationsmittel beigelegt, so dass zwar Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert wird, jedoch bereits reduziertes und in seiner dreiwertigen Form vorliegendes Chrom erhalten bleibt (und nicht zu Cr(VI) oxidiert wird). Dadurch wird das Eisen(II)-Depot in der Holzasche inaktiviert und der wahre Chromatgehalt im modifizierten Eluat mit Oxidationsmittel gemessen.

**HSR**HOCHSCHULE FÜR TECHNIK  
RAPPERSWIL

FHO Fachhochschule Ostschweiz

In einem ersten Schritt wurden potentielle Oxidationsmittel aufgrund von theoretischen Überlegungen anhand der elektrochemischen Spannungsreihe ermittelt. In den anschließenden Tastversuchen wurde festgestellt, ob diese Oxidationsmittel zwar Fe(II), aber nicht Cr(III) zu oxidieren vermögen. Für die Wirkversuche wurden semi-realistische Bedingungen angestrebt. Gemische aus chromatbeladener Holzasche und Eisensulfat wurden unter Zugabe der Oxidationsmittel eluiert und die Chromatkonzentrationen mit herkömmlichen Eluaten verglichen.

**UMTEC**INSTITUT FÜR UMWELT- UND  
VERFAHRENSTECHNIK

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Geräte und Analytik

Für 24 h Eluate wurden Schottflaschen im Überkopfschüttler bewegt. Die Versuche mit Sauerstoff als Oxidationsmittel wurden mit Gaswaschflaschen durchgeführt, in denen die Lösungen über feine Fritten belüftet wurden.

Die Chromat- und Eisenanalytik wurde am UMTEC mittels Schnelltests photometrisch durchgeführt. Die Eluate und Proben von Holzaschen sind stark gepuffert und hoch alkalisch, was ein Ansäuern der Messproben mit Salpetersäure erfordert. Bei Verfärbungen wurden die Proben verdünnt, bis keine Verfärbung mehr sichtbar ist. Folgende Schnelltests und Geräte wurden verwendet:



Abb. 2.1: (links) Überkopfschüttler Heidolph Reax 20/12



Abb. 2.2: (rechts) Gaswaschflaschen mit Fritten für Versuche mit Sauerstoff

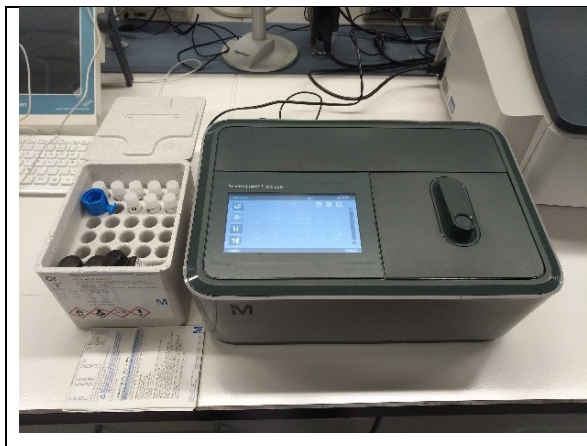


Abb. 2.1: Analysegerät Spectroquant® Prove 300. Weiter für die Chromatanalytik verwendet wurden:

- Spectroquant® Chromat Test Kit 114758
- Spectroquant® Eisen Test Kit 114761



## 2.2 Auswahl der Oxidationsmittel

### 2.2.1 Allgemeine Betrachtungen

Ein geeignetes Oxidationsmittel muss in der Redoxreihe unter Eisen(III) und oberhalb von Cr(VI) stehen. Werden zwei Redoxpaare zusammengebracht, läuft für das Paar mit dem niedrigeren Standardpotential ( $E^0$ ) die Oxidation ab, für das mit dem höheren  $E^0$  die Reduktion. Zudem muss das Oxidationsmittel in Wasser löslich und farblos sein und möglichst keine Niederschläge mit irgendwelchen Inhaltsstoffen der Holzasche bilden, damit die Chromatanalytik nicht gestört wird. Folgende Oxidationsmittel wurden auf Ihre Tauglichkeit für die Versuchsreihen geprüft.

### 2.2.2 Sauerstoff (Belüftung)

Bei der Sauerstoffkorrosion von Eisen (Verwitterung des Eisens zu Rost) wirkt Sauerstoff als Oxidationsmittel. Eisen(II) Ionen werden mit Hydroxidionen zu grüngrauem Eisen(II)-Hydroxid umgesetzt. In Gegenwart von Sauerstoff und Wasser reagiert Eisen(II)-Hydroxid zu orangebraunem Eisen(III)-Hydroxid. Sauerstoff ist ein grundsätzlich geeignetes Oxidationsmittel für die Versuchsreihen.

### 2.2.3 Natriumpercarbonat und Natriumperborat

Diese Verbindungen werden als Bleich- oder Waschmittel eingesetzt um Farbstoffe zu oxidieren. In Wasser wirken sie stark alkalisch und die oxidierende Wirkung setzt erst bei Erwärmung ein. Natriumperborat und -percarbonat spalten Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ), das weiter zu Wasser und aktivem Sauerstoff zerfällt. Je höher der pH-Wert der Lösung ist, desto höher ist die Oxidationskraft. Holzascheneluate sind stark alkalisch und die Oxidationskraft von Wasserstoffperoxid ist in diesem Milieu so stark, dass es Cr(III) zu Cr(VI) oxidiert. Aus diesem Grund sind Percarbonate und Perborate als Oxidationsmittel nicht geeignet.

### 2.2.4 Kaliumperchlorat

Kaliumperchlorat ist das Kaliumsalz der Perchlorsäure mit der chemischen Formel  $KClO_4$ . Es wirkt stark brandfördernd, da die Freisetzung von Sauerstoff aus Kaliumperchlorat ein exothermer Vorgang ist. Die freiwerdende Energie ist allerdings sehr gering, und reicht nicht aus, um weiteres Perchlorat über die Zersetzungstemperatur hinaus zu erwärmen, weshalb sich reines Kaliumperchlorat nicht explosiv zersetzen kann.

Die Löslichkeit ist mit 17 g/l hinreichend und so niedrig, dass man mit einem Bodensatz im Eluatgefäß arbeiten könnte, wodurch die Methode sehr robust wäre. Perchlorate und deren Abbauprodukte sind farblos. Kaliumperchlorat erfüllt die geforderten Bedingungen und wurde in den Versuchen getestet.



**HSR**HOCHSCHULE FÜR TECHNIK  
RAPPERSWIL

FHO Fachhochschule Ostschweiz

### 2.2.5 Jod- und Bromsalze & Kaliumpermanganat

Diese Verbindungen stehen in der Redoxreihe zwar zwischen Eisen(II) und Cr(VI) und sind daher potentiell für die Versuche geeignet, die Salze sind jedoch farbig weshalb Sie die photometrisch erfolgende Chromatanalytik beeinflussen könnten.

### 2.3 Holzasche für Wirkversuch

Die Holzbettasche für die Wirkversuche wurde in einem anderen Projekt am UMTEC beschafft. Um deren Chromatgehalt in der Trockensubstanz zu bestimmen, wurde die Asche mit dem Riffelteiler homogenisiert, auf < 0.5 mm abgesiebt und davon wurden 100 g für 24 h neutral 1:10 "über Kopf" eluiert. Die Holzasche wies einen Chromatgehalt von 40 mg/kg auf.

**UMTEC**INSTITUT FÜR UMWELT- UND  
VERFAHRENSTECHNIK

### 3 Versuche

#### 3.1 Tastversuche: Oxidierbarkeit von Cr(III) und Fe(II)

##### 3.1.1 Allgemeines zu den Tastversuchen

In den Tastversuchen wurde die Oxidierbarkeit von Cr(III) und Fe(II) mittels Sauerstoff und einer gesättigten Kaliumperchlorat-Lösung (20 g  $\text{KClO}_4$  in 1L  $\text{H}_2\text{O}$ ) untersucht. Um semi-realistische Versuchsbedingungen herzustellen wurde der pH-Wert der Cr(III)- und Fe(II)-Lösungen mit NaOH auf ca. 12.5 eingestellt, was ungefähr den pH-Werten von Holzascheneluat (1:10) entspricht. Alle Stammlösungen und Verdünnungen waren zur Systemstabilisierung auf 0.1M  $\text{NaNO}_3$  eingestellt. Diese Konzentration stört die photometrischen Chromat- und Eisentests nicht.

##### 3.1.2 Versuchsbeschreibung Oxidierbarkeit von Chrom (III)

Zuerst wurde die Oxidierbarkeit von Cr(III) mittels Luftsauerstoff geprüft. Die Stammlösung mit 1 g Cr(III)/l (Salz: Chrom(III)-Chlorid) ist dunkelblau und stört dadurch die Chromatmessung. Um Verfälschungen auszuschliessen, wurden Proben mit hundertfacher Verdünnung, also 10 mg Cr(III)/l hergestellt. Bei Zugabe von NaOH fällt hellblaues Cr(III)-Hydroxid aus, was die konzentrierte Lösung trübt, in der verdünnten Lösung jedoch nicht sichtbar ist.

250 ml Cr(III)-Lösung wurden nach pH-Einstellung in einer Gaswaschflasche für 24 h durch eine Fritte mit Pressluft belüftet (Proben Cr1.2 & Cr1.4). Als Nullmessung wurden 250 ml Lösung in einem offenen Becherglas stehen gelassen und mit einem Magnetrührer gerührt (Proben Cr1.2N & Cr1.4N). Nach 24 h wurden jeweils 20 ml Probe genommen, filtriert und auf Chromat getestet.

Im folgenden Versuch wurde untersucht, ob eine gesättigte Kaliumperchlorat-Lösung Cr(III) zu oxidieren vermag. Dazu wurden jeweils 100 ml Cr(III) Lösung und 100 ml gesättigte  $\text{KClO}_4$  Lösung vermischt und in Schottflaschen für 24 h über Kopf geschüttelt (Proben Cr2.2 & Cr2.4). Für die Nullmessungen wurde deionisiertes Wasser anstelle von  $\text{KClO}_4$ -Lösung verwendet (Proben Cr2.2N & Cr2.4N).

Nach jeweils 24 h Versuchsdauer wurden 20 ml Proben genommen, filtriert und photometrisch auf Cr(VI) getestet.

##### 3.1.3 Ergebnisse Oxidierbarkeit von Cr(III)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 ersichtlich. Sauerstoff vermag wie erwartet Cr(III) nicht zu Chromat zu oxidieren. Die Kaliumperchlorat-Proben weisen zwar kleine Chromatkonzentrationen auf, jedoch wurde auch wenig Chromat in den Nullproben gefunden. Allgemein sind die Chromatkonzentrationen sehr gering und am Detektionslimit der verwendeten Messinfrastruktur und können daher auch auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein

(wahrscheinlich enthält das Kaliumperchlorat geringe Spuren an farbigen Salzen, die mittels Fotometer irrtümlich als Chromat ausgewiesen wurden).

Der Redoxreihe zufolge, vermag Perchlorat unter Standardbedingungen Cr(III) nicht zu oxidieren. In diesen Proben sowie in den Nullproben wurden leicht positive eH-Werte gemessen. In Kombination mit dem eingestellten hohen pH-Wert in den Proben werden Bedingungen erreicht, die der Stabilitätszone von Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) im Pourbaix Diagramm (Abbildung 3.1) nahekommen. Die beobachtete Oxidation ist daher nicht auf die Wirkung von Kaliumperchlorat zurückzuführen.

*Tab. 3.1 Ergebnisse Oxidierbarkeit von Cr(III). Sauerstoff vermag Cr(III) nicht zu oxidieren. Mit  $\text{KClO}_4$  wurden geringe Chromatkonzentrationen gemessen. Allerdings wurde auch in den Nullmessungen Chromat festgestellt.*

| Oxidationsmittel | Probe  | Cr(III) mg/l | pH vor Versuch | pH nach Versuch | Cr(VI) mg/l |
|------------------|--------|--------------|----------------|-----------------|-------------|
| Sauerstoff       | Cr1.2  | 1000         | 12.4           | 10.41           | <0.01       |
|                  | Cr1.4  | 10           | 12.5           | 10.31           | <0.01       |
| H <sub>2</sub> O | Cr1.2N | 1000         | 12.5           | 12.5            | 0.014       |
|                  | Cr1.4N | 10           | 12.5           | 12.5            | <0.01       |

| Oxidationsmittel | Probe  | Cr(III) mg/l | pH vor Versuch | pH nach Versuch | Cr(VI) mg/l |
|------------------|--------|--------------|----------------|-----------------|-------------|
| $\text{KClO}_4$  | Cr2.2  | 1000         | 12.4           | 12.1            | 0.055       |
|                  | Cr2.4  | 10           | 12.5           | 12.6            | 0.013       |
| H <sub>2</sub> O | Cr2.2N | 1000         | 12.3           | 11.7            | 0.012       |
|                  | Cr2.4N | 10           | 12.5           | 12.7            | 0.02        |

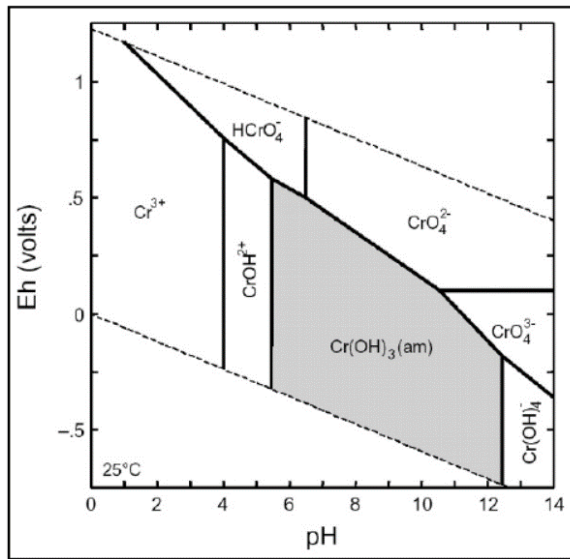


Abb. 3.1: Pourbaix Diagramm für Chromspezies.

#### 3.1.4 Versuchsbeschreibung Oxidierbarkeit von Eisen(II)

Für die Eisenlösung wurde Eisen(II)-Sulfat ( $\text{FeSO}_4$ ) verwendet. Bei Zugabe von  $\text{NaOH}$  fällt graugrünes  $\text{Fe(II)}$ -Hydroxid aus. Wird dieses zu  $\text{Fe(III)}$ -Hydroxid oxidiert (z.B. durch Aufnahme von Luftsauerstoff), so findet ein Farbumschlag des Niederschlags von graugrün zu orange statt. 250 ml einer Lösung mit 1 g  $\text{Fe(II)}/\text{l}$  wurden nach pH Einstellung sprudelnd mit Pressluft für 24 h belüftet (Probe Fe1.2). Danach wurde untersucht, ob sich der Niederschlag verfärbt hatte, eine Probe von 20 ml genommen, filtriert und photometrisch auf  $\text{Fe(II)}$  getestet. Für die Nullmessung wurde 250 ml Lösung nach pH Einstellung in einer offenen Gaswaschflasche 24 h mit einem Magnetrührer gerührt (Probe Fe1.2N).

Beim Versuch mit Kaliumperchlorat wurden 100 ml Eisen(II)-Lösung (pH 12.5) in Schottflaschen mit 400 ml gesättigter  $\text{KClO}_4$  Lösung vermengt, analog zu den  $\text{Cr(III)}$  Lösungen für 24 h geschüttelt und danach auf Farbumschlag geprüft (Probe Fe2.2). Für die Nullmessungen wurde deionisiertes Wasser verwendet (Probe Fe2.2N).

#### 3.1.5 Ergebnisse Oxidierbarkeit von $\text{Fe(II)}$

Wird die Eisen(II) Lösung mit Pressluft belüftet, ändert sich die Färbung des Niederschlags innert weniger Minuten von graugrün zu orange, was die Oxidation des  $\text{Fe(II)}$  Hydroxids zu  $\text{Fe(III)}$ -Hydroxid anzeigt (Abbildung 3.2). Nach 24 h Belüftung konnte kein gelöstes  $\text{Fe(II)}$  mehr nachgewiesen werden. Dies lässt auf vollständige Oxidation schliessen.

Kaliumperchlorat als Oxidationsmittel in wässriger Lösung ist nicht stark genug, um Eisen(II) zu oxidieren: Es wurde kein Farbwechsel des Niederschlags beobachtet. Die Resultate sind in Tabelle 3.2 ersichtlich.

Tab. 3.2: *Ergebnisse Oxidierbarkeit von Fe(II). Sauerstoff oxidiert Fe(II). Mit  $\text{KClO}_4$  geschah kein Farbumschlag und somit keine Oxidation.*

| Oxidationsmittel | Probe  | Fe(II) mg/l | Farbwechsel | pH vor Versuch | pH nach Versuch | Residual Fe(II) mg/l |
|------------------|--------|-------------|-------------|----------------|-----------------|----------------------|
| Sauerstoff       | Fe1.2  | 1000        | JA          | 12.74          | 12.7            | < 0.01               |
| H <sub>2</sub> O | Fe1.2N | 1000        | NEIN        | 12.4           | 12              | < 0.01               |

| Oxidationsmittel  | Probe  | Fe(II) mg/l | Farbwechsel | pH vor Versuch | pH nach Versuch | Residual Fe(II) mg/l |
|-------------------|--------|-------------|-------------|----------------|-----------------|----------------------|
| KClO <sub>4</sub> | Fe2.2  | 1000        | NEIN        | 12.7           | 12.4            | 0.024                |
| H <sub>2</sub> O  | Fe2.2N | 1000        | NEIN        | 12.6           | 12.5            | 0.026                |



Abb. 3.2: *Farbwechsel von Fe(II) Hydroxid (links, grüngrau) zu Fe(III) Hydroxid (rechts, orange) nach der Belüftung mit Pressluft (Probe Fe1.2).*

### 3.2 Wirkversuch: Versuch mit Holzaschen durch „in situ“-Behandlung

#### 3.2.1 Versuchsbeschreibung

Nachdem sich in den Tastversuchen Sauerstoff als potentielltes Oxidationsmittel für das modifizierte Holzascheneluat erwiesen hat, wurde im Wirkversuch geprüft, ob ein mit reinem

Sauerstoff belüftetes Holzascheneluat ein Eisendepot „inaktivieren“ kann, bevor das Eisen aus der Asche eluierendes Chromat reduzieren kann.

Es wurden zwei Chargen eines Gemisches aus Holzasche mit 5 Gew% Eisensulfat hergestellt. Dabei wurde 1 g, bzw. 0.5 g  $\text{FeSO}_4$  in einer Reibschale verrieben und mit 20 g, bzw. 10 g Holzasche vermengt. Zwei Gaswaschflaschen wurden mit 200 ml Wasser gefüllt und mit einer feinen Fritte für eine Stunde begast um das Wasser mit Sauerstoff zu sättigen. In die beiden Flaschen wurden die jeweiligen Holzaschen-Eisensulfat-Gemische langsam in das sprudelnde Wasser gegeben und für 24 h weiter belüftet (Feststoff zu Wasser Verhältnis 1:10 bzw. 1:20). Der Versuch wurde einmal neutral (deionisiertes Wasser) und ein zweites Mal mit 0.01-M Natronlauge (pH 12) angesetzt (Proben W1, W2 & W1.1, W2.1). Als Nullmessung wurde die Holzasche mit und ohne Eisensulfat in Schottflaschen für 24 h "über Kopf" 1:10, bzw. 1:20 eluiert (Proben W3, W4 & W3.1, W4.1).



*Abb. 3.3: Aufbau Wirkversuch. Gemische aus Holzasche und Eisensulfat in Wasser (Feststoff zu Wasser 1:10 und 1:20) werden mit reinem Sauerstoff begast.*

### 3.2.2 Ergebnisse Wirkversuch

In Tabelle 3.3 sind die Resultate des Wirkversuchs ersichtlich. Die unbelüfteten 1:10 und 1:20 Nullmessungen der Holzasche ergeben eine Konzentration im Eluat von rund 4 bzw. 2 mg  $\text{Cr(VI)}$ /l. Der Gehalt im Feststoff liegt bei 40 mg  $\text{Cr(VI)}$ /kg. Die Nullmessung mit Holzasche und Eisensulfat weist erwartungsgemäss kein Chromat auf, da  $\text{Fe(II)}$  das gesamte Chromat reduziert.

Die belüfteten Proben aus Holzasche und Eisensulfat weisen geringe Chromatkonzentrationen auf. Bei einer 1:10 Verdünnung werden in der alkalischen, belüfteten Probe (W2) rund 5 % der Chromatkonzentration in der Nullmessung (W3) festgestellt. In der neutralen, belüfteten Probe (W1) ist die Konzentration noch halb so gross wie in W2.

*Tab. 3.3 Ergebnisse der Wirkversuche und Nullmessungen. Belüftung der Eluate mit reinem Sauerstoff.*

| <b>Fest/Flüssig<br/>1:10</b> |                                                                      | <b>Cr(VI)<br/>mg/L</b> |  | <b>Fest/Flüssig<br/>1:20</b> | <b>Cr(VI)<br/>mg/L</b> |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------|--|------------------------------|------------------------|
| <b>W1</b>                    | Belüftet neutral + FeSO <sub>4</sub>                                 | 0.12                   |  | <b>W1.1</b>                  | 0.05                   |
| <b>W2</b>                    | Belüftet pH 12 + FeSO <sub>4</sub>                                   | 0.2                    |  | <b>W2.1</b>                  | 0.06                   |
| <b>W3</b>                    | Nullmessung 24 h Eluat<br>unbelüftet Holzasche                       | 4.1                    |  | <b>W3.1</b>                  | 2                      |
| <b>W4</b>                    | Nullmessung 24 h Eluat un-<br>belüftet Holzasche + FeSO <sub>4</sub> | < 0.01                 |  | <b>W4.1</b>                  | < 0.01                 |

### 3.2.3 Interpretation Wirkversuche

Der Sauerstoff oxidiert das anscheinend noch vorliegende Eisen(II)-Depot aus der Holzasche. Das Eisen vermag nicht mehr das gesamte aus der Holzasche eluierende Chromat zu reduzieren und es bleibt ein kleiner Teil in der Lösung messbar. Allerdings werden in der alkalischen, belüfteten Probe (W2) nur ca. 5 % des gesamten Chromats (W3) gemessen. Die Wirkung des Sauerstoffs ist sehr gering.



## 4 Diskussion

Der Versuch, durch Belüftung mit reinem Sauerstoff das Eisendepot in der Holzasche zu inaktivieren, hat nicht wirklich gut funktioniert. 95% des Chromats aus der Holzasche wurden trotz des oxidierenden Sauerstoffs durch das Eisen reduziert. Die Reduktion des Chromats durch Eisensulfat geschieht schneller als die Oxidation durch den Sauerstoff, was vermutlich in der nur mässigen Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser (9 mg/L bei 20°C) begründet liegt. Der Effekt ist zu klein um mit Sauerstoff eine modifizierte Chromat Eluierungsprozedur zu entwickeln.

Kaliumperchlorat vermochte Eisen(II) nicht zu oxidieren. Weitere potentielle Oxidationsmittel konnten im schmalen Kostenrahmen dieses Projektes nicht validiert werden. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Geschwindigkeit der Oxidation entscheidend für das Ausschalten des Eisendepots ist. Daher kommt als Oxidationsmittel nur eine gut in Wasser lösliche Verbindung in Frage.

Der Wirkversuch wurde mit <0.5 mm abgesiebter Holzasche durchgeführt. Bei Aschen mit grösserer Korngrösse eluiert Chromat unter Umständen etwas langsamer aus den Partikeln, sodass dem Sauerstoff genügend Zeit bleibt, um das Eisen zu oxidieren. Dies konnte in dieser Arbeit allerdings nicht mehr untersucht werden.