

Aus dem Rat des Bezirkes Leipzig, Bezirkshygieneinspektion und Hygieneinstitut, der Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie, und der Abteilung Geologie des Rates des Bezirkes Leipzig

Zur Kinetik des Abbaus von Cyanidionen in Gemischten Schadstoffdeponien

Von Joachim Tauchnitz, Joachim Hoffmann und Günter Kiesel

Mit 3 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 27. 3. 1984)

Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die von uns bisher getroffene Annahme (Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1983, Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1984) bezüglich der Kinetik des Abbaus von Cyanid-Ionen in Kommunal Mülldeponien zu präzisieren und zu erweitern. Dabei wurde angestrebt, vorhandene Korrelationen zwischen kinetischen Modellparametern und chemischen Informationen wesentlicher Bestandteile der Deponie-substrate zu ermitteln. Da innerhalb eines Kommunal Mülldeponiekörpers durch die Rottevorgänge erhöhte Temperaturen auftreten (Pierau 1969), wird mit vorliegender Arbeit versucht, die bisherige isotherme Betrachtung des Cyanidabbaues nichtisotherm zu gestalten.

Material und Methoden

Das Material stammt von drei verschiedenen Deponiestandorten. Die Substrate wurden auf den Gesamtschwefel-, Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Gehalt untersucht. In Tab. 2 sind die Angaben dazu enthalten. Die Versuche erfolgten, wie von Tauchnitz, Goldberg u. a. (1981) schon beschrieben.

Tabelle 1. Experimentelle Ergebnisse des CN^- -Abbaus
(Angaben in mg CN^- /g lufttrockenes Substrat)

Deponie/Zeit [d]	293 °K	313 °K	333 °K	
Deponie Sp	2	6,2	4,4	2,7
	4	4,8	2,6	1,5
	8	4,0	1,3	0,7
	16	2,7	1,1	0,5
	32	1,4	1,0	0,4
Deponie Kn	2	9,6	5,9	3,3
	4	8,8	4,5	2,2
	8	7,9	3,3	1,3
	16	7,4	1,8	1,1
	32	3,9	1,1	0,6
Deponie Lw	2	7,3	4,5	3,1
	4	7,2	3,6	2,3
	8	7,0	2,3	1,0
	16	6,7	2,1	0,9
	32	3,6	1,6	0,8

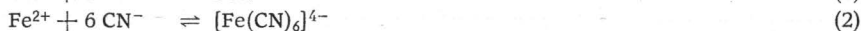
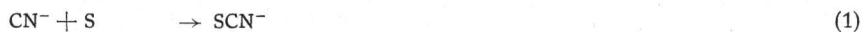
Es wurde mit einer CN^- -Anfangskonzentration von 14,9 mg CN^- /g Boden gearbeitet.

Der Cyanidabbau fand bei 293 °K, 313 °K und 333 °K statt.

Auswertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Cyanidabbauversuche sind in Tab. 1 aufgeführt.

In den o. g. Arbeiten (Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1983, 1984) wurde festgestellt, daß die ablaufenden Reaktionen des Cyanid-Abbaus in Kommunalmülldeponien einer gewissen Variationsbreite bezüglich des Reaktionsablaufes unterliegen können. Aus der anorganischen Chemie sind u. a. folgende Reaktionsabläufe bekannt, die auch für unsere weiteren Betrachtungen von Bedeutung sind (siehe auch Tauchnitz, Goldberg u. a. 1981):



Die aus diesen Reaktionsgleichungen ersichtlichen wesentlichen Elemente der Zusammensetzung der Deponiesubstrate (S, Fe²⁺, Fe³⁺) sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Ausgewählte Inhaltsstoffe der Deponiesubstrate

Standort	S (gesamt) [⁰ / ₁₀₀]	Fe ²⁺ [mg/g]	Fe ³⁺ [mg/g]
Kn	2,45	4,5	18,0
Lw	6,03	2,0	23,0
Sp	1,76	2,0	33,0

Bei den in dieser Arbeit realisierten Modellbetrachtungen ging es uns darum, die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zu erfassen und den Präexponenten und die scheinbare Aktivierungsenergie der Bruttoreaktion zu ermitteln.

In früheren Arbeiten (Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1983, 1984) war die Reaktionsordnung n von uns aufgrund der Gl. (1) und dem vorhandenen Schwefelüberschuß mit $n = 1$ gewählt worden. Mit dem nun vorhandenen Datenmaterial sollte eine Präzisierung der kinetischen Parameter für die Bruttoreaktionsgleichung erfolgen.

Beschreibung der Bruttoreaktion

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Cyanidabbaus kann allgemein durch folgenden Ansatz beschrieben werden:

$$r = \frac{dC_{\text{CN}}}{dt} = -k_0 \exp(-E_A/RT) c_{\text{CN}}^n \quad (7)$$

r Reaktionsgeschwindigkeit

C_{CN} Konzentration des Cyanids

k_0 Präexponent oder Häufigkeitsfaktor

E_A Aktivierungsenergie

R Gaskonstante

T Reaktionstemperatur

n Reaktionsordnung

$\frac{dC_{\text{CN}}}{dt}$ Änderung der Cyanidkonzentration mit der Zeit

C_{CN}^0 Anfangskonzentration des Cyanids, wobei für die Anfangsbedingungen gilt:

$$t = 0; C_{\text{CN}} = C_{\text{CN}}^0 \quad (8)$$

Wird die Gl. (7) analytisch oder numerisch integriert, so ist durch Anwendung nichtlinearer Optimierverfahren die Bestimmung der Modellparameter k_0 , Aktivierungsenergie E_A und Reaktionsordnung n möglich.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse unserer Optimierungsrechnungen angegeben.

Tabelle 3. Präexponenten, Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen in Abhängigkeit von den Deponiesubstraten

Deponie	$\ln k_0 \left(\frac{\text{g}^n}{\text{mg}^n} \cdot \frac{1}{\text{Tag}} \right)$	E_A [kcal/mol]	n
Kn	17,6 +/- 2,9 ¹	18,6 +/- 2,3	3,26 +/- 0,39
Lw	12,0 +/- 3,7	15,8 +/- 1,7	3,69 +/- 0,44
Sp	8,10 +/- 2,1	10,7 +/- 1,6	2,88 +/- 0,25

¹ Diese Zahlenwerte entsprechen den Standardfehlern. Die Konfidenzintervalle für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% können durch Multiplikation mit dem T-Wert von 2,1 berechnet werden.

Tab. 3 zeigt, daß genau wie bei unseren bisherigen isothermen Betrachtungen (Tauchnitz, Hoffmann u. a. 1983) im nichtisothermen Fall die kinetischen Parameter sich unterscheiden. Der Cyanidabbau in verschiedenen Kommunal Mülldeponien vollzieht sich mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Variationsbreite des Präexponenten beträgt etwa 10^4 Reaktionsabläufe pro Tag. Um etwa 50% unterscheiden sich die scheinbaren Aktivierungsenergien für die untersuchten Deponiematerialien.

Die Reaktionsordnung n als Maß für die Summe der Konzentrationen in der Geschwindigkeitsgleichung (7) besitzt relativ hohe Werte und gibt einen Hinweis darauf, daß in Abhängigkeit von den Deponiematerialien unterschiedliche Reaktionsabläufe nach den Gleichungen (1) bis (6) erfolgen können. Deshalb war es unser Ziel, vorhandene Zusammenhänge zwischen den Inhaltsstoffen der Deponiematerialien (Tab. 2) mit den kinetischen Modellparametern nach Tab. 3 zu ermitteln.

In Tab. 4 sind die Ergebnisse einer von uns durchgeführten Korrelationsanalyse aufgeführt. Der Grad des Zusammenhangs zwischen 2 Merkmalen wird dabei unter Ausschaltung der Einflüsse der anderen Variablen durch den partiellen Korrelationskoeffizienten r wiedergegeben. Dieser ist unabhängig von den Einheiten der Merkmale und kann alle Werte zwischen -1 und $+1$ annehmen. Ist $r = \pm 1$, so ist der Zusammenhang zwischen den Merkmalen bzw. Variablen direkt bzw. indirekt linear. Ist $r = 0$, so liegt kein Zusammenhang vor. Der Test auf Signifikanz erfolgt mittels des statistischen T-Testes mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%.

Tabelle 4. Partielle Korrelationskoeffizienten

Merkmal/ Variable	Schwefel	Fe ²⁺ -Ionen	Fe ³⁺ -Ionen	$\ln k_0$	E_A	n
Schwefel	1,00					
Fe ²⁺ -Ionen	1,00 (x)	1,00				
Fe ³⁺ -Ionen	-0,01	0,63 (x)	1,00			
$\ln k_0$	0,44	1,00 (x)	0,09	1,00		
E_A	-1,00 (x)	1,00 (x)	0,41	0,14	1,00	
n	1,00 (x)	-1,00 (x)	0,22	-0,48	1,00 (x)	1,00

(x) - statistisch signifikante Abhängigkeit zwischen den Variablen bzw. Merkmalen für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%

Im nachfolgenden soll eine kurze Einschätzung für folgende Einflußgrößen gegeben werden:

- stoffliche Zusammenhänge (Variable/Merkmale – Schwefel, Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen),
- Zusammenhänge zwischen kinetischen Parametern ($\ln k_0$, E_A und n) und
- Einfluß der stofflichen Merkmale auf die kinetischen Parameter.

Die signifikanten Korrelationen zwischen Fe^{2+} -Ionen und Schwefel sowie Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen unterstreichen, daß die Reaktionen (4) bis (6) für die Beschreibung des Reaktionsablaufes von Bedeutung sind.

Die Signifikanz des Zusammenhanges zwischen der Aktivierungsenergie E_A und der Reaktionsordnung n unterstreicht, daß die Bruttoreaktion des Cyanidabbaus in den unterschiedlichen Deponiematerialien als Summe unterschiedlicher Elementarschritte anzusehen ist, wobei es nicht unser Ziel war, diese Elementarschritte im Detail zu beschreiben und zu erfassen. Die signifikanten partiellen Korrelationskoeffizienten zwischen der Variablen Fe^{2+} -Ionen mit allen kinetischen Parametern verdeutlicht den signifikanten Einfluß des Gehaltes der Fe^{2+} -Ionen auf den Reaktionsablauf, wobei sowohl Komplexbildungsreaktionen nach (2) und (3) als auch heterogen-katalytische Einflüsse denkbar sind.

Der Schwefel als Hauptreaktionspartner für die abzubauenen Cyanidionen korreliert signifikant mit der Aktivierungsenergie E_A der Bruttoreaktion und der Reaktionsordnung n (Abb. 1). Die Reaktionsabläufe nach den Gleichungen (1) bis (6) können somit in ihrer Bedeutung für den Cyanidabbau in Deponiematerialien bestätigt werden.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung weiterer Deponiematerialien und dem darin ablaufenden Cyanidabbau sind wir bestrebt, diese Ergebnisse weiter zu präzisieren und gegebenenfalls für Modellrechnungen und damit verbundene weitere Nutzung aufzubereiten.

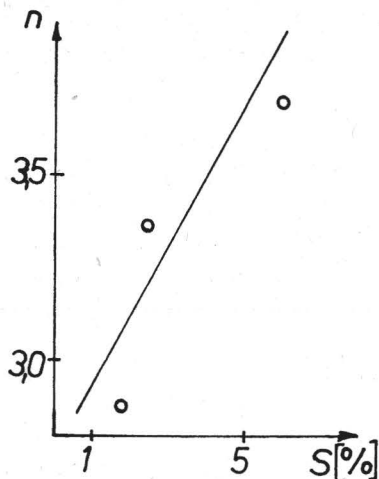


Abb. 1. Korrelation des Gesamtschwefelgehaltes der Deponiesubstrate mit der Reaktionsordnung

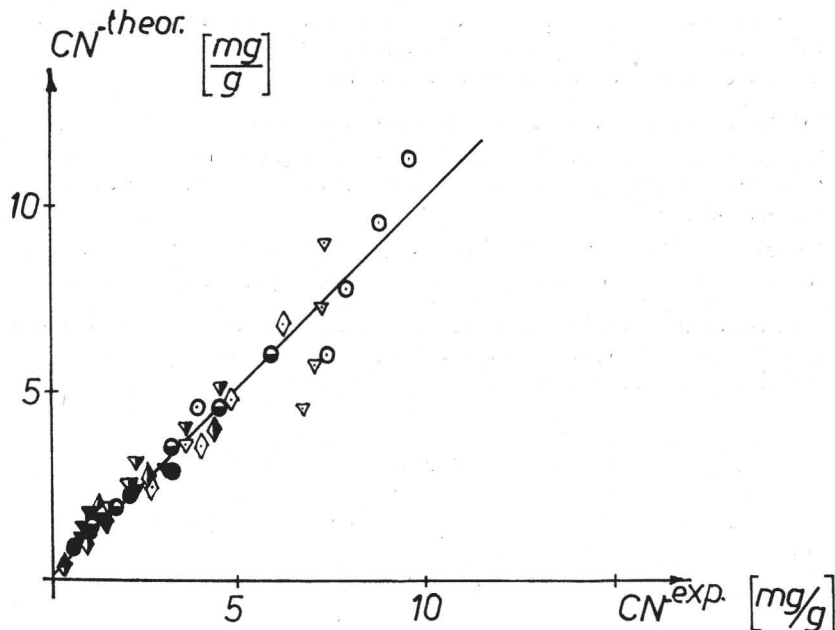


Abb. 2. Vergleich der experimentell ermittelten mit den berechneten Werten der Bruttoreaktion des Cyanidabbaus (Gl. 7) (Zeichen leer: 293 °K; Zeichen halb gefüllt: 313 °K; Zeichen vollständig gefüllt: 333 °K). (Siehe auch Tab. 1 und 5.)

- – Substrat der Deponie Kn;
- △ – Substrat der Deponie Lw;
- ◇ – Substrat der Deponie Sp

Schlusfolgerungen

Insgesamt läßt sich einschätzen:

1. Der Abbau von Cyanidionen in einer gemischten Schadstoffdeponie kann durch eine Bruttoreaktion n -ter Ordnung mit guter Genauigkeit beschrieben werden (Abb. 2).
2. Die kinetischen Parameter weisen charakteristische Korrelationen zum Schwefelgehalt und zum Fe^{2+} -Gehalt auf. Die Gehalte an Schwefel und Fe^{2+} in den verschiedenen Deponiesubstraten sind unterschiedlich. Damit ist auch die Abbaugeschwindigkeit in verschiedenen Deponiekörpern nicht gleich.
3. Die Temperaturabhängigkeit des Cyanidabbaus wurde ermittelt, um in zukünftigen Arbeiten neben der Stoffbilanz eines nichtstationären Reaktionsmodells mit Konvektion und Reaktion auch die Wärmebilanz berücksichtigen zu können.
4. Da mit Erhöhung der Temperatur die Anfangsgeschwindigkeit sich vergrößert (die Reaktionsgeschwindigkeiten der Bruttoreaktion sind bei Vergrößerung der Reaktionstemperatur um 20 °K doppelt so groß), nimmt die Eindringtiefe der Cyanidionen in den Deponiekörper mit höher werdender Temperatur ab. Das bedeutet, die Ablagerung von cyanidhaltigen Materialien könnte auch auf weniger hohen Deponiekörpern erfolgen, wenn diese sich noch in der thermophilen bzw. mesophilen Phase befinden. Die zur Entgiftung notwendige Schichthöhe des Deponiekörpers verringert sich somit.

5. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Reaktionsabläufe komplexer Natur und schon mit einfachen kinetischen Modellvorstellungen qualitativ und quantitativ beschreibbar sind (Abb. 2, Tab. 1 und 5).

Es lassen sich chemisch-ökologisch wichtige Aussagen

- a) zur maximal ausbringbaren Schadstoffkonzentration für eine gegebene Deponie (Deponiehöhe, Inhaltsstoffe der Deponiesubstrate, Art und Intensität ablaufender biochemischer Prozesse usw.),
- b) zu unterschiedlichen Varianten der Technologie der Schadstoffablagerung und
- c) zur maximalen Austrittskonzentration aus dem Deponiekörper machen.

Bei Anwendung dieser Erkenntnisse wird das Konzept der gemischten Schadstoffdeponie als eine ökologisch „saubere“ Möglichkeit der Beseitigung schadstoffhaltiger Abprodukte durch oberirdische Deponie beherrschbarer.

Tabelle 5. Nach Gl. (7) berechnete Cyanidkonzentrationen (Angaben in mg/g) (siehe auch Abb. 2)

Deponie/Zeit [d]	293 °K	313 °K	333 °K	
Deponie Kn	2	11,2	6,0	2,9
	4	9,5	4,6	2,2
	8	7,7	3,5	1,6
	16	6,0	2,0	1,2
	32	4,6	1,5	0,9
Deponie Sp	2	6,8	4,0	2,4
	4	5,0	2,8	1,7
	8	3,6	2,0	1,1
	16	2,5	1,4	0,8
	32	1,8	1,0	0,6
Deponie Lw	2	8,9	5,1	2,9
	4	7,2	4,0	2,3
	8	5,7	3,1	1,8
	16	4,5	2,4	1,4
	32	3,5	1,9	1,1

Z u s a m m e n f a s s u n g

In vorliegender Arbeit wird eine Optimierung des Verfahrens der Gemischten Schadstoffdeponie vorgenommen. Es wird gezeigt, daß die nichtisotherme Betrachtungsweise des Deponiekörpers als Reaktor den Gegebenheiten im Deponiekörper besser Rechnung trägt, daß der Abbau von Schadstoffen, im vorliegenden Beispiel von Cyanidionen, substratabhängig ist und daß es notwendig ist, vor Ablagerung von Schadstoffen die Kinetik des Abbaus im konkreten Fall zu untersuchen.

S c h r i f t t u m

- Pierau, H.: Die Bedeutung des aeroben Abbaues unverdichteter häuslicher Abfallstoffe im Rahmen der geordneten Ablagerung. *Kommunalwirtschaft* **1969**, S. 11–22.
- Tauchnitz, J., J. Hoffmann u. a.: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 28. Mitt. Modelltheoretische Darstellung einer gemischten Schadstoffdeponie am Beispiel der Cyanidbeseitigung. *Z. angew. Geol.* **29** (1983) 264.

Tauchnitz, J., J. Hoffmann u. a.: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 33. Mitt. Variationen zur schichtweisen Ablagerung von cyanidhaltigem Material in einer als Reaktor formulierten gemischten Schadstoffdeponie. Z. angew. Geol. **30** (1984) (im Druck).

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.

Dr. sc. nat. J. Tauchnitz
Dipl.-Biol. G. Kiesel
Rat des Bezirkes,
Bezirkshygieneinspektion und Hygieneinstitut Leipzig
Fachgebiet Bodenhygiene
7010 Leipzig
Beethovenstraße 25

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

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Hercynia](#)

Jahr/Year: 1985

Band/Volume: [22](#)

Autor(en)/Author(s): Tauchnitz Joachim, Hoffmann Hans-Joachim, Kiesel Günter

Artikel/Article: [Zur Kinetik des Abbaus von Cyanidionen in Gemischten Schadstoffdeponien 53-59](#)