

Aus dem Bezirks-Hygieneinstitut Leipzig, Abteilung Wasser- und Bodenhygiene
(Leiter des Institutes: OMR Dr. med. R. Ezold)
und dem Institut für Kommunalwirtschaft Dresden, Abt. Stadtw. Dienstleistungen
(Leiter des Instituts: Dr. B. Metzner)

Abschließende Untersuchungen zur Ablagerung zyanidhaltiger Härtereialtsalze auf einer Hausmülldeponie

Von Joachim Tauchnitz, Peter Czerney, Carolus Spreer, Michael Partisch
und Günter Kiesel

Mit 1 Abbildung und 3 Tabellen
(Eingegangen am 16. Januar 1989)

1. Zielstellung

Härtereialtsalze sind toxische und schadstoffhaltige Abprodukte der Metallindustrie, deren Beseitigung für viele der ca. 600 in Betracht kommenden Härtereibetriebe in der DDR nach wie vor problematisch ist. Die Kapazität der inzwischen eingerichteten untertägigen Deponie im Bezirk Magdeburg reicht z. Z. nicht aus, um alle Altsalze zu entsorgen. Außerdem sind untertägige Deponien generell, und im Falle zyanidhaltiger Abprodukte in besonderem Maße, mit einem „Langzeit-Risiko“ behaftet (Tauchnitz, Sühnel u. a. 1988, Tauchnitz, Spreer u. a. 1989).

Aus theoretischen Überlegungen und Laborversuchen war bekannt, daß begrenzte Mengen zyanidhaltiger Altsalze in Mischung mit Haus-Müll biochemisch entgiftet werden können (Tauchnitz, Goldberg u. a. 1981). Es galt daher, auf der Versuchsdeponie Döbeln-Hohenlauff in mehreren Versuchsetappen zu prüfen, ob diese Erkenntnisse auch unter großtechnischen Praxisbedingungen bestätigt werden können. Dazu wurden auf den drainierten Versuchssegmenten (S) 2 und 3 der Grube 4 im Zeitraum von knapp 4 Jahren in 5 Teilgaben insgesamt 10,8 t Altsalze unterschiedlicher Qualität ausgebracht und die Auswirkungen speziell auf die Sickerwasserqualität analytisch kontrolliert. Über die Ergebnisse wird im folgenden zusammenfassend berichtet.

2. Material und Methodik

2.1. Altsalze

Angaben zu Menge und Qualität der ausgebrachten Altsalze finden sich in Tabelle 1. Über die versuchsrelevanten Einbaubedingungen und spezifischen Flächen- bzw. Volumenbelastungen unterrichtet Tabelle 2. Beim Einbau der oft grobstückigen Altsalze wurde darauf geachtet, daß sie stets auf noch altsalzfreie Müllflächen ausgebracht wurden (s. Abb. 1).

2.2. Kennzeichnung des Deponiekörpers

Im Juni 1986 wurde die Versuchsfläche an zwei Stellen mittels des neuartigen Hohl-schnecken-Kernbohrverfahrens durch den VEB Baugrund Berlin bis auf den Grund durchbohrt. Die Auswertung der Analysen von dem erbohrten Kernmaterial zeigt folgendes:

Das vorwiegend aus ofenbeheizten Wohngebieten stammende Müllmaterial reagiert auf Grund der hohen Heizungsascheanteile stets schwach alkalisch. Stofflich

Tabelle 1. Menge und Qualität der geprüften Altsalze

Versuchs-Nr.	Einbaudatum	Anlieferungsmenge (kg)	Rest CN^- (%)	NO_2^- (%)	Ba^{++} (%)
1	29.03.84	800	~ 5	0—20	12—30
2.1.	05.11.86	3 875	~ 5	0—20	12—30
2.2.	25.11.86	1 930	0,002—0,004	16—28	5—9
2.3.	01.07.87	2 500	0,002—0,004	16—28	5—9
2.4.	26.01.88	1 700	0,002—0,004	16—28	5—9

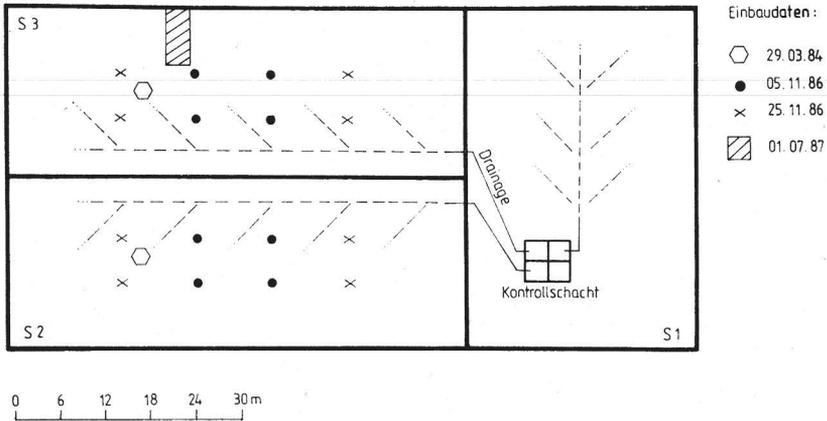


Abb. 1. Topographie der Versuchsdeponie mit Einbauorten und -zeitpunkten

sind die Bohrkerns äüßerst inhomogen zusammengesetzt. Die überwältigende Masse besteht aus anorganischen Bestandteilen (ca. 80 ... 90 % der TS), der weitaus kleinere Teil besteht aus organischen Stoff-Fractionen. Die Wassergehalte in den einzelnen 1-m-Bohrkernabschnitten schwanken in Abhängigkeit von der stofflichen Zusammensetzung ebenfalls außerordentlich (4 ... 88 % der Frischmasse), insgesamt sind sie aber mit 20 ... 23 M% für das Mittel aller Bohrkerns immerhin so hoch, daß von den drainierten Flächen ganzjährig freies Gravitationswasser (Sickerwasser) abfließen kann (zwischen 860 und 2470 m³/ha · a).

In bodenphysikalischer Sicht ist der Müllkörper ein anthropogenes Lockersediment, in dem auf Grund der stofflichen Unterschiede und der sehr ungleichförmigen Korngrößenzusammensetzung neben Partien mit relativ hohen Lagerungsdichten (Feuchtraumgewicht $\gamma_f = 1,86$, Porenzahl $PZ = 0,49$ auch solche mit relativ geringen Dichten ($\gamma_f = 0,74$, $PZ = 2,93$) auftreten. Im Mittel aller Bohrkerns lag γ_f bei rund 1,3.

Im Vergleich zum geologischen Substrat unter der Lehmabdichtung der Deponiesohle ist der Müllkörper aber reich an organischer Substanz und an Elektrolyten, weniger dicht gelagert bzw. porenreicher und auch feuchter. Die Temperaturen im Müllkörper erreichen Werte bis zu 30 °C.

Tritium-hydrologische Untersuchungen (Czerney u. a. 1989) haben ergeben, daß der 11 ... 12 m mächtige Müllkörper bei einem Überstau von 580 mm Fäkalien bereits nach ca. 3 Tagen von den ersten Tritiumeinheiten durchwandert worden ist. In ca. 60 Tagen waren ca. 2/3 der aufgegebenen T-Aktivität durch den Müllkörper gewandert, und in ca. 105 Tagen hatte sich im Sickerwasser wieder der natürliche background eingestellt. Neben der vertikalen Wasserbewegung wurde auch eine seit-

Tabelle 2. Versuchsbedingungen der Altsalzversuche

Versuchs-Nr.	Einbauort	u. -fläche Einbauart	Einbaumenge gesamt (kg)	Höhe der Müll- oberfläche ü. NN und Mächtigkeit des Deponie- körpers (m)	Müllmächtigkeit unter der Alt- salzablagerung (m)	spezif. Flächen- belastung (kg Altsalz pro m ² Müll)	spezif. Volum- Belastung (kg Altsalz pro m ³ unterlagern- den Mülls)
1.	Großtechnischer Vorversuch (Laufzeit: 29. 3. 1984 – 30. 5. 1985; 425 Tage)						
	S2 u. S3	2 x ca. 1 m tiefe Gruben je 2,5 m ²	800 (2 x 400)	214 6	5	160	32
2.	Großtechnischer Hauptversuch (Laufzeit: 5 11. 1986 – 6. 4. 1988; 517 Tage)						
2.1.	S2 u. S3	8 x ca. 1 m tiefe Gruben je 2,5 m ²	3875 (8 x ≈ 484)	219 11	10	194	19,4
2.2.	S2 u. S3	wie 2.1.	1930	219 11	10	97	9,7
2.3.	S3	oberflächig ca. 20 m ²	2500	220 12	12	125	10,4
2.4.	S3	wie 2.3.	1700	220 12	12	85	7,1

liche Bewegung über Distanzen von 10 ... 20 m nachgewiesen (Abfluß von Segment 2 nach Segment 3, nicht aber nach dem Kontrollsegment S 1!).

2.3. Untersuchungsmethodik

Die Wirkung der fünfmaligen, unterschiedlich hohen Altsalzgaben auf die Sickerwasserqualität wurde im Verlauf von 4 Jahren durch 34malige Probenahme an den Drainausläufen im Meßschacht und regelmäßige Analyse der Sickerwässer auf CN^- , pH, Redox-Potential, Leitfähigkeit, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ und Ca^{++} geprüft.

Die Analysen wurden nach „Ausgewählte Methoden der Wasseranalyse“, G.-Fischer-Verlag Jena, 1986, durchgeführt. Die Nachweisgrenze für CN^- konnte von uns durch gezielte Modifikation des Analysenverfahrens von anfänglich 2 $\mu\text{g/l}$ (1. Versuch) auf 0,2 $\mu\text{g/l}$ gesenkt werden. Der methodische Fehler des Verfahrens lag bei $\pm 60\%$. Einmal wurden im Segment 3 nach 425 Tagen Liegezeit eine Salzgrube bis

Tabelle 3. Ausgewählte Inhaltsstoffe der Sickerwässer

Kennwert	Segment	n	x_{\min}	x_{\max}	$\bar{x} \pm T (95)$
pH	1	34	7,01	8,80	$7,84 \pm 0,13$
	2	34	7,08	8,21	$7,72 \pm 0,10$
	3	34	7,11	7,95	$7,53 \pm 0,07$
E_h mV	1	34	172	325	251 ± 13
	2	34	164	301	245 ± 12
	3	34	188	331	246 ± 12
κ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	1	34	6,20	10,68	$8,08 \pm 0,35$
	2	34	6,73	11,72	$10,30 \pm 0,38$
	3	34	8,76	11,96	$10,42 \pm 0,33$
CN^- $\mu\text{g/l}$	1	33	<0,20 *	2,75	$1,04 \pm 0,25$
	2	33	<0,20	3,30	$1,28 \pm 0,29$
	3	33	<0,20	3,41	$1,27 \pm 0,29$
NH_4^+ mg/l	1	25	0,8	338	95 ± 33
	2	25	20	700	306 ± 51
	3	25	31	950	323 ± 71
NO_2^- mg/l	1	25	0,4	83	$7,3 \pm 6,9$
	2	25	0,09	28	$6,9 \pm 3,1$
	3	25	0,01	11	$1,4 \pm 1,2$
NO_3^- mg/l	1	25	1,4	160	39 ± 18
	2	25	0,5	140	27 ± 15
	3	25	0,5	70	$9,0 \pm 8,0$
K^+ mg/l	1	24	100	670	309 ± 55
	2	24	225	820	403 ± 52
	3	24	225	900	453 ± 64
Na^+ mg/l	1	24	420	1700	1160 ± 140
	2	24	720	1950	1400 ± 130
	3	24	960	1570	1300 ± 90
Ca^{++} mg/l	1	24	60	344	181 ± 34
	2	24	30,1	306	135 ± 23
	3	24	16,2	255	130 ± 26

* nicht bestimmbar

zu 1,8 m Tiefe ausgegraben und aus den Profilwänden aller 20 cm Proben zur Analyse auf CN^- , S^{2-} , S^{+0} , St und pH (KCL) gezogen (s. Tauchnitz u. a. 1987).

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse des Versuchs Nr. 1 wurden bereits von Tauchnitz u. a. (1987) diskutiert. Hier konnte gezeigt werden, daß die mit den Härtereialsalzen abgelagerten Zyanid-Ionen unabhängig von der zusätzlich verabreichten Fäkaliengabe abgebaut wurden und die Sickerwässer der zyanidbelasteten Segmente 2 und 3 gegenüber dem zyanidfrei gehaltenen Kontrollsegment 1 keine erhöhten Zyanidionengehalte aufwiesen.

Um diese Versuchsergebnisse in ihrer Aussage zu erhärten, wurden weitere stark erhöhte Salzgaben verabreicht. Das entscheidende Ergebnis auch dieser zweiten Versuchsserie besteht in dem Nachweis, daß zwischen den Zyanidgehalten der Sickerwässer aller 3 Probenahmestellen weder in der zeitlichen Abfolge der Einzelwerte (auch nicht nach der großen Salzgabe im November 1986) noch im Mittelwert aller Analysendaten signifikante Unterschiede eingetreten sind. Die Mittelwerte liegen durchweg im gleichen Größenordnungsbereich von etwa 1 ppb (10^{-9}).

Damit wird die bereits früher (Tauchnitz u. a., 1987) gemachte Aussage auch für wesentlich größere Altsalzmengen bestätigt, daß nämlich die CN-Anteile dieser Salze unter den gewählten Versuchsbedingungen in einem Kommunalmüllkörper von mindestens 6 m Mächtigkeit biochemisch wirkungsvoll umgewandelt und damit entgiftet werden. Ein Austritt mit dem Sickerwasser kann – im Gegensatz zu anderen Inhaltsstoffen – nicht mehr erfolgen. Andererseits weisen die erhöhten Natrium- und Kaliumgehalte sowie bedingt auch die erhöhten Ammoniumgehalte – alles zusammen findet seinen Niederschlag in erhöhten Leitfähigkeitswerten – deutlich auf eine altsalzbedingte Belastung der Sickerwässer hin.

Die erhöhten NH_4^+ -Gehalte im Sickerwasser von Segment 2 und 3 dürften vor allem aus den aufgegebenen Fäkalien, teilweise aber auch aus reduzierten NO_2^- -Anteilen der Altsalze stammen. Die Konzentrationsverhältnisse von NO_2^- zu NO_3^- zu NH_4^+ weisen in Verbindung mit den Redoxpotentialen von ca. + 250 mV auf den Standorttyp „Potentiell Anaerob-Schluff/Muldenform“ (PA – B2) hin. Die Reaktionsbedingungen im Deponiekörper waren also während des Versuchszeitraumes auf Grund der Sickerwasserabführung nicht streng anaerob (s. Tauchnitz, Mahrla u. a. 1981).

Aus der Sicht des Arbeitsschutzes müssen zyanidhaltige Altsalze unmittelbar nach dem Abkippen in ca. 1 m Tiefe und 6...10 m weit voneinander entfernt liegende Gruben mit Hausmüll sicher überschüttet werden.

Die vorgelegten Versuchsergebnisse können als naturwissenschaftliche Grundlage für ein möglicherweise auszuarbeitendes und zu genehmigendes Verfahren zur Mitbeseitigung von Härtereialsalzen auf ausgewählten Kommunalmülldeponien (gemischte Schadstoffdeponien) dienen. Damit könnten kleinere und dezentral liegende Härtereibetriebe sowohl im Hinblick auf den Umweltschutz als auch auf die Ökonomie vorteilhaft entsorgt werden.

4. Schlußfolgerungen

Zyanidhaltige Härtereialsalze als Gifte der Abt. I unterliegen strengen Sicherheitsbestimmungen, die auch bei ihrer Beseitigung zu beachten sind. Ihre Entsorgung bereitete besonders in der Vergangenheit Probleme. Die mancherorts geübte Mitverbringung auf Kommunalmüllkippen erfolgte ohne wissenschaftliche Grundlagen. Andererseits war aber aus theoretischen Überlegungen und Laborversuchen bekannt, daß Zyanide biochemischen Umsetzungen gegenüber keineswegs stabil, sondern durch-

aus umsetzbar sind bis hin zu ungiftigen Verbindungen. Aus diesem Grunde wurde von uns das Verhalten größerer Altsalzmengen (≈ 11 t) unter großtechnischen Deponiebedingungen über einen Zeitraum von 4 Jahren geprüft. Dabei wurde der CN^- -Gehalt der an der Deponiesohle austretenden Müllsickerwässer als das entscheidende Prüfkriterium verwendet.

Die Versuche haben den Nachweis erbracht, daß zyanidische Altsalze in $\bar{\geq} 8$ m mächtigen Hausmüllkörpern entgiftet werden und daß mit dem Sickerwasser im Gegensatz zu anderen wasserlöslichen Altsalzkomponenten zu keiner Zeit CN^- -Ionen ausgetragen worden sind. Als Bedingung dafür werden von uns experimentell untermauerte Grenzwerte für die spezifischen Flächen- bzw. Volumenbelastung von $200 \text{ kg Altsalz/m}^2 \text{ Müll-Fläche}$ (bei $\bar{\geq} 8$ m Mächtigkeit) entsprechend $25 \text{ kg Altsalz/m}^3 \text{ Müll}$ festgelegt.

Aus Gründen des Arbeitsschutzes müssen zyanidhaltige Altsalze grundsätzlich in Gruben von ca. 1 m Tiefe bei maximal 5 m^2 Fläche abgekippt und unmittelbar danach gewissenhaft mit Hausmüll überschüttet werden. Die Grubenabstände voneinander haben mindestens 10 m zu betragen.

Auf der Grundlage der hier vorgelegten Untersuchungsergebnisse könnte im Bedarfsfall gemäß den Grundsätzen für eine *gemischte Schadstoffdeponie* ein Verfahren zur Mitbeseitigung von Härtereialtsalzen ausgearbeitet und seine Freigabe durch die Staatliche Hygieneinspektion beantragt werden.

Mit einem solchen Verfahren könnten insbesondere die kleinen und dezentral liegenden Härtereibetriebe sowohl aus der Sicht des Umweltschutzes als auch aus der der Ökonomie vorteilhaft entsorgt werden.

Zusammenfassung

Mit den vorliegenden Ergebnissen wird gezeigt, daß zyanidhaltige Härtereialsalze auf Kommunal Mülldeponien abgelagert werden können, ohne daß die Zyanidionenkonzentration im Sickerwasser der Deponien sich erhöht.

Die Salzlast der Sickerwässer wird aber durch die Ablagerung von salzhaltigen Produkten erhöht.

Schrifttum

- Czerney, P., H. Jordan, L. Abraham und H. Tauchnitz: Isotopenhydrogeologische Untersuchungen zum Sickerverhalten von Fäkalien auf einer Kommunal Mülldeponie. Freiburger Forschungshefte (1989).
- Tauchnitz, J. G., P. Czerney, C. Spreer, G. Kiesel und W. Mahrla: Ablagerung von zyanidischem Härtesalz auf einer Kommunal Mülldeponie. *Hercynia N. F.*, Leipzig **24** (1987) 218–224.
- Tauchnitz, H. G., E. Goldberg, W. Mahrla, J. Rittig, I. Kolowos, K. H. Siegmund, R. Schnabel und H. Hennig: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 9. Mitteilung. Beitrag zur Deponie cyanidhaltiger Abprodukte. *Hercynia N. F.*, Leipzig **18** (1981) 185–227.
- Tauchnitz, J. G., W. Mahrla, R. Schnabel und W. Hennig: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 20. Mitteilung: Einfluß von Deponie-Standorttypen auf die Redox-Zustände von Deponiesickerwässern. *Zeitschrift für angew. Geologie* **27** (1981) 574–582.
- Tauchnitz, J. G., C. Spreer, H. Strauß und Chr. Mitreiter: Unterirdische Deponie industrieller Abprodukte – zyanidhaltige Härtereialsalze. *Hercynia N. F.*, Leipzig **26** (1989) 201–215.
- Tauchnitz, J. G., K. Sühnel, W. Mahrla und G. Kiesel: Thermodynamische Betrachtung der Entwicklung regenerativer und nichtregenerativer Deponien. *Peterm. Geogr. Mitt.* (1988) **3**, 175–188.

Dr. Joachim Tauchnitz
Dipl.-Chem. Carolus Spreer
Dr. Michael Partisch
Dr. Günter Kiesel

Bezirkshygieneinstitut Leipzig
Beethovenstraße 25
Leipzig
DDR - 7010

Dr. Peter Czerney
Institut für Kommunalwirtschaft Dresden
Tiergartenstraße 79
Dresden
DDR - 8020