

Aus der Sektion Chemie
der Karl-Marx-Universität Leipzig

Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte

3. Mitteilung: Zum Deponieverhalten schwermetallionenhaltiger Abprodukte

Von Joachim Tauchnitz, Karl Schöne, Wilfried Mahrla, Rolf Schnabel,
Michael Partisch, Ralf Heber und Horst Hennig

Mit 11 Tabellen

(Eingegangen am 17. April 1978)

1. Einleitung

In der metallverarbeitenden Industrie und im Bergbau fallen beträchtliche Mengen schwermetallionenhaltige Abprodukte an. Das sind Beiz- und Galvanikschlämme, überlagerte Chemikalien, Altsalze und Abraum (Tauchnitz und Scholz 1977). Der größte Teil dieser Abprodukte wird abgelagert. Sie rufen landeskulturelle Schäden, wie Wachstumsdepressionen bei Pflanzen (von Hodenberg 1974), Grund- und Oberflächenwasserverunreinigungen (Steinkamp 1973; Tauchnitz u. a.) und Schäden im ökologischen System (Kovalskij 1977) hervor.

Von Bedeutung ist die Frage, wie die schwermetallionenhaltigen Materialien am zweckmäßigsten abzulagern sind, ohne daß es zu Verunreinigungen des Grundwassers und zu Schäden bei der späteren Kultivierung des entstehenden Ödlandes kommt. Dazu sind Untersuchungen notwendig.

Von einigen Autoren werden für die Sickerwasser von Deponien unterschiedliche Schwermetallionengehalte angegeben (Tab. 1).

In dieser Arbeit werden deshalb vergleichende Untersuchungen über das Reaktionsverhalten der Müllsickerwasser der Deponien Ruhberg und Hohenlauff aus dem Bezirk Leipzig und Kanena aus dem Bezirk Halle gegenüber Schwermetallionen ausgewertet.

Eine bedeutende Komponente der Mülldeponien ist Braunkohlenasche. Da im Gegensatz zu Hausbrandasche Braunkohlelektrofilterasche eines Anfallortes relativ homogen in ihrer chemischen Zusammensetzung und Konsistenz ist, wird in dieser Arbeit am Beispiel einer Asche aus dem VEB EKW, BT „Ernst Thälmann“ der Stadt Leipzig das Reaktionsverhalten von Asche gegenüber Schwermetallionen untersucht.

2. Reaktionsverhalten schwermetallionenhaltiger Abprodukte in Deponien

2.1. Reaktionen mit Müllsickerwasser

Die Müllsickerwasser von den Deponien Kanena, Ruhberg und Hohenlauff enthalten die in Tab. 2 genannten Inhaltsstoffe.

Auf Grund der hohen Werte für den KMnO_4 -Verbrauch, den Chloroformextrakt, die wasserdampfgefährlichen, kupplungsfähigen Substanzen und die Hydrogensulfidionenkonzentration wurde die Deponie Kanena als „reine“ Schadstoffdeponie beschrieben (Tauchnitz u. a. 1979). Der Chemismus des Sickerwassers der Deponie Kanena

Tabelle 1. Schwermetallgehalte von Sickerwasser in der Literatur angeführter Deponiestellen

Inhaltsstoffe	Knoch (1973)					Golwer (1969)		Frost (1977)	
	EC	ZDEI	MG	AN	EM	B 211	205	D 404	
Mn	0,09	n. n.	0,3	3,0	1,04	4,6	12,3	2,3	<0,1
Fe	0,04	0,64	2,3	0,4	0,12	53	75	31,1	4,40
Cu	0,01	0,03	0,09	<0,01	0,01	0,03	0,016	0,01	—
Cr	0,05	0,08	0,31	0,05	n. n.	—	—	—	<0,1
Zn	0,02	0,04	0,29	0,01	n. n.	0,06	0,16	0,059	0,03
Pb	0,03	0,12	0,09	0,03	0,03	0,007	0,001	0,006	<0,1
Hg	<0,03	0,15	+	<0,03	<0,03	—	—	—	0,0008
Cd	n. n.	0,01	0,03	n. n.	n. n.	—	—	—	0,01
As	0,02	0,03	+	0,01	0,09	0,01	0,04	0,012	0,11
H ₂ S	—	—	—	—	—	0,06	0,73	0,29	—
pH	—	—	—	—	—	6,6	6,6	6,5	—

n. n. nicht nachweisbar — nicht bestimmt + Spuren

Konzentrationsangaben: [mg/l], Hg (Knoch 1973) [μ g/l]

Tabelle 2. Sickerwasseranalysen

Inhaltsstoffe in mg/l	Kanena Durchschnitts- werte	Ruhmberg		Hohenlaufft
		14. 11. 1977	18. 10. 1977	17. 10. 1977
NH ₄ ⁺	122,2	220,0	3,7	322,0
Fe ^{++/+++}	n. n.	n. n.	4,1	10,5
Mn ⁺⁺	n. n.	n. n.	7,2	2,7
NO ₂ ⁻	n. n.	n. n.	+	+
NO ₃ ⁻	n. n. bis +	n. n.	+	n. n.
Cl ⁻	2482,2	2571,0	62,1	1773
SO ₄ ⁻⁻	n. b.	n. b.	286,1	1710,0
KH ¹	n. b.	n. b.	12,8	54,6
NKH ¹	n. b.	n. b.	18,1	94,9
GH ¹	114,8	89,6	30,9	149,5
CO ₂ -gebunden	n. b.	n. b.	100,1	429,0
CO ₂ -frei	n. b.	n. b.	53,9	211,2
CO ₂ -kalkaggressiv	n. b.	n. b.	15,2	n. n.
KMnO ₄ -Verb.	1077,2	1760,0	18,9	76,0
w. k. s. ²	1,3	2,8	0,01	0,04
CHCl ₃ -Extr.	53,2	37,0	13,0	12,0
BSB ₅	346,4	280,9	56,18	400,0
H ₂ S [mol · l ⁻¹]	1,9 ... 2,2 · 10 ⁻²	2,13 · 10 ⁻²	n. n.	+
O ₂ -sofort	n. n.	n. n.	n. b.	n. b.
κ [mS cm ⁻¹] ³	n. b.	22,5	n. b.	n. b.
pH	8,5	8,3	7,1	7,1

¹ [° dH]; KH \triangleq Karbonat-; NKH \triangleq Nichtkarbonat-; GH \triangleq Gesamthärte

² Wasserdampf flüchtige, kupplungsfähige Substanzen

³ Leitfähigkeit

+ Spuren; +++ sehr stark n. n. nicht nachweisbar n. b. nicht bestimmt

zeigt für den Müll- und Wasserkörper ein stark anaerobes System an (Schwille 1977; Löhnert 1973).

Gleiches läßt sich nicht für die geordneten Deponien Ruhberg und Hohenlauffagen, die seit Mai 1977 bzw. 1972 bewirtschaftet werden.

Stellvertretend für die Fällungsreaktionen der Schwermetallionen in der Reduktionszone einer Mülldeponie (Golwer 1969; Wolters 1965; Kemmerling 1975) stehen die im folgenden beschriebenen Reaktionen des Müllwassers der Deponie Kanena.

2.1.1. Reaktion der schwermetallionenhaltigen Substrate mit dem Müllsickerwasser der Deponie Kanena

Im Filtrat des Sickerwassers der Deponie Kanena sind die in Tab. 3 aufgeführten Metallionen nachweisbar. Das Filtrat ist frei von Schwermetallionen. Dagegen enthalten die Sinkstoffe der Wasserproben Schwermetallionen. Diese liegen auf Grund der hohen Hydrogensulfidionenkonzentration und des erhöhten pH-Wertes als Sulfide und Hydroxide vor.

Tabelle 3. Metallionen des Wassers der Deponie Kanena und der Sinkstoffe

Metallionen	Wasser (filtriert)	Filterkuchen	Wasser (unfiltriert)
Na	+++	—	+++
K	+++	—	+++
Mg	+++	—	+++
Ca	+++	—	+++
Sr	+	—	+
Sn	—	—	—
Pb	—	—	—
Bi	—	—	—
Fe	—	+++	++
Co	—	—	—
Ni	—	+++	+
Cr	—	++	+
Zn	—	++	+
Cd	—	+	—
Hg	—	—	—
Cu	—	++	+
Mn	—	++	+
Mo	—	—	—
Cl	+++	—	+++
Br	++	—	++

+++ Hauptbestandteile

++ Nebenbestandteile

+ Spuren

— nicht nachweisbar

Die Tab. 3 zeigt, daß durch den Chemismus der Deponie Kanena die umweltproblematischen Schwermetallionen ausgefällt werden.

Um zu prüfen, wie groß die Fällkapazität des Sickerwassers für Schwermetallionen ist, wurde dieses mit bekannten Konzentrationen von Schwermetallionen versetzt. In Tab. 4 ist das Fällungsvermögen des Sickerwassers für Schwermetallionen angegeben.

Tabelle 4. Fällungsvermögen des „Müllwassers“ der Deponie Kanena

Ion	C°_{HS-}	C°_{Mz+}	C_{HS-}	C_{Mz+}
Hg ²⁺	10,00	2,00	7,92	0
	10,00	4,00	5,88	0
	10,00	8,00	1,76	0
	6,00	6,00	0	0
	4,00	6,00	0	2,02
Cd ²⁺	10,00	2,00	7,86	0
	10,00	4,00	5,80	0
	10,00	6,00	3,72	0
	40,40	7,70	26,10	0
	38,90	14,80	17,70	0
	37,50	21,50	10,60	0
	36,20	27,60	6,50	0
	35,00	33,00	1,75	0
	33,90	38,70	—	Cd ⁺⁺ -Überschuß
Cu ²⁺	10,00	4,00	5,80	0
	10,00	8,00	1,62	0
	5,00	6,00	0	1,03
	5,00	8,00	0	3,24
	5,00	10,00	0	5,42
As ³⁺	40,40	5,80	29,80	—
	38,90	11,10	21,10	—
	37,50	16,10	16,40	—
	36,20	20,70	11,20	—
	35,00	25,00	6,70	—
	33,20	29,00	2,90	—
	32,80	32,80	0,05	—
Hg ²⁺ Cd ²⁺	10,00	4,00	1,68	0
		4,00		
	10,00	6,00 4,00	0	Spuren 0
	10,00	4,00 6,00	0	0 0,144

Ion : untersuchte Ionenart

C°_{HS-} : HS⁻-Konzentration vor der Fällung [mval · l⁻¹]

C°_{Mz+} : Metallionenkonzentration vor der Fällung [mval · l⁻¹]

C_{HS-} : Restkonzentration [mval · l⁻¹]

C_{Mz+} : Restkonzentration [mval · l⁻¹]

Die Werte der Tab. 4 zeigen eine quantitative Umsetzung der Schwermetallionen mit den Hydrogensulfidionen an:

Die Fällung gehorcht folgenden Bedingungen:

1. für $C^{\circ}_{HS-} > C^{\circ}_{Mz+}$ gilt $(C^{\circ}_{HS-} - C^{\circ}_{Mz+}) > C_{HS-}$

2. für $C^{\circ}_{HS-} < C^{\circ}_{Mz+}$ gilt $(C^{\circ}_{Mz+} - C^{\circ}_{HS-}) < C_{Mz+}$

Der Mehrverbrauch an Hydrogensulfidionen bei der Fällung ist auf zwei Ursachen zurückzuführen:

- Der Gehalt an Hydrogensulfidionen im Wasser verringert sich durch Oxydation zu elementarem Schwefel (s. Tab. 10).
- Die gefällten Sulfide adsorbieren HS^- -Ionen (Remy 1965).

Andere Inhaltsstoffe des Müllsickerwassers sind für die Sulfidfällung nicht von Bedeutung. Die Fällkapazität für die in Tab. 5 angegebenen Schwermetallionen wird unter Voraussetzung einer 90 %igen Auslastung angeführt. Bemerkenswert ist das Ergebnis, daß z. B. 4,00 kg Quecksilbersalze (berechnet auf Hg^{2+} -Gehalt) in einem Kubikmeter des anstehenden Müllsickerwassers abgelagert werden können, ohne daß eine Abwanderung dieser Ionen erfolgt.

Tabelle 5. Fällkapazität des „Müllwassers“ der Deponie Kanena ($2,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l HS^-)

Ion	Kapazität in kg/m^3
Hg^{++}	4,0
Pb^{++}	4,16
Cd^{++}	2,26
Cu^{++}	1,30
Zn^{++}	1,30
Ni^{++}	1,16
Co^{++}	1,16
Tl^+	4,10

2.1.2. Reaktionen der schwermetallionenhaltigen Substrate mit den Müllsickerwässern der Deponien Hohenlaufft und Ruhmberg

Aus Tab. 2 sind die Inhaltsstoffe beider Sickerwässer zu entnehmen. Beide Sickerwässer zeigen kein Fällvermögen gegenüber Schwermetallionen. Selbst Hg^{++} -Ionen konnten nicht als HgS gefällt werden. Ursachen dafür sind die zu geringe HS^- -Ionenkonzentration und der pH-Wert.

3. Reaktionen einer Braunkohlenelektrofilterasche mit Schwermetallionen

3.1. Charakteristik von Braunkohlenaschen

Braunkohlenaschen zeigen je nach Herkunft der Kohle und Entstehung unterschiedliche Inhaltsstoffe. In Tab. 6 sind einige Inhaltsstoffe von Braunkohlenfilter- und Hausbrandasche angegeben. Die Braunkohle für die Braunkohlenfilter- und die Hausbrandasche HBA-1 stammt aus dem Braunkohlenrevier südlich der Stadt Leipzig. Die Hausbrandasche HBA-2 wurde von Kohle aus dem Lausitzer Kohlerevier hergestellt.

Braunkohlenelektrofilterasche reagiert wegen ihrer chemischen Zusammensetzung (hoher Erdalkalioxidgehalt) basisch. Bei der Rücktitration eines Säureüberschusses wird ein OH^- -Gehalt von 7,8 % gefunden. Die Titration eines wäßrigen Auszuges der Asche ergibt, bezogen auf 1 g Asche, einen p-Wert von 7,31 mg OH^- bzw. 13,3 mg Na_2O und einem m-Wert von 7,65 mg OH^- bzw. 13,95 mg Na_2O . Eine erneute Aufschlammung des Filterrückstandes reagiert neutral. Die Alkalität der Asche beträgt 1,4 % Na_2O . Der höhere Gehalt bei der Rücktitration resultiert aus der Gegenwart von Metalloxiden, die in Salzsäure gelöst werden, mit Natronlauge bei $\text{pH} = 4,5$ aber nur teilweise wieder ausfallen. Die Asche ist fast frei von löslichen Karbonaten (0,06 % CO_2).

Tabelle 6. Inhaltsstoffe von Braunkohlenasche (in %) (außer Spurenelementen)

Inhaltsstoffe	BFA ¹	HBA-1 ²	HBA-2 ²
SiO ₂	13,00	22,75	18,01
Fe ₂ O ₃	8,78	13,17	24,35
Al ₂ O ₃	5,61	9,84	6,37
CaO	20,19	22,54	22,54
MgO	5,64	2,74	5,36
SO ₃	4,40	24,62	15,61
Inertstoffe	43,20	n. b.	n. b.
Sulfid - S	0,37	0,25	0,10

¹ Braunkohlenfilterasche² Hausbrandbraunkohlenasche

Eine polarographische Analyse des überdestillierten Sulfidgehaltes ergab bei 5 Bestimmungen einen Wert von 0,37 %. Er wurde durch komplexometrische Rücktitration eines Cd²⁺-Überschusses nach Fällung des Sulfides bestätigt.

Tabelle 7. Verhalten der Asche gegenüber Schwermetallionen

Ion	Asche (g)	C ^o HS ⁻ [mval]	C ^o Mz ⁺ [mval]	C _{HS⁻}	C _{Mz⁺} (mval)	
					Kompl.	pol.
Hg ²⁺	2,35	0,542	0,400	0,092	—	
	3,29	0,760	0,400	0,258	—	
	3,04	0,702	0,400	0,220	—	
	4,05	0,934	1,200	—	0,224	
	5,20	1,200	2,000	—	0,764	
	5,01	1,156	2,000	—	0,808	
Cd ²⁺	3,05	0,702	0,400	0,252		
	3,67	0,846	0,400	0,380		
	3,22	0,742	0,400	0,298		
	6,20	1,430	2,000	—	0,590	0,550
	5,44	1,246	2,000	—	0,720	0,700
	5,86	1,352	2,000	—	0,610	0,580
Cu ²⁺	2,30	0,530	0,400	0,120	—	
	2,75	0,634	0,400	0,224	—	
	2,95	0,680	0,400	0,250	—	
	2,15	0,696	0,800	—	0,300	0,300
As ³⁺	2,24	0,516	0,150	0,180		
	2,58	0,596	0,150	0,272		
	2,84	0,656	0,300	0,030		
	6,25	1,442	1,500	—	0,600	
	7,83	1,806	1,500	—	0,750	

C^oHS⁻ : HS⁻-Ionenkonzentration vor der FällungC^oMz⁺ : Metallionenkonzentration vor der FällungC_{HS⁻} : HS⁻-Ionenkonzentration nach der FällungC_{Mz⁺} : Metallionenkonzentration nach der Fällung

kompl. : Komplexometrisch bestimmt

pol. : polarographisch bestimmt

3.2. Reaktionen der Braunkohlenfilterasche mit Schwermetallionenhaltigen Produkten

Wäßrige Suspensionen der Asche werden mit definierten Mengen As^{3+} -, Cd^{2+} -, Hg^{2+} - und Cu^{2+} -Lösungen versetzt. Die überstehenden Lösungen werden polarographiert. Aus Tab. 7 ist das Verhalten der Schwermetallionen gegenüber Asche zu entnehmen.

Ähnlich dem Verhalten der HS^- -haltigen Wässer bleibt der HS^- -Gehalt bei Unterschluß des Schwermetallions unter den erwarteten Werten. Die Kapazitätsgrenzen bezüglich der Fällung von Schwermetallionen sind gut erkennbar. Bei Überschluß des Schwermetallions kann aus dessen Restkonzentration derselbe HS^- -Gehalt bestimmt werden, der für die Asche generell gefunden wurde. Bei der Fällung von Metallionen, die schwerlösliche Hydroxide bilden, wird auf Grund der Alkalität der Asche eine höhere Fällkapazität bezüglich der Sulfidbildung vorgetauscht (Tab. 8).

Tabelle 8. Sulfidische und hydroxidische Fällkapazität der Asche

Ion	Asche in g	Ion in mval	Ion n. F. in mval	Ion geb. in mval	Ion geb. in mval/g
Hg^{++}	1,17	0,60	0	0,60	0,513
	1,38	1,00	0,20	0,80	0,580
Cd^{2+}	2,05	1,50	0,10	1,40	0,683
	1,86	3,00	1,70	1,30	0,700
Cu^{2+}	2,37	2,00	0,35	1,65	0,696
	2,66	2,00	0,15	1,85	0,695
As^{3+}	4,27	6,00	3,00	3,00	0,703
	4,83	6,00	2,70	3,30	0,683

n. F. nach der Fällung
geb. gebunden

Beim Ansäuern bzw. Neutralisieren der Suspensionen stellen sich die erwarteten Werte ein (s. Tab. 7). Da die verwendete Asche 0,37 % Sulfidionen enthält, können von einem Gramm 22,9 mg Hg^{++} -Ionen sulfidisch gebunden werden. Dagegen bewirkt die Alkalität und der Sulfidgehalt der Asche eine Fällung von 51,3 mg Hg^{++} -Ionen (Tab. 8).

Im allgemeinen gehorchen die Fällungsreaktionen, analog wie beim Müllsickerwasser, folgenden Bedingungen (Tab. 7):

1. für $\text{C}^{\circ}_{\text{HS}^-} > \text{C}^{\circ}_{\text{MZ}^+}$ gilt $\text{C}_{\text{HS}^-}^{\text{gefunden}} < \text{C}_{\text{HS}^-}^{\text{theor.}}$
2. für $\text{C}^{\circ}_{\text{HS}^-} < \text{C}^{\circ}_{\text{MZ}^+}$ gilt $\text{C}_{\text{MZ}^+}^{\text{gefunden}} < \text{C}_{\text{MZ}^+}^{\text{theor.}}$

Die Ursachen des Mehrverbrauches von Hydrogensulfidionen wurden für die Fällungsreaktionen des Müllsickerwassers beschrieben.

Werden die Differenzen zwischen den gefundenen Metallionenkonzentrationen und den theoretischen Werten verglichen (Tab. 7) mit den Differenzen zwischen der sulfidisch-hydroxidischen und der reinen sulfidischen Fällkapazität (Tab. 8 und 7), so erscheinen die ersteren vernachlässigbar gering. Sie lassen sich durch Adsorption an den sulfidischen Niederschlägen erklären.

Unter Voraussetzung einer 90 %igen Auslastung der sulfidischen Fällkapazität der Asche bezüglich der Schwermetallionen sind die in Tab. 9 angeführten Werte zu nennen.

Tabelle 9. Sulfidische Fällkapazität der E-Filterasche

Ion	Kapazität in kg/t
Hg ²⁺	19,6
As ³⁺	4,9
Pb ²⁺	20,0
Cd ²⁺	11,0
Cu ²⁺	5,7

4. Schlußfolgerungen

In den Tab. 5 und 9 werden die sulfidischen Fällkapazitäten des Müllsickerwassers der Deponie Kanena und einer Braunkohlenfilterasche angegeben. Diese Werte zeigen die Möglichkeit einer umweltfreundlichen Ablagerung schwermetallionenhaltiger Produkte an. Die Schwermetallionen werden als Sulfide festgelegt, und eine Abwanderung in das Grundwasser bzw. den Boden wird stark gehemmt. Deshalb sind bei der Ablagerung von schwermetallionenhaltigen Abprodukten folgende Bedingungen einzuhalten:

- Schwermetallionenhaltige Abprodukte sind in basischer und sulfidhaltiger Asche entsprechend den in Tab. 9 genannten Mischungsverhältnissen abzulagern.
- Für die Ablagerung derartiger Abprodukte sind solche Deponien auszuwählen,
- deren Sickerwasser genügend HS⁻-Ionen enthält (ähnlich dem Sickerwasser der Deponie Kanena) und basisch reagiert,
- die über große Bereiche anaerober Zonen verfügen (Verdichtungsdeponien, Kemmerling 1975),
- auf denen viel basische und sulfidische Asche abgelagert wird,
- die über eine große Schütthöhe (große anaerobe Zonen, langer Migrationsweg und somit hohe Sorptionswahrscheinlichkeit) verfügen und
- die einen sorptionsfreundigen Untergrund (schluffiges, toniges Material) aufweisen (Frost 1977; Schöttler 1973, 1975).

Im wesentlichen treffen diese Punkte für große, langliegende Deponien zu. Denn mit zunehmender Größe und zunehmendem Alter breiten sich die anaeroben Zonen im Deponiekörper aus (Pöpel 1976). Das zeigt sich in der vermehrten Entwicklung von Methan, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, aber auch in den niedriger werdenden Schwermetallgehalten der Sickerwässer älterer Deponien (Emrich 1972; Kemmerling 1975).

5. Experimentelles

5.1. Polarographische Untersuchungen

Alle Arbeiten wurden am Polarographen OH-105 (Radelkis Budapest) durchgeführt. Die Zelle war mit Tropfzeitgeber ausgestattet (TZG 1, Akademiewerkstätten Berlin). Es wurden nur dc-Polarogramme aufgenommen. Alle Lösungen wurden fünf Minuten mit BGW-Stickstoff (10⁻³ % Sauerstoff) entlüftet.

5.1.1. Sulfidbestimmung

5.1.1.1. Sulfidbestimmung im Müllwasser

1 ml Müllwasser (1:10 verdünnt) wurde in der Zelle zu 9 ml entlüfteter 0,1 N NaOH-Lösung gegeben, kurz mit Stickstoff durchmischt und zwischen -0,4 V und -1,0 V (SCE) polarographiert. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte aus einer Vergleichsgeraden (Eichkurve). Die Vergleichsgerade wurde mit verschiedenen Sulfidkonzentrationen durch Verdünnung einer Standardlösung erhalten. Die Polarogramme wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen.

Die Konzentrationsabhängigkeit des gemessenen Diffusionsstromes ist in weiten Konzentrationsbereichen linear. Der Gehalt an Hydrogensulfid im Müllwasser verringert sich durch Oxydation zu elementarem Schwefel (Tab. 10).

Tabelle 10. Verringerung des Sulfidgehaltes des Müllwassers der Deponie Kanena

Zeit in h	C_{HS^-} in mol/l
0	$2,13 \cdot 10^{-2}$
24	$2,11 \cdot 10^{-2}$
48	$2,09 \cdot 10^{-2}$
72	$2,04 \cdot 10^{-2}$

Standardlösung: 240 mg $Na_2S \cdot 9 H_2O$ (suprapur) werden in 100 ml 0,1 N NaOH gelöst, die vor dem Lösevorgang entlüftet und unter Luftausschluß aufbewahrt wurde. Die Titerbeständigkeit ist vom Luftausschluß abhängig. Die Lösung muß nach wenigen Tagen erneuert werden (2 bis 3 Tage).

5.1.1.2. Sulfidbestimmung in der Elektrofilterasche

Etwa 1 g Asche wurde genau eingewägt, mit 100 ml Wasser aufgeschlämmt. Es tritt nach kräftigem Schütteln rasche Fällung ein. Von der klaren überstehenden Lösung wird 1 ml zur polarographischen Bestimmung verwendet. Die Durchführung wird von Tauchnitz u. a. detailliert beschrieben.

5.1.1.3. Sulfidbestimmung im Müllwasser nach Belastung mit Schwermetallionen

Zu 10 ml Müllwasser, das auf eine Konzentration von $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/l bezüglich der HS^- -Ionenkonzentration verdünnt wurde, wurden bestimmte Volumina Titerlösungen der zu fällenden Metallionen gegeben. Dann wurde auf 100 ml aufgefüllt. Von der klaren überstehenden Lösung wurde 1 ml mit 0,1 N NaOH auf 10 ml aufgefüllt und polarographiert (s. 5.1.1.1.).

5.1.1.4. Sulfidbestimmung in wäßrigen Ascheaufschlammungen nach Belastung mit Schwermetallionen

Etwa 1 bis 5 g Asche (genaue Einwaage s. Tab. 7 und 8) wurden in Wasser aufgeschlämmt und bestimmte Volumina Titerlösungen der zu fällenden Metallionen zugegeben. Dann wurde auf 100 ml aufgefüllt und fünf Minuten geschüttelt. Die Sulfidbestimmung erfolgte aus der klaren überstehenden Lösung in bekannter Weise.

5.1.2. Metallionenbestimmung

Wenn die zum Müllwasser bzw. zur Ascheaufschlammung zugefügten Metallionenkonzentrationen im Überschuß (also oberhalb der Sulfidkapazität) vorlagen, so konnte kein Sulfid mehr nachgewiesen werden.

Wegen der Alkalität der Vorlage fallen aber dann teilweise die Metallhydroxide aus. Deswegen wurde in diesem Fall das System sauer gemacht ($pH \approx 1$). Aus der klaren überstehenden Lösung wurde ein bestimmtes Teilvolumen mit Leitelektrolyt auf 50 ml aufgefüllt, wovon 10 ml polarographiert wurden. Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten nach einer Vergleichsgeraden (Ergebnis: Tab. 7) (Tab. 11).

Tabelle 11. Bedingungen für die Metallionenbestimmungen

Ion	Leitelektrolyt	Spannungsbereich
Cu ⁺⁺	0,1 M NH ₃ /0,1 M NH ₄ ⁺	-0,2 ... -0,8 V
Cd ⁺⁺	0,1 M HCl	-0,4 ... -0,9 V
Pb ⁺⁺	0,1 M HCl	-0,2 ... -0,7 V

5.2. Volumetrische Bestimmungen

5.2.1. Metallionenkonzentrationen

Der nach der Fällung des Sulfids verbleibende Überschuf an Metallionen wurde für Hg²⁺, Cu²⁺ und Cd²⁺ komplexometrisch und für As³⁺ bromometrisch bestimmt. Die Fällung wurde in analoger Weise – wie bei der polarographischen Sulfidfällung beschrieben – durchgeführt. Ein abgemessener Teil der überstehenden Lösung wurde titriert. Bei der As³⁺-Bestimmung muß wegen der höheren Konzentration der Titerlösung mit größeren Ausgangskonzentrationen gearbeitet werden.

Ion	Titerlösung	pH	Indikatoren
Hg ²⁺	0,01 M ÄDTA	5 ... 6	Xylenolorange
Cd ²⁺	0,01 M ÄDTA	5 ... 6	Xylenolorange
Cu ²⁺	0,01 M ÄDTA	≈ 8	Murexid
As ³⁺	0,1 N BrO ₃ ⁻	stark sauer	potentiometrisch

5.2.2. Alkalitätsbestimmung in der Asche

5 g Asche wurden in etwa 100 ml Wasser aufgeschlämmt, 5 min geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wurde mit 0,1 N HCl-Lösung gegen Phenolphthalëin und Methylrot/Methylenblau titriert. Der erste Verbrauch entspricht dem Gehalt von Na₂O, die Differenz der verbrauchten Mengen dem Karbonatgehalt. Die aus 5 Messungen ermittelten Werte schwanken um ± 2 %. Eine erneute Aufschlammung des Filtrerrückstandes ist neutral.

5.3. Wasseranalysen

Die Wasseranalysen des Wassers der Deponien Kanena, Ruhmberg und Hohenlauff wurden nach den DDR-Standards (außer HS⁻-Gehaltsbestimmung) durchgeführt (Autorenkollektiv 1971–1976).

5.4. Ascheanalysen

5.4.1. Braunkohlenelektrofilterasche

Für die Überlassung der E-Filterascheanalysen (HCl-Auszug) danke ich Herrn Narewski vom VEB Energiekombinat West, Betriebsteil „Ernst Thälmann“ (außer S²⁻-Bestimmung).

5.4.2. Hausbrandbraunkohlenasche

Die Analysen der Hausbrandasche wurden vom Institut für Energetik Leipzig angefertigt.

5.5. Bestimmung der Schwermetallionen des Müllwassers der Deponie Kanena (s. Tab. 3)

Die Schwermetallionen wurden mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer VRA 1 des VEB CARL ZEISS JENA nachgewiesen.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Möglichkeiten der optimalen Ablagerung von Schwermetallionen, wie Hg^{++} , As^{3+} , Pb^{++} , Cd^{++} und Cu^{++} , auf bestehenden Deponien und gemeinsam mit Braunkohlenfilterasche beschrieben.

Es wird nachgewiesen, daß nur bestimmte Müllsickerwässer aufgrund ihres Chemismus in der Lage sind, Schwermetallionen quantitativ zu fällen.

Die 90%ige Fällkapazität des Müllsickerwassers der Deponie Kanena wird angegeben. Die Eigenschaften von wäßrigen Suspensionen bzw. Lösungen von Braunkohlenfilterasche zeigen ein Fällvermögen für Schwermetallionen an. Es wird die 90%ige Fällkapazität von Braunkohlenfilterasche gegenüber den genannten Schwermetallionen ermittelt.

Aus beiden Untersuchungen werden Schlußfolgerungen für eine aus landeskulturellen Gesichtspunkten optimale Ablagerung von Schwermetallionen gezogen.

Schrifttum

- Autorenkollektiv des Institutes für Wasserwirtschaft: Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchungen, Jena: VEB Gustav-Fischer-Verlag 1971-1976.
- Emrich, G. H.: Guidelines for Sanitary Landfill - Groundwater and Percolation. Compost Science (Emmaus, Pa., USA) 13 (1972) 12-15.
- Frost, R. R., und R. A. Griffin: Effect of pH on Adsorption of As and Se from Landfill Leachate by Clay. Soil Sci. Soc. Am. J. 41 (1977) 53-57.
- Golwer, A., u. a.: Selbstreinigungsvorgänge im aeroben und anaeroben Grundwasserbereich. Vom Wasser 36 (1969) 64-92.
- Kemmerling, W.: Möglichkeiten und Grenzen der aeroben und anaeroben Deponie. Österr. Gemeindeztg. (Wien) 41 (1975) 118-124.
- Knoch, J.: Untersuchungen und biologische Reinigung von Sickerwasser aus Mülldeponien. Diss. TU Carola-Wilhelmina, Braunschweig, 1973.
- Kovalskij, V. V. M.: Geochemische Ökologie. Berlin: VEB Deutscher Landwirtschaftsverl. 1977.
- Löhnert, E. u. a.: Abfallbeseitigung und Grundwassergefährdung im Ballungsraum Hamburg. Z. Dtsch. Geol. Ges. 124 (1973) 475-489.
- Pöpel, F.: Aerobe Müllrotte und ihr Sauerstoffbedarf. Umweltschutz (Wien) 13 (1976) 152-155.
- Remy, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellsch. Geest & Portig K.-G. 1965.
- Schwille, F.: Grundwasserbelastung durch organische Substanzen. Österr. Wasserwirtsch. 29 (1977) 308-313.
- Schöttler, U.: Die Reinigungswirkung von Böden am Beispiel von Schwermetallen. Z. Dtsch. Geol. Ges. 124 (1973) 555-566.
- Schöttler, U.: Das Verhalten von Schwermetallen bei der Langsamfiltration. Z. Dtsch. Geol. Ges. 126 (1975) 373-384.
- Steinkamp, K.: Geochemische Prospektion im Oberharz, einem alten Bergbaugebiet. Z. Dtsch. Geol. Ges. 124 (1973) 37-49.
- Tauchnitz, J., und H. Scholz: Erfahrungen und Schlußfolgerungen aus einem Jahr Praxis mit der 6. Durchführungsverordnung zum Landeskulturgesetz. die Technik 32 (1977) 693-696.
- Tauchnitz, J., u. a.: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 2. Mitt.: Abgrenzung reiner Schadstoffdeponien zu gemischten Schadstoffdeponien. Hercynia N. F., Leipzig 16 (1979) 000-000.
- Tauchnitz, J., u. a.: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 11. Mitt.: Technologie der gemischten Schadstoffdeponien (in Vorbereitung).
- Hodenberg, A. von: Ermittlung von Toxizitätsgrenzwerten für Cu, Zn, Pb in Getreide, Rotklee und Rüben sowie Aufklärung der Toxizitätsschaden an Feldpflanzenarten im Harzvorland. Diss. Kiel 1974.

Wolters, N.: Alterung, Verwitterung und Auslaugung abgelagerter Feststoffe. Wasser, Luft, Betrieb (1965) 154–156.

Dr. rer. nat. Joachim Tauchnitz
Dr. rer. nat. Karl Schöne
Dipl. Geol. Wilfried Mahrla
Dipl. Chem. Rolf Schnabel
Dr. rer. nat. Michael Partisch
Dr. rer. nat. Ralf Heber
Prof. Dr. sc. Horst Hennig
Karl-Marx-Universität Leipzig
Sektion Chemie
DDR - 701 Leipzig
Liebigstraße 18

Buchbesprechungen

Kumari, Erik: *Der Regenbrachvogel Numenius phaeopus*. Die Neue Brehm-Bücherei Band 501. Wittenberg Lutherstadt: A. Ziemsen Verlag 1977. 64 S., 25 Abb., 4 Tab.

Eine durch jahrzehntelange Beschäftigung mit der Avifauna estnischer Hochmoore gewonnene reiche Erfahrung prädestiniert den Verfasser für die Abfassung einer Artmonographie des Regenbrachvogels. Darauf gründet sich der Wert dieses Heftes, das ansonsten nach dem üblichen Schema der Neuen Brehm-Bücherei abgefaßt ist.

Sehr ausführlich diskutiert der Autor die Habitatansprüche dieser Art in der Brutperiode und auf dem Zuge. Offene Fragen werden dargelegt, wobei erstaunlich ist, wie wenig – im Vergleich zum Großen Brachvogel – über das Verhalten bekannt ist. Hier zeichnet sich ein interessantes Aufgabenfeld für künftige Arbeit ab. Sehr fraglich erscheinen die angegebenen Brutvorkommen dieser boreal-subarktischen Art in den Steppengebieten des südlichen Ural-Vorlandes (S. 14) und der Verfasser betont sicherlich völlig zu Recht, daß nicht brütende Übersommerer wohl häufig die Ursache unbewiesener Vermutungen über Brutvorkommen in südlicheren Gebieten gewesen sind (S. 51). Sehr lückenhaft ist das Verbreitungsbild in Sibirien. Das ausführliche Kapitel über die Wanderungen der Art hätte durch stärkere Raffung gewinnen können. Überhaupt muß man sagen, daß der Vergleich mit dem vom gleichen Verfasser geschriebenen, sehr straffen und komprimierten Artkapitel im „Handbuch der Vögel Mitteleuropas“ (Bd. 7, 1977) etwas zuungunsten des Brehm-Heftes ausfällt. Trotzdem stellt das Heft eine Bereicherung dar, wozu vor allem die vorzügliche Aufarbeitung schwer zugänglicher russischsprachiger Literatur entscheidend beiträgt. Allerdings vermißt man einige im Text zitierte Autoren im Literaturverzeichnis. Ein Sachregister erleichtert die Arbeit mit diesem empfehlenswerten Büchlein.

K. Liedel