

Aus dem Bezirkshygieneinstitut Leipzig, Fachgebiet Bodenhygiene
(Leiter des Institutes: OMR Dr. med. R. Ezold),
aus dem Institut für Kommunalwirtschaft Dresden (Leiter: Dr. B. Metzner)
und von der Abteilung Geologie des Rates des Bezirkes Leipzig
(Abteilungsleiter: Dipl.-Geol. H. Windisch)

Ablagerung von cyanidischem Härtesalz auf einer Kommunalmülldeponie

Von J. G. Tauchnitz, P. Czerney, C. Spreer, G. Kiesel und W. Mahrla

Mit 2 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 17. März 1986)

1. Einleitung

Über die Beseitigung cyanidhaltiger Abprodukte wurde von uns in verschiedenen Arbeiten berichtet (Tauchnitz, Goldberg u. a. 1981, Tauchnitz, Hanrieder u. a. 1982, Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1983, Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1985).

Durchgeführte kleintechnische Abbauprobungen mit verschiedenen Abprodukten und Substraten unterschiedlicher Kommunalmülldeponien (Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1985) sowie modelltheoretische Untersuchungen weisen aus, daß die Deponien nach dem Konzept der gemischten Schadstoffdeponie (Tauchnitz, Kiesel u. a. 1984) aus umwelthygienischer Sicht möglich und verantwortbar sind (siehe auch Collins und Spillmann 1985). Das Cyanid wird durch die chemischen und biochemischen Reaktionsbedingungen in einem Kommunalmülldeponiekörper entgiftet. Es entstehen dabei Thio-cyanationen, Ammoniak, Ameisensäure und Kohlendioxid.

Um die durch theoretische Untersuchungen und durch kleintechnische Laborversuche erhaltenen Erkenntnisse unter Praxisbedingungen zu prüfen, wurde cyanidhaltiges Härtesalz auf einer Versuchsdeponie abgelagert, wobei durch zusätzliches Einbringen von Fäkalien zwei unterschiedliche Reaktionsbedingungen geschaffen wurden. Über die Ergebnisse dieses Versuches soll in vorliegender Arbeit berichtet werden.

2. Material und Methoden

2.1. Standortverhältnisse

Die Versuchsdeponie wurde in einer auflässigen Sandgrube von 14 bis 22 m Tiefe angelegt. Abbauegegenstand waren frühlsterkaltzeitliche Muldeschotter, die als Fein- bis Grobsand, gelegentlich als Mittelkies ausgebildet sind und Durchlässigkeitsbeiwerte (k) in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ m/s aufweisen.

Die Sande sind frei von Grundwasser. Lediglich in den tiefsten Partien, in morphologischen Einsenkungen der Oberfläche des im Liegenden anstehenden Granulits, können geringe Mengen Grundwasser auftreten.

Die Sande werden von 2 bis 9 m mächtigem weichselkaltzeitlichem Lößlehm und Löß überlagert.

Unter den beschriebenen Bedingungen ist der Standort dem potentiell aeroben Typ PA – A2 (Mahrla, Tauchnitz und Hennig 1980, Tauchnitz, Mahrla u. a. 1981) zuzuordnen.

Zum Zweck der Anlage der Versuchsdeponie mit der Möglichkeit einer quantitativen Erfassung und qualitativen Kontrolle des Sickerwassers wurde der Standort auf einer Fläche von 45 m × 90 m künstlich abgedichtet. Als Dichtungsmaterial kam der über den Muldenschottern lagernde Lößlehm mit künstlicher Verdichtung zum Einsatz. Die abgedichtete Fläche wurde in drei etwa gleichgroße Segmente aufgeteilt. Die Segmente sind untereinander und die gesamte Versuchsfläche ist von der Umgebung durch 1 m hohe wallartige Aufschüttungen von verdichtetem Lößlehm getrennt. Jedes Segment wird durch ein Drainagensystem separat in einen Kontrollschacht entwässert (Abb. 1 und 2).



Abb. 1. Versuchsdeponie – Aufsicht.
 1 Segmente der Versuchsdeponie, 2 Kontroll- und Entwässerungsschacht, 3 Drainagen, 4 wallartige Umrandung der Versuchsfläche und der einzelnen Segmente, 5 Härtesalzablagerungsstandort, 6 Spur des geologischen Schnittes, CN⁻-Ablagerung im S2 analog wie im S3 eingezeichnet.

Der künstliche Einbau der Basisabdichtung führt zwangsläufig zum Einstau der Sickerwässer und damit zur Umwandlung des Standortes in den Typ PA – B2 mit Tendenzen zum Typ PAN – B im Niveau der wallartigen Umgrenzung der Basisabdichtung. Die damit verbundenen stark anaeroben Standortverhältnisse kommen im nachgewiesenen NH₄⁺-Gehalt des Sickerwassers (Tab. 1) und des S⁻-Gehaltes im Schürfgut (Tab. 3) zum Ausdruck.

2.2. Material

Auf den Segmenten 2 und 3 der in den Abb. 1 und 2 dargestellten Versuchsdeponie wurden in jeweils einem Schurf von 1 m Tiefe und etwa 2,5 m² Grundfläche

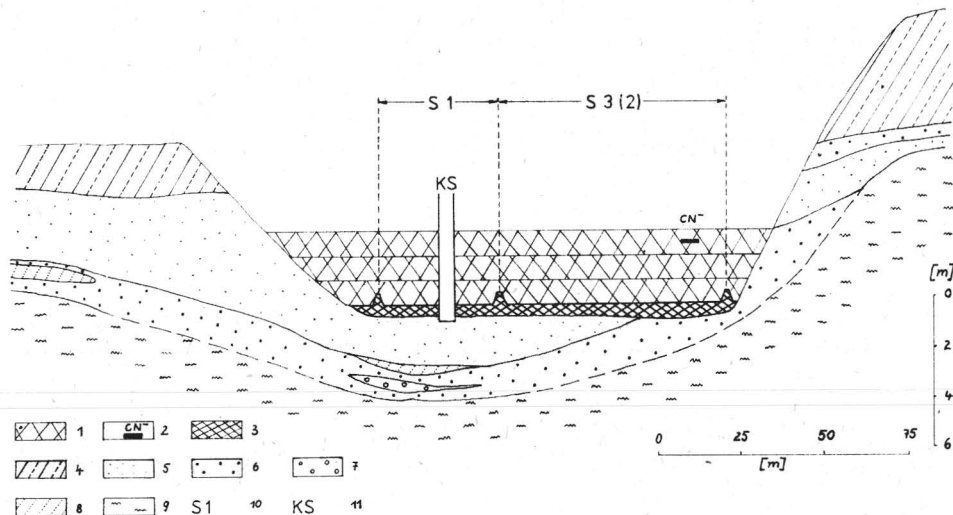


Abb. 2. Geologischer Schnitt durch den Deponiestandort.

1 Kommunalmüll, 2 Härtesalzablagerung, 3 Basisabdichtung, 4 Lößlehm und Löß, 5 Feinsand, 6 Mittel- bis Grobsand, 7 Mittelkies, 8 Schluff, 9 Granulit, 10 Segment der Versuchsdeponie, 11 Kontroll- und Entwässerungsschacht

400 kg unverpacktes cyanidhaltiges Härtesalz eingelagert und mit Hausmüll abgedeckt. Es enthielt noch 5% CN^- und war sehr grobstückig (Blöcke von etwa $20 \times 20 \times 20$ cm und größer). Das anstehende Material (Kommunalmüll mit nichttoxischen industriellen Abprodukten) entspricht dem von Tauchnitz, Kiesel u. a. (1983) beschriebenen. Das eingelagerte Härtesalz befand sich somit etwa 5 m über der dränierten Deponiebasis. Vor Einbau des Härtesalzes waren bereits 100 m^3 Fäkalien (≈ 200 mm) auf die etwa 4 m hohe Müllschicht von Segment 2 gegeben worden (Juni 1982). Später wurden die Fäkalien mit 2 m Kommunalmüll überlagert und nach Einbau des Härtesalzes im Segment 2 (siehe Abb. 2) erneut Fäkalien, diesmal aber ≈ 400 mm, auf die jetzt 6 m hohe Müllschicht aufgebracht. Die Massenbilanz ergibt dabei folgendes Bild:

Auf einer Fläche von 4050 m^2 wurden auf allen drei Segmenten etwa $24\,000 \text{ t}$ o. g. Müll abgelagert. Etwa 12 t dieses Mülls befinden sich unterhalb des abgelagerten Härtesalzes. Damit ergibt sich ein Verhältnis

$$\text{Härtesalz} : \text{Müll} = 1 : 30.$$

Der Versuch lief 425 Tage. Im Versuchszeitraum fielen 744 mm Niederschläge, und die Sickerwassermenge von den Versuchssegmenten 2 und 3 betrug $\approx 0,4 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$. Das zu analysierende Sickerwasser wird über Drainagen in einem Sammelschacht aufgefangen.

Um den Verbleib der Härtesalzblöcke zu überprüfen, wurde nach 425 Tagen an dem Einlagerungsstandort nachgegraben, und es wurden Proben gezogen.

2.3. Methoden

Das Sickerwasser wurde durchschnittlich zweimal monatlich beprobt und nach Entnahme am gleichen Tag auf CN^- analysiert. Die nach Beendigung des Versuches entnommenen Abfallproben wurden in Probenbeuteln abgepackt, im Kühlschrank zwei Tage aufbewahrt und danach auf CN^- , den pH -Wert und auf Schwefelverbindungen untersucht.

Aus den Wasser- und Abfallproben wurde das CN^- nach den DEV (1975) als HCN -Gas ausgetrieben, in NaOH absorbiert und mit einer Durchflußzelle zur amperometrischen Cyanidbestimmung (Pihlar u. a. 1979) bestimmt.

Die S^{--} -Bestimmung erfolgte mit einer ionensensitiven Elektrode (Tauchnitz, Hanrieder u. a. 1984), die Bestimmung des elementaren Schwefels nach einer n-Heptanextraktion gravimetrisch und die Bestimmung des Gesamtschwefels nach TGL 14 481/02.

Der Thiocyanatgehalt wurde nach Austreiben des CN^- nach den DEV (1975) ermittelt. Die Nitratanalysen wurden mittels ionenselektiver Elektrode (Grünke und Hartmann 1978) durchgeführt. Die darüber hinaus in der Tab. 1 angegebenen Werte wurden ebenfalls nach den DEV (1975) bestimmt.

Tabelle 1. Ausgewählte Sickerwasserinhaltsstoffe [mg/l]

	Segment I			Segment II			Segment III		
	\bar{x}	x_{\min}	x_{\max}	\bar{x}	x_{\min}	x_{\max}	\bar{x}	x_{\min}	x_{\max}
K^+	748,6	120	1900	1173,8	260	3200	1285	330	3900
Na^+	487,3	128	985	738,3	190	2230	561,8	100	1215
NO_2^-	1,47	0	8	2,96	0	5,63	13,62	0	119
NO_3^-	34,97	0,9	195	62,15	2	248	65,03	1,8	139
NH_4^+	258,8	17	1071	234,5	34	1020	234,1	60,8	1360
\approx	6,77	2,0	8,6	8,16	2,5	10,5	7,77	2,4	10

\approx : Leitfähigkeit in $mS \cdot cm^{-1}$

3. Ergebnisse und Diskussion

In der Tab. 1 sind ausgewählte Inhaltsstoffe des Sickerwassers angegeben. Die Größenordnung der Konzentrationen der Inhaltsstoffe ist typisch für Kommunalmülldeponien (Stegmann u. a. 1982). Beide Fäkalienaufgaben führten im Sickerwasser nachweisbar zu erhöhten NH_4^+ -Werten (Faktor 2 . . . 5) und CSV (Cr)-Werten (Faktor 2 . . . 3) sowie zu erhöhten SW-Abflüssen (Faktor bis 10 am Anfang, monatelange Abklingkurve) (Quelle: Forschgs. Absch. Ber., ifK 1984). Alle übrigen SW-Kennwerte zeigten dagegen keine tendentiellen Veränderungen, die auf die Fäkalien- und Härtesalzalagerungen hingewiesen hätten (Tab. 1). Von besonderer Bedeutung für die Zielstellung dieses Versuches war die Beantwortung der Frage, ob die Cyanidionen unter den gegebenen Bedingungen mit dem Sickerwasser den Deponiekörper verlassen.

Erwartungsgemäß kann gezeigt werden, daß sich der Cyanidgehalt im Sickerwasser von den Segmenten mit Cyanidablagerung (Segment 2 und 3) im Vergleich zum CN^- -Gehalt des Sickerwassers von dem Segment ohne Cyanidablagerung (Segment 1) nicht erhöht hat (Tab. 2).

Tabelle 2. Mittelwerte \bar{x} der Cyanidgehalte verschiedener Deponie-sickerwässer mit Vertrauensbereich T [95 %]

Deponie	\bar{x} [mg/l]	T [95 %]	n
Versuchsdeponie			
H1			
Segment 1	$6,63 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,70 \cdot 10^{-3}$	21
Segment 2	$7,02 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,23 \cdot 10^{-3}$	22
Segment 3	$6,77 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,37 \cdot 10^{-3}$	22
IA			
KMD - H1*	$10 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,99 \cdot 10^{-3}$	15
KMD*	$10 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,58 \cdot 10^{-3}$	28
KMD	$23 \cdot 10^{-3}$	$\pm 9,02 \cdot 10^{-3}$	11

- IA — Industrieschedeponien
 KMD — Kommunalmülldeponien ohne Versuchsdeponie H1
 (Segmente 1, 2 und 3)
 KMD-H1 — Kommunalmülldeponie H1 einschließlich
 Segmente 1, 2 und 3
 n — Probenzahl
 * Referenzuntersuchungen (Fremdlabor)

Zum Vergleich herangezogene andere Deponiestandorte, auf denen nur Kommunalmüll oder nur Braunkohlenaschen abgelagert wurden, zeigen im Sickerwasser Cyanidgehalte ähnlicher Größenordnung (Tab. 2).

Von Bedeutung für weitere Untersuchungen ist, daß im Sickerwasser von Kommunalmülldeponien und Braunkohlenschedeponien in aller Regel CN^- -Spuren nachweisbar sind.

Um das Verhalten des Härtesalzes im Deponiekörper zu überprüfen, wurden Schürfe an den CN^- -Ablagerungsstandorten durchgeführt. Die Grabungen am Ort der Cyanidablagerungen ergaben nach einem Versuchszeitraum von 425 Tagen nur noch Cyanidgehalte im Müllsubstrat von maximal 4,4 ppm (Tab. 3). Das Müllsubstrat selbst zeigte durch Blaufärbung die Berliner-Blau-Bildung an. Von den Härtesalzstücken waren nur noch wenige kleine Brocken übriggeblieben. Eine Wanderung des Cyanids in größere Tiefen war beobachtbar. Bei einer Tiefe von 180 cm waren allerdings nur etwa 0,5 ppm CN^- nachweisbar.

Tabelle 3. Inhaltsstoffe der Abfallproben des Schurfes vom Segment 3

Tiefe [cm]	CN^- [ppm]	S^{--} [ppm]	$\text{S}^{\pm\circ}$ [ppm]	S_t [ppm]	pH (1 : 2,5 ml 0,1 N KCl)
3	1,93	80	610	15 500	7,9
4	1,20	—	—	—	—
80	0,52–4,42	89,6–256	290–920	1600–5000	7,3–10,1
95	1,56–1,98	12,8–16	690–1450	4800–9600	9,7–9,9
160	0,52	n. n.	200	11 200	8,3
180	0,48–0,51	8,0–54,4	30–200	19 000–21 600	8,0–8,1

n. n.: nicht nachweisbar

—: nicht bestimmt

Die hohen Gehalte an S^{--} , $\text{S}^{\pm\circ}$ und Gesamt-S in den Feststoffproben von Segment 3 lassen in Übereinstimmung mit unseren modelltheoretischen Betrachtungen (Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1985, Hoffmann, Tauchnitz u. a. 1987) eine „schnelle“ Abreaktion (Entgiftung zu SCN^- , NH_3 , CO_2 , Ameisensäure) des Cyanids erwarten. Entsprechend o. g. Berechnung korreliert die Abbaugeschwindigkeit u. a. mit dem Gehalt an $\text{S}^{\pm\circ}$, S^{--} und S-Gesamt.

4. Schlußfolgerungen

Aus den o. g. Ergebnissen des Versuches zur Härtesalzablagerung läßt sich die grundsätzliche Möglichkeit einer umweltverträglichen Ablagerung cyanidhaltiger Abfälle im allgemeinen und von Härtesalz im besonderen ableiten. Die Sickerwasseranalysen lassen erkennen, daß Cyanid eine 5 m mächtige Müllschicht nicht durchdringt, sondern entsprechend unseren Vorstellungen (Tauchnitz, Goldberg u. a. 1981) chemisch und biochemisch umgewandelt wird. Thiocynationen konnten nicht nachgewiesen werden. Demgegenüber war die Bildung von Berliner-Blau im Müllsubstrat festzustellen. Die

Berliner-Blau-Bildung führt zur Migrationshemmung der Cyanidionen; aus dem schwerlöslichen Komplex werden die Cyanidionen nur langsam ausgewaschen (Tauchnitz, Goldberg u. a. 1981).

Unsere bisherigen Arbeiten lassen aufgrund der vorliegenden Ergebnisse den Schluß zu, daß auf einer Kommunalmülldeponie von 6 m Höhe cyanidhaltige Abprodukte abgelagert werden können, ohne daß die Sickerwasserqualität durch CN^- beeinträchtigt wird. Vorzuschlagen wäre hierbei eine Verfahrensweise, die den sogenannten „Dachfanneneffekt“ bzw. das Phänomen des virtuellen Wassers (Mesu 1982, Stegmann und Buck 1982) bei der Sickerwasserbewegung in Kommunalmülldeponien berücksichtigt, wodurch der Migrationsweg zur Umgebung der Deponie vergrößert wird. Das würde eine Ablagerung von jeweils 400 kg cyanidischem Material mit horizontalen Abständen von mehr als 15 m bedeuten, wobei letzterer Wert noch zu optimieren ist. Da es sich hierbei laut Giftgesetz (1977) um Gifte der Abteilung 1 handelt, sind die eingelagerten cyanidhaltigen Abfälle vor Zugriff sicherzustellen, d. h. in etwa 1 m Tiefe zu vergraben.

Da bei diesem Versuch das Mengenverhältnis Cyanid zu Kommunalmüll sehr gering war und sich bei solchen Ablagerungsverhältnissen keine ökonomische Relevanz dieser Technologie ergibt, wäre ein neuer Versuch mit größeren cyanidischen Altsalzmengen zu wiederholen.

Es ist darauf hinzuweisen, daß neben dieser Methode für die „schadlose“ Beseitigung von cyanidhaltigen Härtesalzen noch andere technische Methoden existieren, die Cyanidsalze risikoloser entgiften, und daß eine Altsalzablagerung in jedem Fall zu erhöhten Salzlasten im Sickerwasser führt.

S c h r i f t t u m

- DEV: Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Weinheim: Verlag Chemie 1975.
- Forschungsbericht: Langzeitforschung „Geordnete Deponie“/Mitbeseitigung von Fäkalien. Inst. Kommunalwirtsch. Dresden 1984 (unveröff.).
- Giftgesetz: Gesetz vom 7. April 1977 über den Verkehr mit Giften. GBl. I Nr. 10 S. 103.
- Grünke, U., und P. Hartmann: Ionensensitive Festkörpermembran-Elektroden – Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. Hermsdorfer Techn. Mitt. 51 (1978) 1634 ff.
- Hoffmann, J., J. Tauchnitz u. a.: Zur Kinetik des Abbaus von Cyanidionen in gemischten Schadstoffdeponien II. Hercynia N. F., Leipzig 24 (1987) (im Druck).
- Mahrla, W., J. Tauchnitz und H. Hennig: Die Untersuchung von Deponiestandorten unter Berücksichtigung der Wechselwirkung von Auslaugungen im Deponiekörper im bzw. mit dem Deponieuntergrund – ein methodischer Beitrag zum praktischen Grundwasserschutz. Hercynia N. F., Leipzig 17 (1980) 467–482.
- Mesu, E. J.: Einflußfaktoren auf den Wasserhaushalt von Mülldeponien. In: Gas- und Wasserhaushalt von Mülldeponien. H. 33. Veröff. Inst. Stadtbauwesen TU Braunschweig 1982, 271–288.
- Pihlar, S., L. Kosta und B. Hrstovski: Amperometric Determination of Cyanide by Use of a Flowthrough Electrode. Talanta 26 (1979) 805–810.
- Stegmann, R.: Sickerwasser aus geordneten Deponien. ISWA-J. 28/29 (1979) 12–28.
- Stegmann, R., und R. Buck: Der Einfluß der biochemischen Umsetzungsprozesse auf den Wasserhaushalt von Deponien. In: Gas- und Wasserhaushalt von Mülldeponien. H. 33. Veröff. Inst. Stadtbauwesen TU Braunschweig 1982, 239–258.
- Tauchnitz, J., W. Mahrla u. a.: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 20. Mitt.: Einfluß von Deponie-Standorttypen auf die Redox-Zustände von Deponie-Sickerwässern. Z. f. angew. Geol., Berlin 27 (1981) 12, 574–582.

- Tauchnitz, J., E. Goldberg u. a.: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 9. Mitt.: Beitrag zur Deponie cyanidhaltiger Abprodukte. *Hercynia N. F.*, Leipzig **18** (1981) 185–227.
- Tauchnitz, J., M. Hanrieder, R. Schnabel, G. Kiesel und H. Hennig: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. Fixierung von Cyanidionen mit Braunkohlenfilterasche. *Acta hydrochim. hydrobiol.* **10** (1982) 299–303.
- Tauchnitz, J., G. Kiesel, P. Czerney, W. Mahrla, M. Hanrieder und H. Hennig: Mitbeseitigung von chromhaltigen Abfällen auf einer Komunalmülldeponie und deren Auswirkungen auf die Umwelt. *Hercynia N. F.*, Leipzig **20** (1983) 335–343.
- Tauchnitz, J., J. Hoffmann, W. Mahrla, G. Kiesel, M. Hanrieder, W. Flock und H. Hennig: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 28. Mitt.: Modelltheoretische Darstellung einer gemischten Schadstoffdeponie am Beispiel der Cyanidbeseitigung. *Z. angew. Geol.* **29** (1983) 264–272.
- Tauchnitz, J., M. Hanrieder, G. Kiesel, R. Mahrwald und H. Hennig: Beitrag zur potentiometrischen Sulfidbestimmung. *Acta hydrochim. hydrobiol.* **12** (1984) 315–320.
- Tauchnitz, J., G. Kiesel u. a.: Die gemischte Schadstoffdeponie – Methode zur Beseitigung von schadstoffhaltigen und toxischen Abprodukten. *Z. gesamte Hyg.* **30** (1984) 294–297.
- Tauchnitz, J., J. Hoffmann und G. Kiesel: Zur Kinetik des Abbaus von Cyanidionen in Kommunalmülldeponien. *Hercynia N. F.*, Leipzig **22** (1985) 53–59.
- TGL 14 481/02: Fachbereichstandard „Prüfung fester Brennstoffe“. Bestimmung des Schwefelgehaltes – Gesamtschwefel. Angenommen April 1982.

Dr. sc. nat. Joachim G. Tauchnitz
Dipl.-Chem. Carolus Spreer
Dipl.-Biol. Günter Kiesel
Bezirkshygieneinspektion und Hygieneinstitut
Fachgebiet Bodenhygiene
Beethovenstraße 25
Leipzig
DDR - 7010

Dr. rer. sylv. Peter Czerney
Institut für Kommunalwirtschaft Dresden
Scharffenbergstraße 150
Dresden
DDR - 8030

Dipl.-Geol. Wilfried Mahrla
Rat des Bezirkes Leipzig
Abteilung Geologie
Karl-Liebknecht-Straße 145
Leipzig
DDR - 7030