

Aus der Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig,
dem VEB Farben- und Lackfabrik Leipzig
und der Bezirks-Hygieneinspektion und dem -institut Leipzig

Modelltheoretische Betrachtungen zum Verhalten von Schwermetallionen in Kommunalmülldeponien am Beispiel von bleiionenhaltigen Abfällen

Von Joachim Hoffmann, Volker Kunze, Günter Kiesel und Joachim G. Tauchnitz

Mit 9 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 3. April 1985)

1. Einleitung

Im Verlaufe der praktisch realisierten großtechnischen chemischen Verfahren und kleintonagigen Produktion von verschiedensten Produkten für die Befriedigung der menschlichen Bedürfnisse in unserer Gesellschaft fallen unterschiedliche Abfallstoffe an, das sind toxische Stoffe, Zwischenprodukte geringerer Giftigkeit usw. Da es sich bei den vorliegenden Prozessen nicht um geschlossene Kreisläufe handelt, macht es sich notwendig, die anfallenden Abprodukte gefahrlos oder unter Verringerung der Toxizität abzulagern bzw. zu beseitigen. Geht man vom Konzept der gemischten Schadstoffdeponie (Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1983) aus, so ist das Ziel dabei, die vorliegenden toxischen Abprodukte durch physikalische und chemische Vorgänge in ihrer Giftigkeit zu verringern, ungiftige Abbauprodukte zu bilden und deren Migration in den geologischen Untergrund zu hemmen (Stumm u. a. 1983, Hartmann 1983, Tauchnitz 1983). Teilt man die ablaufenden Vorgänge in den Deponien nach ihren Wirkprinzipien ein, so gilt dabei folgendes:

1. Adsorptionsvorgänge:

In Kommunalmüll-, Ton-, Lehm und Sandschichten werden je nach vorliegenden chemischen Verhältnissen die abgelagerten Stoffe mehr oder weniger stark adsorbiert (Murali und Aylmore 1983 a, b, Pedram u. a. 1982).

2. Konvektionsvorgänge:

Durch die ständige Zufuhr von Wasser (Niederschläge) werden wasserlösliche Substanzen durch die Deponie in den Untergrund transportiert (Harter und Lehmann 1983, Schweich u. a. 1983).

3. Reaktionsvorgänge oder Gleichgewichtsreaktionen:

Abgelagerte Substanzen reagieren untereinander oder mit ihrer Umgebung zu anderen Produkten (Schweich u. a. 1983, Pave und Pagnotte 1977).

4. Diffusionsvorgänge (Beese und Wierenga 1983):

Da die Ablagerung der toxischen Abprodukte über oder mit porösen Materialien erfolgt, sind neben reinen Konvektionsprozessen auch Transportvorgänge durch Diffusion mitunter von Bedeutung.

Auf Grund der ablaufenden Vorgänge sind die resultierenden Werte der Konzentrationsverläufe der Schadstoffe abhängige Funktionen von Ort und Zeit.

Die Möglichkeit einer modellmäßigen Nachbildung der obigen Vorgänge ist inzwischen weitestgehend bekannt (Stumm u. a. 1983, Hartmann 1983, Pave und Pagnotte 1977, Burns 1983), wobei die außerordentlich rasche Entwicklung der EDV und

die dringende Notwendigkeit zur Lösung auftretender Probleme zu einer vielfältigen Entwicklung der Anwendung von Modellmethoden geführt haben und zukünftig an Bedeutung gewinnen werden. Dabei gilt es, im wesentlichen 3 hauptsächliche Fragen zu klären:

- Feststellung und Voraussage kritischer Belastungen durch schädliche Stoffe unter derzeit gegebenen oder zukünftig möglichen Bedingungen,
- Beurteilung und Festlegung von Maßnahmen und Einschränkungen zum Schutze der Umwelt,
- Abgrenzung und Sanierung bereits eingetretener Schäden.

Die in unserem Falle für die Ablagerung auf gemischten Schadstoffdeponien vorgesehenen Abprodukte besitzen in Tab. 1 aufgeführte Zusammensetzung. Dabei handelt es sich zu etwa 80 % um lösliche oder schwerlösliche anorganische Substanzen und zu etwa 20 % um organische Verbindungen.

Tabelle 1. Zusammensetzung der für die Ablagerung vorgesehenen Abprodukte

Inhaltsstoffe	Masse [%]	
	unterer Wert	oberer Wert
SiO ₂	11	16
Al ₂ O ₃	2	4
TiO ₂	6,3	11
ZnO	10,3	15
Fe ₂ O ₃	7,1	13,2
CaO	6,9	10,5
MgO	4,8	5,7
Pb ₃ O ₄	3,3	5,0
BaSO ₄	7,2	13,1
CuO	0	0,5
MnO	0	0,5
Cr ₂ O ₃	0	0,5
Na ₂ O	1	2,5
K ₂ O	0,2	0,3
Glühverlust	20 %	

Zur Charakterisierung des Verhaltens der Schwermetallionen in der Deponie wurde von uns ein Modell aufgestellt, das folgende Teilvorgänge beinhaltet:

- a) die Beschreibung der zeitlichen Abhängigkeit der Schwermetallkonzentrationen,
- b) die Erfassung der Konvektion, da das Wasser als Transportmedium in Betracht kommt, und
- c) Charakterisierung ablaufender Lösungs- und Ausfällungsreaktionen der anorganischen Bestandteile.

Durch Vorgabe weiterer Systemeigenschaften und Randbedingungen kann das Modell präzisiert und gezielt für das jeweilige zu betrachtende Problem erweitert oder reduziert werden. Durch Wegnahme oder auch zusätzliche Einführung einzelner oder mehrerer Eingangsgrößen kann danach deren unmittelbare Auswirkung auf den, im Modell simulierten Prozeß festgestellt werden.

2. Stationäre Bilanzierung des Reaktionssystems

Da die ablaufenden Vorgänge in einer gemischten Schadstoffdeponie komplexer Natur sind, ist es günstig, durch einfache und überschaubare Modelle bzw. Bilanzierun-

gen sich einen Überblick über wesentliche Teilvorgänge zu verschaffen. Dazu ist folgende Reaktionsbilanz in Verbindung mit Massenbilanzgleichungen geeignet (Parkhurst u. a. 1982).



Voraussetzungen für die Anwendung sind dabei Werte der Eingangs- und Finallösungen bezüglich der Zusammensetzung ihrer Elementenbilanz sowie Angaben zur Charakterisierung der Reaktanten- und Produkt-Phase in Form von Mineralien bzw. organischen Verbindungen und deren Summenformel. Da in der Chemie des Wassers und darin ablaufender Reaktionen eine Vielzahl von Reaktionsmodellen möglich sind, gelten die entsprechenden berechneten Angaben der Phasenänderung auch immer nur für die vorgegebenen Mineralien bzw. organischen Verbindungen.

Da die Bilanzgleichung (1) keine thermodynamischen Kriterien einschließt, sondern nur Betrachtungen zur Elementenbilanzierung, ist es auch möglich, daß resultierende Phasenänderungen thermodynamisch unmöglich oder unwahrscheinlich sind.

Für die Elementenbilanzierung gilt folgende Gleichung

$$\sum_{p=1}^P \alpha_p b_{p,k} = n_{T,k(\text{final})} - n_{T,k(\text{initial})} = \Delta n_{T,k} \quad (2)$$

für jedes Element $k = 1, J,$

wobei die einzelnen Symbole folgende Bedeutung haben:

- P Anzahl der Reaktanten- und Produktphasen des Reaktionschemas,
- α_p berechnete Änderung der p -ten Phase,
- $b_{p,k}$ stöchiometrischer Koeffizient des k -ten Elementes in der p -ten Phase,
- $n_{T,k}$ Gesamt-Molarität des k -ten Elementes in der Lösung,
- J Anzahl der betrachteten Elemente der Berechnung.

Für Probleme, bei denen die resultierenden Phasenänderungen auch auf Mischung unterschiedlicher Eingangslösungen zurückzuführen sind, gilt für die Anzahl der zu betrachtenden Elemente

$$J = P - 1, \quad (3)$$

da für die Anteile α_i der beiden Eingangslösungen gilt:

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1,0 \quad (4)$$

Der Aussagegehalt dieses Bilanzierungsschemas besteht darin, daß die Gesamt-Molarität eines Elementes, die experimentell ermittelt wurde, auf dem Wege der Bilanzierung einzelnen chemischen Verbindungen und Änderungen zugeordnet wird und weiterhin auch Aussagen über mögliche Mischungsvorgänge getroffen werden können.

Solche Bilanzierungsschemen können andererseits auch bei bekannten Reaktionsabläufen zur Beurteilung der Güte von chemischen Analysenverfahren benutzt werden (Hue und Evans 1983, Cousen und Barthels 1983).

In Tab. 2 sind die für die vorgenommenen Berechnungen als repräsentativ aufgenommenen mineralischen und organischen Verbindungen für die 2 Eingangslösungen und die Finallösung gegeben.

Folgende Schlußfolgerungen können gezogen werden:

- a) Die in die Rechnungen einbezogenen Elementbilanzen von 17 chemischen Elementen verdeutlichen die Komplexität der zu beschreibenden Vorgänge.

Die Mehrzahl der Verbindungen liegt bei dieser Berechnung in ausgefallter Form vor.

Tabelle 2. Übersicht der verwendeten Zusammensetzungen in mmol/kg H₂O für die Elementenbilanzierung

Element	Regenwasser (Eingangslösung 1) (nach Rösler und Lange 1974, Schött- ler 1980 a, b)	Farbschlamm (Eingangslösung 2)	Sickerwasser nach Stegmann (1978)
Na	0,326	435	8,09
K	0,004	51	2,97
Ca	0,050	1722	14,56
O	0,537	8308	98,99
C	0,046	0	32,52
Mg	0,033	1190	3,08
Cl	0,355	0	10,126
S	0,100	308,0	0,354
Pb	0,024	4,4	0
Fe	0	889,0	0,048
Mn	0	70,5	0,008
Zn	0	1266,0	0,002
Cr	0,002	65,8	0
Cu	0	62,9	0
Si	0	1831,0	0
Al	0	392,0	0
Ti	0	788,0	0

- b) Da ebenfalls ablaufende Mischungsvorgänge der beiden Eingangslösungen Regenwasser und Farbschlamm betrachtet wurden, kann im Ergebnis unserer Berechnungen festgestellt werden, daß Mischungsverhältnisse von 9 : 1 mit der Überschußkomponente Wasser realisiert wurden, wobei der Farbschlamm in geringerer Menge in der festen Phase vorliegt. Das Wasser hat also 2 wesentliche Funktionen:
- a) Realisierung der chemischen Gleichgewichtsreaktionen in wäßriger Lösung und
 - β) Transport der gelösten Stoffe durch Konvektion.
- c) Diese Bilanzierungsrechnungen besitzen Näherungscharakter, und folgende mögliche Fehlerursachen für Fehleinschätzungen sind zu berücksichtigen:
- fehlendes Analysendatenmaterial,
 - mögliche Analysenfehler oder Schwankungen in natürlichen Systemen,
 - Fehleinschätzungen bei der Festlegung der organischen und mineralischen Verbindungen,
 - Nichtberücksichtigung von thermodynamischen Kriterien und zeitlich abhängigen Vorgängen.

3. Dynamisches Modell zur Beschreibung des Auslaugungsverhaltens von Schwermetallsalzen

Nach den bisher erfolgten Abschätzungen sollte ein Modell zur Beschreibung des Auslaugungsverhaltens von Schwermetallsalzen folgende Vorgänge erfassen:

- a) zeitliche Änderung der Menge der einzelnen Ionenarten und Verbindungen,
- b) den konvektiven Transport durch die gemischte Schadstoffdeponie und
- c) die Charakterisierung der Lösungs- und Ausfällungsvorgänge.

Zunächst galt es, die Löslichkeitskonstanten der Systeme PbS/Lösung, PbCrO₄/Lösung und PbS/PbCrO₄/Lösung für unsere „Deponieverhältnisse“ zu ermitteln. Die Lös-

lichkeitskonstanten wurden in Modellsickerwässern (Tauchnitz, Kunze u. a., im Druck) ermittelt. Einzelne Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Experimentelle Ergebnisse der Auslaugungsversuche

Versuchsnummer	Untersuchtes System	Analyseergebnisse [ppm]		Löslichkeitskonstante [mol/l]		Mittlerer pH-Wert
		Pb ²⁺ *	Cr(III) *	PbCrO ₄	PbS	
1	PbS	0,75 ± 0,37	—	—	7,8 · 10 ⁻³	7,4
2	PbS	1,39 ± 1,22	—	—	1,6 · 10 ⁻²	7,4
3	PbCrO ₄	1,21 ± 0,76	1,65 ± 0,32	1,8 · 10 ⁻³	—	7,7
4	PbCrO ₄	1,66 ± 0,60	8,00 ± 0,63	3,0 · 10 ⁻⁴	—	7,5
5	PbCrO ₄	0,83 ± 0,27	1,73 ± 0,24	3,0 · 10 ⁻²	—	7,5
6	PbS/PbCrO ₄	4,99 ± 2,77	6,84 ± 2,30	1,1 · 10 ⁻³	1,8 · 10 ⁻²	7,1
7	PbS/PbCrO ₄	2,96 ± 1,21	4,88 ± 1,37	1,0 · 10 ⁻³	2,1 · 10 ⁻²	7,7

* Messung der Ionen in Lösung

(**) Mittlerer Fehler ± 35 %

Für die Berechnung der Löslichkeitskonstanten wurde folgende Gleichung verwendet:

$$K_{\text{PbX}} = \frac{n_{\text{Pb}^{2+}} \cdot n_{\text{X}^{2-}}}{n_{\text{PbX}}}, \quad (5)$$

die als Resultat der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktion



mit den Ionenarten $\text{X}^{2-} = \text{S}^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}$ anzusehen ist.

Die Tab. 3 liefert dabei eine Zusammenfassung der erhaltenen experimentellen Ergebnisse (Tauchnitz, Kunze u. a., im Druck). Dabei konnte festgestellt werden, daß die Löslichkeitskonstante des PbCrO₄ pH-Wert abhängig ist, da zwischen den Ionen CrO₄²⁻ und Cr₂O₇²⁻ folgendes Gleichgewicht besteht:



Der mittlere Fehler der erhaltenen Löslichkeitskonstante von PbS in diesem System ist mit 35 % einzuschätzen und hat sicherlich seine Ursache in der Mannigfaltigkeit der ablaufenden Reaktionen und Vorgänge in natürlichen Systemen.

3.1. Modellgleichungen und Lösungsalgorithmus

Wählt man die Reaktion der Gl. (6) als Grundlage der Beschreibung, so kann man zunächst folgendes Bilanzierungsschema verwenden:

Komponente	PbX	Pb ²⁺	X ²⁻
Aggregatzustand	fest	in Lösung	in Lösung
Mobilität	nein	ja	ja
Molbilanz zur Zeit			
$t = 0$	n°_{PbX}	$n^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}}$	$n^{\circ}_{\text{X}^{2-}}$
$t > 0$	n_{PbX} $= n^{\circ}_{\text{PbX}} - \text{FG}$	$n_{\text{Pb}^{2+}}$ $= n^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}} + \text{FG}$	$n_{\text{X}^{2-}}$ $= n^{\circ}_{\text{X}^{2-}} + \text{FG}$

Dabei gilt folgende Symbolik:

- n_J Molzahl der Komponente J zur Zeit t ,
- n°_J Molzahl der Komponente J zur Zeit $t = 0$,
- FG Fortschrittsgrad der Reaktion (6),
- w Wanderungsgeschwindigkeit der Feuchtfrent (Remson u. a. 1968).

Unter Verwendung dieses Bilanzierungsschemas gilt für K_{PbX} :

$$K_{PbX} = \frac{(n_{Pb^{2+}}^0 + FG)(n_{X^{2-}}^0 + FG)}{(n_{PbX}^0 - FG)} \quad (8)$$

Dabei ist der Fortschrittsgrad FG einer Reaktion eine geeignete Größe, um die Intensität und die Richtung des Ablaufes dieser charakterisieren zu können. Für die Reaktion (6) bedeutet das, daß das Ausfällen oder In-Lösung-Gehen des Schwermetallsalzes PbX beschrieben wird. Der Fortschrittsgrad kann berechnet werden nach folgender Gleichung:

$$FG_{1,2} = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b} \quad (9)$$

mit

$$a = n_{Pb^{2+}}^0 + n_{X^{2-}}^0 + K_{PbX} \quad (10)$$

und

$$b = n_{Pb^{2+}}^0 n_{X^{2-}}^0 - K_{PbX} n_{PbX}^0 \quad (11)$$

Dabei existieren für den Fortschrittsgrad FG auf Grund der quadratischen Gl. (8) und deren Lösung (9) immer zwei Werte, wobei immer der physikalisch-chemisch sinnvollere bei den Berechnungen auszuwählen ist.

Das allgemeine Bilanzierungsschema für die zu beschreibenden Vorgänge lautet unter Annahme eines isothermen Reaktionsverlaufes mit Pfropfenströmung (Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1983):

$$\frac{\partial n_J}{\partial t} = -w \frac{\partial n_J}{\partial l} + \nu_J FG \quad \text{für } J = 1, \dots, 3, \quad (12)$$

wobei

- t die Zeit,
- l die Länge der Schicht der Deponie und
- ν_J der stöchiometrische Koeffizient der Komponente J der Reaktion (6) ist.

Folgende Anfangs- und Randbedingungen sollen gelten: für auszulaugende Schwermetallverbindungen aus dem Farbschlamm (S):

$$t = 0 \quad 0 \leq L \leq L_1 \quad n_J = n_J^{oS} \quad \text{für } J = 1 \dots 3 \quad (13)$$

$$t > 0 \quad L = 0 \quad n_J = 0 \quad (14)$$

für den Kommunal Müll (KM):

$$t \geq 0 \quad L > L_1 \quad n_J = n_J^{oKM} \quad \text{für } J = 1 \dots 3 \quad (15)$$

$$\nu_{PbX} = -1; \quad \nu_{Pb^{2+}} = \nu_{X^{2-}} = 1 \quad (16)$$

(vgl dazu Übersicht 1).

Übersicht 1

Zugehörige Konzentrationen

$l = 0$

Schwermetallverbindung

$$n_{PbX}^{oS}, \quad n_{Pb^{2+}}^{oS}, \quad n_{S^{--}}^{oS}$$

$l = L_1$

Kommunal Müll

$$n_{PbX}^{oKM}, \quad n_{Pb^{2+}}^{oKM}, \quad n_{S^{--}}^{oKM}$$

$l = L$

Durch Ersetzen der Differentialquotienten des Gleichungssystems (12) durch Differenzenquotienten und Umstellung ergibt sich die folgende iterative Lösungsvorschrift eines nichtlinearen Gleichungssystems für die Komponenten PbS , Pb^{2+} und X^{2-} , wobei i den Ortsindex und j den Zeitindex bei der Anwendung des Differenzenverfahrens darstellen.

$$FG_{i+1, j+1} = -\frac{a_{i+1, j+1}}{2} \pm \sqrt{\frac{a_{i+1, j+1}^2}{4} - b_{i+1, j+1}} \quad (17)$$

mit

$$a_{i+1, j+1} = n_{Pb^{2+i+1, j+1}} + n_{X^{2-i+1, j+1}} - K_{PbX} \quad (18)$$

und

$$b_{i+1, j+1} = n_{Pb^{2+i+1, j+1}} n_{X^{2-i+1, j+1}} - K_{PbX} n_{PbX}^{i+1, j+1} \quad (19)$$

sowie

$$n_{PbS}^{i+1, j+1} = n_{PbS}^{i+1, j} - FG_{i+1, j+1} \Delta t \quad (20)$$

$$n_{Pb^{2+i+1, j+1}} = \frac{FG_{i+1, j+1} + \frac{n_{Pb^{2+i+1, j}}}{\Delta t} + w \frac{n_{Pb^{2+i, j+1}}}{\Delta l}}{\left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{w}{\Delta l}\right)} \quad (21)$$

$$n_{X^{2-i+1, j+1}} = \frac{FG_{i+1, j+1} + \frac{n_{X^{2-i+1, j}}}{\Delta t} + w \frac{n_{X^{2-i, j+1}}}{\Delta l}}{\left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{w}{\Delta l}\right)} \quad (22)$$

Im weiteren sollen durch entsprechende Modellrechnungen die Einflußgrößen des Auslaugungsmodells und ihre Einwirkungen auf den Auslaugungsvorgang von Schwermetallsalzen untersucht werden.

3.2. Modellrechnungen zu den Einflußgrößen des Auslaugungsmodells

3.2.1. Gleichgewichts- oder Löslichkeitskonstante

Die nach Gl. (5) definierte Löslichkeitskonstante K_{PbX} stellt den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der festen Phase (PbX) und den Ionenkonzentrationen in der flüssigen Phase dar.

Da der mittlere Fehler der Löslichkeitskonstante (Tab. 3) beim System PbS /Lösung 35 % betrug, soll zunächst untersucht werden, welchen Einfluß dieser Fehler auf die Modellaussage hat.

In Abb. 1 sind für K_{PbS} -Werte die entsprechenden Konzentrations-Orts-Kurven zu verschiedenen Zeiten für den in der gemischten Schadstoffdeponie vorliegenden Anteil des festen nicht mobilen PbS berechnet worden.

Die Wanderung des festen PbS kommt durch eine wiederholte Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes zustande, wobei durch den ständigen konvektiven Strom in der gemischten Schadstoffdeponie ein Abtransport der mobilen Ionen Pb^{2+} und S^{2-} erfolgt.

Generell läßt sich nun feststellen, daß sich im vorliegenden Fall die Fehler der Löslichkeitskonstante K_{PbS} wie folgt auswirken:

1. Für kurze Zeiten (etwa nach 2 Jahren) weisen die Konzentrationsmaxima größere Unterschiede als bei längeren Zeiten auf.
2. Unsicherheiten bezüglich der maximalen Konzentrationswerte bauen sich mit zunehmender Schichtlänge des Deponiekörpers ab und äußern sich mit zunehmender zeitlicher Unsicherheit.

Damit kommt zum Ausdruck, daß die nachfolgenden Modellrechnungen eine gute Aussagegenauigkeit besitzen, die jedoch in Abhängigkeit von Laufzeit und Schichthöhe des Deponiekörpers differenziert einzuschätzen sind.

Abb. 2 zeigt die zu den Bedingungen von Abb. 1 gehörigen Kurven bei unterschiedlichen Zeiten für die Pb^{2+} - und S^{2-} -Ionen.

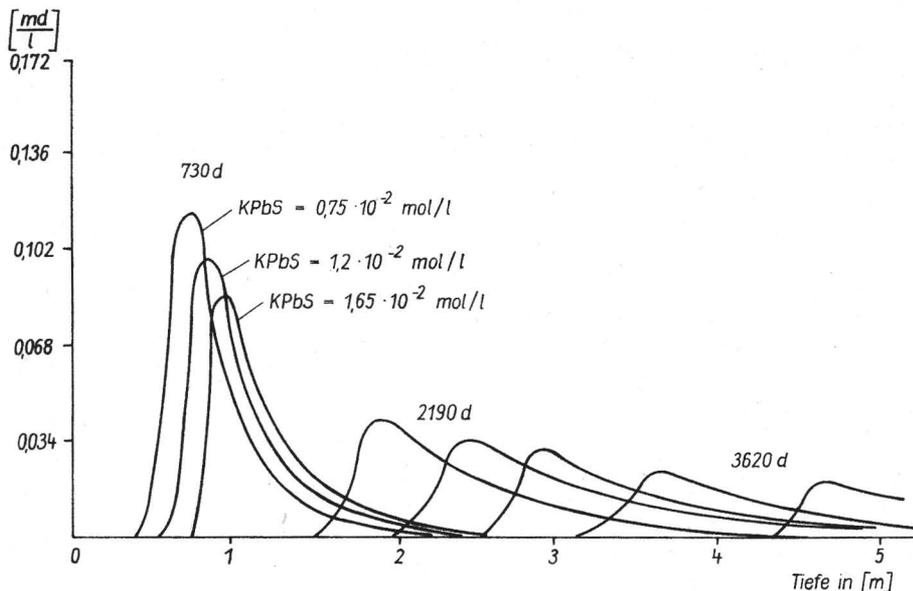


Abb. 1. Darstellung der PbS-Konzentration in Abhängigkeit von der Tiefe für unterschiedliche K_{PbS} -Werte.

Bedingungen:

$n_{PbS}^o = 0,167 \text{ mol/l}; \quad n_{S^{2-}}^{oS} = n_{Pb^{2+}}^{oS} = 0 \text{ mol/l}$
 $L = 5 \text{ m}; \quad L_1 = 0,5 \text{ m}; \quad w = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ m/d}$
 $n_{S^{2-}}^{oKM} = 0,0312 \text{ mol/l}$

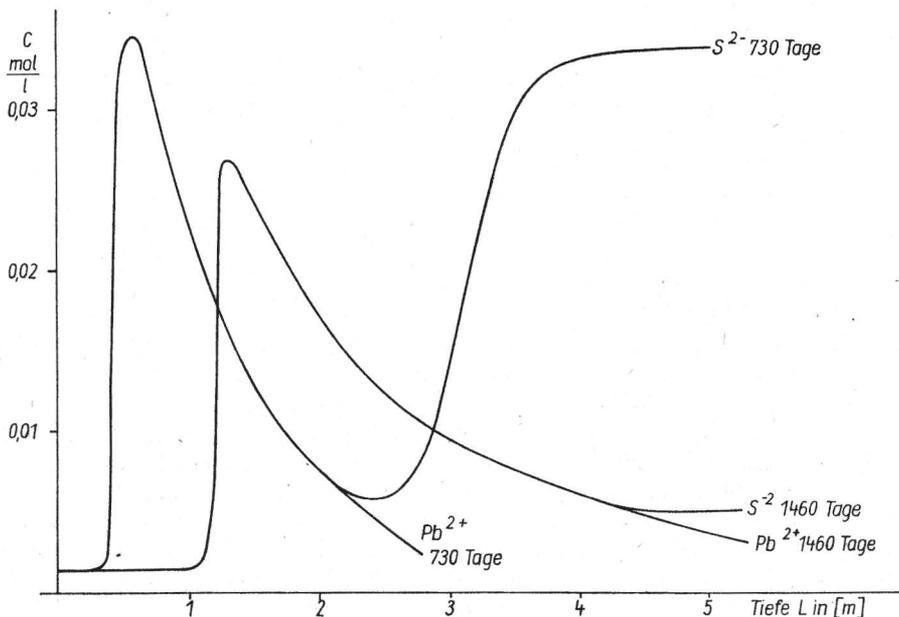


Abb. 2. Darstellung der Pb^{2+} - und S^{2-} -Konzentration in Abhängigkeit von der Tiefe für verschiedene Zeiten.

Experimentelle Bedingungen siehe Abb. 1; $K_{PbS} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

Da die überschüssigen Sulfid-Ionen schnell ausgewaschen werden, gilt schon nach 2 Jahren, daß im vorliegenden Modellfall in 2 m Tiefe der Deponie die Konzentrationen von Pb^{2+} - und S^{2-} -Ionen gleich sind.

In Abb. 3 sind die entsprechenden Molzahlen für die chemischen Spezies PbS , Pb^{2+} und S^{2-} sowie für die Elemente Pb , S und die Gesamt molzahl gegen die Zeit aufgetragen. Die berechneten Werte stellen mittlere Konzentrationsangaben für den gesamten Deponiekörper dar.

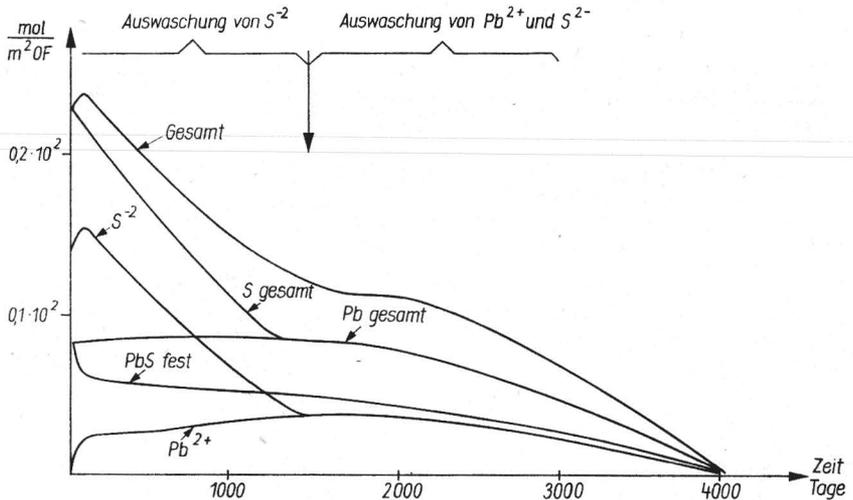


Abb. 3. Konzentration der chemischen Spezies PbS , Pb^{2+} und S^{2-} sowie Gesamt molzahlen in Abhängigkeit von der Zeit. Bedingungen: siehe Abb. 1 und 2

Im ersten Teil der Abbildung (Auswaschung von S^{2-} -Ionen) werden nur überschüssige Sulfid-Ionen vom Deponiekörper an den Untergrund abgegeben, bis sich das Lösungsgleichgewicht (erkennbar an $n_{Pb^{2+}} = n_{S^{2-}}$) nach etwa 1500 Tagen eingestellt hat. Bis zu diesem Zeitpunkt geht zwar PbS in Lösung, aber die Gesamtmenge Pb des Deponiekörpers verringert sich noch nicht.

Da ständig mobile Ionen (Pb^{2+} oder S^{2-}) durch Konvektion aus dem Deponiekörper transportiert werden, müssen die abtransportierten Ionen entsprechend der Gleichgewichtsforderung durch in Lösung gehendes PbS ergänzt werden, so daß in Phase 2 sowohl S^{2-} - als auch Pb^{2+} -Ionen ausgewaschen werden.

Werden überschüssige Ionen ausgewaschen, so ist die Abnahme der Gesamt molzahl pro Zeiteinheit stärker als bei der Auswaschung nach der Einstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen den beteiligten Verbindungen.

In Tab. 4 wird eine Zusammenfassung der Bedingungen bei den durchgeführten Rechnungen gegeben. Die Rechnungen Nr. 1–3 der Tab. 4 verdeutlichen, daß mit zunehmenden Werten für K_{PbX} die maximale Austrittskonzentration der Pb^{2+} -Ionen nach kürzeren Zeiten erscheint und der Auswaschungsprozeß schneller beendet ist. Wie die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der Pb^{2+} -Ionen zeigt, wird durch das wiederholte Lösen und Ausfällen des PbS die Wanderungsgeschwindigkeit des Wassers nur zu einem Drittel erreicht. Diese Tendenz ist um so ausgeprägter, je kleiner die Werte von K_{PbX} sind.

Tabelle 4. Zusammenfassung wesentlicher Ergebnisse der durchgeführten Modellrechnungen. Experimentelle Voraussetzungen und Annahmen:

$$w = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ m/d} \quad L_1 = 0,5 \text{ m}$$

$$n_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{oS}} = n_{\text{X}^{2-}}^{\text{oS}} = 0 \text{ mol/l} \quad (\text{PbX wird als Farbschlamm abgelagert})$$

$$n_{\text{PbX}}^{\text{oKM}} = n_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{oKM}} = 0 \text{ mol/l} \quad (\text{Im Kommunalmüll sind kein PbX und Pb}^{2+}\text{-Ionen zur Zeit } t = 0 \text{ vorhanden})$$

Nr.	System	$n_{\text{PbX}}^{\text{oS}}$ [mol/l]	$n_{\text{S}^{2-}}^{\text{oKM}}$ [mol/l]	K_{PbX} [mol/l]	L [m]	I	II
1	PbS	0,167	0,0312	$0,75 \cdot 10^{-2}$	5,0	0,38	3,9
2	PbS	0,167	0,0312	$1,2 \cdot 10^{-2}$	5,0	0,45	3,9
3	PbS	0,167	0,0312	$1,65 \cdot 10^{-2}$	5,0	0,50	3,9
4	PbS	0,167	0,0312	$1,2 \cdot 10^{-2}$	7,5	0,50	5,8
5	PbS	0,167	0,0312	$1,2 \cdot 10^{-2}$	10,0	0,53	7,8
6	PbS	0,084	0,0312	$1,2 \cdot 10^{-2}$	5,0	0,56	3,9
7	PbS	0,042	0,0312	$1,2 \cdot 10^{-2}$	5,0	0,68	3,9
8	PbCrO ₄	0,124	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	5,0	0,48	3,2
9	PbCrO ₄	0,062	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	5,0	1,09	2,6

Spalte I: Mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der Pb²⁺-Ionen in m/Jahr.
 Spalte II: Eintritt des abgelagerten Pb²⁺ in das Grundwasser und Überschreitung von $c_{\text{grenz}} = 0,1 \text{ mg/l}$ nach Jahren.

Ergebnisse bezüglich der Gefährdung

Nr.	Maximale Austritts-konzentration von		Unterschreitung der Grenzkonzentration $c_{\text{grenz}} = 0,1 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ t (in Jahren)	Austrittskonz. von Pb ²⁺ [ppm]	
	Pb ²⁺ [mol/l]	zur Zeit t [Jahre]		Mittelwert	Maximum
1	0,011	12	13,2	7	2300
2	0,013	10	11,2	8	2700
3	0,014	9	10,0	9	2900
4	0,011	14	14,9	6	2300
5	0,010	18	18,8	5	2100
6	0,010	8	8,9	5	1700
7	0,006	6	7,3	3	1200
8	0,011	10	10,4	7	2300
9	0,008	3	4,6	8	1300

3.2.2. Die Schichtlänge

Die Gesamtlänge L der gemischten Schadstoffdeponie setzt sich zusammen aus der aufgetragenen Schicht des schwerlöslichen Salzes L_1 und der nachfolgenden Kommunalmüllschicht L_2 .

In Tab. 4 sind die Berechnungen 3–5 für unterschiedliche Gesamtlängen angegeben, wobei L_1 immer 0,5 m betrug. Dabei zeigt es sich, daß mit Zunahme von L die maximalen Austrittskonzentrationen zu späteren Zeiten und geringeren Konzentrationen erscheinen. Das verdeutlicht auf grafischem Wege auch die Abb. 4.

Generell muß jedoch festgestellt werden, daß nur in der Zeit $t = 0$ bis zum Erreichen der „Wasserfront“ auf der Deponiesohle die geforderten Grenzkonzentrationen

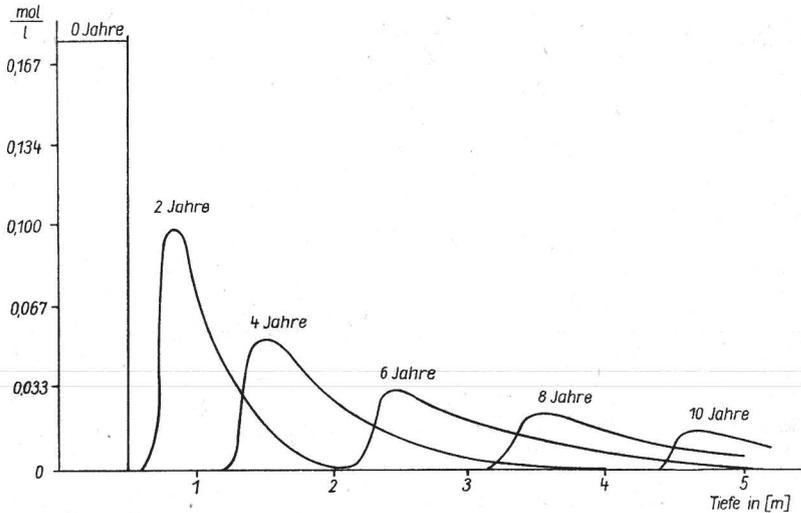


Abb. 4. Wanderung des $\text{PbS}_{\text{solid}}$ durch den Kommunal Müll.

Bedingungen:

$$L = 5 \text{ m}; \quad L_1 = 0,5 \text{ m}; \quad w = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ m/d};$$

$$n_{\text{S}^{2-}}^{\text{OS}} = n_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{OS}} = 0 \text{ mol/l}; \quad n_{\text{S}^{2-}}^{\text{OKM}} = 0,0312 \text{ mol/l}$$

$$K_{\text{PbS}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

für Pb^{2+} -Ionen eingehalten werden können. Nach dieser Zeit werden Austrittskonzentrationen für Pb^{2+} -Ionen an der Deponiesohle berechnet, die im Mittel ungefähr 100mal größer als der Grenzwert und im Maximum 30 000mal höher sind. Mit keiner praktisch realisierbaren Kommunal Müllschichthöhe L_2 ist diese Tendenz umzukehren.

Da bei den mittleren jährlichen Niederschlagsverhältnissen unseres Gebietes ($550 \text{ l H}_2\text{O/m}^2$) eine Wanderungsgeschwindigkeit des Wassers von $1,4 \text{ m/Jahr}$ resultiert (Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1983), die Wanderungsgeschwindigkeiten der Pb^{2+} -Ionen bei etwa $0,5 \text{ m/a}$ liegen, stellt eine hohe Kommunal Müllschicht eine Verzögerung der Gefährdung dar, aber keine Lösung bei auslaugbaren giftigen Verbindungen, wenn nicht auf der Deponiesohle spezielle Auffangsysteme für die Pb^{2+} -Ionen vorhanden sind (Tauchnitz, Pihan u. a., 1985).

3.2.3. Anfangskonzentrationen

In den Abb. 5–7 sind die in den Deponien befindlichen Molzahlen der Spezies Pb^{2+} , PbS und S^{2-} in mol/m^2 Oberfläche erfaßt, wobei durch die entsprechenden Kurven (1, 3, 4) in den Abb. 5–7 die Auswaschung in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt ist. Dabei unterscheiden sich die Kurvenbilder von PbS und S^{2-} -Ionen von denen der Pb^{2+} -Ionen.

Da angenommen wurde, daß das PbS in fester Form abgelagert wird, tritt in Abb. 6 zunächst ein kurzer Abfall in der Molzahl des PbS bei kleinen Zeiten auf. Die Ursache dafür ist in der Gleichgewichtseinstellung zu suchen. Danach erfolgt die eigentliche Auswaschung. Die Abnahme pro Zeiteinheit an PbS ist um so größer, je höher die Anfangskonzentration ist.

Wie Tab. 4 zeigt, erhöhen sich die Werte der mittleren Austrittskonzentrationen der Pb^{2+} -Ionen von 3 ppm bei 1 M-% PbS in der Ablagerung auf 9 ppm bei 4 M-%.

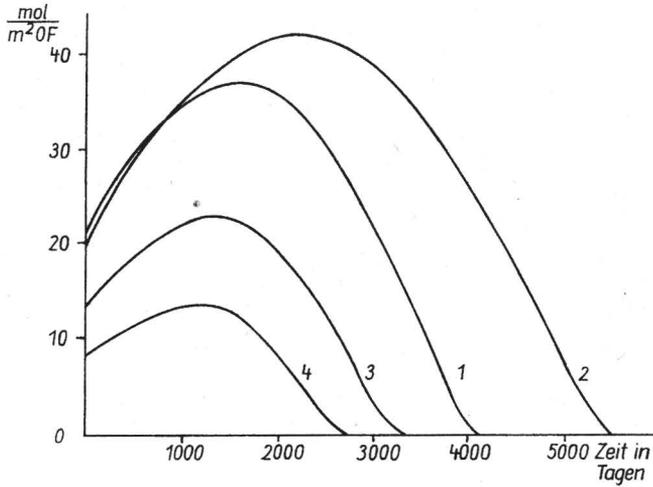


Abb. 5. Integrale mittlere Pb^{2+} -Mengen in $mol/m^2 \cdot OF$ für verschiedene Eingangskonzentrationen und Schichtlängen in Abhängigkeit von der Zeit.

Nr.	n_{PbX}^{oS} [mol/l]	L [m]
1	0,167	5
2	0,167	7,5
3	0,0836	5
4	0,0418	5

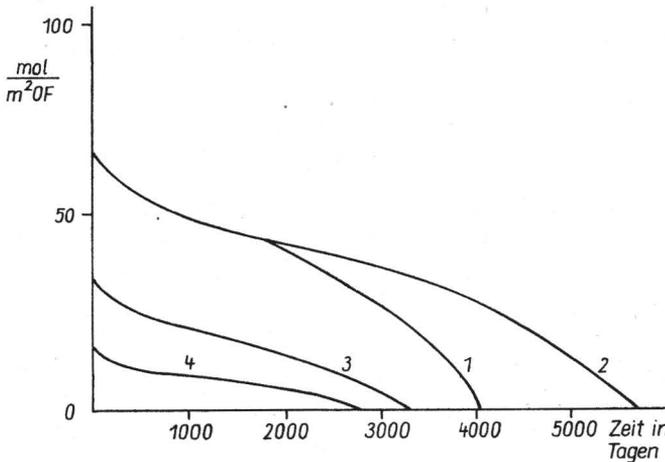


Abb. 6. Integrale mittlere PbS-Mengen in $mol/m^2 \cdot OF$ in Abhängigkeit von der Zeit (siehe Tab. in Abb. 5)

Für die Pb^{2+} -Ionen selbst kann festgestellt werden, daß sich nach kurzer Zeit mit PbS das Gleichgewicht einstellt. S^{2-} -Ionen (siehe Abb. 7) werden ausgewaschen, da sie im Überschuß vorhanden sind und damit zusätzliche Pb^{2+} -Ionen gebildet werden. Wie die Abb. 5 verdeutlicht, wird dabei die Lage des Maximums für Pb^{2+} -Ionen nur von der Schichtlänge, die Höhe der Maximalkonzentration von der Eingangskonzentration an PbS bestimmt.

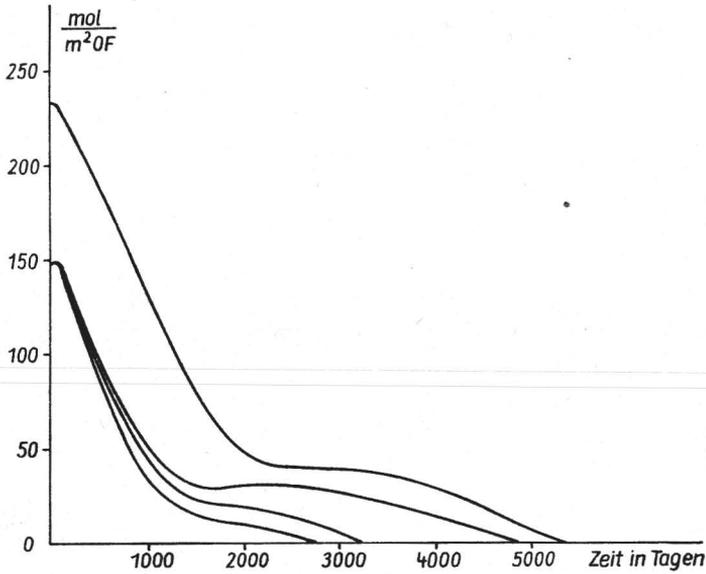


Abb. 7. Integrale mittlere S^{2-} -Ionenkonzentration in $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{OF}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Reihenfolge der Numerierung der Kurven v. l. n. r.: 4, 3, 1, 2

In Abb. 8 sind die Abnahmen der PbS -Maxima für verschiedene Zeiten an unterschiedlichen Orten im Kommunalmüll dargestellt. Diese Abbildung (8) verdeutlicht ebenfalls, daß der Transport des PbS durch mehrfaches Lösen und wieder Ausfällen um so schneller erfolgt, je geringer die Anfangskonzentration des PbS ist.

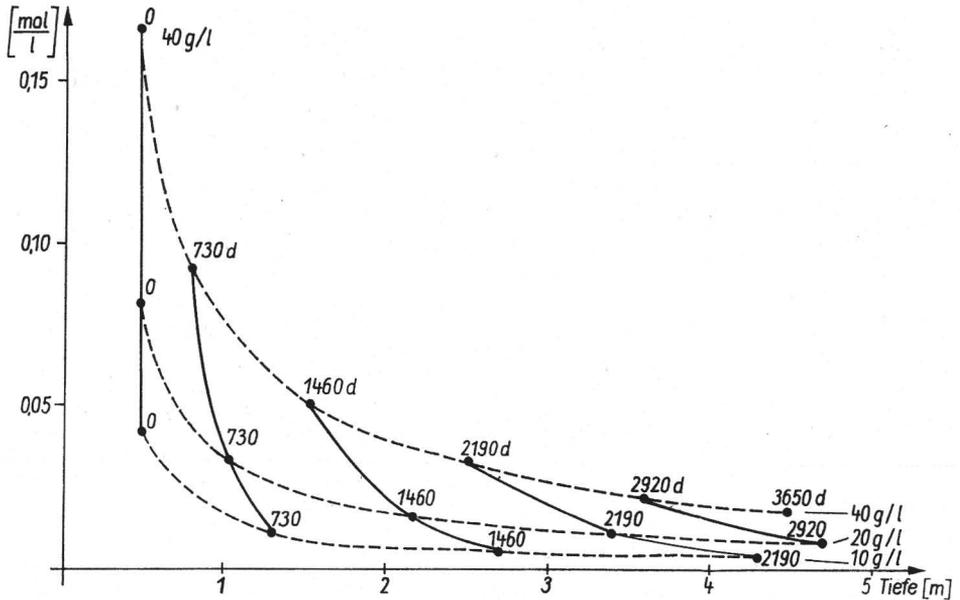


Abb. 8. Wanderung der Konzentrationsmaxima $(\text{PbS})_{\text{solid}}$ in Abhängigkeit von der Tiefe für verschiedene Zeiten und verschiedene Ausgangskonzentrationen (40 g/l; 20 g/l; 10 g/l),
d - Tage, $K_{\text{PbS}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Berechnungen zur Ermittlung der Überschreitung der Grenzkonzentration der Pb^{2+} -Ionen in Abhängigkeit von Ort und Zeit sind in Abb. 9 dargestellt. Dabei zeigt sich, daß höhere Anfangskonzentrationen eine langsamere Wanderung des PbS in der Schicht zur Folge haben als geringere Anfangskonzentrationen.

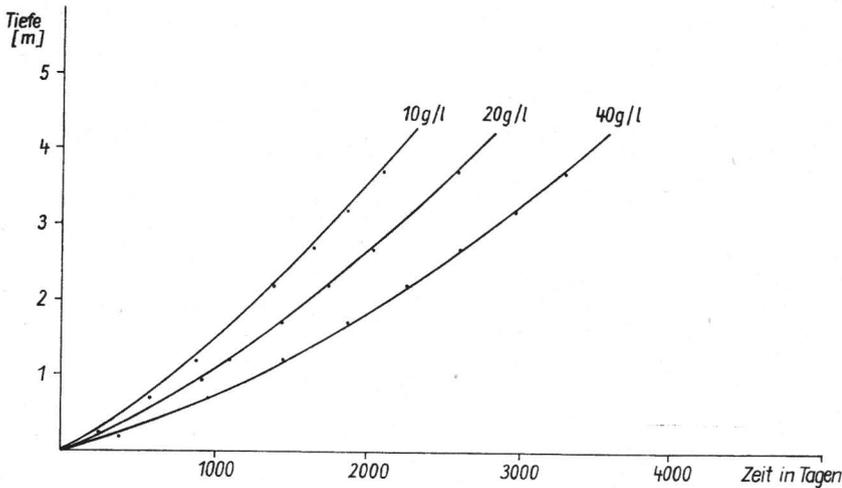


Abb. 9. Unterschreitung der Grenzkonzentrationen ($\leq 0,1$ mg/l) für PbS in Abhängigkeit von der Tiefe und der Zeit für verschiedene Konzentrationen

3.2.4. Strömungsgeschwindigkeit

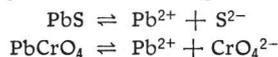
Im Gegensatz zum Cyanidabbau (Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1983) sind bei Auslaugungsprozessen keine qualitativen Veränderungen bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit zu erwarten, da die ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen nicht kinetisch limitiert sind. Generell gilt daher, daß eine Erhöhung in der „Verarbeitung“ der toxischen Stoffe durch Beseitigung kinetischer Limitierungen (vgl. Cyanid-Abbau, Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1983) beim Auslaugen von Schwermetallionen bzw. nicht abbaubaren Stoffen nicht realisierbar ist.

4. Schlußfolgerungen

Geht man davon aus, daß Schwermetalle und ihre Salze bei Ablagerung auf gemischten Schadstoffdeponien durch die Niederschläge einem ständigen Lösungs- und Ausfällungsvorgang unterworfen sind, so zeigen die Modellrechnungen, daß es keine praktisch realisierbaren Anfangskonzentrationen und Schichtlängen der konventionellen Kommunalmülldeponien, einschließlich Schadstoffdeponien gibt, bei denen eine Gefährdung des Grundwassers auf Dauer ausgeschlossen wäre (Tauchnitz, Mahrla u. a. 1985). Für eine Ablagerung kommen theoretisch nur solche schwerlöslichen Verbindungen in Frage, die selbst bei hohen Ablagerungskonzentrationen auf Grund der geringen Löslichkeitskonstanten im Gleichgewicht keine Grenzwerte überschreiten.

Nach den durchgeführten Rechnungen und dazu vorgenommenen Einschätzungen sind PbS und $PbCrO_4$ nicht zur Ablagerung geeignet, da die mittleren und maximalen Austrittskonzentrationen der Pb^{2+} -Ionen gesetzliche Grenzwerte um das 30- bis 29 000-fache überschreiten würden.

Neue weitere Aspekte sind zu erwarten, wenn die vorliegenden Modellvorstellungen auf mehrere simultan ablaufende Lösungs- und Ausfällungsreaktionen übertragen werden (Tauchnitz, Pihan u. a., 1985):



Die aus der anorganischen Chemie bekannten Verdrängungs- und Ausfällungsreaktionen durch gleichionige Zusätze führen auch bei nichtstationärer Betrachtungsweise zu qualitativ und quantitativ neuen Erkenntnissen, die gegebenenfalls für eine Ionentrennung auf Grund unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeiten verwendet werden könnten.

Die mehr oder weniger toxischen Abprodukte von großtechnischen Verfahren und kleintonagigen Produktionen sind sorgfältig bezüglich ihrer Verhaltensweisen und ihrer Abbaubarkeit in gemischten Schadstoffdeponien zu klassifizieren.

Für die Beseitigung von toxischen Abprodukten kommen folgende physikalisch-chemischen Wirkprinzipien oder Kombination von diesen in Frage: Adsorption, Konvektion, Reaktionsvorgänge, Gleichgewichtsvorgänge, Diffusionsvorgänge.

Nur Kombinationen von irreversiblen Reaktionen mit anderen physikalisch-chemischen Wirkprinzipien gestatten die Bildung geochemischer Barrieren für toxische Abprodukte in gemischten Schadstoffdeponien. Vorstellungsmäßig sind in gemischten Schadstoffdeponien nur dann geochemische Barrieren für toxische Abprodukte realisierbar, wenn folgende Forderung erfüllt ist:

$$\begin{array}{l} \text{Abbau durch chemische} \\ \text{irreversible Reaktionen} \end{array} > \begin{array}{l} \text{Transport durch Konvektion} \\ \text{und Diffusion} \end{array}$$

Somit kann deutlich hervorgehoben werden, daß ablaufende physikalische oder chemische Wirkprinzipien mit Gleichgewichtseinstellung zu reinen Schadstoffdeponien und den entsprechenden Gefährdungen der Umwelt führen (Tauchnitz, Mahrla u. a., 1985). Dies ist auch beim Auswaschen von Schwermetallsalzen aus Deponiekörpern der Fall.

Zur Beschreibung des Auslaugungsverhaltens von Schwermetallionen wurde ein Modell aufgestellt, in dem neben der zeitlichen Änderung der Konzentration, die Konvektion und das Lösungs-gleichgewicht Berücksichtigung fanden. Testrechnungen mit Variation der untersuchten Systeme, Anfangskonzentrationen, Schichtlängen der Deponiekörper und der Löslichkeitskonstanten haben gezeigt, daß eine gefahrlose bzw. ökologisch „saubere“ Ablagerung nicht möglich ist.

Im Zusammenhang mit der komplexen Ausnutzung von Fällungs- und Verdrängungsreaktionen ist es aber denkbar, bewußt die unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionenarten im Kommunal-müll auszunutzen. Letztendlich läßt sich diese Erkenntnis für das von uns (Tauchnitz, Pihan u. a., 1985) vorgeschlagene Recyclingmodell einer gemischten Schadstoffdeponie ausnutzen.

S c h r i f t t u m

- Beese, F., und P.-J. Wierenga: The Variability of the Apparent Diffusion Coefficient in Undisturbed Soil Columns. *Z. Pflanzenernährung u. Bodenkde.* **146** (3) (1983) 302–315.
- Burns, L. A.: Fate of Chemicals in Aquatic Systems: Process Modells and Computer Codes. ACS Symposium Series 225 (Fate of Chemicals in the Environment – Compartmental and Multimedia Models for Predictions), 1983, 25–40.
- Gousen, G., und U. Barthels: Rechnen in Basic, Teil 4: Überprüfen einer Wasseranalyse durch Ionenbilanz. *Chemie für Labor u. Betrieb* **34** (8) (1983) 346–347.
- Harter, R. D., and R. G. Lehmann: Use of Kinetics for the Study of Exchange Reactions in Soils. *Soil Science Soc. Amer. J.* **47** (4) (1983) 666–669.
- Hartmann, L.: Biologische Reaktionen in Gewässern. *Wasserwirtsch.* **73** (11) (1983) 442–446.
- Hue, N., and C. E. Evans: A Computer Assisted Method for Ceg Estimation and Quality Control in a Routine Soil-Test Operation. *Commun. in Soil Science, Plant. Anal.* **14** (8) (1983) 655–667.
- Muraly, V., and L. A. G. Aylmore: Competitive Adsorption during Solute Transport in Soils: 1. Mathematical Model. *Soil Science* **135** (3) (1983 a) 143–149.
- Muraly, V., and L. A. G. Aylmore: Competitive Adsorption during Solute Transport in Soils: 2. Simulations of Competitive Adsorption. *Soil Science* **135** (4) 1983 b) 203–213.

- Parkhurst, D. L., L. N. Plummer and D. C. Thorstenson: Balance – A Computer Program for Calculating Mass Transfer for Geochemical Reactions in Ground Water. U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations 82-14 (1982) 1-29.
- Pave, A., and Y. Pagnotte: An Approach to Computer-Aided Design: A Tool for Mathematical Modelling in Biology and Ecology. *Comput. Biol. Med.* 7 (1977) 301-310.
- Pedgram, E. O., A. L. Hines and D. O. Gooney: Kinetics of Adsorption of Organics from and above Ground Oil Shale Retort Water. *Chem. Eng. Commun.* 19 (1982) 168-175.
- Remson, J., A. A. Fungaroli, W. Alonzo and A. M. Lawrence: Water Movement Unsaturated Sanitary Landfill. *J. Sanitary Eng. Div.* 94 (1968) 307-317.
- Rösler, H. J., und H. Lange: *Geochemische Tabellen*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974.
- Schöttler, K.: *Das Verhalten von Spurenelementen bei der Wasseraufbereitung – unter besonderer Berücksichtigung der Grundwasseranreicherung*. Institut für Wasserforschung, Dortmund 1980 a.
- Schöttler, K.: *Das Verhalten von Spurenelementen bei der Wasseraufbereitung – besonders künstliche Grundwasseranreicherung*. Institut für Wasserforschung, Dortmund 1980 b.
- Schweich, D., M. Sardin and J.-P. Gaudet: Measurement of a Cation Exchange Isotherm from Elution Curves Obtained in an Soil Column: Preliminary Results. *Soil Science Soc. Am. J.* 47 (1983) 32-37.
- Stegmann, R.: *Sickerwasser aus geordneten Deponien*. 1. Teil: Allgemeine Problemstellung, Entstehung und Anfall, Quantität und Qualität sowie deren Auswirkungen auf die Umwelt. ISWA-J. Nr. 28/29, 1. Teil, 1978.
- Stumm, W., R. Schwarzenbach und L. Sigg: Von der Umweltanalytik zur Ökotoxikologie – Ein Plädoyer für mehr Konzepte und weniger Routinemessungen. *Angew. Chem.* 95 (1983) 345-355.
- Tauchnitz, J., J. Hoffmann, W. Mahrla, G. Kiesel, M. Hanrieder, W. Flock und H. Hennig: Zur Ablagerung industrieller Abprodukte. 28. Mitt. Modelltheoretische Darstellung einer gemischten Schadstoffdeponie am Beispiel der Cyanid-Beseitigung. *Z. angew. Geol.* 29 (6) (1983) 264-272.
- Tauchnitz, J.: *Chemische und biologische Aspekte der Schadstoffbeseitigung durch oberirdische Deponie – das Prinzip der gemischten Schadstoffdeponie*. Diss. B, Karl-Marx-Universität Leipzig 1983.
- Tauchnitz, J., V. Kunze, M. Hanrieder, G. Kiesel und J. Hoffmann: Beispiel eines biochemischen Auslaugungsmodells. *Acta hydrochim. hydrobiol.* (im Druck).
- Tauchnitz, J., W. Pihan, J. Hoffmann, V. Kunze, G. Kiesel, W. Wiesener, W. Mahrla und H. Hennig: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 35. Mitt. Die gemischte Schadstoffdeponie und Aspekte des Recycling. *Z. angew. Geol.* 31 (1985) 155-158.
- Tauchnitz, J., W. Mahrla und G. Kiesel: Vorschläge zur Nomenklatur von Deponien und Bemerkungen zu Deponiebasisabdichtungen. *Z. ges. Hyg.* 31 (1985) 242-245.

Dr. J. Hoffmann
Karl-Marx-Universität Leipzig
Sektion Chemie
Liebigstraße 18
Leipzig
DDR - 7010

Dr.-Ing. V. Kunze
VEB Farben- und Lackfabrik Leipzig
Franz-Flemming-Straße 77
Leipzig
DDR - 7033

Dipl.-Biol. G. Kiesel
Dr. sc. nat. J. G. Tauchnitz
Bezirks-Hygieneinspektion und -institut Leipzig
Fachgebiet Bodenhygiene
Funkenburgstraße
Leipzig
DDR - 7010