

Institut für Agrartechnik und Landeskultur  
der Landwirtschaftlichen Fakultät  
der  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Halle/Saale

**Zur Sorption von Zink-Ionen  
an natürliche und technische Sorbentien unter  
Berücksichtigung des Feststoff:Lösung-Verhältnisses**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor agriculturarum (Dr. agr.)

vorgelegt von

Dipl.-Ing. agr. Kay-Uwe Fehse  
geb. am 10.01.1969 in Halle/Saale

Gutachter: Prof. Dr. H. Borg (Halle/S.)  
PD. Doz. Dr. K. Pilchowski (Halle/S.)  
Prof. Dr. L. Luckner (Dresden/Wien)

Verteidigung am: 13. Dezember 2004

Halle/Saale 2004

**urn:nbn:de:gbv:3-000007851**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000007851>]

-- *meiner Frau und meiner Tochter gewidmet* --

**Inhaltsverzeichnis**

Zusammenfassung .....	V
Summary .....	XII
Verzeichnis wichtiger Abkürzungen und Symbole.....	XVIII
Abbildungsverzeichnis .....	XX
Tabellenverzeichnis.....	XXIII
1 Einführung und Aufgabenstellung .....	1
2 Sorption .....	5
2.1 Begriffe und Definitionen .....	5
2.2 Sorptionsgleichgewichte .....	8
2.2.1 Allgemeine Beschreibung.....	8
2.2.2 Isothermengleichungen .....	9
2.2.2.1 Vorbemerkungen .....	9
2.2.2.2 Isothermengleichung nach Henry.....	10
2.2.2.3 Isothermengleichung nach Freundlich.....	10
2.2.2.4 Isothermengleichung nach Langmuir .....	10
2.2.2.5 Diskussion der Isothermengleichungen.....	11
2.3 Sorptionskinetik .....	13
2.4 Sorptionsdynamik .....	14
3 Material und Methoden.....	18
3.1 Allgemeine Vorgehensweise .....	18
3.2 Verwendete Materialien.....	19
3.3 Aufbau und Durchführung der Batchversuche .....	22
3.4 Aufbau und Durchführung der Säulenversuche .....	24
4 Batchversuche .....	29
4.1 Sorptionskinetik .....	29
4.2 Sorptionsisothermen .....	32
4.2.1 Experimentelle Isothermen.....	32
4.2.2 Einfluss des Feststoff:Lösung-Verhältnisses: Diskussion in der Literatur .....	35
4.2.3 Normierung des M:V-Einflusses .....	45
4.3 Fazit.....	52

5	Säulenversuche .....	53
5.1	Vorbemerkungen .....	53
5.2	Einfluss der Einbaudichte und somit des Porenvolumens der Säule .....	56
5.3	Einfluss des perkolierten Lösungsvolumens .....	58
5.4	Einfluss der Sorbensmasse .....	65
5.5	Normierung des Einflusses von perkoliertem Lösungsvolumen und Sorbensmasse	68
5.6	Einfluss des Probevolumens .....	74
5.7	Fazit .....	76
6	Vergleich von Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen .....	78
6.1	Vorbemerkungen .....	78
6.2	Vergleich .....	81
6.3	Fazit .....	85
7	Abschließende Diskussion .....	87
8	Literaturverzeichnis .....	93
Anhang		
1	Herleitung der Langmuir-Isothermengleichung nach Schnoor (1996) .....	101
2	Ergänzende Angaben zur Probenahme, Vorbehandlung und zu Eigenschaften der verwendeten Braunkohlenasche .....	104
3	Bedeutung der Kinetik für die Auswertung der Säulenversuche .....	112
4	Vorschlag zur Berücksichtigung des Einflusses des Probevolumens auf Sorptionsdaten von Säulenversuchen .....	116
5	Daten zu den Abbildungen .....	120

## Zusammenfassung

### **Einleitung**

Trinkwasser wird zu einem erheblichen Teil aus Grundwasser gewonnen. Sein Schutz vor unerwünschten Stoffeinträgen ist daher von großer Bedeutung. Dabei spielt der Boden eine maßgebliche Rolle, denn Stoffe müssen ihn in der Regel erst passieren, bevor sie ins Grundwasser gelangen und Boden hat die Fähigkeit Stoffe zu immobilisieren und dadurch ihren Eintrag ins Grundwasser zu verzögern oder sogar zu verhindern.

An Stelle von Immobilisierung wird im Folgenden der Begriff Sorption verwendet, unter dem hier alle Prozesse verstanden werden, die durch die Wirkung eines Feststoffs (Sorbens) zu einer Verringerung der Konzentration eines in Wasser gelösten Stoffes (Sorptiv) führen können. Dazu gehören u. a. Absorption, Adsorption, Fällung, Ionenaustausch und Komplexbildung.

Zur Quantifizierung der möglichen Sorption von Stoffen im Boden werden meist Batch- oder Säulenversuche durchgeführt. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Durchführung von Sorptionsversuchen an Böden, der Übertragung der Ergebnisse ins Gelände und beim Vergleich der Ergebnisse verschiedene Probleme beachtet werden müssen, für die es bisher noch keine Lösung gibt. Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Lösung der im Folgenden genannten Punkte zu leisten.

#### *1. Feststoff:Lösung-Verhältnis beim Batchversuch*

Bei Sorptionsversuchen mit natürlichen Sorbentien (z. B. Boden oder Sediment) hat das verwendete Feststoff:Lösung-Verhältnis (M:V), also der Quotient aus der Masse des Feststoffs (M) und dem Volumen der Lösung (V), Einfluss auf das Sorptionsergebnis. Diese Tatsache ist in einer Vielzahl von Veröffentlichungen beschrieben. In der Praxis werden Sorptionsversuche bei unterschiedlichen M:V durchgeführt, was dann zu unterschiedlichen Sorptionsergebnissen für das gleiche Sorbens-Sorptiv-System führen kann. Für die Ursache des M:V-Effektes gibt es von verschiedenen Autoren eine ganze Reihe von Erklärungsversuchen, wovon keiner den Effekt allein und abschließend erklärt.

Treten bei Batchversuchen M:V-Effekte auf, so müssen diese bei der Auswertung der Daten auch berücksichtigt werden. Dazu ist in der Literatur bisher kein Weg beschrieben worden. Es gilt daher eine Methode zu finden, mit der der M:V-Effekt bei der Auswertung von Sorptionsergebnissen berücksichtigt werden kann.

#### *2. Feststoff:Lösung-Verhältnis beim Säulenversuch*

Da es einen M:V-Effekt bei Batchversuchen gibt, ist zu erwarten, dass auch bei Säulenversuchen ein M:V-Effekt auftritt. Dazu gibt es in der Literatur keine Aussagen.

Bei lösungsgesättigten Säulen bestimmt das Porenvolumen der Säule die Menge der Sorptivlösung, mit der der Feststoff Kontakt hat. Nur mit diesem Lösungsvolumen kann er direkt reagieren. Es ist daher möglich, dass die Sorptionsdaten vom Porenvolumen des Sorbens abhängen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Abhängigkeit der Sorptionsdaten von der perkolierten Lösungsmenge. Je mehr Lösung durch die Säule perkoliert und je größer die Konzentration dieser Lösung ist, umso mehr Sorptiv kann das Sorbens sorbieren. Erhöht man dabei die Masse des Sorbens, müsste ebenfalls mehr sorbiert werden können.

Es gilt also herauszufinden, wie die Sorptionsergebnisse von Säulenversuchen vom Porenvolumen der Säule, vom perkolierten Lösungsvolumen und von der Sorbensmasse beeinflusst werden. Besteht eine Abhängigkeit, ist zu prüfen, wie ein möglicher M:V-Effekt bei der Auswertung von Sorptionsergebnissen aus Säulenversuchen berücksichtigt werden kann. Für einen Vergleich von Sorptionsdaten aus verschiedenen Versuchen ist es erforderlich, dass es sich dabei um Gleichgewichtswerte handelt.

In langen Säulen gibt es eine örtliche Differenzierung von Lösungskonzentration und Beladung innerhalb der Säule. Es ist daher zu erwarten, dass die Zwischenwerte von Versuchen mit langen Säulen keine Gleichgewichte sind, sondern nur die Endpunkte, d. h. die Werte, die gemessen werden, wenn die Konzentrationen der aus der Säule austretenden Lösung gleich der eintretenden Lösung ist. In diesem Zusammenhang ist zu klären, ob die Zwischenwerte und Endpunkte M:V-abhängig sind.

Säulenversuche werden in der Bodenkunde oft nicht bis zum Endpunkt durchgeführt. Es stehen daher für einen Vergleich oft nur Zwischenwerte zur Verfügung. Es gilt daher eine Methode zu finden, wie man auch unvollständig durchgeführte Säulenversuche für einen Vergleich mit anderen Säulendaten (Zwischenwerten und Endpunkten) nutzen kann.

Letztlich gibt es Hinweise, dass Sorptionsdaten aus sonst identischen Säulenversuchen vom Probevolumen abhängen können. Für die Erfassung und den Vergleich von Sorptionsdaten ist daher auch der Einfluss des Probevolumens zu untersuchen.

### *3. Vergleich von Batch- und Säulenversuchsdaten*

In der Literatur werden Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen zum Vergleich bisher einfach nebeneinander gestellt. Tritt ein M:V-Effekt bei Batch- und Säulenversuchen auf, sind nur Sorptionsergebnisse vergleichbar, die beim gleichen M:V erstellt wurden und außerdem Gleichgewichtswerte darstellen. Es ist daher zu prüfen, wie sich ein Vergleich von Daten ohne Berücksichtigung der verschiedenen M:V-Verhältnisse auf das Ergebnis auswirkt.

Mit einer unter Punkt 1. und 2. zu entwickelnden Normierungsmethode könnten M:V-beeinflusste Sorptionsdaten beider Versuchstypen um das jeweilige M:V normiert werden. Die normierten Sorptionsdaten von Batch- und Säulenversuchen könnten dann verglichen werden und müssten für die gleiche Sorbens-Sorptiv-Kombination ähnliche Ergebnisse liefern. Für eventuelle unterschiedliche Ergebnisse sind mögliche Gründe zu erörtern.

### **Vorgehensweise**

Zur Klärung der o. g. 3 Punkte wurden im Rahmen dieser Arbeit Batch- und Säulenversuche durchgeführt. Bisher wurde ein M:V-Effekt nur mit natürlichen Sorbentien beobachtet, bei technischen Sorbentien dagegen nicht. Um den M:V-Effekt umfassend zu beleuchten, wurden die Sorptionsversuche daher mit Boden (natürliches Sorbens), Zeolith (technisches Sorbens) und Braunkohlenasche (BKA; vereint natürliche und technische Aspekte) durchgeführt. Als Sorptiv für alle Versuche dienten Zinkionen ( $Zn^{++}$ ) in einer wässrigen Zinkchloridlösung. Die Batchversuche wurden bei unterschiedlichen M:V durchgeführt, die durch verschiedene Sorbenseinwaagen (1 - 8 g) und Lösungsmengen (50 - 400 ml) eingestellt wurden.

Bei Säulenversuchen mit langen Säulen sind nur die M:V-unabhängigen Endpunkte Gleichgewichtswerte. Wie bereits erwähnt, werden in der Bodenkunde Sorptionsversuche häufig nicht bis zum Endpunkt durchgeführt, wodurch für einen Vergleich oft nur Zwischenwerte zur Verfügung stehen. Zwischenwerte sind bei langen Säulen durch das Auftreten einer örtlichen Differenzierung von Lösungskonzentration und Beladung keine Gleichgewichtswerte. Um diese Differenzierung zu minimieren und wenigstens annähernd Gleichgewichte zu erhalten, wurden in dieser Arbeit kurze Säulen (1 - 2 cm) verwendet.

Um Gleichgewichte zu erreichen ist es außerdem notwendig, dass die Kontaktzeit von Sorbens und Sorptiv dazu ausreicht. Die dafür notwendige Zeit wurde mit Kinetikversuchen ermittelt.

Da bei der Durchführung der Säulenversuche unter ungesättigten Bedingungen zusätzliche Probleme aufgetreten wären, z. B. weil nur Teile des Sorbens mit der Lösung in Kontakt gestanden hätten, wurden die Versuche unter gesättigten Bedingungen durchgeführt.

### **Ergebnisse**

Die Kinetikversuche erbrachten unterschiedliche Ergebnisse für die verwendeten Sorbentien. Für Boden und BKA waren Zeiten < 1 min für die Einstellung eines Gleichgewichtes ausreichend. Beim Zeolith stellte sich nach ca. 15 min ein erstes Gleichgewicht ein. Nach etwa 50 min stieg die Beladung dann aber wieder an. Ein endgültiges Gleichgewicht wurde erst

nach rund 300 min erreicht. Das könnte durch den Übergang der Sorption von der äußeren zur inneren Oberfläche begründet sein.

In den Batchversuchen war die hier verwendete Schüttelzeit von 24 h somit für alle drei Sorbentien ausreichend, um ein Gleichgewicht zu erreichen. In den Säulenversuchen war die Lösung hier dagegen jeweils nur einige Minuten in Kontakt mit den Sorbentien. Für Boden und BKA war das ausreichend zur Gleichgewichtseinstellung, aber nicht für Zeolith. Die Zeolith-Daten können daher nicht für einen Vergleich herangezogen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sorptionsversuche im Batchverfahren sowie die Veröffentlichungen zahlreicher Autoren zeigen, dass die Ergebnisse von Batchversuchen mit natürlichen Sorbentien vom verwendeten M:V abhängen. In den eigenen Versuchen wurde gezeigt, dass die absoluten Feststoffmengen und Lösungsvolumina dabei keine Rolle spielen, sondern nur das Verhältnis aus beiden. Der definitionsgemäße Zusammenhang  $a_{eq} = f(C_{eq})$ , wonach einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration  $C_{eq}$  genau eine Beladung  $a_{eq}$  zugeordnet wird, trifft bei Batchversuchen mit Boden und BKA nicht zu.

Es wurde gezeigt, dass mit einer Division von  $C_{eq}$  durch M:V der M:V-Effekt herausgerechnet werden kann, so dass Sorptionsergebnisse, die mit unterschiedlichen M:V gewonnen wurden, vergleichbar werden. Es besteht dann eine eindeutige Beziehung zwischen der pro Gramm Feststoff sorbierten Stoffmenge und der pro Gramm Feststoff in der Gleichgewichtslösung verbliebenen Stoffmenge.

Der hier gefundene Weg zur Normierung von Sorptionsergebnissen um das verwendete M:V wurde auf eigene und Sorptionsdaten aus der Literatur angewendet. In allen Fällen wurde damit erreicht, dass die mit verschiedenen M:V gewonnenen Daten für ein gleiches Sorbens-Sorptiv-System auf eine Kurve fallen.

Für das technische Sorbens Zeolith NaA konnte kein M:V-Effekt nachgewiesen werden. Eine Normierung der Sorptionsdaten ist deshalb hier nicht notwendig.

Bei lösungsgesättigten Säulen bestimmt das Porenvolumen der Säule die Menge der Sorptivlösung, mit der der Feststoff Kontakt hat. Nur mit diesem Lösungsvolumen kann er direkt reagieren. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Säulenversuche ergaben jedoch, dass die Sorptionsdaten vom Porenvolumen der Säule nicht beeinflusst werden.

Dagegen ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der Zwischenwerte der Säulenversuche von der perkolierten Lösungsmenge und der Ausgangskonzentration der perkolierenden Lösung. Eine Erhöhung der Lösungsmenge bewirkt eine Zunahme der Beladung sowie der Sorptivkonzentration in der austretenden Lösung. Bei gleichem perkolierten Volumen führen

Lösungen mit höherer Ausgangskonzentration zu höheren Sorbensbeladungen und höheren Konzentrationen in der austretenden Lösung.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die Sorptionsergebnisse noch von der verwendeten Sorbensmasse beeinflusst werden. Bei einer doppelten Sorbensmasse wird auch die doppelte Lösungsmenge benötigt, um die gleiche Beladung zu erreichen.

Die Zwischenpunkte aus Säulenversuchen sind also ebenfalls M:V-abhängig. Es wurde nachgewiesen, dass sie mit der gleichen Methode wie Batchdaten M:V-normiert werden können, also durch Division der Gleichgewichtskonzentration, die hier der Konzentration der aus der Säule austretenden Lösung entspricht, durch M:V.

Es wurde festgestellt, dass die Größe des Probevolumens einen Einfluss auf die gemessenen Sorptionsdaten hat. Je größer das Probevolumen, umso geringer ist die gemessene Lösungskonzentration und umgekehrt. Sorptionsdaten aus sonst identischen Säulenversuchen, aber für unterschiedliche Probevolumina, können daher voneinander abweichen. Es wurde ein Weg dargelegt, wie man den Einfluss des Probevolumens berücksichtigen kann.

### **Schlussfolgerungen**

Die Ergebnisse der Versuche mit kurzen Säulen sind nicht direkt auf lange Säulen, in denen eine räumliche Differenzierung von Beladung und Lösungskonzentration auftritt, übertragbar. Sie können jedoch in ein Rechenmodell einfließen, mit dem das Sorptionsverhalten in langen Säulen dann berechnet werden kann.

Damit Daten aus Batch- und Säulenversuchen miteinander verglichen werden können, muss es sich um Gleichgewichtswerte handeln. Außerdem können nur entweder M:V-normierte oder M:V-unabhängige Daten verglichen werden.

Da Sorptionsergebnisse von Batchversuchen und die Zwischenpunkte von Säulenversuchen vom verwendeten M:V abhängen, können diese nur nach einer M:V-Normierung verglichen werden. Bei einem Vergleich unnormierter Daten verschiedener M:V sind Fehlinterpretationen zu erwarten. Nur wenn die Daten bei gleichen M:V ermittelt wurden, kann auf eine Normierung verzichtet werden.

Werden die Endpunkte von Säulenversuchen für das Lösungsvolumen korrigiert, das notwendig ist, um sie zu erreichen, sind sie mit M:V-normierten Ergebnissen aus Batchversuchen und M:V-normierten Zwischenpunkten aus Säulenversuchen vergleichbar.

Bei der selben Gleichgewichtskonzentration lagen hier die in den Batchversuchen ermittelten Beladungen über denen in Säulenversuchen für das gleiche Sorbens-Sorptiv-System. Das

ist wahrscheinlich zum einen darauf zurückzuführen, dass im Säulenversuch die Berührungsflächen der Sorbensteinchen nicht für die Sorption zur Verfügung stehen, wodurch die sorptionsfähige Oberfläche verkleinert und somit pro Gewichtseinheit Sorbens weniger sorbiert wird als im Batchversuch. Zum anderen führt beim Batchversuch das Schütteln zu einem Aufbrechen von Aggregaten und zu Feststoffabrieb, was zusätzliche sorptionsfähige Oberflächen schafft, sowie zu einer guten Durchmischung von Sorbens und Sorptiv. Dadurch kann pro Gewichtseinheit Sorbens mehr sorbiert werden. Wenn man das berücksichtigt, passen die Daten recht gut zueinander.

Der Abstand der im Batch- und Säulenversuch bestimmten Datenkurven ist für die Sorbentien Boden und BKA unterschiedlich groß. Es ist daher zu vermuten, dass die Abstände bei verschiedenen Bodenarten ebenfalls unterschiedlich sein werden.

Sorptionsergebnisse aus Batch- und Säulenversuchen wären wahrscheinlich ohne Einschränkungen vergleichbar, wenn man für einen Batchversuch das methodische Prinzip eines Säulenversuchs anwenden würde bzw. umgekehrt. Soll ein Batchversuch wie ein Säulenversuch durchgeführt werden, muss die ursprüngliche Sorptivlösung gegen eine neue gleichen Volumens und gleicher Ausgangskonzentration  $C_0$  ausgetauscht werden, nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Das muss so oft wiederholt werden, bis aus der neu zugegebenen Lösung nichts mehr sorbiert wird, also  $C_{eq} = C_0$ . Das dann eingestellte Wertepaar für Beladung und Gleichgewichtskonzentration entspricht dem Endpunkt eines Säulenversuchs. Um einen Säulenversuch wie einen Batchversuch durchzuführen, muss die aus der Säule austretende Sorptivlösung erfasst und solange im Kreislauf zum Säuleneingang geführt werden, bis nichts mehr sorbiert wird, also die Konzentration der austretenden Lösung der am Eingang zugeführten gleich ist. Das so eingestellte Wertepaar für Beladung und Gleichgewichtskonzentration entspricht dem Endpunkt eines Batchversuchs. Werden in beiden Versuchstypen jeweils die gleiche Sorbens- und Lösungsmenge verwendet, ist keine M:V-Normierung nötig, ansonsten schon.

## Ausblick

Der mit den vorgestellten Ergebnissen erreichte Bearbeitungsstand soll nicht als abschließende Betrachtung aufgefasst werden. Weiterführende Untersuchungen werden zu den folgenden Aspekten als sinnvoll erachtet.

- Durchführung von Sorptionsversuchen mit verschiedenen Komponenten (z. B. Sand, Schluff, Ton) in verschiedenen Mischungsverhältnissen, um herauszufinden, welche Komponenten eines Stoffgemisches (z. B. eines Bodens) den M:V-Effekt besonders beeinflussen.

- Durchführung von Säulen- oder Lysimeterversuchen bei ungesättigten Bedingungen, um herauszufinden, in welchem Maße sich der M:V-Effekt im Gelände auswirkt, verbunden mit einer theoretischen Betrachtung, um den Anteil durchströmter Sorbensporen bei verschiedenen Sättigungsgraden zu ermitteln und berücksichtigen zu können.
- Durchführung von Sorptionsversuchen mit (herkömmlichen) langen Säulen und Vergleich der Ergebnisse mit Werten, die auf Basis von Sorptionsdaten aus kurzen Säulen berechnet wurden.
- Durchführung von Batchversuchen mit natürlichen Sorbentien nach dem methodischen Prinzip von Säulenversuchen bzw. von Säulenversuchen nach dem methodischen Prinzip von Batchversuchen (wie oben erläutert) und Vergleich der Ergebnisse.
- Durchführung von Säulenversuchen mit verschiedenen Bodenarten und verschiedenen Einbaudichten, um deren Auswirkung auf die Sorption zu quantifizieren. Parallel dazu Durchführung von Batchversuchen mit den gleichen Bodenarten, um eine Eichkurve zu entwickeln, aus der man ablesen kann, um wie viel Sorptionsergebnisse aus Säulenversuchen in Abhängigkeit von Bodenart und Einbaudichte gegenüber Ergebnissen aus Batchversuchen abweichen.

## Summary

### ***Introduction***

Groundwater is a major source of drinking water and therefore needs to be protected against pollution. The soil plays an important part in this, since it has the ability to immobilise pollutants and pollutants must usually pass through the soil to get to the groundwater. Consequently, the soil retards or even prevents their transport into the groundwater.

Hereafter the term sorption is used instead of immobilisation. It shall describe all processes, which lead to a reduction in the concentration of a substance (sorptive) in a solution due to the presence of a solid (sorbent), e. g. absorption, adsorption, felling, ion exchange and complexation.

Often batch or column experiments are carried out to quantify the potential sorption of pollutants in soils. It is known from the literature that there are some yet unsolved problems to consider, when sorption experiments are carried out, when the results are applied to field conditions or when they are compared to those from other experiments. This thesis aims to make a contribution to the solution of the following problems.

#### ***1. Solute:solution-ratio in batch experiments***

In batch experiments with natural sorbents (e. g. soil or sediment) the employed solid:solution-ratio (M:V), i. e. the ratio of mass of solid (M) to the volume of solution (V), affects the results. This is described in a large number of publications. In practice sorption experiments are conducted with different M:V-ratios, which may then lead to different results for the same sorbent-sorptive-system. Various explanations have been put forward for this M:V-effect, but none satisfactorily explains it. When it occurs, it must be taken into account in the use of the data. To date, no method is reported in the literature on how to do this. Hence, one aim of this study is to find such a method.

#### ***2. Solute:solution-ratio in column experiments***

Since there is an M:V-effect in batch experiments, one may expect it to occur in column experiments, too, even though there is not mentioned in the literature.

In saturated columns the pore volume determines how much solution is in contact with the solid. Only with this volume of solution can it interact. Therefore it is possible that the sorption data depend on the pore volume.

Another possibility is a dependence of sorption data on the volume of solution, which has percolated through the column. The more solution percolates through it and the higher its

concentration is, the more solutes the solid can sorb. If the mass of sorbent is increased, sorption should increase, too.

The question to be addressed here is, how the results of column experiments are influenced by the pore volume in the column, the volume of solution, which has percolated through it, and the mass of sorbent in it. If there is an M:V-effect, a method is needed to correct for it.

When comparing sorption data, it is necessary that they are equilibrium values. In long columns the solute concentration in the solution and the amount of solute sorbed by the sorbent vary in space. Hence, one may expect that only the final data points, i. e. the points obtained when the solute concentration of the solution leaving the column equals that of the solution entering it, are equilibrium values, but not the intermediate values. It needs to be investigated, if and how the intermediate and final sorption data depend on the M:V-ratio.

In soil science column experiments are often terminated before the final point is reached, so that in many cases only intermediate values are available for comparisons. Therefore a method needs to be found, how data from “incomplete” column experiments” may be compared to other sorption data (intermediate and final points).

Finally, there is evidence that sorption data from identical column experiments, but determined with different sample volumes collected at the column exit, may differ. This needs to be looked at, too, and taken into account when comparing data from different experiments.

### *3. Comparison of batch and column data*

In the literature sorption data from batch and column experiments are usually compared directly. However, if there is an M:V-effect only data collected with the same M:V-ratio may be compared. In addition, they must be equilibrium values. Hence, it needs to be addressed, how a comparison of data is affected, if different M:V-ratios are not taken into account.

In the first and second point a method for normalising sorption data for the M:V-ratio employed in batch and column experiments is to be developed. Application of this method should then permit a comparison of batch and column data, which should yield similar results for the same sorbent-sorptive combination. Reasons for differences, which might still occur, need to be discussed.

### **Methods and Materials**

To investigate the three above points batch and column experiments were conducted. To date, an M:V-effect was only observed in natural (e. g. soil or sediment), but not in technical substrates. To address this issue, a natural (soil) and a technical sorbent (zeolithe) were used, plus one, which combines natural and technical aspects (lignite coal ash). In all

experiments zinc ions ( $Zn^{++}$ ) in an aqueous solution were employed as sorptive. The batch tests were carried out with different M:V-ratios, which were established by using various sorbent weights (1 - 8 g) and solution volumes (50 - 400 ml).

As already mentioned, column experiments in soil science are often terminated before the endpoint is reached, so that only intermediate values are available. In long columns these are not at equilibrium, since the solute concentration and the amount of solute sorbed vary in space. To minimise this spatial variation short columns (1 - 2 cm) were used here.

All column experiments took place under saturated conditions, because unsaturated conditions would have introduced additional complications. For instance only some of the sorbent would have been in contact with the solution. To reach equilibrium it is also necessary that the contact time between sorbent and sorptive is sufficiently long. Kinetic experiments were carried out to ascertain the required time.

## **Results**

The kinetic experiments showed that with soil and ash equilibrium was reached in < 1 min. With zeolithe an initial equilibrium was reached after about 15 min, but after 50 min sorption increased again and reached a final equilibrium after 300 min. This was probably due to a change in sorption from the outer to the inner surfaces.

In the batch experiments the 24 hour shaking time used here was sufficient to reach an equilibrium with all three sorbents. In the column experiments the solution was only in contact with the sorbent for a few minutes. This was sufficient for soil and ash, but not for zeolithe. Data for the latter can therefore not be used for comparisons.

The experiments carried out here as well as many reported in the literature show that the results of batch tests with natural sorbents (and ash) depend on the M:V-ratio employed. This means that the relationship  $a_{eq} = f(C_{eq})$ , which assigns exactly one equilibrium concentration  $C_{eq}$  to exactly one amount of solute sorbed per unit mass of sorbent  $a_{eq}$ , does not hold for batch experiments with soil and ash. The experiments here further demonstrated that it is not the amount of sorbent or the volume of solution, but their ratio which matters.

It was shown that the M:V-effect can be corrected for by dividing  $C_{eq}$  by  $M / V$ . Sorption data obtained with different M:V-ratios can then be compared. In this form there is a unique relationship between the amount of solute sorbed per unit mass of sorbent and the amount of solute per unit mass of sorbent, which remains in the equilibrium solution.

The method found for normalising sorption data for the M:V-ratio was applied to own and literature data. In all cases data determined with different M:V-ratios but otherwise identical conditions fell onto the same curve when normalised in this fashion.

No M:V-effect could be found with zeolithe, so that no correction is needed here.

In saturated columns the pore volume determines the volume of solution in contact with the sorbent. It can only react with this volume. However, the results here exhibited no dependence of the sorption data on the pore volume. There was, however, a clear dependence of the intermediate values on the volume of solution, which had percolated through the column. An increase in the percolated volume caused an increase in the amount sorbed and in the concentration of the solution leaving the column. This dependence was influenced by the initial concentration: the same percolated volume resulted in more sorption and higher exit concentrations, if the initial concentration was higher. Furthermore, it was demonstrated that the sorption results depend on the mass of sorbent, too. A doubling in sorbent mass required a doubling in the percolated volume to achieve the same amount of sorption.

This shows that the intermediate values in column experiments are M:V-dependent. To account for the M:V-effect the same method could be used as in the batch experiments, i. e. dividing the equilibrium concentration leaving the column by the M:V-ratio used.

Lastly, it was illustrated that the exit concentration is influenced by the sample volume. The larger the sample volume, the lower the concentration. Sorption data from identical experiments apart from the sample volume may thus yield different results. A method was introduced, how this effect can be accounted for.

### **Conclusions**

The results from short columns cannot be directly transferred to long ones. However, they can be used to compute the sorption behaviour of long columns.

To be able to compare data from batch with those from column experiments, both must be equilibrium data. In addition, only M:V-corrected or M:V-independent data may be compared. Since all sorption data from batch tests and the intermediate points from column experiments depend on the M:V-ratio, they can only be compared after an M:V-correction. If uncorrected data obtained with different M:V-ratios are compared, misinterpretations will result. Only if sorption data were obtained with the same M:V-ratio is a correction unnecessary and a direct comparison possible.

If the final points from column experiments are corrected for the solution volume needed to reach them, they become compatible with M:V-corrected results from batch tests and with M:V-corrected intermediate points from column experiments.

At the same equilibrium concentration the amount sorbed was always higher in batch than in column experiments with the same sorbent-sorptive combination. This is probably due to the fact that in column experiments the sorbent surfaces touching each other are not available for sorption. This leads to less sorption per unit mass of sorbent. In addition, shaking in the batch tests results in the break-up of aggregates and abrasion of particles, which creates additional sorption surfaces, and in a thorough mixing of sorbent and sorptive. As a result, more can be sorbed per unit mass of sorbent. If one takes that into consideration, the data from batch and column experiments actually agree quite well.

The difference between sorption data from batch and column experiments is not the same for soil and ash. This suggest that the difference may vary with soil type, too.

The results from batch and column experiments could probably be compared directly, if a batch experiment was carried out following the same principle of a column experiment or vice versa. Conducting a batch test like a column experiment means to exchange, after an equilibrium was reached, the initial solution against another solution of the same volume and initial concentration  $C_0$  and repeating this, until there is no more sorption from the fresh solution. i. e.  $C_{eq} = C_0$ . This conditions is then equivalent to the end point of a column experiment. Conducting a column like a batch experiment means collecting the exit solution and circulating it to the beginning of the column, until the solute concentration in the exit solution is the same as the one going in. This conditions is then equivalent to the endpoint of a batch experiment. If the same amount of sorbent and solution is used in both types of experiment, no correction for the M:V-ratio is required, otherwise it is.

## Outlook

The results presented here should not be viewed as the final word on the issues considered. Further experiments concerning the following aspects promise further insights:

- Sorption experiments with various mixtures of sorbents (e. g. sand, silt or clay) to analyse which components or mixtures have the most effect on the M:V-effect.
- Column or lysimeter experiments under unsaturated conditions to assess how far the M:V-effect expresses itself under field conditions, coupled with a theoretical analysis which pores are actually flowed though at the various degrees of saturation.

- Experiments with long columns and subsequent comparison of the results with the sorption behaviour computed on the basis of sorption data from short columns.
- Batch experiments with natural sorbents conducted like column experiments and column experiments conducted like batch experiments (as described above) to see if the results from both types of experiments are then directly compatible.
- Column experiments with different soil textures and bulk densities to assess their impact on sorption data. Parallel batch experiments with the same soil textures to produce a rating curve, which depict how much sorption data from column experiments, depending on soil texture and bulk density, differ from batch data.

## Verzeichnis wichtiger Abkürzungen und Symbole

A	Fließquerschnitt ( $m^2$ )
$a_{eq}$	Gleichgewichtsbeladung des Sorbens (mg/g)
$a_{eqi}$	Gleichgewichtsbeladung des Sorbens mit der i-ten Komponente (mg/g)
$a_{eqT}$	Gesamtgleichgewichtsbeladung des Sorbens (mg/g)
$a_{kum}$	akkumulierte Beladung des Sorbens zur Zeit t (mg/g)
$a_m$	maximale Beladung des Sorbens (mg/g)
$a_t$	Beladung des Sorbens zur Zeit t (mg/g)
$a_\infty$	Beladung des Sorbens nach einer unendlich langen Zeit (mg/g)
$C_{eq}$	Gleichgewichtskonzentration der Lösung (mg/l)
$C_{eqi}$	Gleichgewichtskonzentration der i-ten Komponente in der Lösung (mg/l)
$C_{eqT}$	Gesamtgleichgewichtskonzentration der Lösung (mg/l)
$C_t$	Sorptivkonzentration der zur Zeit t aus einer Säule austretenden Lösung (mg/l)
$C_0$	Ausgangskonzentration der Lösung (mg/l)
$C_{0i}$	Ausgangskonzentration der i-ten Komponente in der Lösung (mg/l)
$C_{0T}$	Gesamtausgangskonzentration der Lösung (mg/l)
dz	Abstand zwischen zwei Punkten (m)
$d\Psi$	Potentialunterschied zwischen zwei Punkten (m)
g	Fallbeschleunigung (9,81 m/s <sup>2</sup> )
h	Höhe (m)
$h_B$	Höhe der Säulenfüllung (m)
$h_1$	Lösungsstand über Rohrende (m)
$h_2$	Höhendifferenz zwischen Ausflussöffnung und Rohrende (m)
K	Gleichgewichtskonstante von Verteilungsverhältnissen (l/g)
$K_F$	Freundlich-Verteilungskoeffizient (l/g)
$K_H$	Henry-Verteilungskoeffizient (l/g)
$K_L$	Langmuir-Verteilungskoeffizient (l/g)
In	natürlicher Logarithmus
M	Masse des Feststoffs (g)
N	Anzahl der Komponenten
n	Konstante in der Isothermengleichung nach Freundlich
$P_f$	freier Platz, der zur Sorption zur Verfügung steht
[ $P_f$ ]	Konzentration der freien Plätze (Plätze/g)
[ $P_g$ ]	Gesamtkonzentration der Sorptionsplätze (Plätze/g)
PT	mit Teilchen besetzter Platz
[PT]	Konzentration der sorbierten Teilchen bzw. besetzten Plätze (Plätze/g)
p	Lösungsdruck am Ausfluss (N/m <sup>2</sup> )

$p_0$	Luftdruck der Atmosphäre ( $\text{N}/\text{m}^2$ )
$p_1$	Luftdruck über dem Lösungsspiegel ( $\text{N}/\text{m}^2$ )
$Q$	Durchflussrate durch eine Pore ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
$Q_{Db}$	Durchbruchskapazität einer Säule ( $\text{mg/g}$ )
$Q_{Sä}$	Sättigungskapazität einer Säule ( $\text{mg/g}$ )
$r$	Radius ( $\text{m}$ )
$S_{eq}$	Sorptivmenge, die sich nach der Sorption in der Gleichgewichtslösung befindet ( $\text{g}$ )
$S_s$	am Sorbens sorbierte Sorptivmenge ( $\text{g}$ )
$S_0$	Sorptivmenge, die sich vor der Sorption in Lösung befindet ( $\text{g}$ )
$T$	Teilchen, das zur Sorption zur Verfügung steht
$[T]$	Konzentration der freien Teilchen in Lösung (Teilchen/ $\text{l}$ )
$t$	Zeit ( $\text{s}$ )
$t_{Db}$	Durchbruchszeit ( $\text{s}$ )
$t_{Sä}$	Sättigungszeit ( $\text{s}$ )
$U$	Umfang ( $\text{m}$ )
$V$	Volumen der Lösung ( $\text{l}$ )
$V_F$	Feststoffvolumen ( $\text{m}^3$ )
$V_K$	Kornvolumen ( $\text{m}^3$ )
$V_P$	Porenvolumen ( $\text{m}^3$ )
$V_R$	Volumen der Sorbensschüttung ( $\text{m}^3$ )
$V_{ZK}$	Zwischenkornvolumen ( $\text{m}^3$ )
$\dot{V}$	Volumenstrom ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )
$\gamma$	Wichte ( $\text{N}/\text{m}^3$ )
$\Delta a_{\Delta t}$	Änderung der Beladung des Sorbens über einen Zeitraum $\Delta t$ $\Delta V$ ( $\text{mg/g}$ )
$\Delta_A G$	Änderung der freien Enthalpie ( $\text{kJ}$ )
$\Delta t$	Zeitintervall ( $\text{s}$ )
$\Delta V$	Lösungsvolumen, welches im Zeitintervall $\Delta t$ durch die Säule perkoliert ( $\text{l}$ )
$\varepsilon_B$	Gesamt- oder Bettporosität (%)
$\varepsilon_K$	Kornporosität (%)
$\nu$	Viskosität der Lösung ( $\text{kg}/\text{m}/\text{s}$ )
$\pi$	Kreiszahl (3,14)
$\rho$	Dichte der Lösung ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\rho_B$	Bettdichte bzw. Schüttdichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\rho_F$	wahre Dichte bzw. Feststoffdichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\rho_K$	scheinbare Dichte bzw. Korndichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\Sigma$	Summe

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung im Text	Seite
1 Grundbegriffe der Adsorption an einem Festkörper nach Kümmel und Worch (1990).	6
2 Schematische Darstellung verschiedener Isothermengleichungen. 1 = Henry-, 2 = Freundlich- und 3 = Langmuir-Gleichung (nach Wienberg, 1998).	9
3 Schematische Darstellung einer kinetischen Kurve (nach Pilchowski, 2003).	14
4 Schematische Darstellung der Wanderung der Sorptionszone, der Entstehung einer Durchbruchskurve und des Verlaufes der Sorbensbeladung in einer Säule (nach Pilchowski, 2003).	16
5 Vergleich der $Zn^{++}$ -Konzentrationen von Gleichgewichtslösungen zentrifugierter und filtrierter Batchversuche mit Boden.	23
6 Schematische Darstellung der für die Säulenversuche verwendeten Apparatur.	24
7 Schematische Darstellung einer Mariotte'schen Flasche (nach Wechmann, 1966).	25
8 Schematische Darstellung der gefüllten Säule.	27
9 Sorbierte $Zn^{++}$ -Menge je g Boden und je g Braunkohlenasche in Abhängigkeit von der Schüttelzeit in Batchversuchen ( $C_0 = 300 \text{ mg/l}$ ).	30
10 Sorbierte $Zn^{++}$ -Menge je g Zeolith in Abhängigkeit von der Schüttelzeit in Batchversuchen ( $C_0 = 300 \text{ mg/l}$ ).	30
11 Gleiche Daten wie in Abbildung 10, aber mit veränderter Abszissen- und Ordinatenskala.	31
12 Sorbierte $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Boden in Bezug zur $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung bei verschiedenen M:V, eingestellt durch unterschiedliche V (Sorptionsisothermen).	33
13 Sorbierte $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Boden in Bezug zur $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung bei verschiedenen M:V, eingestellt durch unterschiedliche M (Sorptionsisothermen).	33
14 Sorbierte $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Braunkohlenasche in Bezug zur $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung bei verschiedenen M:V, eingestellt durch unterschiedliche M (Sorptionsisothermen).	34
15 Sorbierte $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Zeolith in Bezug zur $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung bei verschiedenen M:V, eingestellt durch unterschiedliche V (Sorptionsisothermen).	35
16 Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten in der Henry-Isotherme von der Feststoffeinwaage für das Sorbens-Sorptiv-System Braunkohlenasche - $Zn^{++}$ -Lösung.	37
17 Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 12 in M:V-normierter Form.	46
18 Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 13 in M:V-normierter Form.	46
19 Gemeinsame Darstellung der M:V-normierten Sorptionsdaten aus den Abbildungen 17 und 18.	47
20 Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 14 in M:V-normierter Form.	47

21	Sorbierte Ni <sup>++</sup> -Gleichgewichtsmenge je g Ton in Bezug zur Ni <sup>++</sup> -Konzentration in der Gleichgewichtslösung bei verschiedenen M:V in Batchversuchen (Daten aus Di Toro et al., 1986).	48
22	Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 21 in M:V-normierter Form.	49
23	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Gleichgewichtsmenge je g Boden in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der Gleichgewichtslösung bei verschiedenen M:V (Sorptionsisotherme). Braunerde: Daten aus Schimm (2003), Willows clay: Daten aus Kurdi & Doner (1983).	50
24	Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 23 in M:V-normierter Form.	50
25	Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der austretenden Lösung in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen bei Säulenversuchen mit verdichtetem und unverdichtetem Boden ( $C_0 = 400 \text{ mg/l}$ ).	57
26	Vergleich der Zn <sup>++</sup> -Konzentrationen in der austretenden Lösung zwischen Säulenversuchen mit verdichtetem und unverdichtetem Boden beim jeweils gleichen perkolierten Lösungsvolumen ( $C_0 = 400 \text{ mg/l}$ ).	58
27	Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der austretenden Lösung in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen bei Säulenversuchen mit Boden bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.	59
28	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Menge je g Boden in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.	60
29	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Menge je g Boden in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung bei verschiedenen perkolierten Lösungsvolumina.	61
30	Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der austretenden Lösung in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen bei Säulenversuchen mit Braunkohlenasche bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.	62
31	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Menge je g Braunkohlenasche in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.	62
32	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Menge je g Braunkohlenasche in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung bei verschiedenen perkolierten Lösungsvolumina.	63
33	Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der austretenden Lösung in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen bei Säulenversuchen mit Zeolith bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.	64
34	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Menge je g Zeolith in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.	65
35	Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der austretenden Lösung in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen bei Säulenversuchen mit verschiedenen Bodenmassen und einer Ausgangskonzentration von ca. 300 mg/l.	67
36	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Gleichgewichtsmenge je g Boden in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung bei verschiedenen Sorbensmassen.	68
37	Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 29 in M:V-normierter Form.	69
38	Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 36 in M:V-normierter Form.	70

39	Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der austretenden Lösung in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen pro Fließquerschnittsfläche bei Säulenversuchen mit verschiedenen Bodenmassen und einer Ausgangskonzentration von ca. 300 mg/l.	72
40	Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 37 und 38 ohne die Variante 3M-schmal.	72
41	Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 32 in M:V-normierter Form.	73
42	Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 34 in M:V-normierter Form.	74
43	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Gleichgewichtsmenge je g Braunkohlenasche in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung bei verschiedenen Probevolumina. Daten aus Abbildung 31 für C <sub>0</sub> = 268 mg/l.	75
44	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Gleichgewichtsmenge je g Boden in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der Gleichgewichtslösung. Dargestellt sind Sorptionsdaten von Batchversuchen bei einem M:V von 1 : 200 und 1 : 25 aus Abbildung 12 und die Endwerte der Säulenversuche aus Abbildung 28.	81
45	Darstellung von Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen in M:V-normierter Form. Batchdaten aus Abbildung 12, Säulendaten aus Abbildung 29.	82
46	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Gleichgewichtsmenge je g Boden in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der Gleichgewichtslösung für einen Batch- und einen Säulenversuch bei einem M:V von 1 : 100. Batchdaten aus Abbildung 13, Säulendaten aus Abbildung 29.	83
47	Darstellung von Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen in M:V-normierter Form. Batchdaten aus Abbildung 20, Säulendaten aus Abbildung 41.	84

### Abbildung im Anhang

2.1	Beispiele für die Variation der chemischen Zusammensetzung von Braunkohlenflugasche aus verschiedenen Bergbaurevieren (generalisiert nach Bambauer, 1993).	105
2.2	Sorbierte NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Gleichgewichtsmenge je g Braunkohlenasche in Bezug zur NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Konzentration in der Gleichgewichtslösung in M:V-normierter Form.	110
2.3	Sorbierte 1,2-DCE-Gleichgewichtsmenge (1,2-Dichlorethan) je g Braunkohlenasche in Bezug zur 1,2-DCE-Konzentration in der Gleichgewichtslösung in M:V-normierter Form.	111
3.1	Zn <sup>++</sup> -Konzentration in der austretenden Lösung (C <sub>t</sub> ) in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen (V) bei Säulenversuchen mit Boden bei verschiedenen Durchflussraten (C <sub>0</sub> = ca. 500 mg/l).	115
4.1	Sorbierte Zn <sup>++</sup> -Gleichgewichtsmenge je g Braunkohlenasche in Bezug zur Zn <sup>++</sup> -Mischkonzentration in der aus der Säule austretenden Lösung bei verschiedenen Probevolumina für die Daten in Abbildung 43.	119

## Tabellenverzeichnis

Tabelle im Text	Seite
1 Charakteristische Kenndaten der verwendeten Sorbentien Boden, Braunkohlenasche und Zeolith.	19
2 In den Batch-Versuchsreihen verwendete Kombinationen von Bodenmenge und Lösungsvolumen sowie die daraus resultierenden M:V.	32
3 Varianten des Säulenaufbaus.	66
Tabelle im Anhang	
2.1 Typische Zusammensetzung der BKA Ostdeutschlands. Angegeben sind Mittelwerte und in Klammern die jeweilige Bandbreite (Holzapfel,1993).	106
5.1 Daten zu Abbildung 5.	121
5.2 Daten zu den Abbildungen 9, 10 und 11.	121
5.3 Daten zu den Abbildungen 12, 13, 17, 18 und 19.	122
5.4 Daten zu den Abbildungen 14 und 20.	123
5.5 Daten zu Abbildung 15.	123
5.6 Daten zu Abbildung 16.	123
5.7 Daten zu den Abbildungen 20 und 21.	124
5.8 Daten zu den Abbildungen 23 und 24.	124
5.9 Daten zu den Abbildungen 25 und 26.	125
5.10 Daten zu den Abbildungen 27, 28, 29 und 37.	126
5.11 Daten zu den Abbildungen 30, 31, 32 und 41.	128
5.12 Daten zu den Abbildungen 33, 34 und 42.	130
5.13 Daten zu den Abbildungen 35, 36 und 38.	131
5.14 Daten zu Abbildung 39.	132
5.15 Daten zu den Abbildungen 43 und 4.1.	133
5.16 Daten zu Abbildung 2.2.	133
5.17 Daten zu Abbildung 2.3.	133
5.18 Daten zu Abbildung 3.1.	134

## 1 Einführung und Aufgabenstellung

Die zunehmende stoffliche Belastung von Wasser, Boden und Luft ist eines der großen Umweltprobleme unserer Zeit. Hierbei sind vor allem die in der Umwelt mobilen und damit verfügbaren Stoffe von besonderer Relevanz. Es besteht u. a. die Gefahr, dass Stoffe in unerwünschten Konzentrationen in den Boden und dann über den Sickerwasserpfad bis ins Grundwasser gelangen. Grundwasser ist eine wichtige Ressource und vor Beeinträchtigung zu schützen.

In Deutschland und vielen anderen Ländern wird Trinkwasser zu einem erheblichen Teil aus Grundwasser gewonnen. Der Schutz des Grundwassers vor unerwünschten Stoffeinträgen ist daher von großer Bedeutung. Dabei spielt das Rückhaltevermögen der Böden eine maßgebliche Rolle, denn Stoffe müssen in der Regel erst den Boden passieren, bevor sie ins Grundwasser gelangen (z. B. Wilke, 1985; Litz und Blume, 1985; Hornburg und Brümmer, 1993). Industrie- und Gewerbebetriebe oder sonstige Anlagen (z. B. Deponien), in denen mit potentiell grundwassergefährdenden Stoffen umgegangen wird, sollten daher an Standorten angesiedelt werden, wo der Boden ein hohes Rückhaltevermögen für die fraglichen Stoffe hat. Gibt es keine in dieser Hinsicht geeigneten Standorte, besteht die Möglichkeit entsprechendes Bodenmaterial heranzuschaffen und damit den gewünschten Grundwasserschutz herzustellen (BMU, 1993).

Das Rückhaltevermögen der Böden resultiert aus ihrer Fähigkeit bestimmte Stoffe zu immobilisieren und sie dadurch zumindest vorübergehend aus Stoffströmen zu entfernen. Ein in der Umwelt (z. B. in Böden) natürlicherweise vielfach stattfindender und auch gezielt in der Technik (z. B. in der Abwasserreinigung) angewandter Immobilisierungsprozess ist die Sorption. Unter dem Begriff Sorption werden in dieser Arbeit alle Prozesse verstanden, die durch die immobilisierende Wirkung eines Sorbens zu einer Verringerung der verfügbaren Konzentration eines anderen Stoffes führen können. Dazu gehören u. a. Adsorption (Physisorption und Chemisorption), Absorption, Fällung, Ionenaustausch und Komplexbildung (Mayer, 1978; Falbe und Regitz, 1992; Wienberg, 1998).

Um die Sorption zu quantifizieren werden in der Praxis häufig einfache Batch- und Säulenversuche durchgeführt, die nicht von außen durch prozesssteuernde Technik beeinflusst werden. Für die Durchführung der Sorptionsversuche hat sich bisher keine eindeutige standardisierte Methode durchgesetzt, obwohl man seit Jahren versucht, eine Standardisierung der Versuchsbedingungen zu erreichen, um ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu erhalten (Engelmann, 1998).

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Durchführung von Sorptionsversuchen mit natürlichen Sorbentien, der Übertragung der Ergebnisse ins Gelände und beim Vergleich der

Versuchsergebnisse verschiedene Probleme beachtet werden müssen, für die es bisher noch keine Lösung gibt.

### *1. Einfluss von Masse des Feststoffs und Volumen der Lösung auf die Ergebnisse von Batchversuchen*

Bei Batchversuchen mit natürlichen Sorbentien (z. B. Sedimenten oder Böden) hat das verwendete Feststoff:Lösung-Verhältnis (M:V), also der Quotient aus der Masse des Feststoffs (M) und dem Volumen der Lösung (V), Einfluss auf das Sorptionsergebnis. Das ist in der Literatur häufig beschrieben. In der Praxis werden Batchversuche bei unterschiedlichen M:V durchgeführt, was dann zu unterschiedlichen Sorptionsergebnissen für das gleiche Sorbens-Sorptiv-System führen kann.

Ein M:V-Effekt konnte bisher nur an natürlichen Sorbentien beobachtet werden (z. B. Horzempa und Di Toro, 1983). Bei technischen Substraten (z. B. Zeolithen) wurde er dagegen bisher nicht festgestellt (Pilchowski, 2002). Treten bei den untersuchten Sorbentien M:V-Effekte auf, so müssen diese bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden.

In der Literatur werden zwar verschiedene Ursachen für den M:V-Effekt diskutiert, beim Vergleich von Sorptionsdaten wurde er bisher jedoch nicht berücksichtigt. Ohne eine Berücksichtigung des verwandten M:V ist jedoch keine korrekte Interpretation der Sorptionsergebnisse möglich. Insbesondere ein Vergleich von Literaturdaten ist dann nicht ohne weiteres möglich bzw. führt sogar zu falschen Aussagen (Kukowski, 1989). Eine Berücksichtigung des M:V-Effektes spielt auch für die Verwendung von Sorptionsdaten in z. B. Rechenmodellen eine Rolle. Wenn hier falsche Sorptionswerte als Input verwendet werden, ist auch das Ergebnis der Modellrechnung (Output) falsch. Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher eine Methode zu finden, mit der der M:V-Effekt bei der Auswertung von Sorptionsergebnissen aus Batchversuchen berücksichtigt werden kann.

### *2. Vergleich von Sorptionsdaten aus „vollständigen“ und „unvollständigen“ Säulenversuchen*

Bei einem Säulenversuch perkoliert Sorptivlösung durch eine Säule, wobei Teile des Sorptivs am Sorbens sorbiert werden. Die Konzentration der aus der Säule perkolierenden Sorptivlösung und die Beladung des Sorbens steigen kontinuierlich an und streben einem Gleichgewichtswert zu, der hier als Endpunkt bezeichnet wird.

Bei Säulenversuchen sind die Endpunkte unabhängig von M und V, sofern V ausreichend groß war, um sie zu erreichen. Sie werden jedoch von der Konzentration der Ausgangslösung ( $C_0$ ) beeinflusst. Die Endpunkte, die unter sonst gleichen Bedingungen für

verschiedene  $C_0$  ermittelt wurden, beschreiben die Gleichgewichts-Sorptionsisotherme für die betrachtete Sorbens-Sorptiv-Kombination. Um Sorptionsdaten von Säulenversuchen uneingeschränkt vergleichen zu können, braucht man solche Gleichgewichts-Sorptionsisothermen, wenigstens aber Endpunkte für das gleiche  $C_0$ .

Auf dem Weg zum Endpunkt gibt es im Verlauf eines Säulenversuchs eine Reihe von Zwischenpunkten, also verschiedene Beziehungen zwischen Lösungskonzentration und Beladung. Aus den obigen Erläuterungen folgt, dass diese neben  $C_0$  auch von M und V abhängen.

In der Literatur gibt es nur wenige Untersuchungen mit Böden bei denen, wie oben beschrieben, verfahren wurde. Meist werden nur ein oder zwei verschiedene  $C_0$  verwendet. Da die Endpunkte von  $C_0$  abhängen, dieses aber in den verschiedenen Untersuchungen selten gleich ist, sind sie in der Regel nicht direkt vergleichbar. Auch das Befüllen der Säule kann auf unterschiedliche Art und Weise geschehen: Der Boden kann dicht gepackt oder locker geschüttet eingebaut werden, woraus unterschiedliche Porenvolumina in der Bodensäule resultieren. Säulenversuche werden in der Bodenkunde häufig auch abgebrochen, bevor der Endpunkt erreicht wurde. Es stehen somit nur Zwischenpunkte zur Verfügung, die von M und V abhängen. Diese Parameter sind in den verschiedenen Versuchen ebenfalls selten gleich. Letztlich variieren auch die Säulenhöhen.

Hier soll daher die Frage beantwortet werden, ob und wie man aus solchen „unvollständigen“ Sorptionsdaten aus Säulenversuchen, also vereinzelten Endpunkten bzw. den in größerer Anzahl vorliegenden Zwischenpunkten, die zudem unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen ermittelt wurden, Sorptionsisothermen ableiten kann, die mit anderen verglichen werden können. Konkret ist zu klären, wie sich das Porenvolumen der Säule, das perkolierte Lösungsvolumen und die eingesetzte Sorbensmasse auf die Sorptionsergebnisse auswirken. Außerdem ist zu klären, wie ein eventueller Einfluss dieser Parameter auf die Sorptionsergebnisse normiert werden kann.

### *3. Vergleich von Ergebnissen aus Batch- und Säulenversuchen*

In der Literatur findet man Vergleiche von Ergebnissen aus Batch- und Säulenversuchen mit dem gleichen Sorbens-Sorptiv-System. Sie kommen meist zu dem Schluss, dass die beiden Versucharten sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern. Das liegt einerseits sicherlich daran, dass durch vorhandene Berührungs punkte der Sorbensteinchen in der Säule der Kontakt zwischen Feststoff und Lösung behindert wird, damit ein Teil des Sorbens nicht für die Sorption zur Verfügung steht und dementsprechend weniger sorbiert wird. (Dieses Phänomen wird nachfolgend als Kontaktproblem bezeichnet.) Andererseits führt beim Batchversuch das Schütteln zu einem Aufbrechen von Aggregaten und zu Feststoffabrieb, was zusätzliche

sorptionsfähige Oberflächen schafft. Dadurch kann pro Gewichtseinheit Sorbens mehr sorbiert werden.

Es kann jedoch auch möglich sein, dass die Ursache für die Verschiedenheit der Sorptionsergebnisse aus Batch- und Säulenversuchen zumindest teilweise auf nicht berücksichtigten Auswirkungen von M und V beruhen, denn wie oben bereits ausgeführt, sind die Ergebnisse von Batchversuchen sowie die Zwischenpunkte von Säulenversuchen von M und V abhängig, die Endpunkte von Säulenversuchen dagegen nicht. (Im Übrigen liegt bei den Zwischenpunkten aus langen Säulen in der Regel auch kein Gleichgewicht zwischen Lösungskonzentration und Beladung vor.) Im Folgenden wird deshalb versucht einen Weg zu finden, wie der Einfluss von M und V beim Vergleich von Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen berücksichtigt werden kann.

Zur Klärung dieser 3 Punkte wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von Batch- und Säulenversuchen durchgeführt. Dabei handelt es sich stets um Sorptions- nie um Desorptionsversuche. Die Versuche wurden mit einem Boden und einem Zeolith als Sorbens durchgeführt. Zusätzlich wurde noch Braunkohlenasche (BKA) als Sorbens verwendet. (Die Gründe dafür werden in Kapitel 3.2 dargelegt.) Als Sorptiv für alle Versuche dienten Zinkionen ( $\text{Zn}^{++}$ ) einer wässrigen Zinkchloridlösung.

## 2 Sorption

### 2.1 Begriffe und Definitionen

#### Sorption

Kondensierte Phasen (d. h. Flüssigkeiten und Festkörper) können aus ihrer Umgebung Fremdmoleküle aufnehmen. Dieser Vorgang wird allgemein als Sorption bezeichnet. Der aufzunehmende Stoff (Sorptiv) kann dabei in das Innere der kondensierten Phase (Sorbens) eindringen oder sich an seiner Grenzfläche anreichern. Dringt das Sorptiv in die Volumenphase des Sorbens ein und verteilt es sich dort homogen, dann spricht man von Absorption. Erfolgt eine Anreicherung des Sorptivs an der Grenzfläche des Sorbens, dann handelt es sich um Adsorption. Der Begriff Sorption ist im engeren Sinne somit ein Oberbegriff für Ab- und Adsorption (Pilchowski, 2003).

Nach Falbe und Regitz (1992) lässt sich der Sorptionsbegriff erweitern: Sorption ist ein Sammelbegriff für alle Vorgänge (z. B. Adsorption, Absorption, Ionenaustausch und Fällung), bei denen ein Stoff durch einen anderen mit ihm in Berührung stehenden Stoff selektiv aufgenommen (immobilisiert) wird. Man verwendet den Terminus Sorption immer dann, wenn im speziellen Fall die Natur des auftretenden Immobilisierungssprozesses unbekannt ist.

Da die Art der Immobilisierung des Sorptivs an das Sorbens in dieser Arbeit nicht thematisiert wird, ist es unerheblich die einzelnen Immobilisierungsarten nach ihrem Anteil an der Gesamtimmobilisierung zu unterscheiden. Hier werden daher alle Immobilisierungsvorgänge immer allgemein als Sorption bezeichnet.

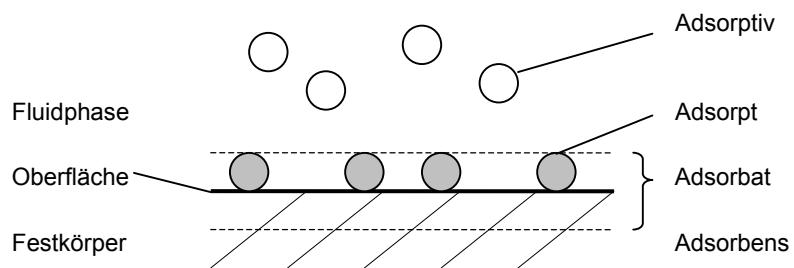
#### Sorptionsformen

Die als Sorbens verwandten Materialien Boden und Braunkohlenasche (BKA) stellen Stoffgemische aus einer Reihe von Komponenten dar (Kapitel 3.2). Diese verschiedenen Komponenten können die Ursache für das Auftreten unterschiedlicher Sorptionsformen sein. Zu den hier in Frage kommenden Formen der Sorption gehören Adsorption (Physi- und Chemosorption), Absorption, Ionenaustausch, Fällung und Komplexbildung, die nachfolgend kurz erläutert werden sollen.

Die **Adsorption** besitzt von allen Sorptionsformen die größte Bedeutung (Wienberg, 1998) und soll deshalb umfangreicher als die anderen Formen besprochen werden. Adsorption bezeichnet die Anreicherung von Stoffen, z. B. an einer Oberfläche von Festkörpern. Sie erfolgt durch eine Wechselwirkung von aktiven Zentren dieser Oberflächen mit Atomen,

Molekülen oder Ionen einer benachbarten gasförmigen oder flüssigen Phase (Kümmel und Worch, 1990).

Unter dem Begriff Adsorptiv versteht man die freien, noch nicht adsorbierten Anteile eines Stoffes (Abbildung 1). Den adsorptionsaktiven Feststoff, an dem die Adsorption stattfindet, nennt man Adsorbens (Plural = Adsorbentien). Die adsorbierten Teile des Adsorptivs heißen Adsorpt. Sie bilden zusammen mit der Oberfläche des Adsorbens das Adsorbat (Wedler, 1970; Kümmel und Worch, 1990).



**Abbildung 1:** Grundbegriffe der Adsorption an einem Festkörper nach Kümmel und Worch (1990).

Zur Einschätzung wie gut Stoffe von einem Feststoff festgehalten werden, können nach Mayer (1978) **Adsorptionsisothermen** dienen. Aus den o. g. Gründen werden diese Isothermen in der vorliegenden Arbeit als **Sorptionsisothermen** bezeichnet. Sie beschreiben hier das sich bei konstanter Temperatur einstellende Gleichgewicht zwischen der Konzentration eines Stoffes (Sorptiv) in einer Lösung, die in Kontakt mit einem Feststoff (Sorbens) steht, und der am Feststoff sorbierten Konzentration dieses Stoffes (Beladung).

Adsorptionsvorgänge führen zu einer Änderung des Energiebetrages von Stoffen. Diese Änderung des Energiebetrages äußert sich in einer Änderung der freien Enthalpie  $\Delta_A G$ . Sie ist ein Maß für die Triebkraft des Adsorptionsvorganges. Jeder freiwillig unter definierten Temperatur- und Druckbedingungen ablaufende Adsorptionsvorgang ist durch eine Abnahme der freien Enthalpie gekennzeichnet (Henning und Jugelt, 1987).  $\Delta_A G < 0$  bedeutet einen freiwilligen Ablauf des Adsorptionsvorganges.

Adsorptionsvorgänge sind Prozesse, die im Allgemeinen freiwillig und exotherm verlaufen, d. h. unter Energieabgabe ( $\Delta_A G < 0$ ). Nach dem Absolutbetrag der Enthalpie und der Art der Wechselwirkungen wird zwischen physikalischer Adsorption (Physisorption) und chemischer Adsorption (Chemisorption) unterschieden.

Die **Physisorption** ist vor allem auf van-der-Waals'sche Wechselwirkungen zurückzuführen. Van-der-Waals'sche Wechselwirkungen sind zwischenmolekulare Bindungen relativ geringer

Stärke. Schwankungen der Elektronenwolken von Teilchen induzieren Dipole, auf denen die Anziehung der Teilchen beruht. Sind auch noch polare oder ionogene Gruppen vorhanden, dann treten auch noch die stärkeren Polarisations- bzw. Induktionskräfte auf. Die resultierenden Wechselwirkungsenergien erreichen dabei Werte bis zu 50 kJ/mol (Kümmel und Worch, 1990). Hillel (1980) nennt Werte in gleicher Größenordnung.

Bei einer **Chemisorption** kommt es zwischen Adsorbens und Adsorptiv zu einer chemischen Reaktion. An den Grenzflächen bilden sich chemische Verbindungen. Nach Kümmel und Worch (1990) sind die Reaktionen mit Reaktionsenthalpien in typischen Größenordnungen von 60 bis 450 kJ/mol (Hillel, 1980: 84 bis 420 kJ/mol) verbunden. Die Grenze zwischen physikalischer und chemischer Adsorption verläuft nicht starr, vielmehr bestehen fließende Übergänge (Oscik, 1982; Luckner und Schestakow, 1986; Kümmel und Worch, 1990).

Unter **Absorption** wird ein Eindringen eines Stoffes (Absorptiv) in einen anderen Stoff (Adsorbens) bezeichnet, wobei sich eine homogene Verteilung in der Volumenphase einstellt. Im Gegensatz zur Adsorption spielt die Oberfläche des Adsorbens keine Rolle. Eine Absorption ist meist mit einer Volumenvergrößerung des sorbierenden Mediums verbunden.

Beim **Ionenaustausch** werden die an der Oberfläche geladener Teilchen angelagerten Ionen durch andere gleichsinnig geladene Ionen aus einer Lösung ausgetauscht. Die geladenen Partikel wirken dabei als Ionenaustauscher. Ionenaustauscher mit positiv geladener Oberfläche sind Anionenaustauscher, solche mit negativer Oberfläche Kationenaustauscher. Die Austauschreaktionen verlaufen rasch und sind im Allgemeinen reversibel (Gisi, 1990).

Bei der **Fällung** wird ein gelöster Stoff durch Zusätze geeigneter Substanzen ganz oder teilweise als unlöslicher Niederschlag in Form von Kristallen oder Flocken ausgeschieden, wobei es gleichgültig ist, ob durch das Fällungsmittel seine chemische Zusammensetzung verändert wird oder nicht. Eine Fällung tritt auf, wenn das Produkt der Ionenkonzentrationen in einer Lösung den Wert des Löslichkeitsproduktes übersteigt. Infolge des Überschreitens der Sättigungskonzentration kommt es dann zur Ausfällung des Niederschlages. Dieser Niederschlag kann z. B. durch Filtration von der Lösung getrennt werden.

Im Boden kann es davon Abweichungen geben, z. B. weil außer dem das Löslichkeitsprodukt bestimmenden Ion noch eine Vielzahl anderer Ionen und Moleküle vorhanden sein können. Tritt bei Sorptionsversuchen zur Erstellung einer Sorptionsisotherme Fällung auf, so ist dies an einer charakteristischen Verlaufsänderung der Isotherme zu erkennen: Bei ansteigender Beladung bleibt die Gleichgewichtskonzentration der Lösung nahezu gleich oder ist sogar rückläufig (z. B. Uygur und Rimmer, 2000).

Eine weitere Form der Sorption, die hier kurz genannt werden soll, ist die **Komplexbildung**. Dabei entstehen Verbindungen durch einen Zusammenschluss von Ionen mit Liganden.

Komplexierungsprozesse haben im Boden, aber auch in der chemischen Industrie Bedeutung.

## 2.2 Sorptionsgleichgewichte

### 2.2.1 Allgemeine Beschreibung

Wenn genau soviel Partikel sorbiert wie desorbiert werden, liegt ein Sorptionsgleichgewicht vor. Für ein gegebenes System (z. B. ein Gefäß mit einer Lösung und einem Feststoff) mit nur einer sorbierbaren Komponente in der Lösung kann die Gleichgewichtslage durch die drei Größen Gleichgewichtskonzentration in der Lösung, Gleichgewichtsbeladung des Feststoffs und Temperatur charakterisiert werden. Da es allgemein üblich ist die Temperatur ( $T$ ) als konstante Größe vorzugeben, folgt für die Isotherme:

$$a_{eq} = f(C_{eq})_{T=\text{konst.}} \quad [1]$$

$a_{eq}$  = Gleichgewichtsbeladung des Sorbens mit dem Sorptiv (mg/g)

$C_{eq}$  = Gleichgewichtskonzentration des Sorptivs in der Lösung (mg/l)

Wenn man nach Erreichen eines Gleichgewichts bei konstanter Temperatur die Oberflächenkonzentration des Sorbens (Beladung) gegen die Gleichgewichtskonzentration der Lösung aufträgt, erhält man eine sogenannte Sorptionsisotherme. Die Beladung errechnet sich dabei wie folgt:

$$a_{eq} = \frac{V}{M} (C_0 - C_{eq}) \quad [2]$$

$C_0$  = Ausgangskonzentration der Lösung (mg/l)

$V$  = Volumen der Lösung (l)

$M$  = Masse des Feststoffs (g)

Liegen in einer Lösung mehrere sorbierbare Komponenten vor, konkurrieren sie um die vorhandenen Sorptionsplätze. Die sorbierte Stoffmenge jeder Komponente hängt dann nicht nur von der Konzentration dieser Komponente, sondern auch von den Gleichgewichtskonzentrationen aller anderen Komponenten ab. Für ein binäres System gilt beispielsweise:

$$a_{eq1} = f(C_{eq1}, C_{eq2}) \quad \text{und} \quad a_{eq2} = f(C_{eq1}, C_{eq2}) \quad [3]$$

$a_{eqi}$  = Gleichgewichtsbeladung der Komponente  $i$  am Sorbens (mg/g)

$C_{eqi}$  = Gleichgewichtskonzentration der Komponente  $i$  in der Lösung (mg/l)

Die Gesamtbefladung berechnet sich bei einer Gemischsorption mit 2 Komponenten wie folgt:

$$a_{eqT} = \sum_{i=1}^2 a_{eqi} = \frac{V}{M} \left( \sum_{i=1}^2 C_{0i} - \sum_{i=1}^2 C_{eqi} \right) = \frac{V}{M} (C_{0T} - C_{eqT}) \quad [4]$$

$a_{eqT}$  = sorbierte Gesamtstoffmenge aller Komponenten (mg/g)

$C_{0i}$  = Ausgangskonzentration der i-ten Komponente in der Lösung (mg/l)

$C_{eqi}$  = Gleichgewichtskonzentration der i-ten Komponente in der Lösung (mg/l)

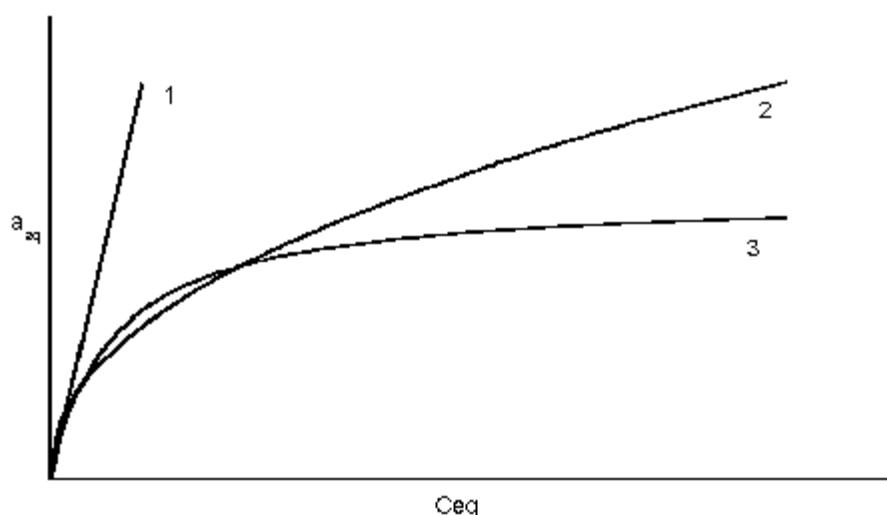
$C_{0T}$  = Gesamtausgangskonzentration der Lösung (mg/l)

$C_{eqT}$  = Gesamtgleichgewichtskonzentration der Lösung (mg/l)

## 2.2.2 Isothermengleichungen

### 2.2.2.1 Vorbemerkungen

Für die Beschreibung experimentell gefundener Isothermenverläufe gibt es keine universell anwendbare Gleichung. Vielmehr existiert gegenwärtig eine Reihe verschiedener Gleichungen, deren Anwendbarkeit von Fall zu Fall zu prüfen ist. Eine Übersicht davon ist in Kümmel und Worch (1990) zu finden. Am häufigsten werden die Isothermengleichungen nach Henry, Freundlich und Langmuir verwendet (Abbildung 2). Diese drei Gleichungen finden daher auch in dieser Arbeit Anwendung. Sie werden nachfolgend kurz beschrieben.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung verschiedener Isothermengleichungen.

1 = Henry-Gleichung

2 = Freundlich-Gleichung

3 = Langmuir-Gleichung

$a_{eq}$  = Gleichgewichtsbeladung des Sorbens

$C_{eq}$  = Gleichgewichtskonzentration der Lösung

(Abbildung nach Wienberg, 1998).

### 2.2.2.2 Isothermengleichung nach Henry

Bei der Isothermengleichung nach Henry wird ein linearer Zusammenhang zwischen Beladung des Sorbens und Gleichgewichtskonzentration der Lösung angenommen (Abbildung 2, Gleichung 1). Die sorbierte Menge eines Stoffes pro Einheit Sorbens ( $a_{eq}$ ) verhält sich demnach direkt proportional zur Gleichgewichtskonzentration der Lösung ( $C_{eq}$ ) und ist nur vom so genannten Henry-Koeffizienten ( $K_H$ ) abhängig. Es gilt:

$$a_{eq} = K_H \cdot C_{eq} \quad [5]$$

$K_H$  = Henry-Verteilungskoeffizient (l/g)

Der Henry-Verteilungskoeffizient ist das Verhältnis von Beladung des Sorbens und der Gleichgewichtskonzentration der Lösung und ist bei eingestelltem Gleichgewicht konstant (Wolt, 1994). Eine umfangreiche Auflistung von Henry-Koeffizienten für Metalle und Organika an verschiedenen Sorbentien findet man in Spitz und Moreno (1996).

### 2.2.2.3 Isothermengleichung nach Freundlich

Diese Isothermengleichung ist ein von Freundlich (1907) verwendeter empirischer Zusammenhang, der eine exponentielle Abhängigkeit der Beladung von der Gleichgewichtskonzentration der Lösung beschreibt (Abbildung 2, Gleichung 2). Er lautet:

$$a_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^n \quad [6]$$

$K_F$  = Freundlich-Verteilungskoeffizient (l/g)

$n$  = Konstante

Die Parameter  $K_F$  und  $n$  sind für ein bestimmtes Sorbens-Sorptiv-System konstant. In der logarithmierten Form beschreibt Gleichung [6] eine Gerade:

$$\ln a_{eq} = \ln K_F + n \cdot \ln C_{eq} \quad [7]$$

Durch lineare Regression können die beiden Parameter  $K_F$  und  $n$  bestimmt werden.

### 2.2.2.4 Isothermengleichung nach Langmuir

Im Gegensatz zur Henry- und Freundlich-Gleichung, die empirische Beschreibungen von Versuchsergebnissen sind, hat Langmuir (1918) seine Isothermengleichung physikalisch begründet hergeleitet. Er erklärt sich den Verlauf seiner Isotherme damit, dass alle Sorptionsplätze energetisch gleichwertig sind und nur in einer monomolekularen Lage belegt

werden können. Des Weiteren nimmt er an, dass es zwischen den adsorbierten Teilchen keine Wechselwirkungen gibt.

Die Langmuir-Gleichung hat folgende Form:

$$a_{eq} = a_m \frac{K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad [8]$$

$a_m$  = maximale Beladung des Sorbens durch das Sorptiv (mg/g)

$K_L$  = Langmuir-Verteilungskoeffizient (l/g)

Die Langmuir-Gleichung wird auch häufig in der linearisierten Form verwendet:

$$\frac{C_{eq}}{a_{eq}} = \frac{1}{a_m} C_{eq} + \frac{1}{K_L \cdot a_m} \quad [9]$$

Schnoor (1996) gibt eine abgewandelte, aber leicht verständliche Herleitung der Langmuir-Gleichung, die in Anhang 1 wiedergegeben wird.

Bei niedrigen Konzentrationen ist Gleichung [8] annähernd linear. Bei hohen Konzentrationen nähert sie sich einem Sorptionsmaximum  $a_m$  (Abbildung 2, Gleichung 3) und berücksichtigt damit die Endlichkeit der Sorptionsplätze, was in der Henry- bzw. Freundlich-Gleichung nicht geschieht.

### 2.2.2.5 Diskussion der Isothermengleichungen

Bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen verläuft eine Sorptionsisotherme im Allgemeinen linear und ist durch die Henry-Gleichung beschreibbar. Bei größeren  $C_{eq}$ -Werten wird die Beziehung zwischen Lösungskonzentration und Beladung nichtlinear: Bei konstanter Zunahme der Lösungskonzentration sinkt die Zunahme der Beladung (Abbildung 2). Solange die Sorptionsdaten noch keinem Maximalwert der Beladung zustreben, kann dieser Zusammenhang gut durch die Freundlich-Gleichung beschrieben werden. Da die Anzahl der Sorptionsplätze letztendlich aber begrenzt ist, strebt die Beladung bei einer weiteren Erhöhung der Lösungskonzentration einem Grenzwert zu, der nur durch die Langmuir-Gleichung erfasst werden kann.

Die Koeffizienten nach Henry, Freundlich und Langmuir haben nicht den gleichen Wert und unterscheiden sich außerdem für verschiedene Sorbens-Sorptiv-Systeme.

Henry hat sich übrigens nie mit Adsorption beschäftigt sondern mit Absorption von Gasen in Flüssigkeiten. Er war der Erste, der den Fakt beschrieb, dass die Menge eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases direkt proportional zum Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit

ist, was als Henry'sches Gesetz bekannt ist. Analog zu diesem Zusammenhang wurde gegen Ende des 19. Jahrhunderts eine lineare Abhängigkeit zwischen der im Gleichgewicht befindlichen Adsorptkonzentration und der Lösungskonzentration als Henry-Adsorptionsisotherme bezeichnet (Schmidt, 1894; Fehse und Borg, 2004a).

Rein mathematisch impliziert die Freundlich-Gleichung (ebenso wie die Henry-Gleichung), dass die Anzahl der Sorptionsplätze unendlich ist. In der Realität ist die Anzahl der Sorptionsplätze jedoch begrenzt. Freundlich war sich dessen bewusst und schrieb deshalb (1923, S. 126/127): „Die Formel gilt nur in einem Abstand von der Sättigung und lässt sich nur für den gekrümmten Anstieg der Kurve anwenden ...“.

Freundlich hat die heute nach ihm benannte Isothermengleichung (Gleichung [6]) nicht als erster verwendet, was er selbst auch klar zum Ausdruck bringt (Freundlich, 1907, S. 385/386). Vor ihm benutzte sie z. B. Küster (1894) zur Darstellung von Adsorptionsdaten. Die Gleichung ist eine empirische Beschreibung experimenteller Daten und beruht nicht auf physikalischen oder chemischen Überlegungen.

Die Langmuir-Gleichung ist bei Daten, die einem Sorptionsmaximum zustreben ein geeignetes Beschreibungsmodell. Streben die Sorptionsdaten noch keinem Maximum zu, kann es sinnvoll sein, die mathematisch einfacheren Gleichungen nach Henry und Freundlich zur Beschreibung des Sorptionsverlaufs zu verwenden. Die Isothermengleichungen nach Henry und Freundlich können daher auch als Beschreibungsmöglichkeiten für „zu kurze“ Sorptionisothermen (Isothermenabschnitte) verwendet werden.

Um eine „vollständige“ Sorptionisotherme zu erhalten, sollten bei der experimentellen Bestimmung die Bedingungen so gewählt werden, dass der gesamte Konzentrationsbereich des Sorptivs bis zur Sättigungskonzentration untersucht wird. Aus einer solchen „vollständigen“ Sorptionisotherme können umfassendere Aussagen zum Sorptionsverhalten eines Sorptivs an ein Sorbens abgeleitet werden (Wienberg, 1998).

Die oben beschriebenen Isothermen wurden ursprünglich für die Beschreibung von Adsorptionsprozessen entwickelt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sorptionsversuchen mit den Feststoffgemischen Boden und Asche ist nicht damit zu rechnen, dass ausschließlich Adsorption stattfindet. Nach Bohn et al. (1979) können die Isothermengleichungen auch dann zur Beschreibung von Sorptionsdaten angewendet werden, wenn nicht nur Adsorption stattfindet. Es ist gängige Praxis, die genannten Isothermengleichungen zur Beschreibung von Sorptionsprozessen in Böden zu verwenden (z. B. Olsen und Watanabe, 1957; Sposito, 1979; Harter und Smith, 1981).

Nach eigener Erfahrung kommt es mitunter vor, dass die Langmuir-Gleichung Sorptionsdaten aus der Literatur, die nicht eindeutig einem Sorptionsmaximum zustreben, besser

beschreibt als die Freundlich-Gleichung, selbst wenn der jeweilige Autor letztere zur Beschreibung seiner Werte verwendet hat. Schon Freundlich stellte fest, dass nicht alle Sorptionsdaten optimal durch die von ihm verwendete empirische Gleichung beschrieben werden (Freundlich, 1923, z. B. S. 152). Im Übrigen kannte er zwar die Gleichung von Langmuir, hat jedoch nicht versucht, sie seine Daten anzuwenden.

### 2.3 Sorptionskinetik

Als Sorptionskinetik bezeichnet man den zeitlichen Verlauf des Sorptionsprozesses bis zur Gleichgewichtseinstellung. Sie wird durch die Art und Größe der Transportwiderstände bestimmt, die dem Stoffübergang des Sorptivs von der Lösung bis an die Sorptionszentren der inneren Oberflächen entgegenwirken. Die Charakterisierung des zeitlichen Verlaufs kann in vier Teilschritten erfolgen:

1. Äußerer Stofftransport: Diffusion und Konvektion des Sorptivs an die hydrodynamische Grenzschicht
2. Äußerer Stoffübergang: Diffusion des Sorptivs durch die hydrodynamische Grenzschicht bis an die äußere Oberfläche des Sorbenschernes (Filmdiffusion)
3. Innerer Stoffübergang: Diffusion des Sorptivs ins Innere des porösen Sorbenschernes an die dortigen Sorptionszentren (Korndiffusion)
4. Sorption: Anlagerung des Sorptivs an die Sorptionszentren der inneren Sorbenoberfläche

Die äußere Oberfläche eines Sorbenschernes ist oft wesentlich geringer als die innere Oberfläche. Bei der Betrachtung eines Sorptionsvorganges wird die äußere Oberfläche daher häufig vernachlässigt. Der äußere Stofftransport und die Sorption verlaufen in der Regel relativ schnell, so dass, abhängig von den hydrodynamischen Bedingungen, entweder die Film- und/oder die Korndiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Triebkraft für die Film- und Korndiffusion ist der sich ausbildende Konzentrationsgradient.

Für die Korndiffusion gibt es zwei Grenzfälle, die Poren- und die Oberflächendiffusion. Die genannten Diffusionsprozesse lassen sich mit differentiellen Diffusionsgleichungen analog den Fick'schen Gesetzen beschreiben.

Bei der experimentellen Untersuchung der Sorptionskinetik wird - ähnlich wie bei Gleichgewichtsmessungen - ein Lösungsvolumen V mit der Sorbensmasse M in Kontakt gebracht. Im

Unterschied zur Gleichgewichtsmessung werden jedoch nicht nur die Ausgangskonzentration und die Restkonzentration nach Erreichen des Gleichgewichtes bestimmt, sondern dazwischen nach einem vorgegebenen Zeitplan weitere Proben analysiert.

Zu jedem Zeitpunkt  $t$  gilt eine Stoffbilanz analog zum Gleichgewicht (Gleichung [2]):

$$a_t = \frac{V}{M} (C_0 - C_t) \quad [10]$$

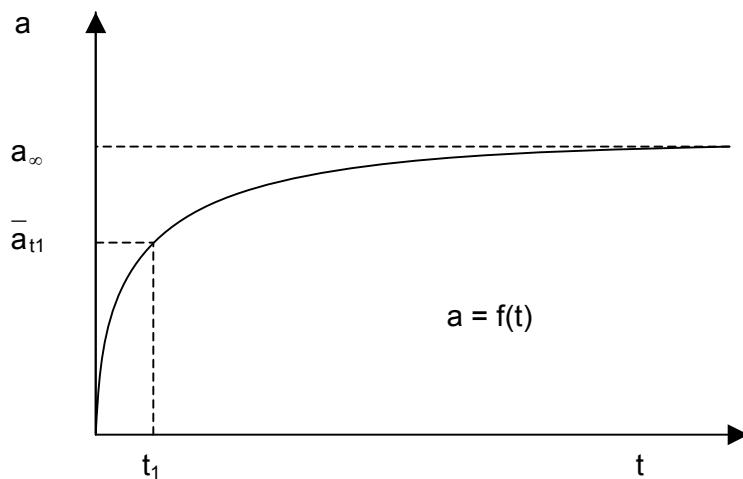
$a_t$  = Beladung des Sorbens zur Zeit  $t$  (mg/g)

$C_{tT}$  = Sorptivkonzentration der gesamten bis zur Zeit  $t$  durch die Säule perkolierten Lösung (mg/l)

$t$  = Zeit (s)

Eine kinetische Kurve lässt sich daher auch in der Form  $a = f(t)$  darstellen (Abbildung 3).

Zum Zeitpunkt  $t_1$  wird dann eine mittlere Beladung des Sorbens  $\bar{a}_{t1}$  berechnet. Die Beladung  $a_\infty$  stellt sich dagegen nur bei unendlich großer Sorptionszeit ein.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung einer kinetischen Kurve (nach Pilchowski, 2003). Erläuterungen im Text.

## 2.4 Sorptionsdynamik

### Durchbruchskurve

Für die Anwendung des Sorptionsprozesses in der Technik ist die Sorptionsdynamik von entscheidender Bedeutung. Eng verbunden mit dem Sorptionsgleichgewicht und der Sorptionskinetik beschreibt sie das Raum-Zeit-Verhalten einer Säule. Experimentell wird der

Konzentrations-Zeit-Verlauf des Sorptivs am Säulenausgang als sogenannte Durchbruchskurve bestimmt.

Abbildung 4 zeigt die Entstehung einer Durchbruchskurve und den Verlauf der Beladung in einer Säule. Für eine Komponente mit der Ausgangskonzentration  $C_0$  kann die Sorption nach einer bestimmten Anlaufzeit in drei Zonen unterteilt werden:

Zone 1: Die Gleichgewichtsbeladung wurde erreicht (Sättigungszone), die Konzentration des Sorptivs bleibt unverändert.

Zone 2: Das Sorbens wird bis zum Gleichgewichtswert beladen und die Sorptivkonzentration geht letztlich gegen Null (Sorptions- bzw. Massenübergangszone).

Zone 3: Es liegen ein unbeladenes Sorbens und eine Sorptivkonzentration von Null vor (unbenutztes Bett).

Die Durchbruchszeit  $t_{Db}$  ist die Zeit, nach der die Sorptivkonzentration am Säulenausgang  $> 0$  wird. Bis zur Durchbruchszeit wird das gesamte Sorptiv sorbiert. Diese Beladungsmenge entspricht der Durchbruchskapazität  $Q_{Db}$  (Fläche A in Abbildung 4). Die Sättigungszeit  $t_{Sa}$  ist dagegen die Zeit, nach der die Säule vollständig beladen wurde, also die Sorptivkonzentration am Ausgang gleich der Konzentration am Eingang ist. Die Beladungsmenge zu diesem Zeitpunkt entspricht der Sättigungskapazität  $Q_{Sa}$  (Fläche A+B).

Die Bilanzierungen der Durchbruchs- und Sättigungskapazität stellen die wichtigste Grundlage für die Modellierung der Sorptionsdynamik dar. Sie lassen sich mit den aus der Durchbruchskurve entnommenen Zeiten  $t_{Db}$  und  $t_{Sa}$  berechnen. Da  $C_t$  zur Durchbruchszeit noch 0 ist, folgt für die Berechnung der Durchbruchskapazität:

$$Q_{Db} = \frac{\dot{V}}{M} \int_0^{t_{Db}} (C_0 - C_t) dt = \frac{\dot{V}}{M} C_0 \cdot t_{Db} \quad [11]$$

$Q_{Db}$  = Durchbruchskapazität (mg/g)

$t_{Db}$  = Durchbruchszeit (min)

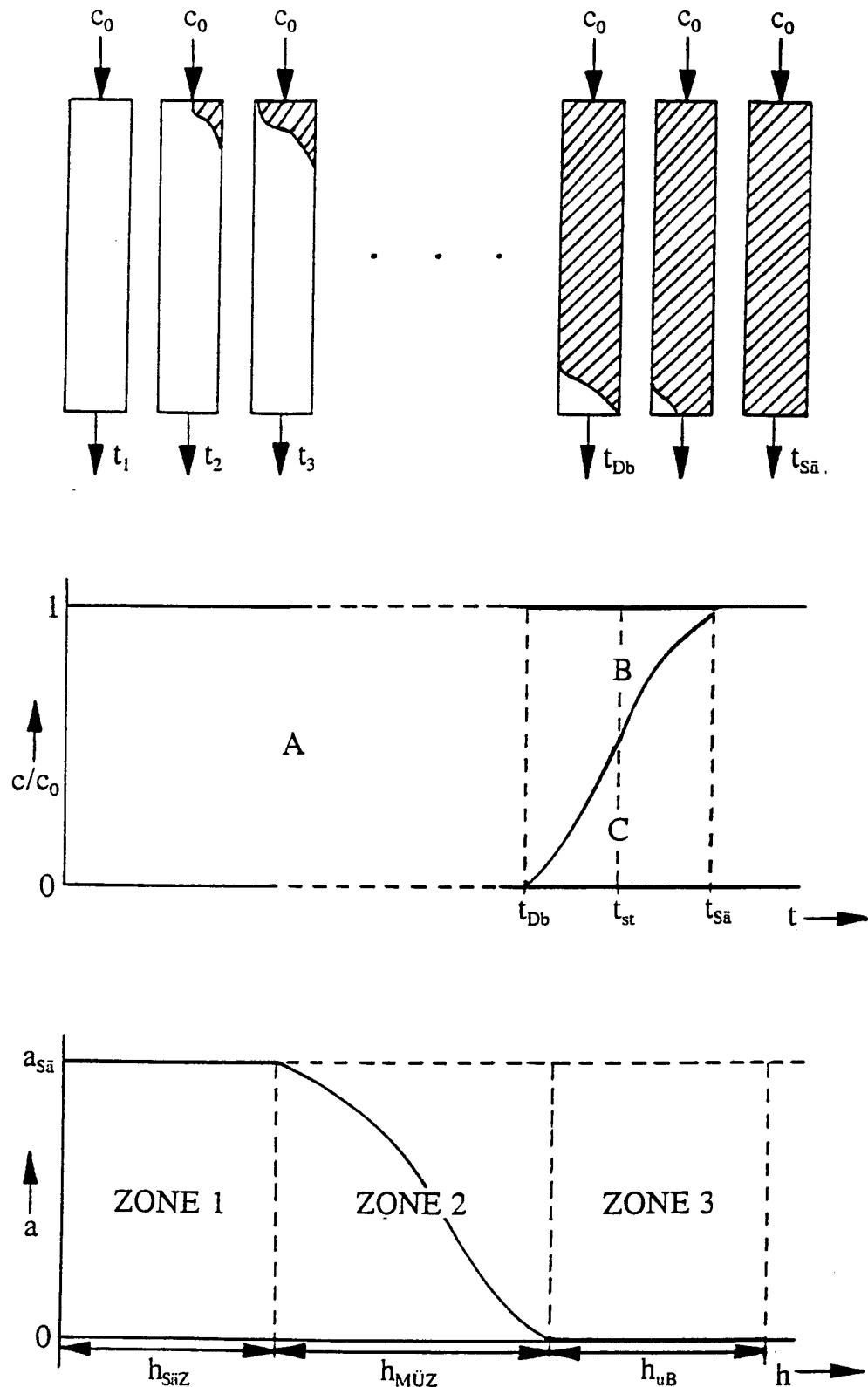
Die Sättigungskapazität berechnet sich nach:

$$Q_{Sa} = \frac{\dot{V}}{M} \int_0^{t_{Sa}} (C_0 - C_t) dt = Q_{Db} + \int_{t_{Db}}^{t_{Sa}} (C_0 - C_t) dt \quad [12]$$

$Q_{Sa}$  = Sättigungskapazität (mg/g)

$t_{Sa}$  = Sättigungszeit (min)

$\dot{V}$  = Volumenstrom ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Wanderung der Sorptionszone, der Entstehung einer Durchbruchskurve und des Verlaufes der Sorbensbeladung in einer Säule (nach Pilchowski, 2003).

Soll das Sorptiv in einem Trennverfahren vollständig aus der Lösung entfernt werden, entspricht die Durchbruchskapazität der nutzbaren Sorptionskapazität, während die Sättigungskapazität die maximal mögliche Sorptionskapazität darstellt ( $Q_{\text{Sä}} = a_{\text{eq}}$ ).

Für ein bestimmtes Sorbens-Sorptiv-System ist die Lage und die Form der Durchbruchskurve von Prozessparametern wie Konzentration des Sorptivs am Eingang, Sorbensmasse, Säulenmaße, Strömungsgeschwindigkeit sowie Gleichgewichts- und Kinetikparametern abhängig.

### 3 Material und Methoden

Dieses Kapitel dient der Beschreibung des allgemeinen Aufbaus und der Durchführung der Versuche sowie der verwendeten Sorbentien und des Sorptivs. Da sich die Versuchsdurchführungen zur Lösung der einzelnen Probleme leicht unterscheiden, werden die Einzelheiten der speziellen Versuchsdurchführungen zur besseren Nachvollziehbarkeit dem jeweiligen Ergebnisteil vorangestellt.

#### 3.1 Allgemeine Vorgehensweise

Sorptionsversuche haben in vielen Wissenschaftszweigen eine große Bedeutung für die Untersuchung von Anlagerungs- und Austauschprozessen. Dies zeigt sich nicht zuletzt in der fast unüberschaubaren Menge an Veröffentlichungen in den einzelnen Teilwissenschaften zum Thema Sorption.

In der Chemie und Verfahrenstechnik wird der Sorptionsbegriff im engeren Sinne verwandt (Ad- und Absorption). Es wird überwiegend mit einheitlichen technischen Sorbentien, wie z. B. Aktivkohlen, Zeolithen und Adsorberpolymeren, gearbeitet. Dagegen werden in vielen anderen Wissenschaftszweigen (z. B. Geologie, Bodenkunde, Abfallwirtschaft, Gewässerforschung etc.) hauptsächlich natürliche Sorbentien, wie z. B. Boden oder Gewässersediment, die meist inhomogene Stoffgemische darstellen, untersucht.

Für die Beantwortung der jeweiligen Fragestellung zur Klärung des Sorptionsverhaltens werden in der Praxis aufgrund ihrer einfachen gerätetechnischen Ausstattung vor allem Batch- und Säulenversuche durchgeführt. Diese sind daher auch Betrachtungsgegenstand der vorliegenden Arbeit. Nicht betrachtet werden dagegen hochtechnisierte Versuche, bei denen durch einen erheblichen technischen Ausstattungsgrad die Prozessbedingungen prozessor gesteuert und -kontrolliert werden können, wie z. B. im pH<sub>stat</sub>-Verfahren von Cremer und Obermann (1991) und Sparks (1999).

Bei Sorptionsversuchen wird jeweils eine bestimmte Masse eines Feststoffes mit einem bestimmten Volumen einer Lösung unter definierten Bedingungen in Kontakt gebracht. Beim Batchversuch werden Flüssigkeit und Feststoff in einem Gefäß als Suspension geschüttelt oder gerührt, wogegen beim Säulenversuch die Flüssigkeit durch eine mit dem Feststoff gefüllte Säule perkoliert. Aus der Differenz zwischen der Stoffmenge in der Lösung vor und nach dem Kontakt mit dem Sorbens kann die sorbierte Stoffmenge berechnet werden.

Für die Durchführung solcher Versuche hat sich bisher keine standardisierte Methode durchgesetzt. Eine mögliche Vorgehensweise für die Durchführung von Batchversuchen ist in der OECD-Norm 106 beschrieben, die für die Bestimmung des Sorptionsverhaltens von

Agrochemikalien entwickelt wurde (OECD, 1993). Sie schreibt ein Feststoff:Lösung-Verhältnis (M:V), d. h. Masse der Einwaage in g : Volumen der zum Schütteln verwendeten Lösung in ml, von 1 : 5 vor. In Deutschland werden Batchversuche oft in Anlehnung an die DIN 38414, Teil 4 (1984) zur Eluierbarkeit von Stoffen aus festen (sowie pastösen und schlammigen) Substraten durchgeführt, die ein M:V von 1 : 10 vorsieht. Je nach Problemstellung, verwandelter Lösungskonzentration und Art des Sorbens und Sorptivs kann es sich als notwendig erweisen, von den o. g. M:V abzuweichen, so dass es in der Praxis zahlreiche problemspezifische Ausführungsweisen gibt (Wienberg, 1998). Eine Standardisierung der Versuche ist bei der Vielzahl der möglichen Sorbens-Sorptiv Kombinationen schwierig.

Die ermittelten Sorptionswerte werden in den folgenden Kapiteln immer grafisch dargestellt. Die konkreten Sorptionsdaten sind darüber hinaus in tabellarischer Form in Anhang 5 aufgelistet. Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Sorptionsdaten wurden mit dem Statistikprogramm Statistica (Version 5.1) ermittelt (StatSoft, 1996).

### 3.2 Verwendete Materialien

Die Sorptionsversuche in der vorliegenden Arbeit wurden mit den drei Sorbentien Boden, Braunkohlenasche (BKA) und Zeolith durchgeführt. Als Sorptiv wurde in allen Versuchen eine wässrige Zinkchlorid-Lösung verwendet. Einige charakteristische Kenndaten der Sorbentien sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Weitere Angaben folgen weiter unten im Text und für BKA sowie bezüglich der wahren Dichte zusätzlich in Anhang 2.

**Tabelle 1:** Charakteristische Kenndaten der verwendeten Sorbentien Boden, Braunkohlenasche und Zeolith.

Sorbens	Korngrößenverteilung(%) Sand/Schluff/Ton	spezifische Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	wahre Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	pH-Wert	elektrische Leitfähigkeit (µS/cm)
Boden	4/46/50	26,2	2,6	7,4	156
BKA	30/61/9	34,4	2,8	11,0	3000
Zeolith	Granulat (2 mm)	800,0	2,6	9,5	350

Die gemessenen Korngrößenverteilungen der Sorbentien wurden nach DIN 19683 (1998) ermittelt. Die spezifischen Oberflächen wurden nach dem BET-Verfahren mit dem Gerät FLOWSORB 2003 II (Micromeritics, Mönchengladbach) in der Ingenieur-Geologie der MLU Halle-Wittenberg bestimmt. Die pH-Werte wurden mit 0,01 M/l Calciumchloridlösung nach DIN 19684 (1997) mit einem pH/ION Meter pMX 2000 (Firma WTW, Weilheim) bei einem M:V = 1 : 2,5 bestimmt, ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit ( $E_C$ ).

### *Boden*

Böden stellen natürliche Stoffgemische aus einer Vielzahl von anorganischen und organischen Bestandteilen dar. Sie sind von großer Bedeutung für Natur und Umwelt und erfüllen vielfältige Aufgaben im Stoff- und Energiekreislauf. Der mehrfach erwähnte M:V-Effekt ist für Böden gut beschrieben. Daher wurde in dieser Arbeit ein Boden als Sorbens verwendet.

Zur Anwendung kam ein am Institut vorrätiger Tonboden (Tu2) mit 3,95 % organischem Kohlenstoff. Das Material wurde luftgetrocknet und dann, um großen Inhomogenitäten vorzubeugen, mechanisch gemischt. Durch eine anschließende Siebung des Bodens erfolgte eine Entfernung von Anteilen > 2 mm und eine abermalige Vermischung der Probe.

Für die Durchführung der Sorptionsversuche wurden vergleichsweise kleine Bodenmengen benötigt. Die Sorbensproben wurden aus mehreren Teilproben zusammengesetzt, die nachfolgend abermals gemischt wurden. Dieses Vorgehen diente der bestmöglichen Beseitigung von eventuell vorhandenen Inhomogenitäten. Die Lagerung des Bodens erfolgte unter gleichbleibend trockenen und kühlen Bedingungen in verschlossenen Plastikeimern.

### *Braunkohlenasche*

In vielen DDR-Hausmülldeponien ist ein hoher Prozentsatz BKA vorhanden. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und Korngrößenverteilung aus der eine im Vergleich zu anderen typischen Bestandteilen des Deponieguts hohe spezifische Oberfläche resultiert, ist zu vermuten, dass die BKA in der Lage ist, Stoffe aus dem Deponiesickerwasser zu sorbieren (Janovsky, 1999). Das könnte der Grund dafür sein, dass von diesen Deponien kaum eine Gefährdung des Grundwassers ausgeht (VGB/VDEW, 1992; Wittmann, 1993; Thiem, 1998). Um zu quantifizieren, welchen Einfluss die BKA auf die Rückhaltung von Stoffen aus dem Sickerwasser hat, wurden auch Sorptionsversuche mit BKA (z. T. veröffentlicht in Fehse et al., 2003) durchgeführt.

Die Eigenschaften einer BKA werden in hohem Maße von den Eigenschaften der als Ausgangsstoff verwendeten Kohle bestimmt (Dietz, 1995). Aussagen zu Gewinnung, Vorbehandlung und Eigenschaften können in Anhang 2 nachgelesen werden.

### *Zeolith*

Der verwendete Zeolith NaA ist ein Vertreter der technischen Sorbentien. Zeolithe haben seit Jahrzehnten große Bedeutung als Adsorbentien zur Stofftrennung bzw. Reinigung oder als Zusatzstoff (Ionenaustauscher) in Waschmitteln. Hier ersetzen sie zu einem großen Teil die

Polyphosphate, die für die Eutrophierung vor allem stehender Gewässer mitverantwortlich sind. Bei Zeolithen wurde bisher kein M:V-Effekt festgestellt, weshalb in der vorliegenden Arbeit ein Zeolith als Sorbens verwendet wurde.

Zeolithe sind dreidimensional vernetzte Alumosilikate. In ihrer chemischen Zusammensetzung werden sie durch die empirische Oxidformel



wiedergegeben.  $Me^I$  und  $Me^{II}$  sind hierbei einwertige bzw. zweiwertige Kationen und  $n$  und  $m$  zeolithtypspezifische Molzahlen. Für den hier verwendeten Zeolith Typ A ist  $n = 1,9$  und  $m = 3,5$  (Pilchowski, 2002). Da Aluminium in Form eines  $(AlO_4)^-$ -Tetraeders eingebaut ist, sind zur Kompensation der negativen Ladung Kationen notwendig.

Zeolithe kommen natürlich vor oder werden synthetisch hergestellt. Der hier verwendete synthetische Zeolith NaA mit dem Handelsnamen „Zeosorb 4A“ (ehemaliges Chemiekombinat Bitterfeld) ist mit 20 % Ton als Bindemittel verformt und hat die Form von Kugeln mit einem Durchmesser von ca. 2 mm. Er wurde freundlicherweise vom Institut für Analytik und Umweltchemie (PD Dr. K. Pilchowski) zur Verfügung gestellt. Charakteristische Kenndaten des Zeoliths sind in Tabelle 1 angegeben.

Weiterführende Informationen und ausführliche Übersichten über Eigenschaften, Struktur, Herstellung und Anwendung von natürlichen und synthetischen Zeolithen findet man in Hersh (1961) und Breck (1974).

Die Zeolithkugeln sind auch während der Agitation im Batchversuch stabil und es entsteht vergleichsweise wenig Abrieb. Das Zeolith-Granulat wurde vor Beginn der Versuche durch Erhitzung (200 °C über 2 h) aktiviert, wobei innerkristallines Wasser reversibel abgegeben wird.

### Zink

Als Sorptiv wurde für alle Sorptionsversuche das Schwermetall Zink in Form von wässriger Zinkchlorid-Lösung ( $ZnCl_2$ ) verwendet. Zink wurde gewählt, weil es gut sorbiert wird und relativ problemlos zu entsorgen ist. Für die Sorptionsversuche wurde zunächst aus Zinkchlorid und destilliertem Wasser eine „Stammlösung“ hergestellt. Entsprechend der jeweils angestrebten Konzentration und dem benötigten Lösungsvolumen wurde ein entsprechender Teil dieser Stammlösung mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Konzentration der Stammlösungen betrug für den überwiegenden Teil der Versuche ca. 500 mg/l. Für die BKA wurden jedoch auch Stammlösungen in Konzentrationen von ca. 1000 und ca. 3000 mg/l erstellt. Die

Konzentration der Ausgangslösungen und Gleichgewichtslösungen wurde in der Regel atomspektroskopisch und in einigen Fällen komplexometrisch bestimmt.

Für die Herstellung weiterer, niedrigerer Konzentrationen wurde immer eine adäquate Menge der Stammlösung verwendet und niemals vorher verdünnte Lösung weiter verdünnt. Durch diese Vorgehensweise wurde die Verschleppung von Verdünnungsfehlern ausgeschlossen und der mögliche Fehler insgesamt minimiert.

Alle Versuche wurden bei einer Raumtemperatur von 20 °C durchgeführt.

### **3.3 Aufbau und Durchführung der Batchversuche**

Batchversuche werden unter anderem für Elutions- und Sorptionsuntersuchungen (Auslauung und Anlagerung von Stoffen) verwendet. Aufgrund ihrer sehr einfachen gerätetechnischen Ausstattung und der Möglichkeit zur schnellen Datengewinnung werden Batchversuche oft als orientierende Versuche für eine Vielzahl von Fragestellungen genutzt.

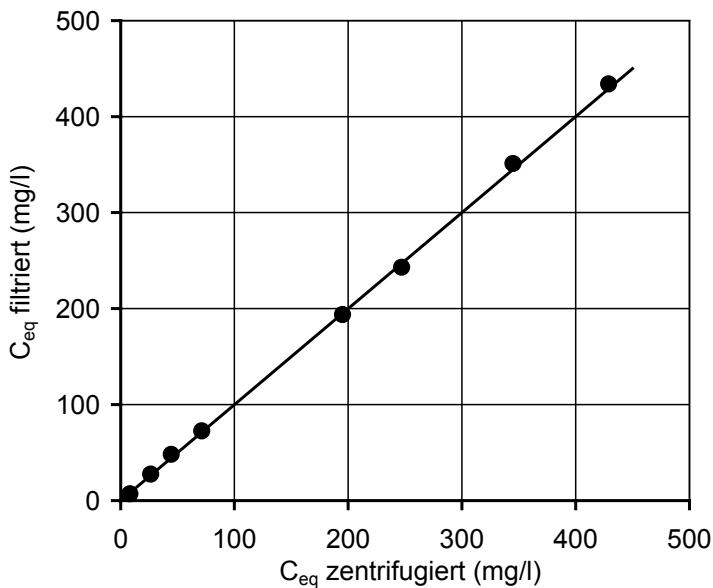
Zur Durchführung der Batchversuche wurden bestimmte Mengen (1 - 8 g) des Sorbens Boden, BKA oder Zeolith in fest verschließbare Flaschen eingewogen (500 ml-Weithalsflaschen Qualilab, Firma MERCK, Darmstadt). In Vorversuchen erwies sich eine Flaschengröße von 500 ml als logistisch optimal, da in ihnen die gesamte Palette der verwendeten Lösungsvolumina (50 bis 400 ml) geschüttelt werden konnte und die Flaschen gut in den Vibrationsschüttler passten.

Die eingewogenen Sorbentmengen wurden mit einer definierten Menge einer wässrigen Zinkchloridlösung (50 - 400 ml) bekannter Konzentration versetzt und über einen definierten Zeitraum (für die Kinetikversuche 1 min bis 16 h, für alle anderen Versuche 24 Stunden) in einem Vibrationsschüttler (Typ Thys 2, Firma MLW) geschüttelt.

Um klare Lösungen für die Analyse der Lösungen zu erhalten, müssen nach der Sorption die feste und flüssige Phase voneinander getrennt werden. Prinzipiell kann dies durch Filtrieren oder Zentrifugieren geschehen. Da die für eine Filtration notwendigen Geräte leichter zugänglich waren, wurde sie hier der Zentrifugation vorgezogen. Für die Filtration kamen ausschließlich säuregewaschene Papier-Rundfilter (Firma Sartorius, Göttingen) zur Anwendung. Für den Boden wurde die Sorte Nr. 391 verwendet. Da die Partikel der BKA und des Zeoliths nicht so klein wie die des Bodens waren, konnte hier die etwas grobmaschigere Sorte Nr. 389 verwendet werden.

In Vorversuchen wurde sichergestellt, dass bei der Filtrierung keine  $Zn^{++}$ -Sorption am Filtermaterial stattfindet. Außerdem wurden einige Suspensionen sowohl filtriert als auch (Ultra-

speed-)zentrifugiert, um zu überprüfen, dass sich nach dem Filtrieren keine Kolloide in der Lösung befinden und beide Methoden die gleichen Ergebnisse liefern. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Abbildung 5 zu sehen. Sie zeigt, dass die Analysen der Gleichgewichtslösungen gut übereinstimmen und beide Methoden daher als gleichwertig angesehen werden können.



**Abbildung 5:** Vergleich der  $Zn^{++}$ -Konzentrationen von Gleichgewichtslösungen ( $C_{eq}$ ) zentrifugierter und filtrierter Batchversuche mit Boden. In das Diagramm wurde zusätzlich eine 1:1-Linie eingezeichnet.

Im Anschluss an das Filtrieren wurden die pH-Werte und die Zinkkonzentrationen der Filtrate bestimmt.

Um Verluste des Sorptivs in der Lösung durch Sorption an der Innenwand der Flaschen zu vermeiden, wurden die gefilterten Proben mit 100 µl 65 %iger Salpetersäure Suprapur (Firma MERCK, Darmstadt) angesäuert (Tanneberg, 2001).

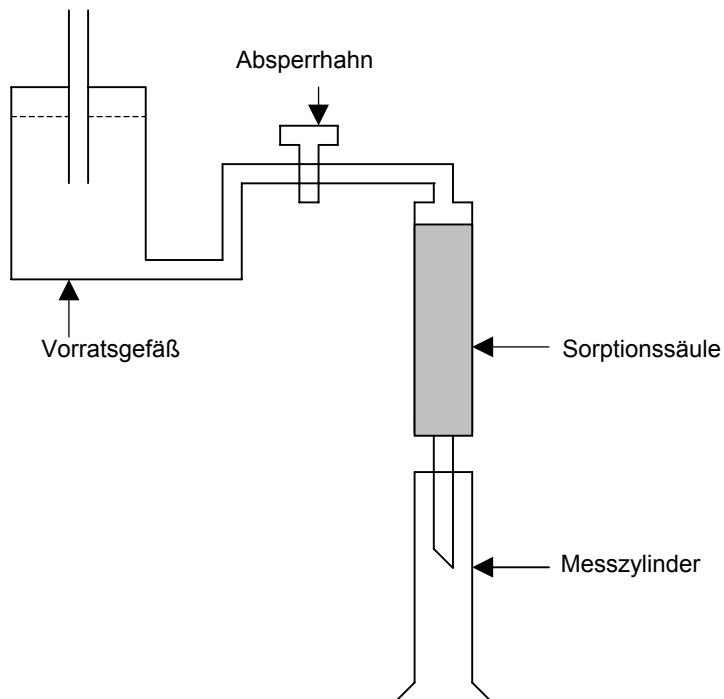
Die Messung der Zinkkonzentrationen erfolgte atomspektroskopisch mit dem ICP Gerät PU 7000 (Firma Philips, Eindhoven, Niederlande). Ein Teil der Proben wurde komplexometrisch nach Jander und Jahr (1989) bestimmt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde für einige Proben auch eine Doppelbestimmung mittels Flammen-AAS durchgeführt. Die Ergebnisse der Doppelbestimmung zeigten eine hohe Übereinstimmung mit den ICP- und komplexometrisch gemessenen Daten. Um die Qualität der eigenen Analysen zu prüfen, wurden außerdem Teile einiger Proben an ein anderes Labor gegeben. Die Ergebnisse stimmten in allen Fällen gut überein.

Aus der Differenz der Stoffmenge in der Lösung vor und nach dem Kontakt mit dem Sorbens wurde gemäß Gleichung [2] (vgl. Kapitel 2.2.1) bzw. Gleichung [10] (vgl. Kapitel 2.3) die pro g Sorbens sorbierte  $Zn^{++}$ -Masse berechnet.

Falls es notwendig war die Filtrate zu lagern, wurde darauf geachtet, dass die Proben gleichmäßig kühl standen und nicht länger als eine Woche gelagert wurden.

### 3.4 Aufbau und Durchführung der Säulenversuche

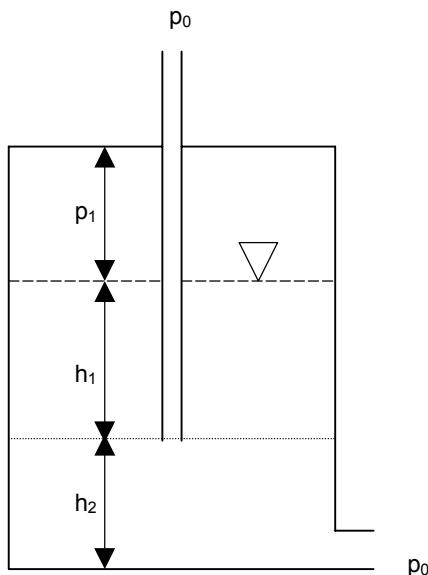
Die für die Durchführung der Säulenversuche verwendete Apparatur besteht im Wesentlichen aus einer Plastiksäule und einem Vorratsgefäß zur Aufnahme der  $Zn^{++}$ -Lösung (5 l). Die Apparatur ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der für die Säulenversuche verwendeten Apparatur.

Als Vorratsgefäß diente eine Mariotte'sche Flasche, weil sie einen konstanten Wasserdruck garantiert. Die Verbindung von der Mariotte'schen Flasche zur Säule wurde mit PVC-Schläuchen mit einem Innendurchmesser von ca. 1 cm realisiert. Um unnötigen Stoffverlusten durch Wandsorption vorzubeugen, wurde dabei auf möglichst kurze Verbindungen geachtet.

Das Funktionsprinzip der Mariotte'schen Flasche besteht nach Wechmann (1966) in folgendem: In ein allseitig verschlossenes Gefäß ist bis zur Tiefe  $h_2$  über dem Gefäßboden ein mit der Luft in Verbindung stehendes Rohr eingeführt (Abbildung 7). Das Gefäß hat unterhalb des Rohrendes eine Ausflussöffnung. Diese kann sich im Boden oder aber in der Seitenwand befinden.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung einer Mariotte'schen Flasche (nach Wechmann, 1966). Beschreibung im Text.

Zu einer beliebigen Zeit während des Ausflusses habe der Lösungsspiegel die Höhe  $h_1$  über der Rohrunterkante, in dem Luftraum über dem Wasserspiegel sei der Druck  $p_1$  vorhanden, der Atmosphärendruck sei  $p_0$ . Auf Höhe des unteren Rohrendes erfordert das Gleichgewicht, dass:

$$p_0 = \gamma \cdot h_1 + p_1 \quad [14]$$

$p_0$  = Atmosphärendruck ( $\text{N/m}^2$ ,  $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$ )

$\gamma$  = Wichte der Lösung ( $\text{N/m}^3$ )

$h_1$  = Lösungsstand über Rohrende (m)

$p_1$  = Luftdruck über dem Lösungsspiegel ( $\text{N/m}^2$ )

Der Lösungsdruck  $p$  am Gefäßboden ergibt sich aus:

$$p = \gamma \cdot h_2 + \gamma \cdot h_1 + p_1 - p_0 \quad [15]$$

$p$  = Lösungsdruck am Ausfluss ( $\text{N/m}^2$ )

$h_2$  = Höhendifferenz zwischen Ausflussöffnung und Rohrende (m)

Wird Gleichung [14] in Gleichung [15] eingesetzt ergibt sich:

$$p = \gamma \cdot h_2 \quad [16]$$

Das bedeutet, dass, solange der Lösungsspiegel nicht unter das Rohrende sinkt, an der Ausflussöffnung ständig der gleiche Druck vorhanden ist. Es fließt daher auch ständig die gleiche Lösungsmenge pro Zeiteinheit (= Durchflussrate) aus dem Gefäß. Die der Höhe  $h_1$  entsprechende Lösungsmenge dient als Lösungsvorrat.

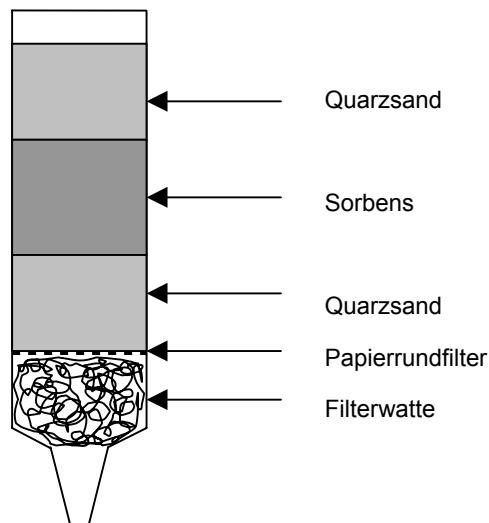
Der am Ausfluss der Mariotte'schen Flasche wirkende Druck ist durch Höhenverstellung des Rohrendes stufenlos veränderlich. Er wird größer mit einer Erhöhung von  $h_2$  und kleiner durch eine Verringerung von  $h_2$ .

Als Säulen dienten, bis auf eine Ausnahme, 50 ml-Omnifix-Spritzen (Firma Braun, Melsungen). Diese Spritzen haben einen Durchmesser von 2,9 cm und eine Zylinderhöhe von 12 cm. Die Verwendung dieser Spritzen als Säulen hat den Vorteil, dass sie nahezu unzerstörbar, durchsichtig und in ihren Maßen absolut identisch sind und nach jedem Versuch schnell ausgetauscht werden können. Die Dimensionen der Säulen und ihre im Anschluss beschriebene Befüllung entsprechen weitestgehend der DIN 19684 (1997) „Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau“. Für einen Versuch in Kapitel 5.4 wurde eine abweichende Säulengröße benötigt. Hier kam eine Glassäule mit einem Innendurchmesser von 5 cm zum Einsatz.

Die Befüllung der Säulen erfolgte wie in Abbildung 8 dargestellt. Die Säulenfüllung wurde unten durch Glasfilterwatte und einen Papierrundfilter begrenzt, damit keinerlei Feststoffmaterial mit der Lösung die Säule verlässt. Die Rundfilter wurden aus säuregewaschenem Filterpapier (Nr. 389 für BKA und 391 für Boden und Zeolith, Firma Sartorius, Göttingen) auf den passenden Durchmesser sorgfältig ausgeschnitten. Um das Sorbensmaterial nicht unmittelbar auf den Filter zu geben, wurde zunächst eine 2 cm hohe Schicht reiner Quarzsand eingefüllt. Dabei handelt es sich um ein Material mit einer Körnung von 0,5 bis 1 mm (Firma Euroquarz GmbH, Dorsten) und vernachlässigbarem Sorptionsvermögen. Auf diese Sandschicht wurde das Sorbens in einer Höhe von 0,7 bis 3 cm geschüttet. Beim Eingeben des Materials wurde stets darauf geachtet, die Säulen gleichmäßig zu befüllen und das Sorbens nicht zu verdichten (außer bei den Versuchen, wo eine Verdichtung gewollt war). Wie in Abbildung 8 zu erkennen ist, folgt zum Schutz der Sorbensschicht nach oben wieder eine 2 cm hohe Sandschicht.

Um Unsicherheiten bezüglich der tatsächlich mit der Sorptivlösung in Kontakt gekommenen Sorbensmasse zu vermeiden, wurden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Säulenversuche unter gesättigten Bedingungen durchgeführt. Gesättigt bedeutet hier, dass die Einzelkorn- und Zwischenkornporen des Sorbens vollständig mit Lösung gefüllt sind, d. h. der Wassergehalt des Sorbens stets so groß ist wie die Gesamtporosität des Sorbensmaterials

in der Säule. Im Verlauf des Versuches perkolierte die mit dem Sorptiv  $Zn^{++}$  versetzte Lösung mit einer definierten Durchflussrate (je nach Versuch ca. 40 bis 120 ml/h) von oben nach unten durch die Säule.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der gefüllten Säule.

Die  $Zn^{++}$ -Ionen in der Lösung werden in Abhängigkeit von der jeweils (noch) verfügbaren Sorptionskapazität des Sorbens ganz, teilweise oder gar nicht sorbiert. Sind alle verfügbaren Plätze belegt, wird nichts mehr sorbiert und die Sorptionsrate erreicht den Wert 0. In der Chemie und Verfahrenstechnik ist ein Versuch mit experimentellen Trennsäulen prinzipiell erst beendet, wenn die Lösungskonzentration am Eingang gleich der Lösungskonzentration am Ausgang ist, d. h. wenn keine Sorption mehr stattfindet. Dieser Zustand wurde bei allen Säulenversuchen angestrebt. Da man im Vorfeld nicht weiß, wann dieser Punkt erreicht ist, wurden die Versuche in der Regel einheitlich nach ca. 20 Stunden beendet. In Abhängigkeit vom verwendeten Sorbens, der Sorptivkonzentration und Durchflussrate der Lösung haben einige wenige Säulen nach diesem Zeitraum den Zustand  $C_{eq} = C_0$  jedoch noch nicht ganz erreicht.

Nach dem Passieren der Säule tropft die perkolierte Lösung in einen Messzylinder. Die Öffnung des Messzylinders wurde zum Schutz vor Verdunstung mit einer Plastikfolie verschlossen, in die die Spritzen spitze eingestochen wurde. Nach Erreichen eines definierten Probenvolumens der  $Zn^{++}$ -Lösung oder nach einer definierten Zeit wurde der Messzylinder gegen einen anderen ausgetauscht und die Probe in eine Plastikflasche überführt. Um einer Wand-sorption an den Gefäßwänden dieser Flaschen vorzubeugen, wurden die Proben analog zu Kapitel 3.3 angesäuert und wie dort beschrieben analysiert.

Trotz sorgfältigen Befüllens der Säulen konnte nicht immer eine identische Korn- und damit Porenverteilung des Sorbens in der Säule erreicht werden. Das zeigte sich darin, dass sich die Durchflussraten in den Säulen bei gleichem Lösungsdruck und gleicher eingebauter Sorbensmasse in verschiedenen Versuchen leicht voneinander unterschieden. Wie später noch gezeigt wird (vgl. Kapitel 4.1), laufen die untersuchten Sorptionsvorgänge jedoch schnell ab, wodurch sich leichte Unterschiede in den Durchflussraten nicht auf das Sorptionsergebnis auswirken.

Wie oben bereits beschrieben, ist die Höhe der Sorbeneschüttungen der Säulen relativ gering. (Die Gründe dafür werden in Kapitel 5 erläutert.) Bei der Verwendung kurzer Säulen (nachfolgend auch als Kurzsäulen bezeichnet) wird unmittelbar nach Beginn der Säulenversuche eine Konzentration  $C_t$  im Perkolat gemessen (Schlupf). Unter diesen Bedingungen können die in Kapitel 2.4 aufgeführten Gleichungen zur Berechnung der Kapazität einer Säule nicht angewendet werden. Die (Gesamt)beladung zum Zeitpunkt  $t$  muss daher wie folgt berechnet werden:

Angelehnt an Gleichung [10] aus Kapitel 2.3 wird zunächst der Zuwachs in der Beladung des Sorbens berechnet, der durch die Perkolation eines Volumens  $\Delta V$  mit der Ausgangskonzentration  $C_0$  durch die Säule erzielt wird:

$$\Delta a_{\Delta t} = \frac{\Delta V}{M} \cdot [C_0 - C_t] \quad [17a]$$

$\Delta a_{\Delta t}$  = Änderung (Zuwachs) der Beladung des Sorbens über einen Zeitraum  $\Delta t$  (mg/g)

$\Delta V$  = Lösungsvolumen, welches im Zeitintervall  $\Delta t$  durch die Säule perkoliert (l)

Durch Summierung der einzelnen Beladungszuwächse erhält man dann die akkumulierte Beladung (Gesamtbefladung) zum Zeitpunkt  $t$ :

$$a_{kum} = \sum \Delta a_{\Delta t} \quad [17]$$

$a_{kum}$  = akkumulierte Beladung (Gesamtbefladung) des Sorbens zur Zeit  $t$  (mg/g)

Die Beladung  $a_{kum}$  steht mit der Konzentration der gerade aus der Säule austretenden Lösung ( $C_t$ ) in Beziehung. Darauf wird in Kapitel 5.1 näher eingegangen.

## 4 Batchversuche

Wie in der Aufgabenstellung dargelegt, wurden hier Batchversuche zur Sorption von  $Zn^{++}$  mit den unterschiedlichen Sorbentien Boden, BKA und Zeolith durchgeführt. Konkret waren folgende Punkte zu klären:

- Tritt bei den verschiedenartigen Sorbentien ein M:V-Effekt auf?
- Spielt es eine Rolle, ob die verschiedenen M:V über eine Veränderung der Sorbensmasse oder eine Veränderung der Lösungsmenge eingestellt werden?
- Gibt es eine Möglichkeit M:V-abhängige Ergebnisse zu normieren?

Vor der Durchführung von Gleichgewichtsversuchen war zunächst die Kinetik der Sorptionsvorgänge der Sorbentien zu untersuchen. Die dabei erzielten Ergebnisse sind denen der Gleichgewichtsversuche vorangestellt und im nachfolgenden Kapitel dargelegt.

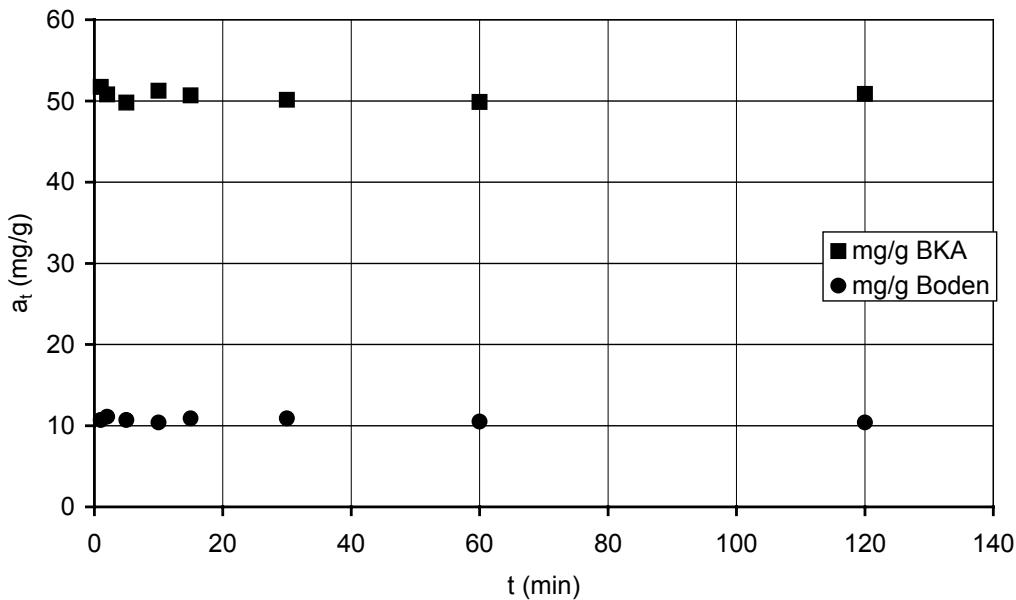
### 4.1 Sorptionskinetik

Um die Kontaktzeit zu prüfen, die für die Einstellung des Gleichgewichts notwendig ist, wurden Batchversuche zur Kinetik durchgeführt, in denen die verwendeten Sorbentien (Boden, BKA und Zeolith) und die Sorptivlösung unterschiedlich lange in Kontakt gebracht wurden. Im Falle der Sorbentien Boden und Zeolith wurde ein M:V von 1 : 100 (2 g Sorbens : 200 ml Lösung) verwendet. Abweichend davon wurde für die Kinetikversuche mit BKA, aufgrund der hohen Sorptionskapazität der Asche, ein kleineres M:V von 1 : 200 (1 g Sorbens : 200 ml Lösung) verwendet. Alle Versuche wurden wie in Kapitel 3.3 beschrieben durchgeführt. Die Ausgangskonzentration der Sorptivlösung betrug ca. 300 mg/l. In den Versuchen wurden Kontaktzeiten von 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60 und 120 min verwendet. Für den Zeolith wurden noch zusätzliche Versuche mit Schüttelzeiten von 90, 150, 180, 210, 360, 480 und 960 min durchgeführt. Nach der Bestimmung der Lösungskonzentrationen  $C_t$  der Filtrate wurde mit Gleichung [10] die Beladung ( $a_t$ ) des Sorbens berechnet (vgl. Kapitel 2.3). Die Ergebnisse der Kinetik-Batchversuche sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

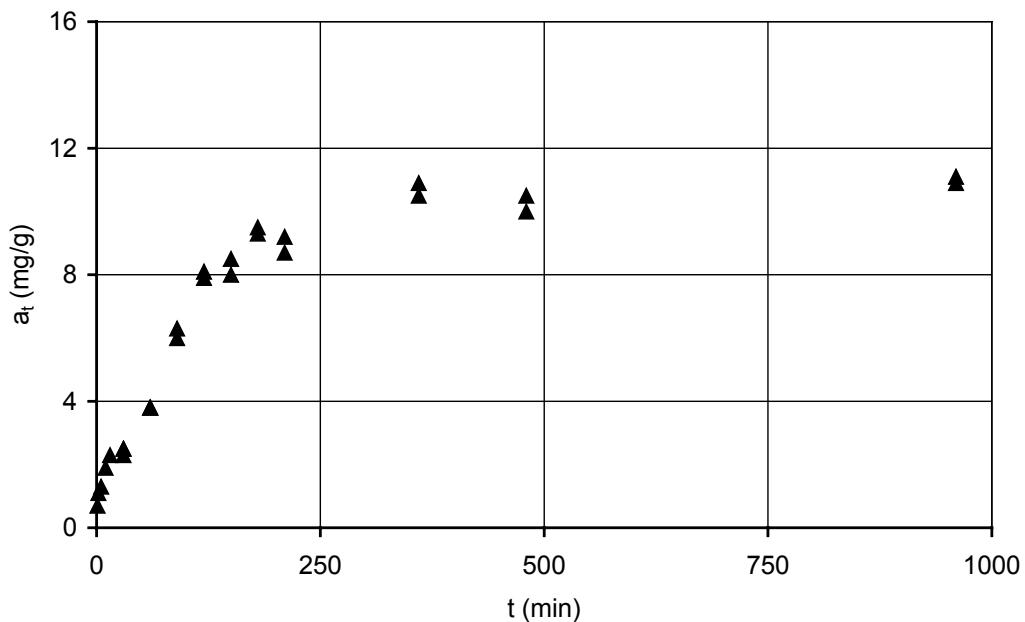
Abbildung 9 lässt erkennen, dass bereits nach einer Kontaktzeit von < 1 min die gesamte Beladung des Bodens und der BKA erreicht wird und danach die Beladungen dieser beiden Sorbentien über die betrachtete Zeit nahezu konstant sind. Beträgt die Kontaktzeit dieser Sorbentien mit der Sorptivlösung > 1 min, ist die Dauer des Sorptionsversuches für die hier geprüften Sorbens-Sorptiv-Kombinationen also bedeutungslos.

Es ließ sich für die Sorbentien Boden und BKA nicht feststellen, wieviel Sekunden für eine weitgehend vollständige Sorption ausreichen, da für die Stofftrennung der Suspension eine

gewisse Zeit benötigt wird und deshalb Kontaktzeiten unter einer Minute nicht zu realisieren waren. Beladungen nach Kontaktzeiten < 1 min waren daher nicht ermittelbar.



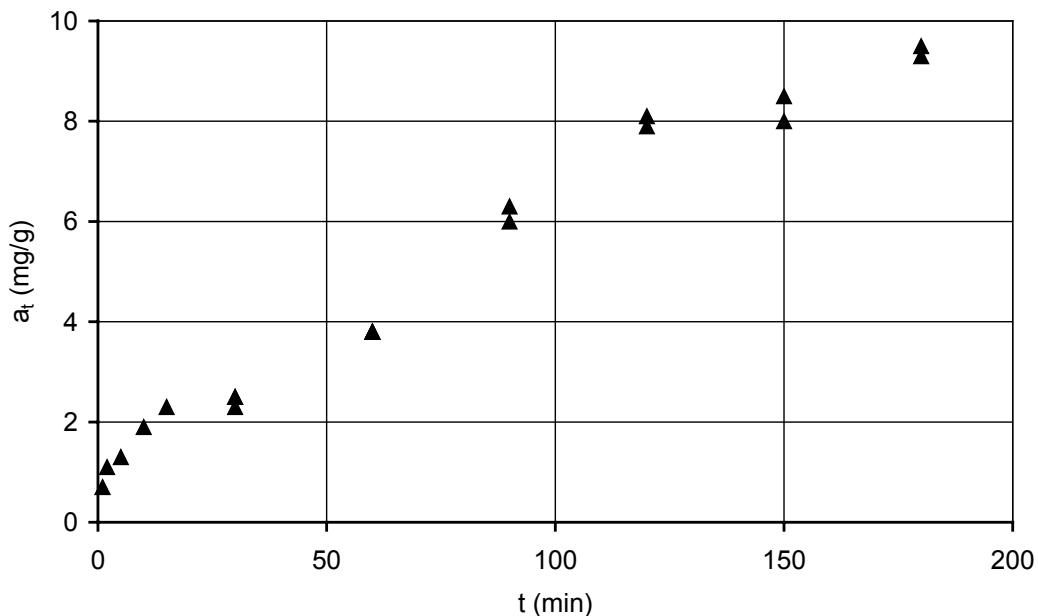
**Abbildung 9:** Sorbierte Zn<sup>2+</sup>-Menge ( $a_t$ ) je g Boden und je g Braunkohlenasche (BKA) in Abhängigkeit von der Schüttelzeit in Batchversuchen ( $C_0 = 300 \text{ mg/l}$ ).



**Abbildung 10:** Sorbierte Zn<sup>2+</sup>-Menge je g Zeolith ( $a_t$ ) in Abhängigkeit von der Schüttelzeit in Batchversuchen ( $C_0 = 300 \text{ mg/l}$ ).

Im Gegensatz zu den Sorbentien Boden und BKA steigt die Beladung des Zeoliths bis ca. 300 min leicht degressiv an und bleibt dann innerhalb der betrachteten Kontaktzeiten konstant (Abbildung 10).

Wenn man Abbildung 10 vergrößert, zeigt sich ein interessantes Detail im Datenverlauf (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Gleiche Daten wie in Abbildung 10, aber mit veränderter Abszissen- und Ordinatenskala.

Es ist zu sehen, dass die Beladung bis ca. 15 min Kontaktzeit steil ansteigt. Von 15 bis 50 min ist die Beladung nahezu konstant, um dann wieder deutlich anzusteigen. Hierbei könnte es sich um den in Kapitel 2.3 beschriebenen Übergang von der Sorption an der äußeren Oberfläche (äußerer Stofftransport und -übergang) zur inneren Oberfläche (innerer Stoffübergang und Sorption) handeln. Bis zu einer Kontaktzeit von 15 min würde demnach das Sorptiv vorwiegend an der äußeren Oberfläche des Zeoliths sorbiert werden und ab einer Kontaktzeit von 50 min würde auch die innere Oberfläche des Zeoliths erschlossen werden. Nach rund 300 min ist das endgültige Gleichgewicht erreicht. In Kinetikversuchen von Ismail (1978) mit einem vergleichbaren Zeolith war der Ionenaustausch nach ca. 2 Stunden abgeschlossen.

Um bei der Durchführung der Batchversuche konsistent zu sein, wurden die Suspensionen aller Sorbentien dennoch 24 Stunden geschüttelt.

## 4.2 Sorptionsisothermen

### 4.2.1 Experimentelle Isothermen

#### Boden

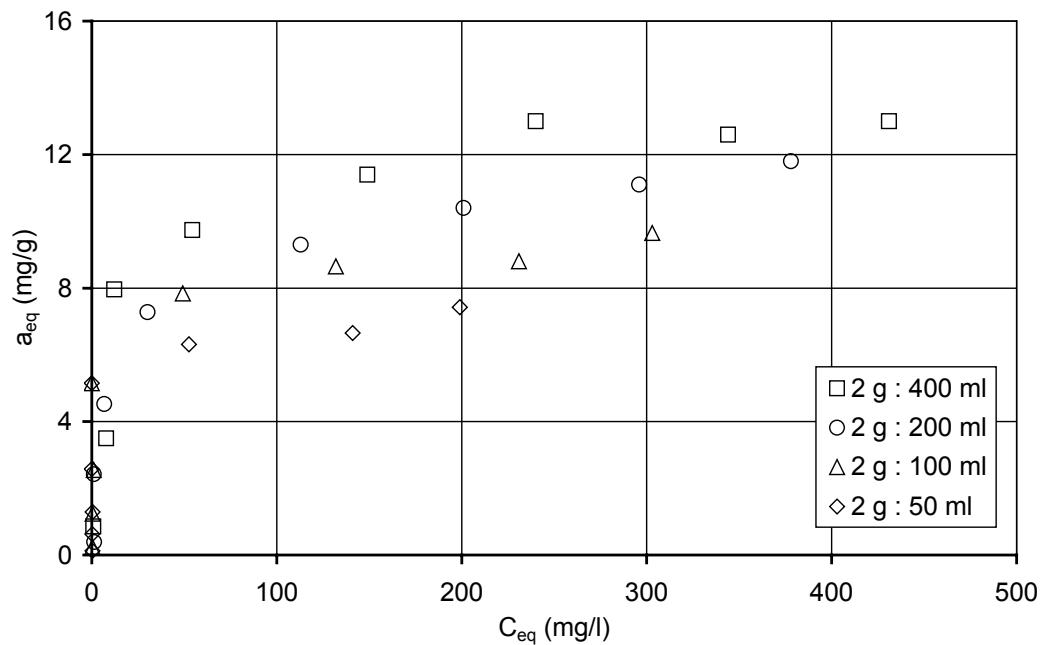
Zur Beantwortung der eingangs formulierten Fragen wurden Batchversuche mit Boden und Zn<sup>++</sup>-Lösung wie in Kapitel 3.3 beschrieben unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die Versuche unterscheiden sich nur durch die Verwendung verschiedener M:V. Die verwendete Lösung enthielt Ausgangskonzentrationen von 25 bis ca. 500 mg/l Zn<sup>++</sup> (vgl. Anhang 5). Dabei wurden zunächst in einer Versuchsreihe die Einwaagen konstant gehalten und die Lösungsmengen variiert. In einer weiteren Versuchsreihe wurde dann zu einer konstanten Lösungsmenge eine unterschiedliche Feststoffmenge gegeben. In Tabelle 2 sind alle hier verwendeten Kombinationen und die dadurch eingestellten M:V zusammengefasst. Die Kombination von 2 g Einwaage und 200 ml Lösung wurde für beide Batchversuchsreihen verwandt. Bei allen anderen Versuchen wurden unterschiedliche absolute Werte für M und V eingesetzt. Das Spektrum der sich einstellenden M:V ist jedoch in beiden Versuchsreihen identisch (1 : 200, 1 : 100, 1 : 50, 1 : 25).

**Tabelle 2:** In den Batch-Versuchsreihen verwendete Kombinationen von Bodenmenge (M) und Lösungsvolumen (V) sowie die daraus resultierenden M:V.

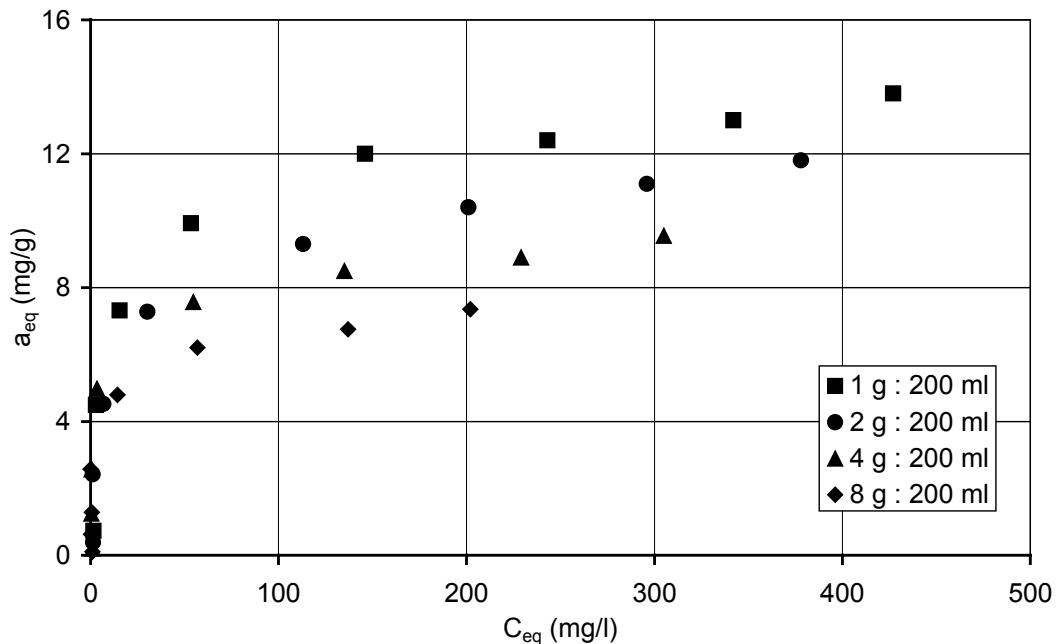
M (g)	V (ml)			
	50	100	200	400
1			1 : 200	
2	1 : 25	1 : 50	1 : 100	1 : 200
4			1 : 50	
8			1 : 25	

Abbildung 12 zeigt die Sorptionsergebnisse der Batchversuche mit dem Sorbens Boden bei konstanten Einwaagen und verschiedenen Lösungsvolumina als Sorptionsisothermen. In der Abbildung ist zu sehen, dass der Verlauf der Sorptionsisotherme deutlich vom verwendeten M:V abhängt. Je größer das verwendete M:V, umso tiefer verläuft die Sorptions-isotherme.

In Abbildung 13 sind die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe dargestellt, die bei den gleichen M:V wie in Abbildung 12 durchgeführt wurden, wobei jedoch die Einstellung des jeweiligen M:V durch die Änderung der Feststoffeinwaage bei konstanter Lösungsmenge erfolgte. Auch hier zeigt sich, dass man durch verschiedene M:V verschiedene Sorptionsisothermen erhält. Dies geschieht also unabhängig davon, ob die verschiedenen M:V durch Änderung der Feststoff- oder der Lösungsmenge eingestellt werden.



**Abbildung 12:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Boden ( $a_{eq}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq}$ ) bei verschiedenen M:V, eingestellt durch unterschiedliche V (Sorptionsisothermen).

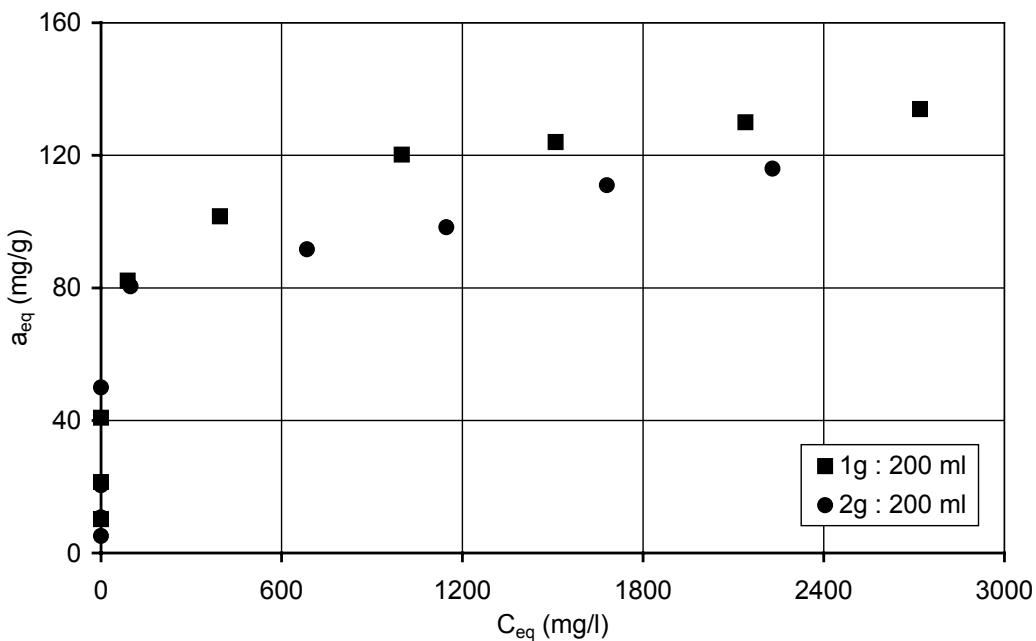


**Abbildung 13:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Boden ( $a_{eq}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq}$ ) bei verschiedenen M:V, eingestellt durch unterschiedliche M (Sorptionsisothermen).

### BKA

Die Batchversuche mit dem Sorbens BKA und  $Zn^{++}$ -Lösung wurden bei einem M:V von 1 : 50 und 1 : 100 durchgeführt. Die verschiedenen M:V wurden durch verschiedene Feststoffeinwaagen (1 g und 2 g) und konstante Lösungsvolumina (200 ml) eingestellt. Die Ausgangskonzentrationen der Sorptivlösung betrugen 51 bis 3390 mg/l  $Zn^{++}$  (vgl. Anhang 5). Diese hohen Lösungskonzentrationen waren hier notwendig, um sich der maximal möglichen Beladung anzunähern.

In Abbildung 14 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Es ist zu sehen, dass auch bei den Batchversuchen mit BKA ein M:V-Effekt auftritt. Auch hier gilt, dass die Sorptionswerte für größere M:V unter den Sorptionswerten für kleinere M:V verlaufen.

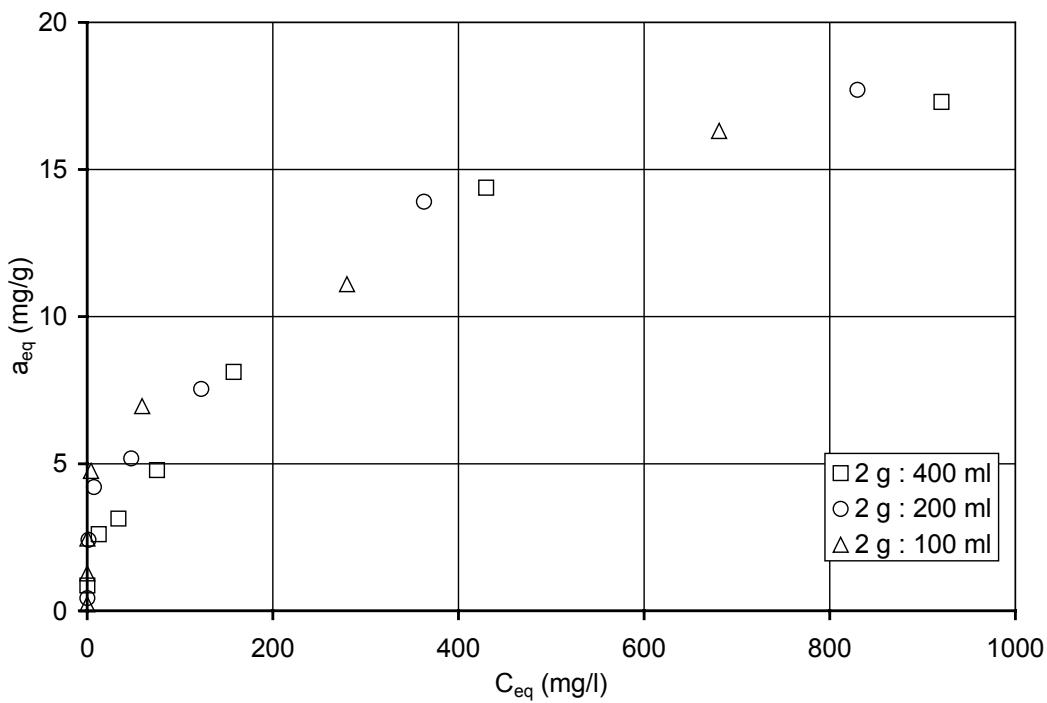


**Abbildung 14:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Braunkohlenasche ( $a_{eq}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq}$ ) bei verschiedenen M:V, eingestellt durch unterschiedliche M (Sorptionsisothermen).

### Zeolith

Die Batchversuche mit dem Sorbens Zeolith (Typ NaA) und  $Zn^{++}$ -Lösung wurden ebenfalls bei verschiedenen M:V (1 : 50, 1 : 100, 1 : 200) durchgeführt. Die verschiedenen M:V wurden dabei durch konstante Einwaagen (2 g) und unterschiedliche Lösungsvolumina (100 ml, 200 ml und 400 ml) eingestellt. Die Konzentrationen der Ausgangslösung betrugen 5 bis 1000 mg/l.

Abbildung 15 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Es ist zu sehen, dass trotz der Verwendung unterschiedlicher M:V beim Zeolith alle Werte auf eine Sorptionsisotherme fallen. Es ist also kein M:V-Effekt nachzuweisen.



**Abbildung 15:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Zeolith ( $a_{eq}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq}$ ) bei verschiedenen M:V, eingestellt durch unterschiedliche V (Sorptionsisothermen).

Zeolithe zeichnen sich durch eine hohe Reinheit und Einheitlichkeit aus. Sie sind außerdem dreidimensional vernetzt und strukturstabil, so dass sie ihre Eigenschaften während des Sorptionsvorganges nicht ändern. Der Zeolith NaA bindet das Sorptiv nur durch reversiblen Ionenaustausch (Pilchowski, 2002). Es ist zu erwarten, dass es bei anderen technischen Sorbentien mit ähnlichen Eigenschaften ebenfalls keinen M:V-Effekt gibt.

#### 4.2.2 Einfluss des Feststoff:Lösung-Verhältnisses: Diskussion in der Literatur

Die Sorptionsdaten der Batchversuche mit Boden und BKA haben gezeigt, dass die Ergebnisse vom Verhältnis aus verwendeter Feststoffmenge (M) und Lösungsvolumen (V) abhängen. Diese Erkenntnis ist nicht neu. Zahlreiche Autoren haben in der Vergangenheit den Einfluss von M auf die Sorptionswerte beschrieben (z. B. Aston und Duursma, 1973; Rohatgi und Chen, 1975; Curl und Keoleian, 1984; Kukowski, 1989; Wang und Grady, 1994; Borg et

al., 2001). Bei den durchgeführten Versuchen handelt es sich in der Regel um Batchversuche, bei denen die Feststoffmenge variierte und die Lösungsmenge konstant gehalten wurde. Die Auswirkungen einer Änderung von V bei konstantem M wurden bisher nicht untersucht.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, werden Sorptionsversuche in der Praxis sehr häufig mit unterschiedlichem M:V durchgeführt. Die Auswirkungen des unterschiedlichen M:V wurden aber bisher bei der Auswertung der Sorptionsdaten nicht berücksichtigt. Ohne eine Berücksichtigung des verwandten M:V ist jedoch keine korrekte Interpretation der Sorptionsergebnisse möglich. Die erhaltenen Ergebnisse sind damit nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar bzw. führen sogar zu falschen Aussagen (Kukowski, 1989).

Alle Autoren, die einen M:V-Effekt feststellten, haben mit natürlichen Sorbentien (wie z. B. Boden oder Sediment) experimentiert. Ein Vergleich von natürlichen und technisch hergestellten Sorbentien hinsichtlich eines zu beobachtenden M:V-Effektes wurde bisher nicht angestellt.

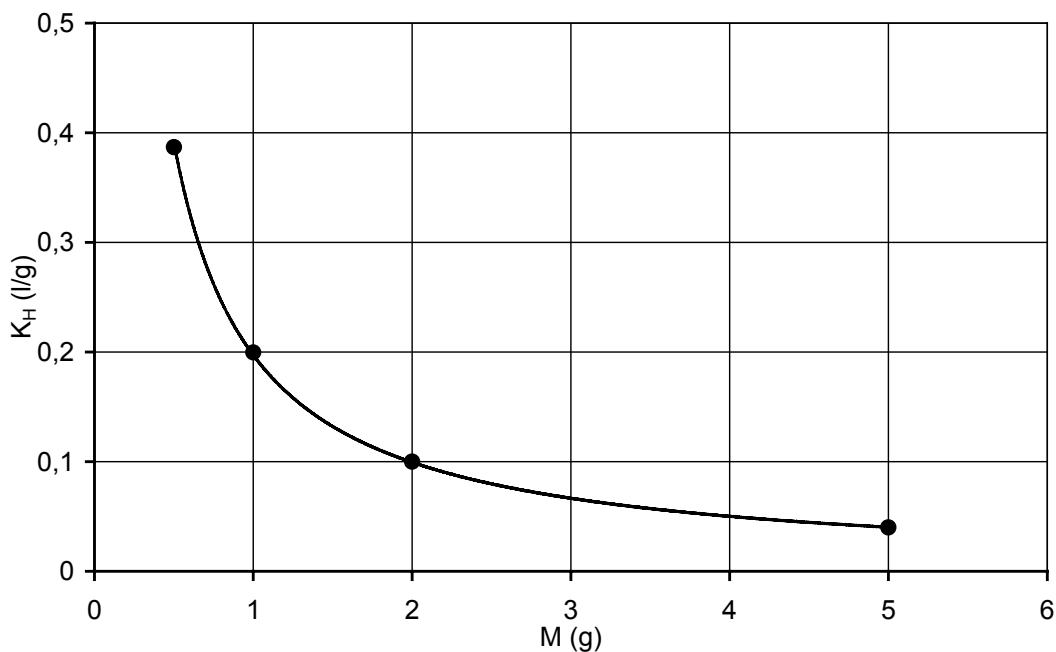
O'Connor und Connolly (1980) fassen in ihrer Arbeit eine große Menge von Batchversuchen mit verschiedenen natürlichen Sorbentien (Sedimente, Böden) und Sorptiven (organische Stoffe, Metalle und Schwermetalle) zusammen und schufen so eine Übersicht über die M:V-Abhängigkeit. Das Ergebnis der Arbeit zeigt, dass der M:V-Effekt bei verschiedenen Sorbens-Sorptiv-Kombinationen zu beobachten ist und nicht nur auf einige wenige Sorbentien bzw. Elemente und Stoffe beschränkt ist.

Die Darstellung dieses Zusammenhangs wird in der Literatur häufig durch die inverse Abhängigkeit eines Verteilungskoeffizienten (z. B.  $K_H$  in der Henry-Isotherme) von der Feststoffeinwaage M verdeutlicht (z. B. Voice et al., 1983; Geschwend und Wu, 1985; Di Toro et al., 1986; Staples und Geiselmann, 1988). Abbildung 16 zeigt eine solche Abhängigkeit von  $K_H$  von M für Ergebnisse von Batchversuchen mit dem System Braunkohlenasche-Zn<sup>++</sup>-Lösung, die in unserer Arbeitsgruppe im Rahmen eines früheren Projektes bestimmt wurden. In der Abbildung ist zu sehen, dass K bei steigendem M exponentiell abnimmt. Für dieses Phänomen wurden in der Literatur zahlreiche Erklärungsversuche vorgebracht. Dazu zählen:

- Koagulation von Feststoffpartikeln
- Dritte-Phase-Effekt
- Interaktionen von Feststoffpartikeln
- Veränderungen des pH-Wertes
- Veränderungen des Ionenkonzentrationsdruckes
- unterschiedliche Bindungsenergien der Sorptionsplätze
- Unterschiede in der Sorptionskinetik

- Hypothese der 50 %igen Sorption.

Die genannten Hypothesen werden im Folgenden näher erläutert.



**Abbildung 16:** Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten in der Henry-Isotherme ( $K_H$ ) von der Feststoffeinwaage (M) für das Sorbens-Sorptiv-System Braunkohlenasche -  $Zn^{++}$ -Lösung. Funktionsgleichung:  $y = 0,1972 \cdot x^{-0,987}$ , Bestimmtheitsmaß:  $R^2 = 0,999$ .

### Koagulation von Feststoffpartikeln

Grover und Hance (1970) sowie Anderson et al. (1985) sind Vertreter der Hypothese, dass eine Erhöhung der Feststoffeinwaage zu einer verstärkten Koagulation bzw. Aggregation der Partikel führt. Infolge dieser Aggregation geht ein Teil der effektiven Partikeloberfläche, die sonst für die Sorption zur Verfügung stehen würde, als Kontakt- oder Bindungsfläche verloren. Bei einer Erhöhung der Feststoffkonzentration wird so relativ weniger sorbiert.

Zur Untermauerung dieser These diente ein Versuch, bei dem drei sonst gleiche Wassersäulen mit drei unterschiedlichen Mengen Bodenmaterials versetzt wurden, so dass sich ein M:V von 1 : 10, 1 : 1 und 4 : 1 in den Säulen einstellte. Die Verteilung der Einzelpartikel des Bodenmaterials (Dispersion) in den Säulen war bei einem M:V von 1 : 10 gleichmäßiger als bei einem M:V von 1 : 1. Die kleinste Dispersion und damit größte Aggregation fand sich in der Säule mit dem meisten Bodenmaterial und einem M:V von 4 : 1 (Grover und Hance, 1970).

Mackay und Powers (1987) finden diese Erklärung des M:V-Effektes allerdings nicht wahrscheinlich. Ihrer Meinung nach ist es schwer vorstellbar, dass die zur Sorption zur Verfügung stehende effektive Oberfläche durch Koagulation so verkleinert wird, dass die beobachteten M:V-Effekte auftreten. Der Koagulationseffekt ist vorhanden, er ist jedoch zu klein um den M:V-Effekt zu erklären.

In dieser Arbeit wurde nicht wie bei Grover und Hance (1970) ein M:V von 1 : 10 verwendet, sondern meist ein M:V von 1 : 200. Bei dieser relativ geringen Feststoffkonzentration in der Suspension ist eine Koagulation von Feststoffpartikeln sehr unwahrscheinlich.

### *Dritte-Phase-Effekt*

Eine andere mögliche Ursache für den M:V-Effekt ist das Vorhandensein einer dritten Phase (Dritte-Phase-Effekt). Vertreter dieser These sind z.B. Suzuki et al. (1978), Voice et al. (1983), Geschwend und Wu (1985), Voice und Weber (1985), Staples und Geiselmann (1988) sowie Servos und Muir (1989). Sie alle sind der Meinung, dass der Feststoffeffekt durch das Vorhandensein von feinsten Mikropartikeln und/oder organischen Makromolekülen in der Lösung zu erklären ist. (Das Wort Feststoffeffekt wurde gewählt, da in den zitierten Arbeiten nur die Feststoffeinwaage variiert wurde und das Lösungsvolumen konstant blieb.) Diese Partikel sind ursprünglich Bestandteile des Feststoffs und werden damit bei der Bestimmung der Feststoffeinwaage mitgewogen. Sie befinden sich nach der Suspension des Feststoffs in der Lösung. Hier können sie einen Teil der in der Lösung befindlichen Stoffe sorbieren. Eine Zunahme der Feststoffkonzentration in der Lösung bewirkt auch eine Konzentrationszunahme der Mikropartikel und organischen Makromoleküle.

Diese Feinstpartikel sind so klein, dass sie nicht durch eine normale Fest-Flüssig-Separation (z.B. Filtration oder Zentrifugation) von der Flüssigkeit abgetrennt werden können. Sie befinden sich daher nach der Trennung von fester und flüssiger Phase noch in der Lösung. Die von den Feinstpartikeln sorbierten Stoffe werden nicht als sorbiert erfasst, was zu einer Überbewertung der Konzentration in der flüssigen Phase führt und damit das wahre Verteilungsverhältnis des Sorptivs zwischen Sorbens und Lösung zugunsten der flüssigen Phase „verfälscht“. Im Ergebnis sinkt der Verteilungskoeffizient mit steigender Feststoffkonzentration (Servos und Muir, 1989).

Als ein Beweis der Theorie des Dritte-Phase-Effektes diente z.B. ein Versuch, bei dem in identischen Wassersäulen ansteigende Mengen eines Sediments suspendiert wurden. Nach der Trennung der flüssigen und festen Phase mit einer Zentrifuge, konnte mit ansteigendem M eine Zunahme der Trübeit der Lösungen durch nicht absetzbare Partikel gemessen

werden. Die Zunahme der Trübe der Lösungen korrelierte positiv mit der ansteigenden Feststoffkonzentration (Voice et al., 1983).

Geschwend und Wu (1985) und Voice et al. (1983) fanden heraus, dass der Dritte-Phase-Effekt durch Hochgeschwindigkeitszentrifugierung (sogenannte Ultraspeed-Zentrifugierung) abgeschwächt werden kann. Eine vollständige Beseitigung des Effektes war indes nicht möglich. Erstere erkannten, ebenso wie Suzuki et al. (1978), dass der M:V-Effekt bei Sedimenten mit hohem organischen Kohlenstoffanteil besonders intensiv zu beobachten ist. Staples und Geiselmann (1988) fanden auch eine deutliche Abhängigkeit des M:V-Effektes vom Gehalt an organischem Kohlenstoff.

Zur Beseitigung des M:V-Effektes empfehlen Geschwend und Wu (1985), die oben beschriebene Zunahme der Trübe bei ansteigender Feststoffkonzentration durch Auswaschung der Feinstanteile aus den Sorbentien (Sedimente) zu verhindern. In einem Experiment zeigen sie, dass nach Auswaschung der Feinstanteile, trotz einer Änderung des M:V, der Verteilungskoeffizient nahezu konstant bleibt. Da aber gerade die Feinstpartikel das Sorptionsvermögen eines Sorbens stark beeinflussen, muss dieses Vorgehen kritisch beurteilt werden. Die Feinstanteile sind bei Sedimenten oft organischer Natur und besitzen eine hohe spezifische Oberfläche, wodurch sie in der Lage sind relativ viel zu sorbieren. Wenn Feinstanteile aus einem Sorbens, z.B. einem Sediment, ausgewaschen werden, ist das Sorbens so stark verändert, dass keine vernünftige Abschätzung des Sorptionsvermögens möglich ist. Staples und Geiselmann (1988) weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, dass das Sorptionsvermögen eines Sorbens auch von seiner Korngrößenverteilung abhängt. Es muss außerdem ergänzt werden, dass Vergleiche des Sorptionsverhaltens unterschiedlicher Sorbentien bei einer Entfernung der feinsten Bestandteile nicht mehr möglich wären, da der Anteil und die Zusammensetzung feinster Partikel in den Sorbentien sehr unterschiedlich sein kann.

Die Auswirkungen des Dritte-Phase-Effektes im Gelände werden von allen Autoren als noch unklar bezeichnet. Voice et al. (1983) meinen z.B., dass dieser Effekt im Gelände sicherlich auch wirkt, das Ausmaß der Wirkung des Effektes jedoch unbekannt ist. Deshalb können die im Labor gefundenen Verteilungskoeffizienten nicht direkt auf reale natürliche Systeme übertragen werden. Suzuki et al. (1978) führen aus, dass der Dritte-Phase-Effekt zumindest in dem von ihnen untersuchten Fließgewässer signifikant zum Transport und der Verbreitung von Cadmium beiträgt. Servos und Muir (1989) unterstreichen in ihrer Arbeit die Wichtigkeit der Trennung der wirklich gelösten freien Konzentration eines Stoffes von sorbierten Anteilen. Der wirklich gelöste Anteil ist von entscheidender Bedeutung für die Bestimmung der Bioverfügbarkeit des Stoffes in der Umwelt.

Servos und Muir (1989) stellen bei ihren Untersuchungen fest, dass der Dritte-Phase-Effekt den M:V-Effekt nicht vollständig, sondern nur zu einem Teil erklärt. Sie räumen deshalb ein, dass neben dem Dritte-Phase-Effekt eventuell noch andere Mechanismen, wie z.B. die Interaktion von Feststoffpartikeln, eine Rolle spielen könnten.

In dieser Arbeit wurde ein Teil der Proben wie bei Geschwend und Wu (1985) in einer Ultra-speed-Zentrifuge zentrifugiert. Die gemessenen Ergebnisse unterschieden sich jedoch in keinster Weise von den filtrierten Proben (vgl. Kapitel 3.3). Eine Trübung war in beiden Fällen nicht vorhanden, weshalb davon ausgegangen wird, dass der dritte Phase-Effekt hier keine Rolle spielt.

### *Interaktionen von Feststoffpartikeln*

Die Verfechter der Partikelinteraktion gehen davon aus, dass der M:V-Effekt durch eine induzierte Desorption (siehe unten) hervorgerufen wird. Diese Desorption ist umso intensiver, je höher die Konzentration (und damit die Anzahl von Partikelinteraktionen) des suspendierten Feststoffs ist. Vertreter dieser These sind z.B. Di Toro (1985) und Di Toro et al. (1986).

Die Toro et al. (1986) sind aufgrund ihrer Untersuchungsergebnisse aus Resuspensions- und Verdünnungsversuchen der Meinung, dass der Grund für den M:V-Effekt nicht eine zusätzliche Komplexierung des Sorptivs an gelöstem organischen Kohlenstoff oder die Sorption an kolloidale Mikropartikel sind, sondern einzig und allein die Präsenz des suspendierten Feststoffes selbst.

Dieser These nach kommt es durch die Erhöhung der Feststoffkonzentration zu vermehrten Partikelinteraktionen. Die vermehrten Zusammenstöße induzieren eine Desorption, die von der Feststoffkonzentration abhängig ist und zusätzlich zur „ständigen“ Desorption stattfindet. In einem Sorptionssystem wird ständig ein geringer Teil des beteiligten Sorptivs sorbiert und desorbiert. Wenn genausoviel sorbiert wie desorbiert wird, befindet sich das System im Gleichgewicht (Di Toro et al., 1986).

Die Intensität der ständigen Desorption ist abhängig von der Stärke der chemischen und elektrostatischen Bindungen des Sorbats am Sorbens und damit chemikalien- und oberflächenspezifisch. Die durch Partikelinteraktionen induzierte Desorption wird im Gegensatz dazu von der Feststoffkonzentration beeinflusst. Bei kleineren Feststoffkonzentrationen übersteigt die ständige Desorptionsrate die durch Partikelinteraktionen induzierte Desorptionsrate. In diesem Fall wird die Gesamtdesorption von der ständigen Desorption dominiert. Eine Erhöhung der Feststoffkonzentration erhöht die Anzahl der Interaktionen zwischen den suspendierten Feststoffpartikeln der Lösung und damit die partikelinduzierte Desorption. Deren

Anteil an der Gesamtdesorption wächst mit zunehmender Feststoffkonzentration. Im Ergebnis führt dies dazu, dass der Verteilungskoeffizient (ab einer spezifischen Feststoffkonzentration) mit steigender Feststoffkonzentration sinkt. Mackay und Powers (1987) sind ebenfalls Verfechter dieser Theorie. Die Sorptionsexperimente und Schlussfolgerungen von Di Toro et al. (1986) erscheinen ihnen am wahrscheinlichsten für die Erklärung des M:V-Effektes.

Leider wird die Frage nicht beantwortet, warum eine Zunahme der Feststoffkonzentration nur zu einer partikelinduzierten Desorption nicht aber zu einer partikelinduzierten Adsorption führt, denn im Umkehrschluss müsste eine durch Partikel induzierte Desorption und damit eine Konzentrationserhöhung des Sorptivs in der Lösung im Zusammenspiel mit der ansteigenden Feststoffpartikelkonzentration doch auch wieder zu mehr Adsorption führen. Eine alleingültige Erklärung für den M:V-Effekt scheint diese Theorie deshalb nicht zu sein.

### *Veränderungen des pH-Wertes*

Horzempa und Di Toro (1983) diskutieren in ihrer Arbeit neben den oben genannten auch noch andere interessante Thesen für das Auftreten des M:V-Effektes. Sie untersuchen u.a. die Möglichkeit, dass eine Veränderung in der suspendierten Feststoffkonzentration zur Beeinflussung von Faktoren wie pH-Wert und Ionenkonzentrationsdruck führt. Viele Experimente zeigen, dass sich bei einer Änderung des pH-Wertes die Sorption stark verändern kann. Eine Änderung des pH-Wertes durch eine Erhöhung der Feststoffkonzentration könnte damit der Grund für den M:V-Effekt sein. Experimente bei gleichbleibendem pH-Wert (mittels Puffer) zeigen jedoch, dass es auch hier einen großen Einfluss der Feststoffkonzentration gibt, der eindeutig nicht auf einen variierenden pH-Wert zurückzuführen ist.

Auch in dieser Arbeit konnte kein direkter Zusammenhang zwischen Feststoffkonzentration und pH-Wert erkannt werden. Zwar beeinflusste das Sorbens BKA deutlich den pH-Wert der Sorptivlösung, es konnten jedoch keine pH-Wert-Veränderungen bei der Verwendung von z. B. 1 oder 2 g BKA gemessen werden, obwohl hier ein deutlicher M:V-Effekt messbar war (vgl. Kapitel 4.2.1).

### *Veränderungen des Ionenkonzentrationsdruckes*

Der Ionenkonzentrationsdruck ist ein weiterer Faktor, der den M:V-Effekt beeinflussen könnte. Sorbentien wie Böden oder Sedimente enthalten Salze, die u. U. bei der Suspension eines Sorbens dissoziieren und in Lösung gehen. Wird die Konzentration des Feststoffs erhöht, steigt auch die Salzkonzentration in der Lösung. Eine erhöhte Ionenkonzentration der

gelösten Salze kann die Sorptionsplätze vermehrt blockieren bzw. die eigentlichen Sorptive von den Sorptionsplätzen fernhalten.

Versuche von Horzempa und Di Toro (1983) zeigen, dass die Salzkonzentration nur wenig Einfluss auf den M:V-Effekt hat, wenn sie durch NaCl bestimmt wird. Dagegen hat CaCl<sub>2</sub> einen größeren Einfluss. Nach Karickhoff und Brown (1978) ist die Ursache dafür allerdings die unterschiedliche Ausfällung extrem feiner Tonpartikel, die so durch die Zentrifuge erfasst werden können und in der Lösung nicht mehr als Sorptionsfläche zur Verfügung stehen (Dritte-Phase-Effekt). Auch Horzempa und Di Toro (1983) fassen im Ergebnis zusammen, dass die Ionenkonzentration in der Lösung alleine keine schlüssige Erklärung für den M:V-Effekt liefert.

### *Unterschiedliche Bindungsenergien der Sorptionsplätze*

Horzempa und Di Toro (1983) diskutieren auch die These, die schon Hamaker und Thomson (1972) untersuchten, wonach der M:V-Effekt aus verschiedenen Bindungsenergien des Sorbens resultiert. Wenn der Feststoff Sorptionsplätze mit unterschiedlichen Bindungsenergien besitzt, ist es möglich, dass aus einer gleichen Ausgangskonzentration der Lösung und varierter Feststoffkonzentration eine unterschiedliche Gleichgewichtskonzentration der Lösung resultiert.

Horzempa und Di Toro (1983) führten zur Überprüfung dieser These eine Reihe von Sorptionsexperimenten durch, bei denen die Gleichgewichtskonzentrationen ( $C_{eq}$ ) konstant gehalten wurden und die Feststoffeinwaagen variierten. Die  $C_{eq}$  wurden deshalb konstant gehalten, damit alle Sorptionsplätze, an denen eine Sorption stattfindet, energetisch gleich sind. Im Ergebnis gab es, trotz der Belegung energetisch gleicher Sorptionsplätze, eine deutliche inverse Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Feststoffkonzentration. Die Theorie der unterschiedlichen Bindungsenergien der Sorptionsplätze erklärt also den M:V-Effekt nicht.

### *Unterschiede in der Sorptionskinetik*

Die gleichen Autoren untersuchten letztlich auch die Möglichkeit, ob eventuell Unterschiede in der Sorptionskinetik den M:V-Effekt von Sorptionsversuchen erklären können. Dazu wurden Sorptionsversuche mit einer Reihe verschiedener Feststoffkonzentrationen und jeweils zwei verschiedenen Kontaktzeiten (3 h und 24 h) untersucht. Im Ergebnis der Untersuchungen konnten keine signifikanten Unterschiede in den Sorptionsdaten nach 3 und 24 Stunden gefunden werden.

Die meisten Sorptionsprozesse laufen in relativ kurzer Zeit ab, so dass bei einer Änderung der Kontaktzeit nur geringe bis keine Unterschiede in den Sorptionswerten zu erkennen sind (vgl. Kapitel 4.1). Eine ungleiche Kinetik von Sorptionsversuchen eignet sich nach Horzempa und Di Toro (1983) somit auch nicht als Erklärung des M:V-Effektes.

Die Kinetikversuche in dieser Arbeit bestätigen diese Aussage (vgl. Kapitel 4.1). Mit Ausnahme des Sorbens Zeolith konnte auch hier festgestellt werden, dass die Sorptionsprozesse sehr schnell (< 1 min) ablaufen.

### *Hypothese der 50 %igen Sorption*

McDonald und Evangelou (1997) stellen fest, dass alle Versuche den Feststoffkonzentrationseffekt zu erklären, bisher vergeblich waren. Aus den Ergebnissen ihrer Arbeit schließen sie, dass sich die Variabilität des jeweiligen Verteilungskoeffizienten aus dem Fehler der Bestimmung von  $a$  und  $C_{eq}$  ergibt. Der kleinste Fehler tritt auf, wenn sich das Sorptiv zu gleichen Teilen auf den Feststoff und die Lösung verteilt. Demnach bringen Sorptionsversuche, bei denen im Gleichgewicht 50 % des Sorptivs am Feststoff sorbiert sind und sich 50 % in Lösung befinden, die genauesten Sorptionsergebnisse und kennzeichnen gleichzeitig das optimale M:V. Dieses M:V sollte nach Meinung der Autoren als einzig akzeptables M:V für Sorptionsversuche verwandt werden (McDonald und Evangelou, 1997).

Eine generelle Beschränkung auf ein definiertes M:V hätte den Vorteil, dass die Sorptionsdaten unterschiedlicher Sorptionsversuche in Bezug auf das M:V miteinander vergleichbar wären. In der Praxis ist das jedoch nicht möglich, weil das M:V einer 50 %igen Sorption für jede Sorbens-Sorptiv-Kombination und für jedes  $C_0$  anders ist. Diese Herangehensweise ist deshalb keine Lösung für das M:V-Problem. Unabhängig davon kann das Auftreten des oben beschriebenen Fehlers nicht von mir nicht bestätigt werden. Nach meinen Erfahrungen ist es unwahrscheinlich, dass der z. T. sehr deutliche M:V-Effekt auf einen solchen Fehler zurückgeht.

### *Ergänzende Aussagen*

Eine ausführlichere Übersicht über die gängigen M:V-Effekt-Hypothesen ist in Horzempa und Di Toro (1983) zu finden. Weitere Übersichten findet man in Mackay und Powers (1987) und Dzombak und Morel (1986).

Neben den vielen Veröffentlichungen, die eine Abhängigkeit der Sorptionsergebnisse vom M:V dokumentieren, gibt es in der Literatur auch einige wenige Autoren, die keine M:V-

Abhängigkeit fanden, so z.B. Davis (1934) und Kurtz et al. (1946), die die Sorption von Phosphat an Böden untersuchten. Ein Grund für diese abweichenden Beobachtungen war in den beiden Veröffentlichungen nicht erkennbar.

Ebenfalls keine Abhängigkeit der Sorptionsergebnisse vom M:V fanden McKinley und Jenne (1991) sowie Pilchowski (2002). McKinley und Jenne stellen eine Reihe von Sorptionsergebnissen anderer Autoren in Frage, die eine M:V-Abhängigkeit fanden und führen sie auf Unzulänglichkeiten in der Versuchsdurchführung und der Datenauswertung zurück.

Pilchowski (2002) untersuchte vielfach die Adsorption von gelösten organischen Stoffen an technisch hergestellten Adsorbentien. Bei diesen Versuchen trat zu keiner Zeit ein M:V-Effekt auf. Nach seinen Informationen gibt es dafür folgende Gründe: Für seine Adsorptionsversuche wurden dreidimensional vernetzte strukturstabile technische Adsorbentien verwendet, die einheitlich in ihrer Beschaffenheit sind und ihre Eigenschaften während des Adsorptionsvorganges nicht ändern (z. B. Zeolithe, Aktivkohlen und Adsorberpolymere). Des Weiteren fand beim Adsorptionsvorgang ausschließlich eine physikalische Adsorption statt, also z. B. keine Überlagerung durch Ionenaustausch, Komplexbildung oder Fällung. Natürliche Sorbentien (z. B. Boden) stellen dagegen ein Gemisch aus unterschiedlichen Komponenten dar. Dadurch ist es möglich, dass das Sorptiv auf unterschiedliche Art und Weise an diesen Komponenten sorbiert wird. Teile des Sorptivs können z. B. durch Adsorption, Absorption oder Ionenaustausch gebunden werden. Ist ein Teilprozess dabei gegenüber den anderen dominant, könnte dessen Wirkung bei Vergrößerung der Einwaage erhöht werden und das Sorptionsergebnis wäre damit vom verwendeten M:V abhängig.

Eine weitere Hypothese für den M:V-Effekt ist das Vorhandensein von Sorbensbestandteilen mit unterschiedlicher Löslichkeit. Da sich Sorbensbestandteile (z. B. Salze) in ihrer Löslichkeit unterscheiden, kann eine Wasserzufluss in Bezug auf ein bestimmtes Sorptiv des Sorptivgemisches, verdünnend oder aber auch lösend wirken. Daraus resultiert eine wechselnde Ionenzusammensetzung der Lösung bei verschiedener Verdünnung bzw. verschiedenem M:V (Schlichting, 1995). Eine Veränderung der Sorbensmasse kann so eine Beeinflussung der Sorptivkonzentrationen in der Lösung und damit der Sorption bewirken. Das Ergebnis einer solchen Gemischsorption ist dann von der Sorbensmasse und damit vom M:V abhängig (Pilchowski, 2002).

Die Ursachen für den ohne Zweifel bei Boden und BKA existierenden M:V-Effekt sind also noch unklar. Sie sollen in der vorliegenden Arbeit jedoch auch nicht geklärt werden. Vielmehr geht es um die Frage, wie man Sorptionsdaten, die bei unterschiedlichem M:V gewonnen wurden, normieren kann, um sie miteinander vergleichen zu können. Es soll daher nachfolgend eine Normierungsmethode für Sorptionsdaten vorgestellt werden, die mit unterschiedlichen M:V erstellt wurden.

#### 4.2.3 Normierung des M:V-Einflusses

Es wurde nun versucht die Daten so zu transformieren, dass eine Normierung der Daten erfolgt und die Sorptionsdaten eines Sorbens-Sorptiv-Systems unabhängig vom verwendeten M:V eine Kurve bilden. Es ist leider nicht gelungen, eine Transformation über physikalisch oder chemische Zusammenhänge herzuleiten.

Die Sorptionsversuche unterscheiden sich in der Regel nur im verwendeten M:V, deshalb lag die Vermutung nahe, die Ergebnisse mit Hilfe des M:V zu normieren. Eine formale Lösung des Problems erhält man, wenn die auf der Abszisse aufgetragene Gleichgewichtskonzentration der Lösung durch das jeweils verwendete M:V geteilt wird. Diese Methode soll nachfolgend auf die Daten aus Kapitel 4.1.1 angewendet werden.

##### *Boden*

Bei Anwendung der formalen Methode auf die Daten der Abbildungen 12 und 13 des Sorbens Boden, erhält man eine M:V-normierte Isotherme (Abbildung 17 und 18). Es ist zu sehen, dass die unterschiedlichen Sorptionsisothermen nach der Normierung auf eine Kurve fallen.

Abbildung 19 zeigt die Daten aus Abbildung 17 und 18 in einem Diagramm. Auch hier bilden die M:V-normierten Daten eine Kurve. Damit wird deutlich, dass die absoluten Einwaagemengen und Lösungsvolumina für die Wirkung des M:V-Effektes keine Rolle spielen, sondern nur das Verhältnis aus beiden ausschlaggebend ist.

Die Normierungsmethode wurde für fünf andere Sorbens-Sorptiv-Kombinationen geprüft, die in unserer Arbeitsgruppe für ein anderes Projekt bestimmt wurden. Für jede Kombination wurden mindestens zwei verschiedene M:V unter identischen Bedingungen untersucht. Ohne Normierung erhielt man für jedes M:V eine separate Kurve. Nach der Normierung fielen die Daten für die verschiedenen M:V auf eine Kurve.

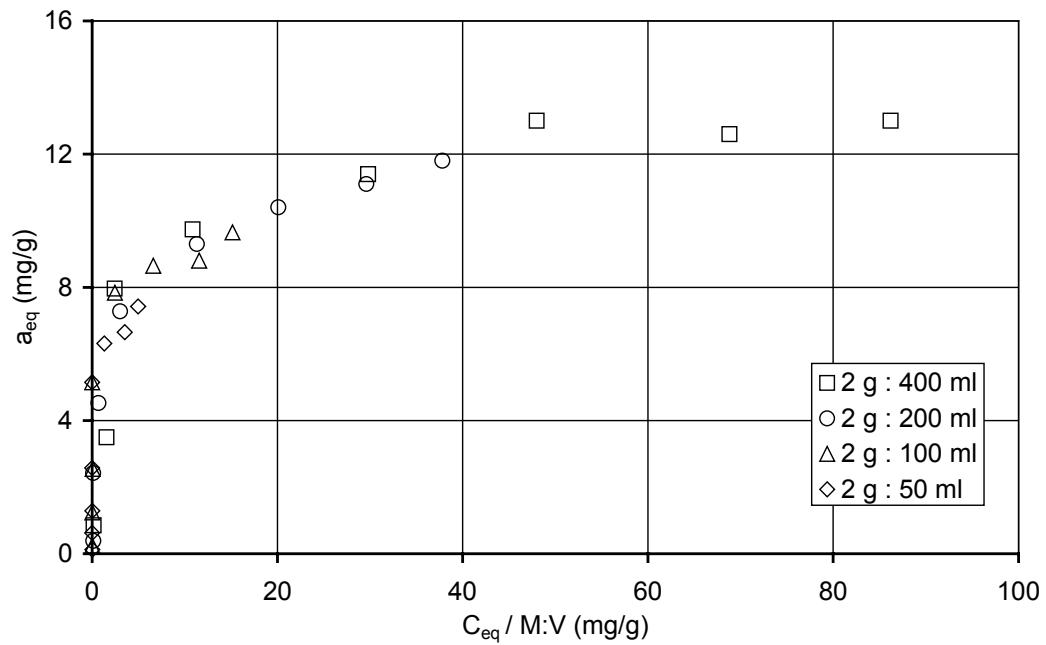


Abbildung 17: Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 12 in M:V-normierter Form.

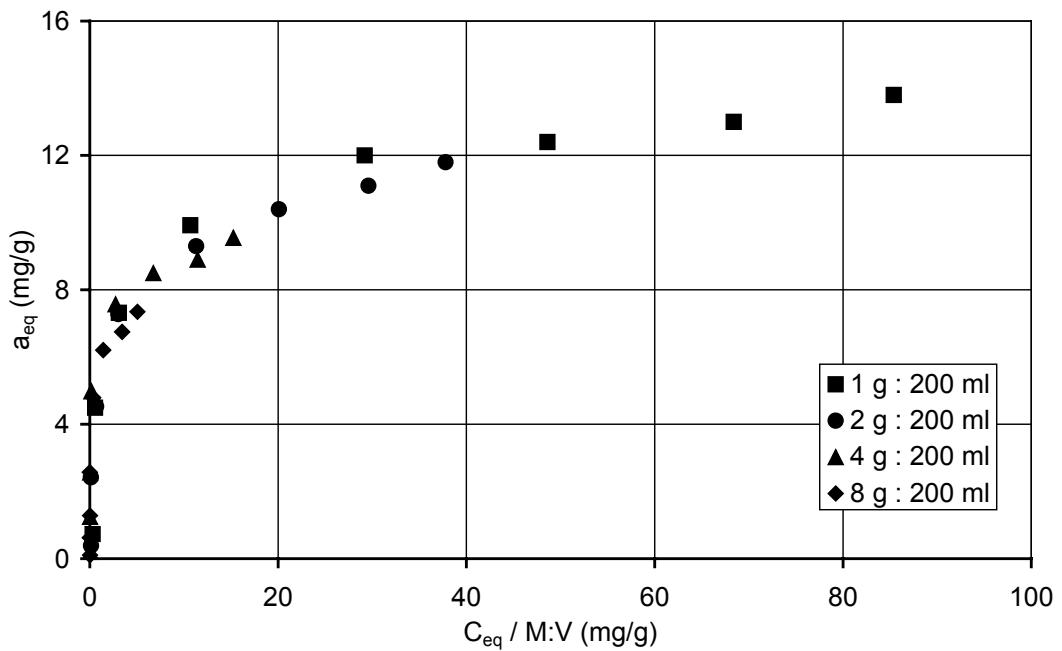
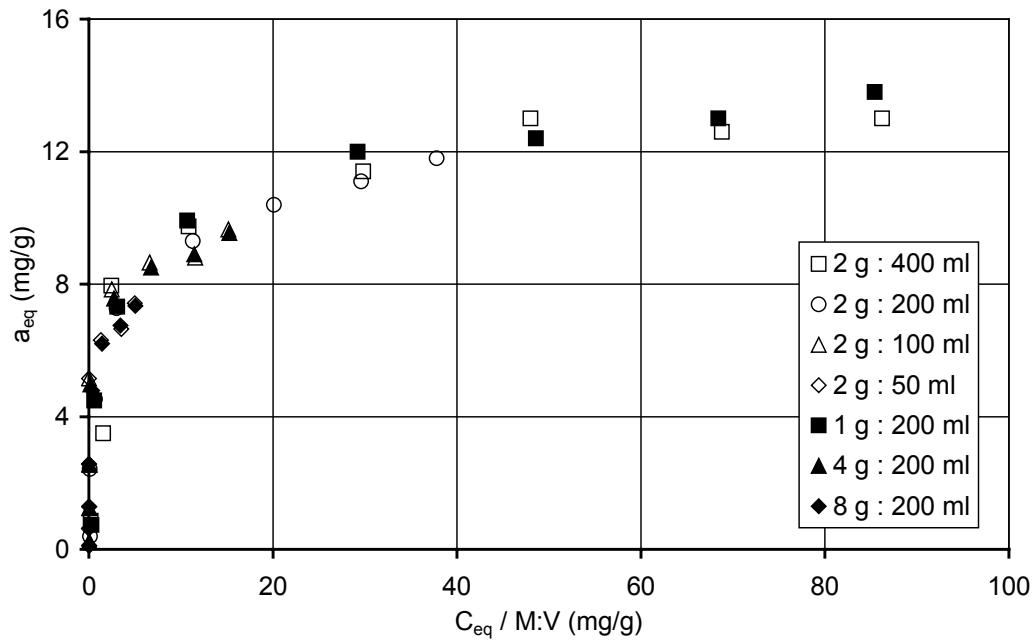


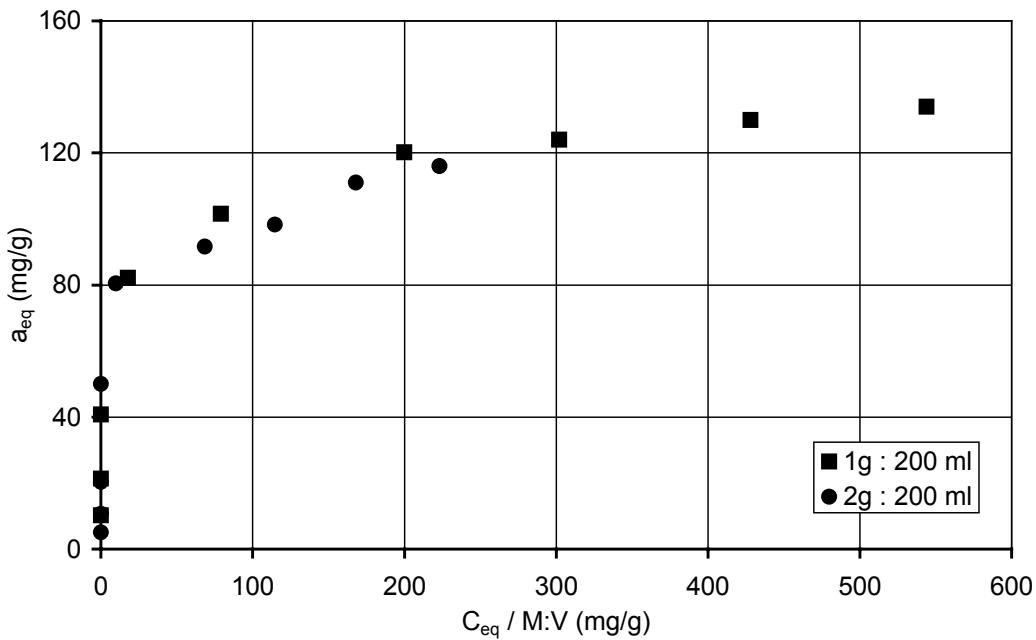
Abbildung 18: Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 13 in M:V-normierter Form.



**Abbildung 19:** Gemeinsame Darstellung der M:V-normierten Sorptionsdaten aus den Abbildungen 17 und 18.

BKA

Abbildung 20 zeigt die Anwendung der formalen Normierungsmethode für die Sorptionsdaten von BKA und Zn<sup>++</sup> aus Abbildung 14. Nach der Normierung fallen auch diese Daten auf eine Kurve.



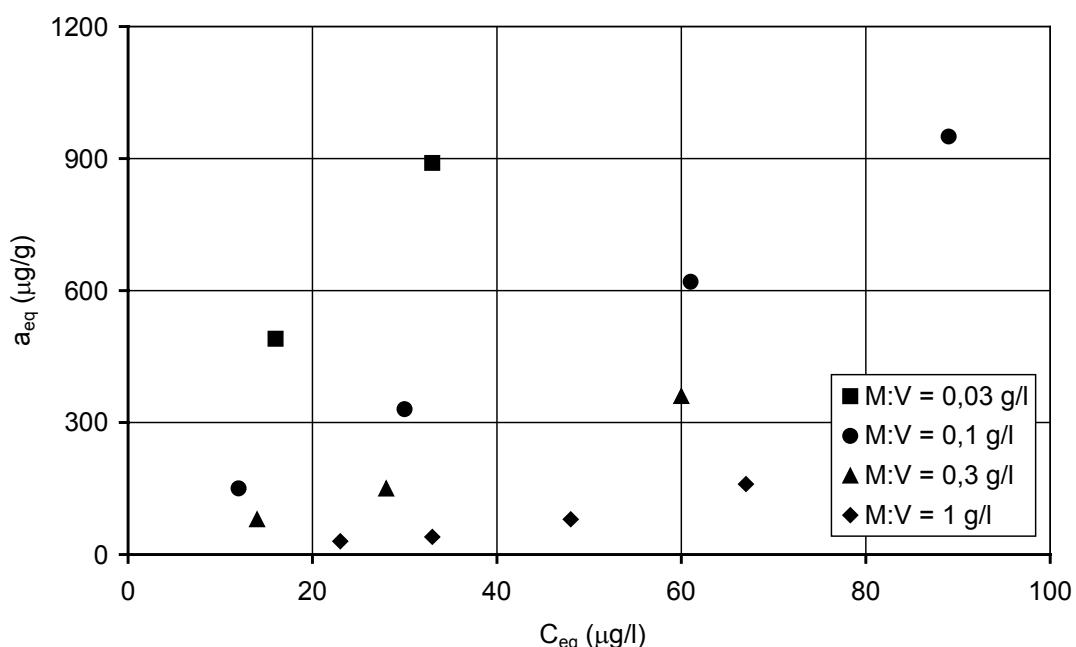
**Abbildung 20:** Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 14 in M:V-normierter Form.

### Literaturdaten

Wie gezeigt, sind die Ergebnisse von Batchversuchen mit dem Sorbens Boden vom verwendeten M:V abhängig. Da in der Praxis Batchversuche bei unterschiedlichen M:V durchgeführt werden, sind Literaturdaten oft nicht miteinander vergleichbar. Eine M:V-Normierung ist daher besonders für die Verwendung und Interpretation von Daten aus der Literatur von großer Bedeutung (Fehse et al., 2004b). Im Folgenden wird die gefundene Methode zur M:V-Normierung auf Literaturdaten angewendet.

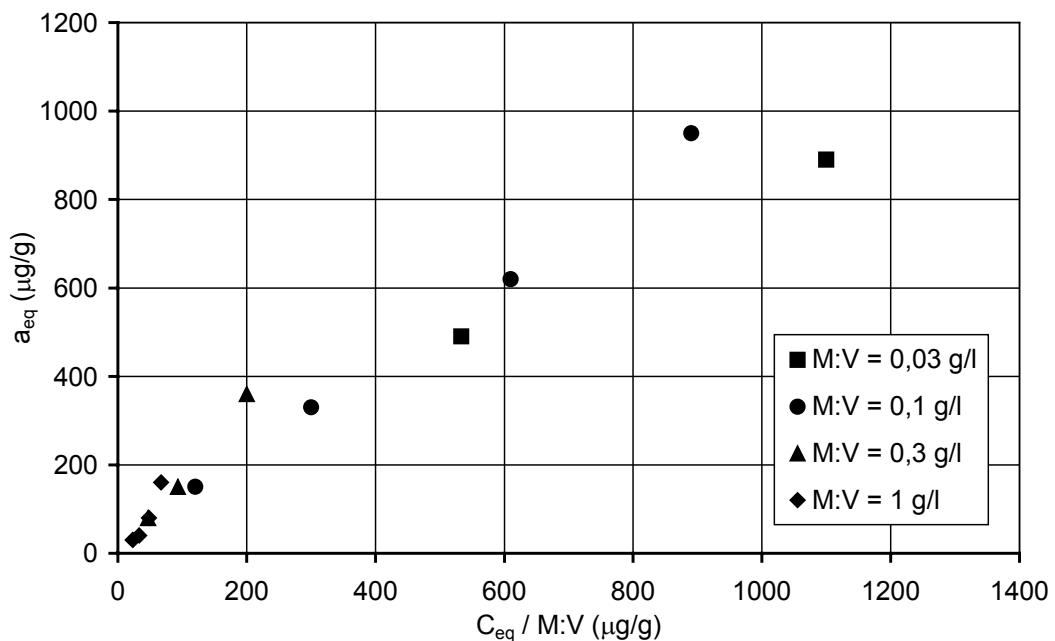
Es läge auf der Hand, an dieser Stelle Daten aus den oben zitierten Artikeln heranzuziehen, in denen ein M:V-Einfluss auf die Sorptionsergebnisse festgestellt wurde. Leider fehlen in fast all diesen Artikeln notwendige Angaben (z. B. zum Lösungsvolumen), um die hier beschriebene M:V-Normierung anwenden zu können. Von vielen Autoren wird eingangs das M:V-Problem als inverse Abhängigkeit eines Verteilungskoeffizienten von der Feststoffkonzentration genannt und anschließend werden mögliche Gründe für die beobachtete M:V-Abhängigkeit bzw. damit zusammenhängende Spezialprobleme diskutiert.

Die Arbeit von Di Toro et al. (1986), in der die Sorption von Nickel an einem Tonsubstrat betrachtet wird, enthält jedoch alle notwendigen Angaben, um eine M:V-Normierung durchführen zu können. Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, erhalten die Autoren durch die Verwendung unterschiedlicher M:V unterschiedliche Sorptionsisothermen.



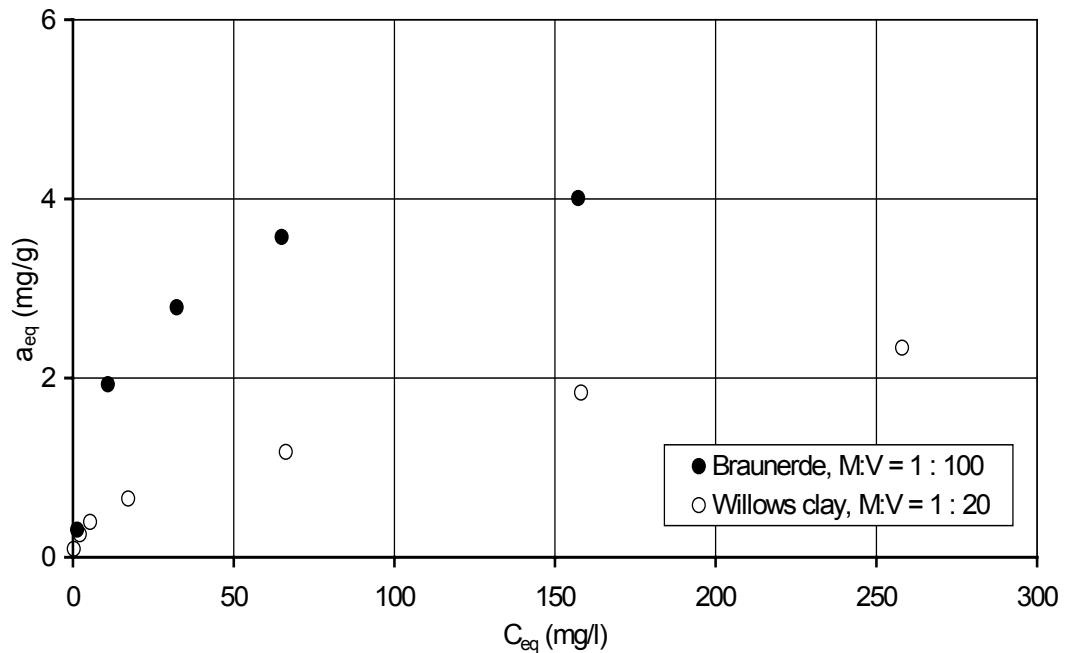
**Abbildung 21:** Sorbierte  $\text{Ni}^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Ton ( $a_{eq}$ ) in Bezug zur  $\text{Ni}^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq}$ ) bei verschiedenen M:V in Batchversuchen (Daten aus Di Toro et al., 1986).

In Abbildung 22 wurden diese Sorptionsdaten nach der M:V-Normierung dargestellt. Im Ergebnis erhält man M:V-normierte Sorptionsdaten, die unter Berücksichtigung von experimentellen Ungenauigkeiten nun auf eine Kurve fallen.

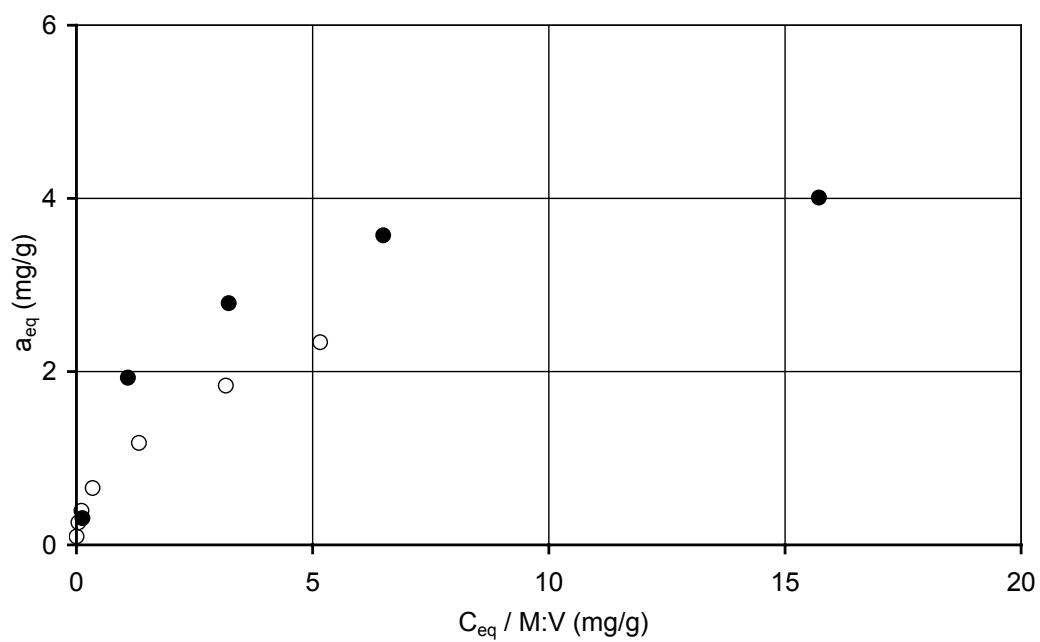


**Abbildung 22:** Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 21 in M:V-normierter Form.

Werden Isothermen, die mit unterschiedlichen M:V erstellt worden sind, unnormiert verglichen, kann dies leicht zu Fehlinterpretationen führen (Kukowski, 1989). Abbildung 23 zeigt in diesem Zusammenhang zwei Sorptionsisothermen aus unterschiedlichen Quellen, die mit verschiedenen M:V erstellt wurden. Es ist zu sehen, dass in der unnormierten Darstellung der Verlauf der Sorptionsisothermen sehr differiert. Es scheint, dass die Braunerde bei einer gegebenen Gleichgewichtskonzentration eine deutlich höhere Beladung aufweist als der Willows clay. Nach der M:V-Normierung (Abbildung 24) zeigt sich jedoch, dass der Unterschied im Sorptionsverhalten der beiden Böden gar nicht so groß ist. Dieses Beispiel demonstriert, dass die M:V-Normierung gerade für die Vergleiche und die Interpretation von Literaturdaten eine große Bedeutung hat, da unterschiedliche Autoren oft deutlich unterschiedliche M:V verwendet haben.



**Abbildung 23:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Boden ( $a_{eq}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq}$ ) bei verschiedenen M:V (Sorptionsisotherme). Braunerde: Daten aus Schimm (2003), Willows clay: Daten aus Kurdi & Doner (1983).



**Abbildung 24:** Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 23 in M:V-normierter Form

### Diskussion der Normierungsmethode

Warum die Normierung der Daten, so wie oben beschrieben, erfolgen muss, kann zur Zeit physikalisch-chemisch noch nicht erklärt werden. Trotzdem soll nachfolgend versucht werden, die Herangehensweise näher zu beleuchten.

Durch Umformung von Gleichung [2] erhält man:

$$a_{eq} = C_0 \frac{V}{M} - C_{eq} \frac{V}{M} \quad [18]$$

$S_s$  (mg) sei die Menge des Stoffes, die am Sorbens sorbiert wurde,  $S_0$  (mg) sei die Menge des Stoffes, die sich anfänglich in der Lösung befindet und  $S_{eq}$  (mg) sei die Menge des Stoffes, die nach einer Sorption noch in der Gleichgewichtslösung vorhanden ist. Unter Verwendung dieser Variablen ist  $a_{eq} = S_s / M$ ,  $C_0 = S_0 / V$  und  $C_{eq} = S_{eq} / V$ . Setzt man diese Zusammenhänge in Gleichung [18] ein, erhält man:

$$a_{eq} = \frac{S_s}{M} = \frac{S_0}{M} - \frac{S_{eq}}{M} \quad [19]$$

$S_s$  = am Sorbens sorbierte Sorptivmenge

$S_0$  = Sorptivmenge, die sich vor der Sorption in Lösung befindet

$S_{eq}$  = Sorptivmenge, die sich nach der Sorption in Lösung befindet

In der Standardform stellt eine Sorptionsisotherme die am Sorbens sorbierte Gleichgewichtsmenge pro Gewichtseinheit Sorbens ( $a_{eq} = S_s / M$ ) in Abhängigkeit von der Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq} = S_{eq} / V$ ) dar. Die in der Arbeit ermittelten Daten zeigen, dass dieses Gleichgewicht nicht eindeutig ist, sondern vom verwendeten M:V abhängt. Diese Abhängigkeit kann durch eine Division der  $C_{eq}$ -Werte durch das M:V normiert werden:  $C_{eq} / M:V = C_{eq} V / M = S_{eq} / M$ . Die Abbildungen 17, 18 und 19 zeigen, dass es nach der M:V-Normierung eine eindeutige Beziehung zwischen der pro Gramm Feststoff sorbierten Stoffmenge ( $a_{eq} = S_s/M$ ) und der pro Gramm Feststoff in der Gleichgewichtslösung verbliebenen Stoffmenge ( $S_{eq}/M$ ) gibt. Diese Aussage kann aus Gleichung [2] abgeleitet werden, die zu Gleichung [19] führt.

Die Ergebnisse der M:V-Normierung widersprechen damit der Definition einer Sorptionsisotherme, wonach die Beladung eines Feststoffes ausschließlich von der Lösungskonzentration im Gleichgewicht abhängt, also jeder Gleichgewichtskonzentration unabhängig vom M:V genau eine Beladung zugeordnet ist (Kapitel 2.2.1; Pilchowski, 2003). Diese Sorptionsbeziehung trifft bei der Sorption von  $Zn^{++}$  an Boden und BKA nicht zu.

Warum es bei der Verwendung der Sorbentien Boden und BKA eine eindeutige Beziehung zwischen  $a_{eq}$  und  $C_{eq} / M:V$  aber nicht zwischen  $a_{eq}$  und  $C_{eq}$  gibt, ist noch unklar.

#### 4.3 Fazit

Die Kinetikversuche zeigen, dass für die Sorbentien Boden und BKA bereits nach einer Kontaktzeit von < 1 min die gesamte Beladung erreicht wird. Beträgt die Kontaktzeit dieser Sorbentien mit der Sorptivlösung > 1 min, ist die Dauer des Sorptionsversuches für die Ergebnisse also bedeutungslos. Das Sorbens Zeolith erreichte das endgültige Gleichgewicht erst nach rund 300 min.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sorptionsversuche mit Boden und BKA im Batchverfahren sowie die Veröffentlichungen zahlreicher Autoren von Batchversuchen mit natürlichen Sorbentien zeigen, dass die Sorptionsdaten vom verwendeten M:V abhängig sind. Wie hier gezeigt, spielen die absoluten Einwaagemengen und Lösungsvolumina dabei keine Rolle, nur das Verhältnis aus beiden ist ausschlaggebend.

Der definitionsgemäße Zusammenhang  $a_{eq} = f(C_{eq})$ , wonach einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration genau eine Beladung zugeordnet werden kann, trifft bei den Sorbentien Boden und BKA nicht zu.

Es konnte gezeigt werden, dass mit einer Division von  $C_{eq}$  durch M:V der M:V-Effekt formal herausgerechnet werden kann, so dass Sorptionsergebnisse, die mit unterschiedlichen M:V gewonnen wurden, vergleichbar werden. Es besteht eine eindeutige Beziehung zwischen der pro Gramm Feststoff sorbierten Stoffmenge  $S_s / M$  und der pro Gramm Feststoff in der Gleichgewichtslösung verbliebenen Stoffmenge  $S_{eq} / M$ .

Der gefundene Vorschlag zur Normierung von Sorptionsergebnissen um das verwendete M:V wurde auf eigene und Sorptionsdaten aus der Literatur angewendet. In allen Fällen wurde damit erreicht, dass die bei verschiedenen M:V durchgeführten Sorptionisothermen auf eine normierte Isotherme fallen.

Für das technische Sorbens Zeolith NaA konnte kein M:V-Effekt nachgewiesen werden, weshalb auch keine Normierung der Sorptionsdaten notwendig war.

## 5 Säulenversuche

### 5.1 Vorbemerkungen

Zum besseren Verständnis der später zu betrachtenden Probleme werden zunächst einige allgemeine Aussagen über Säulenversuche gemacht, die sich aus veröffentlichten Daten ableiten lassen und in der Fachliteratur beschrieben sind.

Perkoliert eine Lösung mit dem darin enthaltenen Sorptiv der Ausgangskonzentration  $C_0$  durch eine unbeladene Säule, wird anfänglich ein großer Teil der in der perkolierenden Lösung befindlichen Sorptivmenge vom Sorbens in der Säule sorbiert. (In manchen Fällen wird sogar die gesamte Sorptivmenge sorbiert.) Der Anteil der aus der Lösung sorbierten Stoffmenge nimmt danach mit der perkolierten Lösungsmenge stetig ab. Die Sorptivkonzentration der aus der Säule perkolierenden Lösung ( $C_t$ ) steigt also kontinuierlich aber degressiv an und strebt einem Gleichgewichtswert ( $C_{eq}$ ) zu, welcher der Konzentration der Ausgangslösung ( $C_0$ ) entspricht ( $C_t \rightarrow C_{eq} = C_0$ ). Gleichzeitig wird auch die Beladung des Sorbens ( $a_{kum}$ ) degressiv immer größer und nähert sich einem Gleichgewichtswert ( $a_{kum} \rightarrow a_{eq}$ ).

Wenn nichts mehr aus der perkolierenden Lösung sorbiert wird, ist die Beladung der Säule ( $a_{kum} = a_{eq}$ ) im Gleichgewicht mit der Konzentration der Ausgangslösung ( $C_t = C_0$ ). Ein Säulenversuch kann an dieser, im folgenden Endpunkt genannten Stelle beendet werden, da sich durch die Perkolation weiterer Lösungsmengen weder  $a_{kum}$  noch  $C_t$  ändern. Wird ein Säulenversuch mit mehr Sorbensmasse (größerem  $M$ ) wiederholt, wird mehr Lösungsvolumen ( $V$ ) gebraucht, um den Endpunkt zu erreichen. Mit kleinerem  $M$  wird dazu entsprechend weniger Lösungsvolumen benötigt. Diese Endpunkte, also die letztlich erreichte Beziehung zwischen  $a_{kum} = a_{eq}$  und  $C_t = C_0$ , sind jedoch mit dem ursprünglichen Gleichgewicht identisch.

Bei Säulenversuchen sind die Endpunkte demnach unabhängig von  $M$  und  $V$ , sofern  $V$  ausreichend groß war, um sie zu erreichen. Sie werden jedoch von der Konzentration der Ausgangslösung ( $C_0$ ) beeinflusst (je größer  $C_0$ , desto größer  $a_{eq}$ ). Die Endpunkte, die unter sonst gleichen Bedingungen für verschiedene  $C_0$  ermittelt werden, beschreiben die Gleichgewichts-Sorptionsisotherme für die betrachtete Sorbens-Sorptiv-Kombination. Für technische Substrate sind in der Literatur etliche solcher Isothermen zu finden.

Auf dem Weg zum Endpunkt gibt es im Verlauf eines Säulenversuchs eine Reihe von Zwischenpunkten, also verschiedene Beziehungen zwischen  $a_{kum}$  und  $C_t$ . Aus den obigen Erklärungen folgt, dass diese neben  $C_0$  auch von  $M$  und  $V$  abhängen.

Bis zur völligen Beladung der gesamten Säule, also bis zum Erreichen des Endpunktes des Säulenversuchs, ist  $a_{kum}$  am Eintritt der Säule am größten und wird zum Austritt der Säule hin

kleiner (vgl. Kapitel 2.4). Abhängig davon, wie weit die Beladung des betrachteten Säulenabschnitts bereits fortgeschritten ist, ändert sich auch  $C_t$  im Verlauf der Säule. Bei sehr schneller Kinetik (s. u.), steht das in der austretenden Lösung gemessene  $C_t$  im Gleichgewicht mit der Beladung des untersten Abschnitts der Säule, das mit Gleichung [17] berechnete  $a_{kum}$  ist dagegen ein Mittelwert für die gesamte Säule.

Je kürzer die Säule ist, desto kleiner sind die Unterschiede in  $a_{kum}$  innerhalb der Säule und desto mehr entspricht der mit Gleichung [17] berechnete Mittelwert für  $a_{kum}$  der Beladung am Ende der Säule. Bei sehr kurzen Säulen sind die Zwischenwerte also zumindest annähernd Gleichgewichte. Mit zunehmender Säulenlänge entfernen sie sich dagegen immer mehr von einem Gleichgewicht. Die in der Praxis verwendeten Säulen sind eigentlich immer zu lang, um die Zwischenpunkte als Gleichgewichte ansehen zu können.

Ob ein Gleichgewicht erreicht wird, hängt auch davon ab, ob die Kontaktzeit zwischen Sorbens und Lösung dazu ausreichend war. In Batchversuchen beträgt der Kontakt zwischen Feststoff und Lösung oft mehrere Stunden, wogegen in Säulenversuchen, je nach eingesetzter Durchflussrate und der Porengrößenverteilung in der Säule, der Kontakt oft nur Sekunden bis Minuten dauert. Die Batch-Kinetikversuche in Kapitel 4.1 zeigen, dass sich für Boden und Asche schon nach < 1 min ein Gleichgewicht einstellt. Wie in Anhang 3 gezeigt wird, ist deshalb in Säulen bei entsprechend geringen Durchflussraten eine ausreichende Kontaktzeit für die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Sorbens und Sorptiv gegeben.

Bei kurzen Säulen ohne nennenswerte örtliche Differenzen in der Lösungskonzentration und in der Beladung, also einem Gleichgewicht zwischen  $C_t$  und  $a_{kum}$ , kann das Modell des „piston flow“ zur vereinfachten Beschreibung des Perkolationsvorgangs herangezogen werden. Darin wird angenommen, dass die Sorptivlösung schubweise in Lösungspaketen durch die Säule perkoliert. Ein Lösungspaket ist genau so groß wie das Volumen der Korn- und Zwischenkornporen der Säule (nachfolgend vereinfacht als Porenvolumen der Säule bezeichnet). Aus dem Lösungspaket, dass sich gerade in Kontakt mit dem Sorbens befindet, wird ein Teil des Sorptivs (anfangs u. U. auch die gesamte Sorptivmenge) am Sorbens sorbiert. Zwischen der Beladung des Sorbens ( $a_{kum}$ ) und der verbleibenden Konzentration im Lösungspaket ( $C_t$ ) stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dieses Lösungspaket wird dann durch ein nachfolgendes verdrängt. Da in der Säule (außer eventuell zu Beginn des Versuchs) nicht die gesamte Sorptivmenge sorbiert wird, enthält das austretende Lösungspaket noch einen Teil der ursprünglichen Sorptivmenge (Schlupf). Wegen der Vorbeladung des Sorbens durch das vorangegangene Lösungspaket wird aus dem nachfolgenden Lösungspaket eine kleinere Menge Sorptiv sorbiert. Somit steigt die Beladung degressiv an, und die Sorptivkonzentra-

tion nimmt im austretenden Lösungspaket degressiv zu, bis der oben beschriebene Endpunkt erreicht ist.

In der Literatur gibt es nur wenige Untersuchungen, in denen Säulenversuche mit dem gleichen Boden und auch sonst gleichen Bedingungen, aber hinreichend vielen verschiedenen  $C_0$  bis zum Endpunkt durchgeführt wurden, um so eine Gleichgewichts-Sorptionsisotherme für die betrachtete Boden-Sorptiv-Kombination zu erhalten. Meist werden nur ein oder zwei verschiedene  $C_0$  verwendet. Da die Endpunkte von  $C_0$  abhängen, dieses aber in den verschiedenen Untersuchungen selten gleich ist, sind sie in der Regel nicht direkt vergleichbar. Auch das Befüllen der Säule kann auf unterschiedliche Art und Weise geschehen: Der Boden kann dicht gepackt oder locker geschüttet eingebaut werden, woraus unterschiedliche Porenvolumen in der Bodensäule resultieren. Säulenversuche werden häufig auch abgebrochen, bevor der Endpunkt ( $a_{kum} = a_{eq}$  und  $C_t = C_0$ ) erreicht wurde. Es stehen somit nur Zwischenpunkte zur Verfügung, die von M und V abhängen. Diese Parameter sind in den verschiedenen Versuchen ebenfalls selten gleich. Letztlich variieren auch die Säulenhöhen.

Es stellt sich nun die Frage, ob und wie man aus solchen „unvollständigen“ Sorptionsdaten aus Säulenversuchen, also vereinzelten Endpunkten bzw. aus den in größerer Anzahl vorliegenden Zwischenpunkten, die zudem unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen ermittelt wurden, Sorptionsisothermen ableiten kann, die mit anderen verglichen werden können. Konkret sind dazu folgende Punkte zu klären:

- Wie wirkt sich bei gleicher Sorbensmasse die Einbaudichte und somit das Porenvolumen auf die Sorptionsergebnisse aus?
- Wie wirkt sich bei gleicher Sorbensmasse und Einbaudichte das perkolierte Lösungsvolumen auf die Sorptionsergebnisse aus?
- Wie wirkt sich bei gleicher Einbaudichte die Sorbensmasse auf die Sorptionsergebnisse aus?
- Wie kann ein Einfluss von perkoliertem Lösungsvolumen, Sorbensmasse und Ausgangskonzentration auf die Sorptionsergebnisse normiert werden?

Um die oben beschriebene örtliche Differenzierung der Lösungskonzentration und Beladung in der Säule zu minimieren und damit den Einfluss der Säulenhöhe auf die Sorptionsergebnisse weitgehend auszuschließen, wurden für alle im Folgenden beschriebenen Experimente (mit einer Ausnahme, die später erläutert wird) kurze Säulen verwendet, bei denen ein Gleichgewicht zwischen  $C_t$  und  $a_{kum}$  angenommen werden kann. Wie oben bei der Beschreibung des „piston flow“ angedeutet, besteht dieses Gleichgewicht mit dem  $C_t$  eines Lösungspakets, das dem Porenvolumen der Säule entspricht.

Zur Bestimmung der Sorptivkonzentration in der austretenden Lösung ist eine gewisse Lösungsmenge notwendig. Bei den hier verwendeten Säulen müssen mehrere Lösungspakete gesammelt werden, um diese Menge zu erhalten. Daraus folgt, dass eine gemessene Konzentration hier nicht exakt der eines austretenden Lösungspakets entspricht und daher nicht exakt mit der aus Gleichung [17] berechneten Beladung im Gleichgewicht ist. Da  $C_t$  mit der Zeit immer größer wird, sind die gemessenen Werte für ein Volumen, das mehrere Lösungspakete umfasst, etwas geringer als die tatsächlichen Gleichgewichtswerte.

Die Säulenversuche wurden immer bis zum Endpunkt durchgeführt, auch um zu prüfen, ob zwischen den Zwischenwerten und den Endpunkten eine Beziehung herstellbar ist. Für das Sorbens Boden wurden Versuche mit mehreren Ausgangskonzentrationen mit dem Ziel durchgeführt, eine gut definierte Sorptionsisotherme zu erhalten.

## 5.2 Einfluss der Einbaudichte und somit des Porenvolumens der Säule

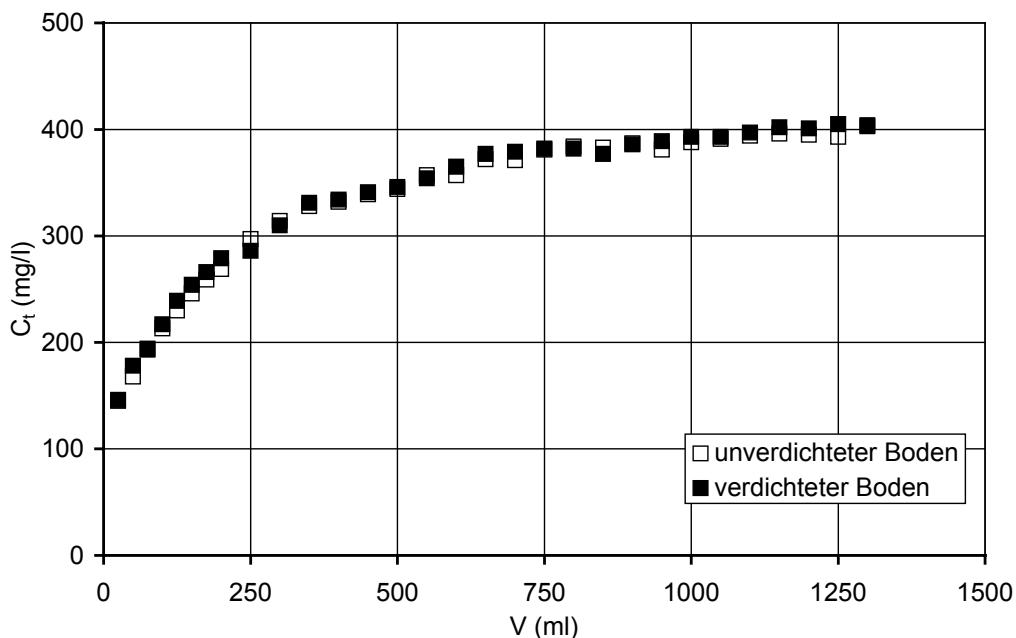
Bei lösungsgesättigten Säulen bestimmt das Porenvolumen der Säule die Menge der Sorptivlösung, mit dem der Feststoff Kontakt hat. Nur mit diesem Lösungsvolumen kann das Sorbens direkt reagieren und z. B. Ionen austauschen. Maraqa et al. (1998) vertreten in der Literatur daher die These, dass das wassergefüllte Porenvolumen, also das jeweils in der Säule befindliche Lösungsvolumen, M:V-bestimmend ist. Sie haben aber keine Experimente durchgeführt, um herauszufinden, ob es wirklich so ist.

Wenn das Porenvolumen der Säule die Sorptionsergebnisse beeinflusst, müsste man bei Säulenversuchen unter sonst gleichen Bedingungen aber verschiedenen Porenvolumen der Säule unterschiedliche Sorptionsergebnisse erhalten.

Zur Überprüfung dieser These wurden Säulenversuche mit 7,44 g Boden und  $Zn^{++}$ -Lösung mit einer Ausgangskonzentration von ca. 400 mg/l durchgeführt. Um verschiedene Porenvolumen bei gleicher Feststoffmenge zu erhalten, wurde bei der Füllung der Säule das Sorbens einmal locker (unverdichtet) eingefüllt und ein weiteres Mal durch Druck verdichtet. So wurde die Höhe der Bodenschicht in der Säule von 1 cm (unverdichtet) auf 0,7 cm (verdichtet) verringert. Bei beiden Versuchen wurde eine Durchflussrate von ca. 100 ml/h angestrebt und auch erreicht (vgl. Abbildung 25). Um die Sorption in der Anfangsphase besser zu erfassen, betrug das Probevolumen (= Volumen der zur Analyse der Konzentration erfassten Probe) anfänglich 25 ml und wurde nach 200 ml perkolierter Lösung auf 50 ml erhöht. (Wie oben schon angedeutet wurde und in Kapitel 5.6 noch genauer erläutert wird, hängt die gemessene Konzentration vom Probevolumen ab. Dessen Einfluss war hier aber nur unerheblich, so dass so verfahren werden konnte.) In den erfassten Perkolationsvolumina wurde die  $Zn^{++}$ -Konzentration ( $C_t$ ) bestimmt.

Ähnliche Versuche mit BKA und Zeolith wurden nicht durchgeführt.

Die Ergebnisse der beiden Säulenversuche sind in Abbildung 25, wie allgemein üblich, als Durchbruchskurven dargestellt. Die Kurven liegen praktisch aufeinander.



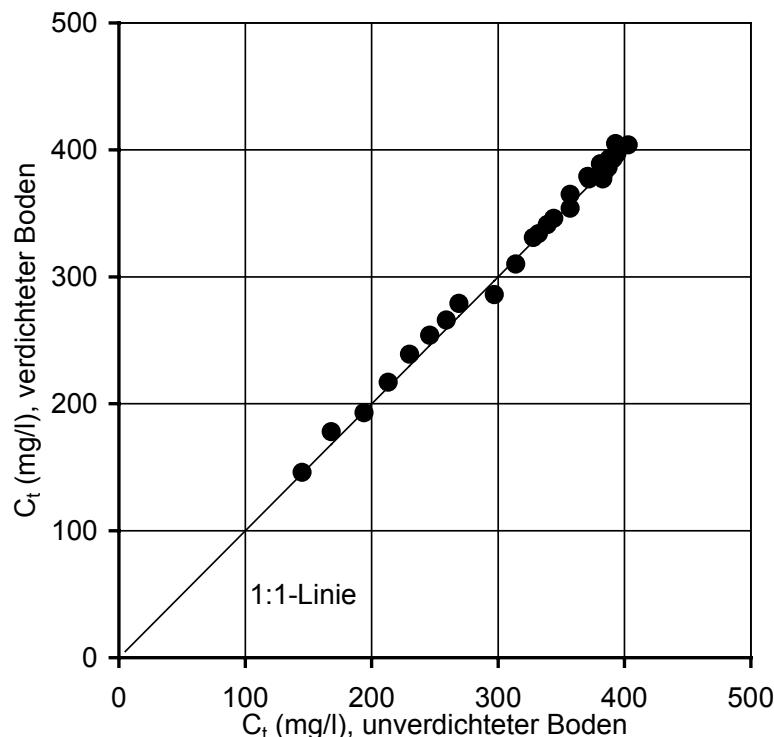
**Abbildung 25:** Zn<sup>++</sup>-Konzentration in der austretenden Lösung ( $C_t$ ) in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen (V) bei Säulenversuchen mit verdichtetem und unverdichtetem Boden ( $C_0 = 400 \text{ mg/l}$ ).

unverdichteter Boden:  $10 \text{ ml} \cong 6,2 \text{ min}$  (Durchflußzeit)

verdichteter Boden:  $10 \text{ ml} \cong 6,3 \text{ min}$

Abbildung 26 zeigt die Daten aus Abbildung 25 in einer anderen Form. Hier wurden die Konzentrationen der perkolierten Lösungen der beiden Versuche gegeneinander aufgetragen. Da die Probevolumina in beiden Versuchen identisch waren, wurden immer die  $C_t$ -Werte miteinander verglichen, die sich nach dem gleichen perkolierten Volumen einstellten.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Werte kaum und nicht systematisch von der 1:1-Linie abweichen. In den Abbildungen 25 und 26 sind keine Auswirkungen des Porenvolumens erkennbar. Daraus kann man schlussfolgern, dass bei gleichem M und auch sonst gleichen Bedingungen das mit Zn<sup>++</sup>-Lösung gefüllte Porenvolumen der Bodensäule keinen Einfluss auf das Sorptionsergebnis hatte.



**Abbildung 26:** Vergleich der  $Zn^{++}$ -Konzentrationen in der austretenden Lösung zwischen Säulenversuchen mit verdichtetem und unverdichtetem Boden beim jeweils gleichen perkolierten Lösungsvolumen ( $C_0 = 400 \text{ mg/l}$ ).

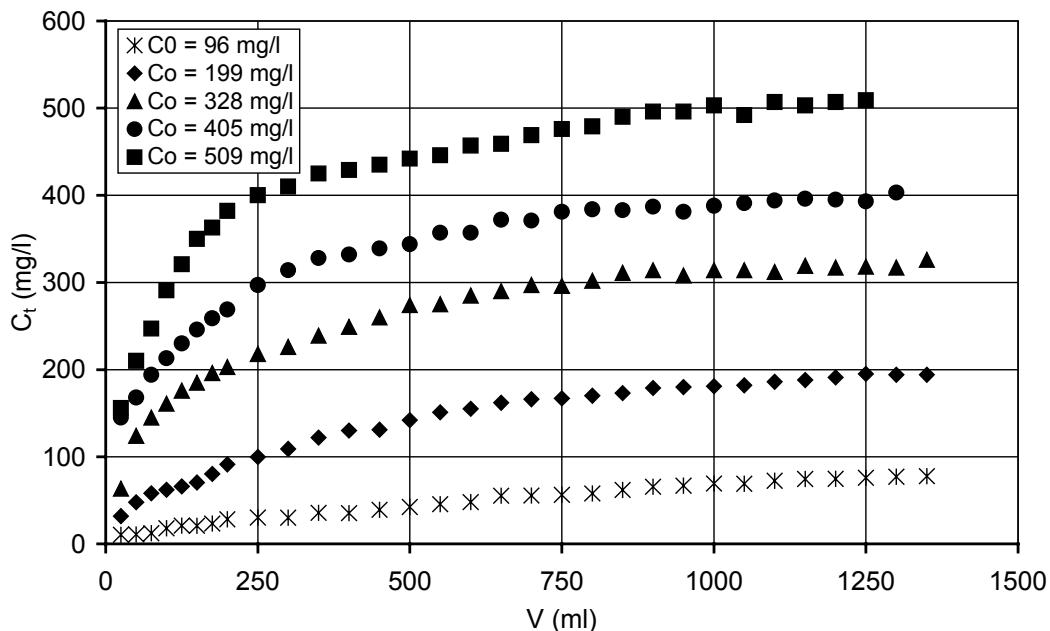
### 5.3 Einfluss des perkolierten Lösungsvolumens

#### Boden

Zur Klärung der Frage, wie das perkolierte Lösungsvolumen die Sorptionsergebnisse beeinflusst, wurden Säulenversuche mit einer Einwaage von 7,44 g Boden, der unverdichtet eingebaut wurde (entspricht ca. 1 cm Bodenhöhe in der Säule), und verschiedenen Konzentrationen der Ausgangslösung (25 bis 500 mg/l, vgl. Anhang 5) durchgeführt. Als Durchflussrate wurde jeweils ca. 100 ml/h angestrebt. Obwohl die Säulen sehr sorgfältig und immer auf die gleiche Art und Weise gefüllt wurden, waren die Durchflussraten etwas unterschiedlich (vgl. Abbildung 27), was sich aber nicht auf die Ergebnisse auswirkt (vgl. Anhang 3).

Abbildung 27 zeigt die Durchbruchskurven der für diese Fragestellung durchgeföhrten Säulenversuche mit dem Sorbens Boden. Unterschiedliche Konzentrationen der Ausgangslösung ergeben verschiedene Durchbruchskurven. Die Kurven zeigen, dass bei Verwendung kurzer Bodensäulen unmittelbar nach Beginn der Versuche schon eine Konzentration  $C_t$  im Perkolat gemessen wird (Schlupf). Daher können die in Kapitel 2.4 aufgeführten Gleichungen zur Berechnung der Beladung (Durchbruchs- und Sättigungskapazität) nicht angewandt

werden. Es wird daher mit Gleichung [17] aus Kapitel 3.4 eine Gesamtbeladung  $a_{kum}$  der Säule berechnet, die nachfolgend verwendet wird.



**Abbildung 27:**  $\text{Zn}^{++}$ -Konzentration in der austretenden Lösung ( $C_t$ ) in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen (V) bei Säulenversuchen mit Boden bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.

$C_0 = 96 \text{ mg/l}$ :  $10 \text{ ml} \cong 6,9 \text{ min}$

$C_0 = 199 \text{ mg/l}$ :  $10 \text{ ml} \cong 8,2 \text{ min}$

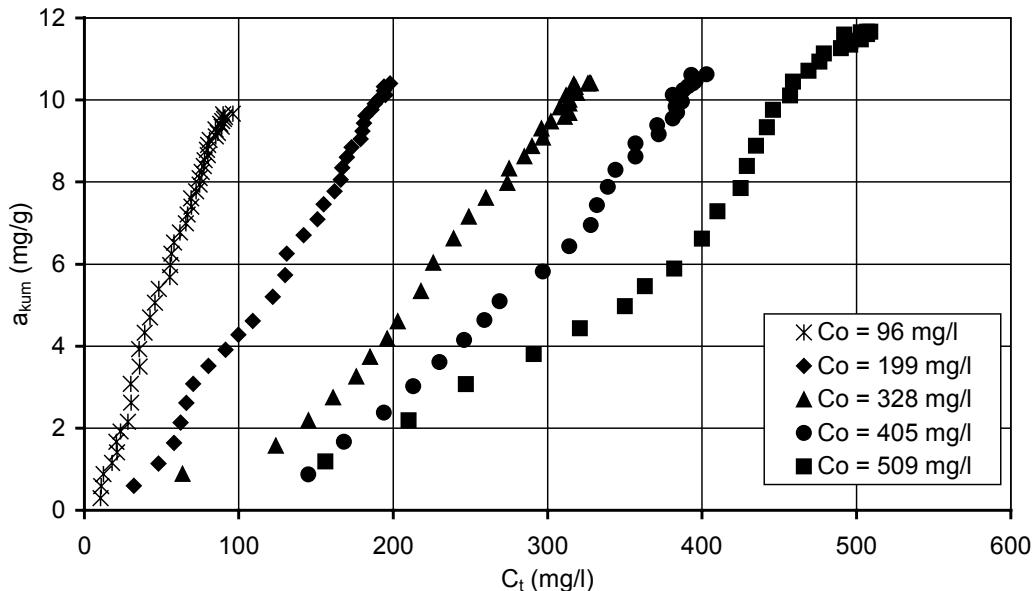
$C_0 = 328 \text{ mg/l}$ :  $10 \text{ ml} \cong 7,8 \text{ min}$

$C_0 = 405 \text{ mg/l}$ :  $10 \text{ ml} \cong 6,2 \text{ min}$

$C_0 = 509 \text{ mg/l}$ :  $10 \text{ ml} \cong 8,3 \text{ min}$

Abbildung 28 zeigt die Beladung der Säule ( $a_{kum}$ ) in Abhängigkeit von der  $\text{Zn}^{++}$ -Konzentration der perkolierten Lösung ( $C_t$ ) bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen. In Abhängigkeit von der jeweiligen Ausgangskonzentration ergeben sich verschiedene Beladungskurven.

Wie einleitend beschrieben, steigt die Beladung des Sorbens mit fortschreitender Perkolation der Sorptivlösung an. Die Zunahme der Beladung pro Volumeneinheit Lösung nimmt jedoch ab. Es bleibt also zunehmend mehr Sorptiv in der Lösung, was sich in steigenden  $C_t$ -Werten dokumentiert. Die  $C_t$ -Werte streben dabei der Konzentration der Ausgangslösung  $C_0$  als Endwert zu (vgl. Abbildung 27). Auch  $a_{kum}$  nähert sich einem Endwert. Verbindet man die Endpunkte der fünf  $C_t$ - $a_{kum}$ -Kurven in Abbildung 28, erhält man die Gleichgewichtsisotherme für diese Sorbens-Sorptiv-Kombination.

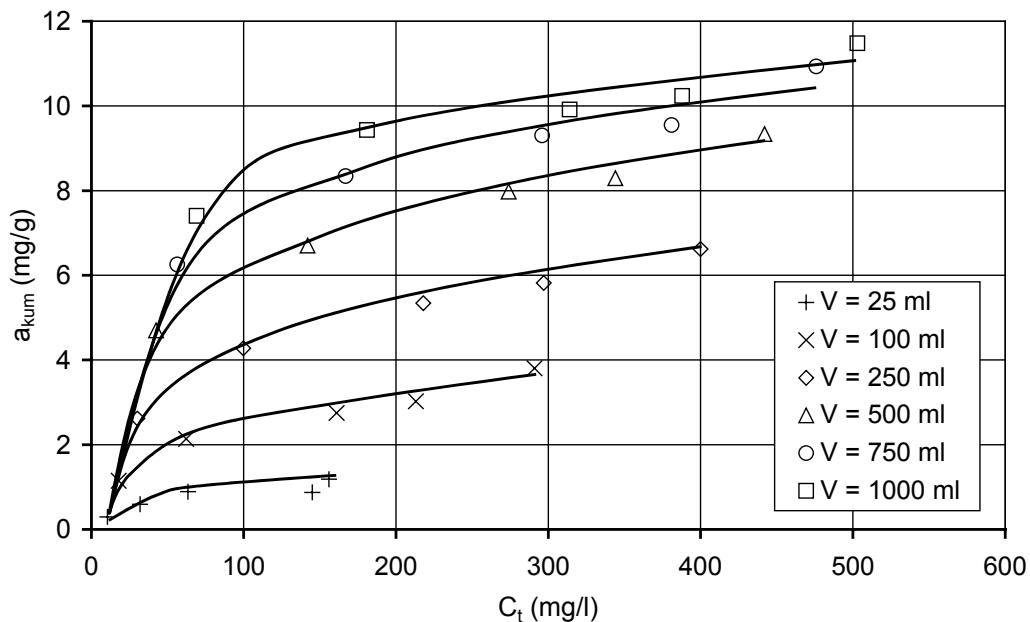


**Abbildung 28:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Menge je g Boden ( $a_{\text{kum}}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung ( $C_t$ ) bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.

In Abbildung 28 gibt es für jedes  $C_0$  eine eigene Beziehung zwischen  $C_t$  und  $a_{\text{kum}}$ , die im Folgenden als  $C_0$ -Kurven bezeichnet werden. Die einzelnen Punkte in den  $C_0$ -Kurven beschreiben das Verhältnis von  $C_t$  zu  $a_{\text{kum}}$  bei dem verwendeten  $C_0$ , nachdem unterschiedliche Lösungsvolumina ( $V$ ) durch das Sorbens perkoliert sind.

Abbildung 29 zeigt eine andere, ungewöhnliche Art der Darstellung der Daten. Auch hier wird  $a_{\text{kum}}$  als Funktion von  $C_t$  gezeigt, aber diese Beziehung ist nun nicht für jedes verwendete  $C_0$ , sondern für verschiedene perkolierte Lösungsvolumina ( $V$ ) aufgetragen. Das Ergebnis ist eine separate Beziehung zwischen  $C_t$  und  $a_{\text{kum}}$  für jedes gewählte  $V$ , in der die einzelnen Punkte verschiedene  $C_0$  repräsentieren. Eine solche Beziehung wird im Folgenden V-Kurve genannt.

Konkret wurden in Abbildung 29 die  $C_t$ - $a_{\text{kum}}$ -Werte nach einem  $V$  von 25, 100, 250, 500, 750 und 1000 ml aus jeder der fünf  $C_0$ -Kurven in Abbildung 28 verwendet. Während in Abbildung 28 für jedes  $C_0$  ein eigenes Symbol verwendet wurde, geschieht dies hier für jedes  $V$ . Der erste Punkt (am nächsten zum Koordinatenursprung) in jeder V-Kurve gilt für die Ausgangskonzentration von  $C_0 = 96 \text{ mg/l}$ , der zweite für  $C_0 = 199 \text{ mg/l}$ , die beiden folgenden für  $C_0 = 328 \text{ mg/l}$  bzw.  $405 \text{ mg/l}$  und der letzte für  $C_0 = 509 \text{ mg/l}$ . In dieser Darstellungsweise sehen die  $C_t$ - $a_{\text{kum}}$ -Kurven aus Säulenversuchen den  $C_{\text{eq}}$ - $a_{\text{eq}}$ -Kurven aus Batchversuchen ähnlich (vgl. Abbildungen 12 und 13).



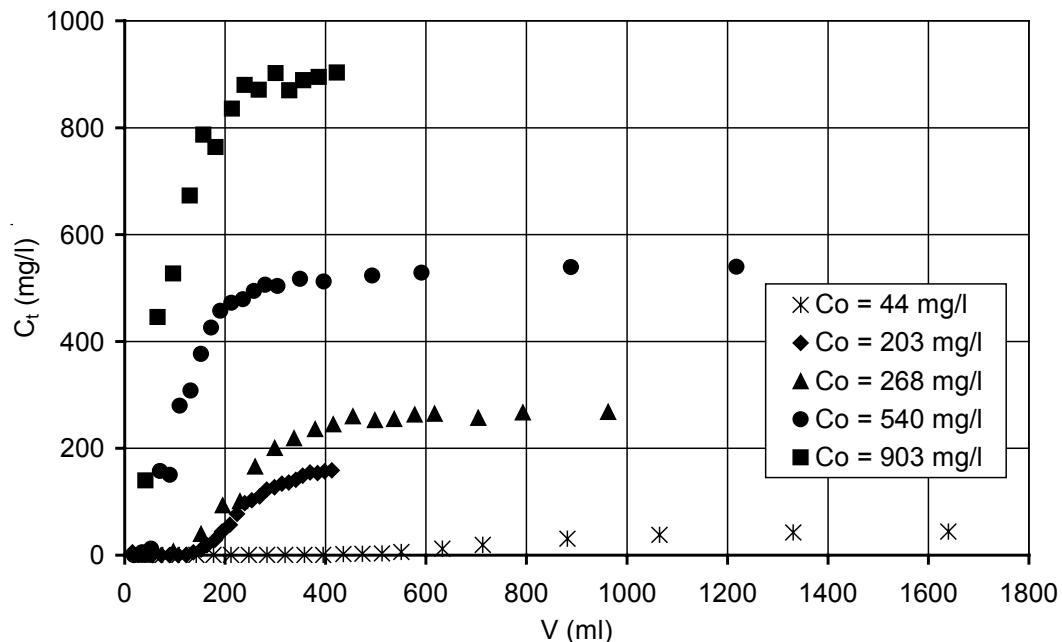
**Abbildung 29:** Sorbierte  $\text{Zn}^{++}$ -Menge je g Boden ( $a_{\text{kum}}$ ) in Bezug zur  $\text{Zn}^{++}$ -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung ( $C_t$ ) bei verschiedenen perkolierten Lösungsvolumina.

### BKA

Wegen der hohen Sorptionskapazität der Asche für  $\text{Zn}^{++}$  wurden die Säulenversuche mit dem Sorbens BKA mit nur 0,9 g Feststoff (entspricht einer Säulenhöhe von 0,7 cm) und Perkolationslösungen mit einer Ausgangskonzentration von ca. 50 bis 900 mg/l (vgl. Anhang 5) durchgeführt. Die Säulenhöhe von 0,7 cm bei einer Einwaage von 0,9 g resultiert aus der geringen Bettdichte der BKA von  $0,3 \text{ g/cm}^3$  (vgl. Anhang 2). Die Abweichungen von der angestrebten Durchflussrate (100 ml/h) waren bei diesen Versuchen größer als beim Boden (vgl. Abbildung 30).

Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse der Säulenversuche mit BKA als Durchbruchskurven. Auch hier ergeben sich in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration der Perkolationslösung verschiedene Kurven. Mit zunehmendem perkolierten Lösungsvolumen nähern sich die Lösungskonzentrationen dem Wert  $C_t = C_{\text{eq}} = C_0$ .

Analog zu Abbildung 28 zeigt Abbildung 31 die Ergebnisse der Säulenversuche mit BKA in einem  $C_t$ - $a_{\text{kum}}$ -Diagramm. Werden wie für Abbildung 29 erläutert für jedes  $C_0$  die  $C_t$ - $a_{\text{kum}}$ -Werte bei bestimmten perkolierten Lösungsvolumen (hier für ca. 50, 100, 200, 300 und 400 ml) erfasst, ergeben sich die Kurven in Abbildung 32. Wie beim Boden gibt es auch bei der Asche für jedes  $V$  eine eigene Kurve.



**Abbildung 30:**  $\text{Zn}^{++}$ -Konzentration in der austretenden Lösung ( $C_t$ ) in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen ( $V$ ) bei Säulenversuchen mit Braunkohlenasche bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.

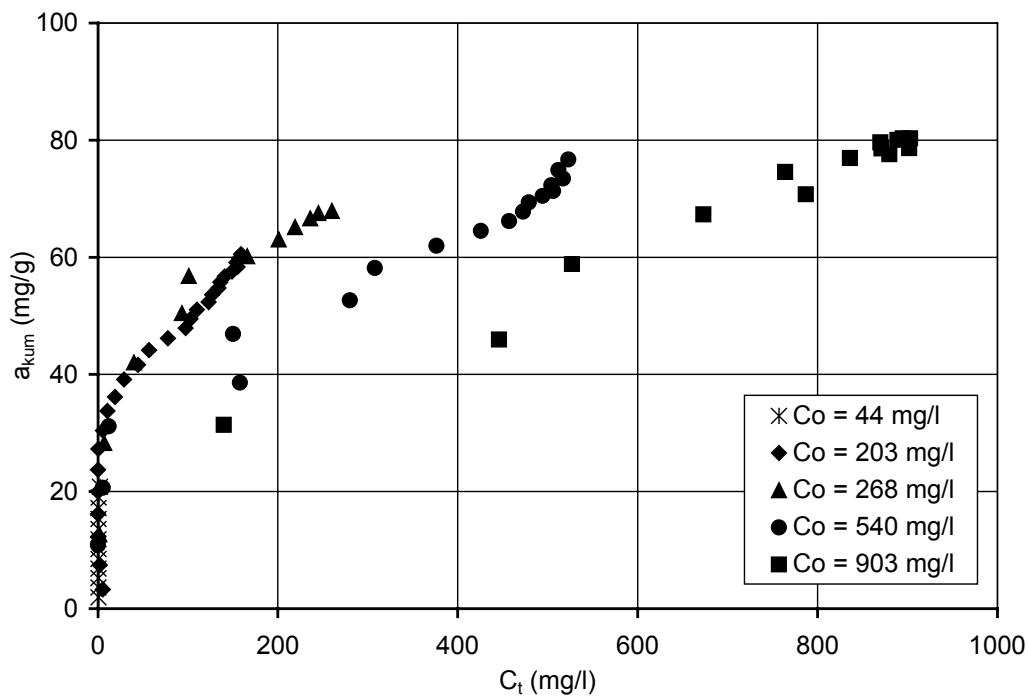
$$C_0 = 44 \text{ mg/l: } 10 \text{ ml} \cong 7,7 \text{ min}$$

$$C_0 = 203 \text{ mg/l: } 10 \text{ ml} \cong 6,3 \text{ min}$$

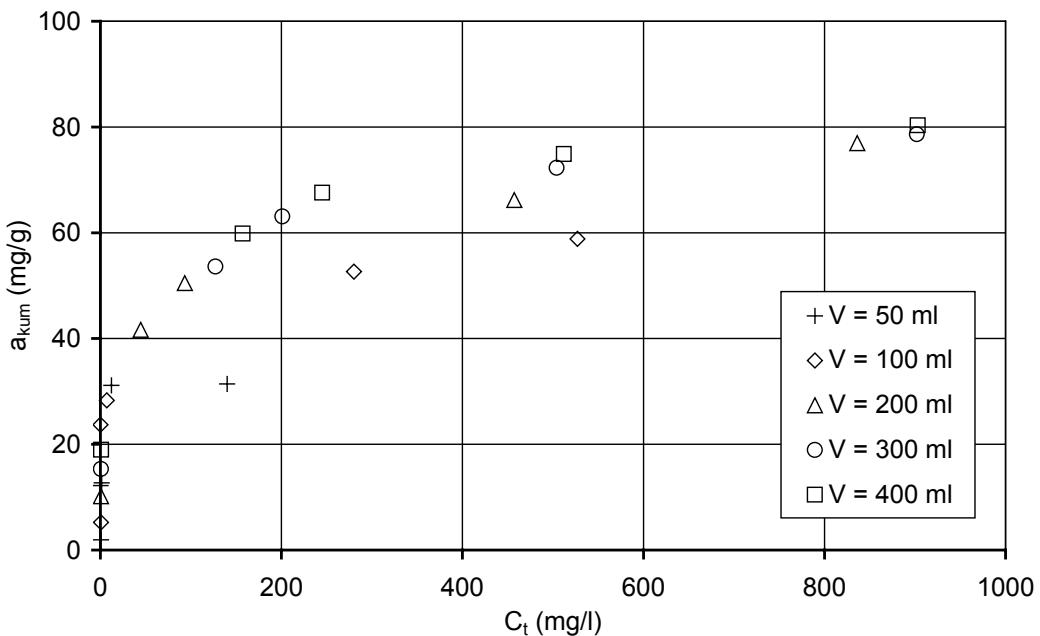
$$C_0 = 268 \text{ mg/l: } 10 \text{ ml} \cong 7,0 \text{ min}$$

$$C_0 = 540 \text{ mg/l: } 10 \text{ ml} \cong 13,6 \text{ min}$$

$$C_0 = 903 \text{ mg/l: } 10 \text{ ml} \cong 9,7 \text{ min}$$



**Abbildung 31:** Sorbierte  $\text{Zn}^{++}$ -Menge je g Braunkohlenasche ( $a_{\text{kum}}$ ) in Bezug zur  $\text{Zn}^{++}$ -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung ( $C_t$ ) bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.

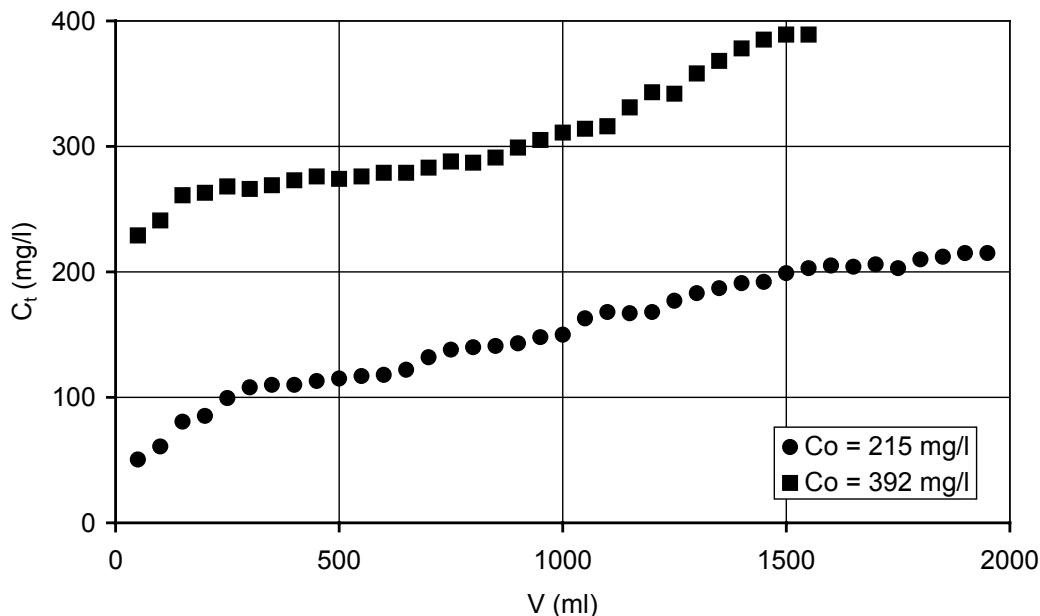


**Abbildung 32:** Sorbierte  $\text{Zn}^{++}$ -Menge je g Braunkohlenasche ( $a_{kum}$ ) in Bezug zur  $\text{Zn}^{++}$ -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung ( $C_t$ ) bei verschiedenen perkolierten Lösungsvolumina.

### Zeolith

Es wurden jeweils 5,28 g Zeolith zur Befüllung der Säule verwendet, die in den verwendeten Säulen eine Schütt Höhe von 1 cm ergeben. Als Sorptivlösung wurde  $\text{Zn}^{++}$ -Lösung mit einer Konzentration von ca. 200 und 400 mg/l verwendet. Die Durchflussraten betrugen ca. 90 und 100 ml/h (geplant waren 100 ml/h). Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 33 als Durchbruchskurven dargestellt.

Es ist zu sehen, dass auch beim Zeolith in Abhängigkeit von  $C_0$  verschiedene Durchbruchskurven entstehen, die sich mit zunehmendem perkolierten Lösungsvolumen dem jeweiligen  $C_0$  nähern. Während bei Boden und Asche  $C_t$  degressiv aber stetig anstieg, ist das hier nur bis zu einem perkolierten Volumen von etwa 400 ml der Fall. Bis etwa 600 ml bleibt  $C_t$  dann nahezu konstant. Danach steigt  $C_t$  nochmals an und erreicht bei > 1500 ml perkolierten Volumen letztlich  $C_0$ . Dieses Verhalten ist sehr wahrscheinlich auf den in Kapitel 2.3 und in den Kinetikversuchen in Kapitel 4.1 beschriebenen Übergang der Sorption von der äußeren zur inneren Oberfläche zurückzuführen.



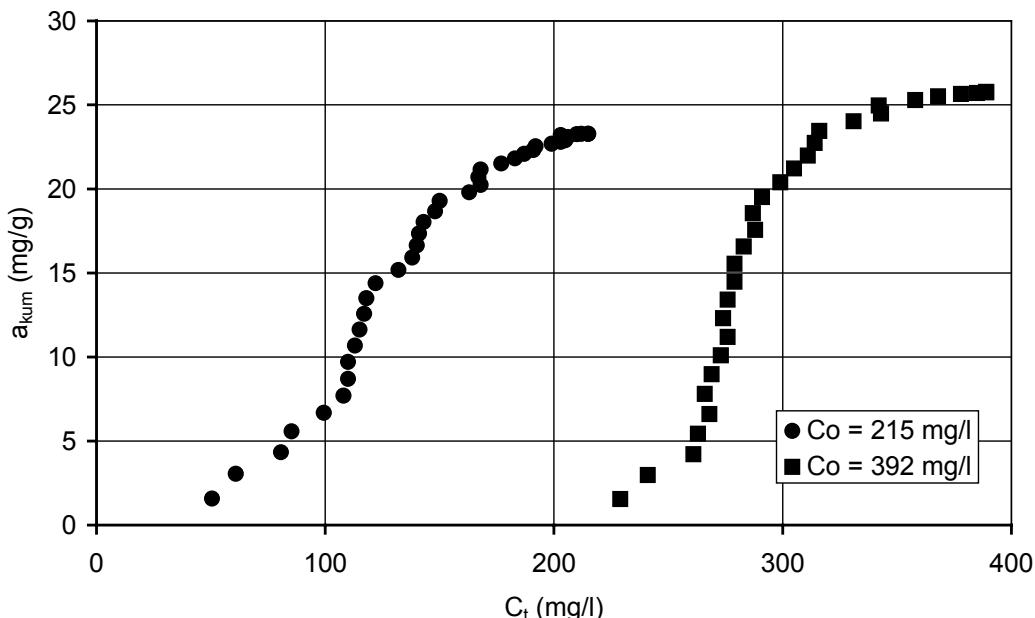
**Abbildung 33:** Zn<sup>++</sup>-Konzentration in der austretenden Lösung ( $C_t$ ) in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen (V) bei Säulenversuchen mit Zeolith bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.

$$C_0 = 215 \text{ mg/l: } 10 \text{ ml} \cong 5,9 \text{ min}$$

$$C_0 = 392 \text{ mg/l: } 10 \text{ ml} \cong 6,8 \text{ min}$$

Abbildung 34 zeigt die gewonnenen Sorptionsdaten in einem  $C_t$ - $a_{\text{kum}}$ -Diagramm analog zu Abbildung 28 bzw. 31. Wie zu erwarten, gibt es auch hier für jedes  $C_0$  eine eigene Kurve. Die Kinetikversuche (Kapitel 4.2) haben gezeigt, dass beim Zeolith für die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Sorbensbeladung und Lösungskonzentration mehrere Stunden notwendig sind. Da die Lösung hier nur wenige Minuten in der Säule verweilt (vgl. Anhang 3), sind die Zwischenwerte in Abbildung 34 keine Gleichgewichte. Die Versuche dauerten letztlich aber jeweils rund 20 Stunden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Endpunkte Gleichgewichtswerte sind. Das zeigt sich auch darin, dass der Punkt  $C_t = C_{\text{eq}} = C_0$  erreicht wurde.

Da für das Sorbens Zeolith nur zwei Säulenversuche verglichen werden, wird auf die Darstellung der Daten in einem  $C_t$ - $a_{\text{kum}}$ -Diagramm bei verschiedenen perkolierten Lösungsvolumina (analog zu Abbildung 29 und 32) verzichtet.



**Abbildung 34:** Sorbierte  $\text{Zn}^{++}$ -Menge je g Zeolith ( $a_{kum}$ ) in Bezug zur  $\text{Zn}^{++}$ -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung ( $C_t$ ) bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.

#### 5.4 Einfluss der Sorbensmasse

Wie bereits erwähnt, wurden für die hier verwendeten Säulen nur geringe Sorbensschütthöhen verwendet. Dies geschah mit dem Ziel, die in relativ langen Säulen vorhandene örtliche Differenzierung während des Sorptionsvorganges zu vermeiden (vgl. Abbildung 4 in Kapitel 2.4). In Verbindung mit einer schnellen Kinetik kann so davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Zwischendaten annähernd Gleichgewichtswerte darstellen und miteinander bzw. mit anderen Gleichgewichtsdaten verglichen werden können.

Um zu zeigen, welchen Einfluss die verwendete Sorbensmenge hat, wurden in Ergänzung zu dem in Kapitel 5.3 (Abbildungen 27, 28 und 29) gezeigten Versuch mit einer Ausgangskonzentration von ca. 300 mg/l und einer Sorbensmenge von 7,44 g (Schütt Höhe ca. 1 cm) zwei weitere Säulenversuche mit einer dreifachen Einwaagemenge von jeweils  $7,44 \text{ g} * 3 = 22,32 \text{ g}$  und einer Ausgangskonzentration der Sorptivlösung von ca. 300 mg/l durchgeführt.

In einem der Versuche wurde die Einwaagemenge von 22,32 g in die schon bisher verwendete Säule mit einem Durchmesser von 2,9 cm (Fließquerschnitt =  $6,6 \text{ cm}^2$ ) eingebaut. Durch die dreifache Sorbensmenge ergibt sich eine dreifache Sorbensschütt Höhe (3 cm). In dem zweiten Versuch wurde die Einwaagemenge in eine Säule mit einem ca. dreifachen Fließquerschnitt von  $19,6 \text{ cm}^2$  (Durchmesser = 5 cm) eingebaut und so die Sorbensschütt Höhe von ca. 1 cm beibehalten.

In Verbindung mit dem oben genannten Versuch aus Kapitel 5.3 werden hier also insgesamt drei Säulenversuche betrachtet, von denen jeweils 2 in Bezug auf die Sorbensmenge, den Säulendurchmesser oder der daraus resultierenden Schütt Höhe variieren. Durch den Vergleich der Varianten mit gleicher Säulenhöhe (1 cm), aber unterschiedlichen Einwaagen, können Aussagen zum Einfluss unterschiedlicher Sorbensmengen getroffen werden. Der Vergleich der Varianten mit gleicher Einwaagemenge (22,32 g) und unterschiedlichen Schütt Höhen ermöglicht dagegen Aussagen zur Auswirkung der Säulenhöhe. Zur besseren Übersicht sind die Varianten des Säulenaufbaus und deren im Folgenden verwendete Kurzbezeichnung in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Varianten des Säulenaufbaus.

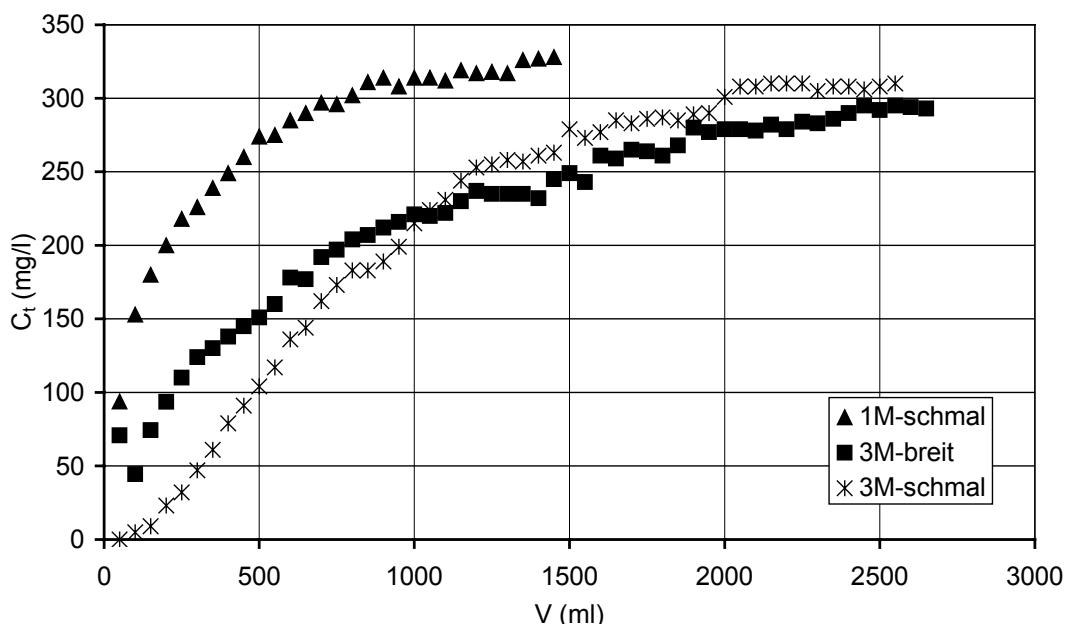
Variante	Einwaage (g)	Säulen- durchmesser (cm)	Fließ- querschnitt (cm <sup>2</sup> )	Schütt Höhe des Bodens (cm)	C <sub>0</sub> (mg/l)	Kurz- bezeichnung
1	7,44	2,9	6,6	1	328	1M-schmal
2	22,32	5,0	19,6	1	303	3M-breit
3	22,32	2,9	6,6	3	310	3M-schmal

Für die drei Säulenversuche wurden insgesamt 15 l Lösung gebraucht. Aus Mangel an einem ausreichend großen Gefäß wurde die Ausgangslösung für jeden Säulenversuch separat hergestellt. Da die Lösungen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, gravimetrisch hergestellt wurden, wichen die Ausgangskonzentrationen der jeweiligen Versuche leicht (< 5 %) voneinander ab (Tabelle 3). Von der hier auch wieder vorgesehenen Durchflussrate von 100 ml/h gab es leichte Abweichungen (vgl. Abbildung 35).

Abbildung 35 zeigt nun zunächst die Ergebnisse der Säulenversuche als Durchbruchskurven. Es ist zu sehen, dass sich in Abhängigkeit des Säulenaufbaus verschiedene Kurven ergeben. Bei der Variante einfache Sorbensmasse in schmaler Säule (1M-schmal) steigt die Lösungskonzentration mit dem perkolierten Volumen wesentlich schneller an als bei 3M-schmal und 3M-breit. Das ist darauf zurückzuführen, dass Variante 1M-schmal nur ein Drittel der Einwaagemenge der beiden anderen Varianten enthält, was zu einer wesentlich schnelleren Beladung und damit einer schnelleren Zunahme der Konzentration in der perkolierten Lösung führt.

Beim Vergleich der Varianten 3M-breit und 3M-schmal fällt auf, dass bei letzterer die Lösungskonzentrationen zunächst deutlich niedriger sind, dann aber steiler ansteigen als bei Variante 3M-breit. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Säulenhöhe der beiden Versuche. In der Variante 3M-breit perkolieren die Zn<sup>++</sup>-Ionen nur durch 1 cm Sorbensschicht. Bei der Variante 3M-schmal ist die Sorbensschicht dagegen dreimal so hoch. Teile des Sorptivs,

die im ersten cm Sorbensschicht nicht sorbiert wurden, können in den folgenden 2 cm Sorbensschicht sorbiert werden. In Variante 3M-schmal gibt es also für das einzelne  $Zn^{++}$ -Ion mehr Möglichkeiten zur Sorption, weshalb die Konzentration der austretenden Lösung anfänglich langsamer ansteigt. Die bessere „Ausnutzung“ der Sorptivlösung bedingt letztlich jedoch eine schnellere Sättigung des Sorbens. Daraus resultiert der später steilere Anstieg der Lösungskonzentration bei Variante 3M-schmal.



**Abbildung 35:**  $Zn^{++}$ -Konzentration in der austretenden Lösung ( $C_t$ ) in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen (V) bei Säulenversuchen mit verschiedenen Bodenmassen und einer Ausgangskonzentration von ca. 300 mg/l.

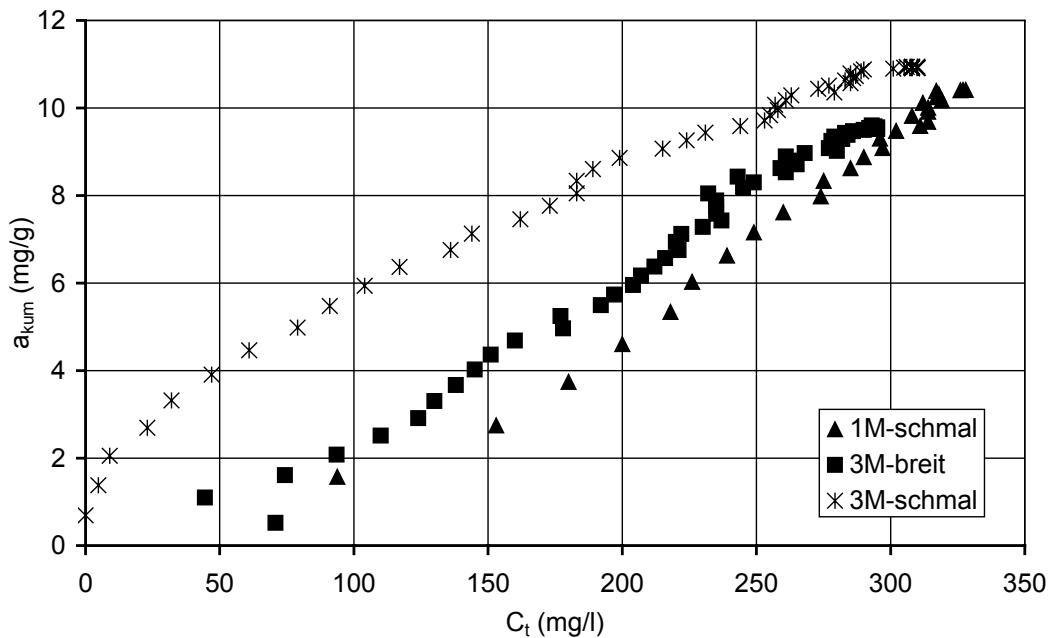
1M-schmal: 10 ml  $\cong$  7,8 min

3M-breit: 10 ml  $\cong$  5,0 min

3M-schmal: 10 ml  $\cong$  5,4 min

Analog zu Kapitel 5.1 zeigt Abbildung 36 die Daten in einem  $C_t$ - $a_{kum}$ -Diagramm. Die Kurve der Variante 1M-schmal verläuft am tiefsten. Über ihr verläuft in einem Abstand die Kurve von Variante 3M-breit und in einem deutlich größeren Abstand die der Variante 3M-schmal.

Der Unterschied zwischen den Kurven von 1M-schmal und 3M-breit hat seine Ursache wieder in den unterschiedlichen Sorbenseinwaagen. Bei Variante 1M-schmal und 3M-schmal sind die Unterschiede zum einen auf unterschiedliche Sorbenseinwaagen und zum anderen auf unterschiedliche Schütt Höhen zurückzuführen, wogegen bei Variante 3M-breit und 3M-schmal allein die Schütt Höhe für die unterschiedlichen Datenverläufe verantwortlich ist.



**Abbildung 36:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Boden ( $a_{kum}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung ( $C_t$ ) bei verschiedenen Sorbensmassen.

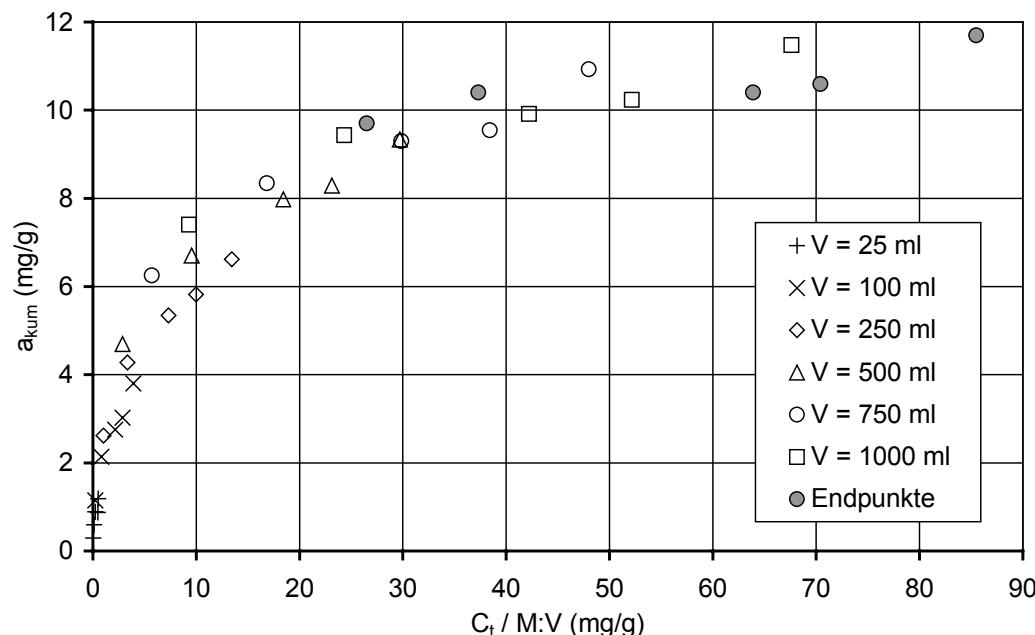
## 5.5 Normierung des Einflusses von perkoliertem Lösungsvolumen und Sorbensmasse

Analog zu Kapitel 4.2.3 soll hier die Frage beantwortet werden, wie man „unvollständige“ Sorptionsdaten aus Säulenversuchen, die von M und V abhängen, vergleichbar machen kann. In Kapitel 5.3 wurde bereits eine formale Ähnlichkeit der Darstellungen der Sorptionsdaten von Batch- und Säulenversuchen in den Abbildungen 12 bzw. 13 und 29 bemerkt. Aufgrund dieser Ähnlichkeit liegt es nahe, die in Kapitel 4 erfolgreich angewendete M:V-Normierung für Daten aus Batchversuchen auch für die Daten aus Säulenversuchen anzuwenden.

### Boden

Abbildung 37 zeigt die Beladungskurven aus Abbildung 29 nach der Normierung. Da die Sorbensmasse in allen Säulen identisch war (7,44 g), handelt es sich hier um eine Normierung um das jeweils perkolierte Volumen. In das Diagramm wurden außerdem die Endpunkte der Säulenversuche eingetragen. Sie sind um das perkolierte Lösungsvolumen korrigiert, das zum Erreichen der Endpunkte notwendig war. Dieses Volumen sinkt mit steigendem  $C_0$ .

Es ist zu erkennen, dass nach der Normierung die verschiedenen Kurven und die Endwerte der Säulenversuche unter Berücksichtigung experimentell unvermeidbarer Schwankungen der Daten auf eine Kurve fallen. Die in Kapitel 4 beschriebene Methode zur Normierung verschiedener M:V im Batchversuch lässt sich also auch erfolgreich zur Normierung von Säulenversuchen anwenden.



**Abbildung 37:** Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 29 in M:V-normierter Form.  
(Die Sorbensmasse (M) betrug in allen Fällen 7,44 g.)

Diese Normierung funktioniert nur bis zum Endpunkt  $C_t = C_{eq} = C_0$  bzw.  $a_{kum} = a_{eq}$ . Danach ändern sich die Werte für  $a_{kum}$  und  $C_t$  durch die Perkolation weiterer Lösungsmengen nicht mehr, so dass mit steigendem V die Werte für  $C_t / M:V = C_0 / M:V$  immer größer werden und dann nicht mehr auf der normierten Kurve liegen.

Die Endpunkte der Säulenversuche sind echte Gleichgewichtswerte und M:V-unabhängig. Sie müssen daher nicht für das verwendete M:V normiert werden. Möchte man die Endpunkte jedoch mit M:V-abhängigen Zwischenwerten vergleichen, müssen beide Datenreihen M:V-normiert werden. Das wurde in Abbildung 37 gemacht. Die normierten Endpunkte liegen hier auf der gleichen Kurve wie die normierten Zwischenwerte der Säulenversuche. Diese Tatsache bekräftigt die Annahme, dass es sich bei den gemessenen Zwischenwerten der Kurzsäulenversuche um Gleichgewichte handelt.

Abbildung 38 zeigt die Daten aus Abbildung 36 in M:V-normierter Form. Die Varianten 1M-schmal und 3M-breit, die unterschiedliche Sorbensmassen aber die gleiche Schütt Höhe haben, fallen praktisch auf eine gemeinsame Kurve. Die leichten Abweichungen dieser beiden Datenverläufe sind wahrscheinlich auf unterschiedlich große Randeffekte durch die unterschiedlichen Säulendurchmesser zurückzuführen. Sorptivlösung wird durch den geringeren Sorbenskontakt am Säulenrand schlechter sorbiert als weiter innen. Das Verhältnis von Fließquerschnitt (A) zu Säulenumfang (U) ändert sich mit dem Säulendurchmesser (r):

$$\frac{A}{U} = \frac{\pi \cdot r^2}{2\pi \cdot r} = \frac{r}{2} \quad [20]$$

A = Fließquerschnitt (cm)

U = Säulenumfang (cm)

Für die Säule mit einem Durchmesser von 2,9 cm ergibt sich ein A/U-Verhältnis von ca. 0,7 und für die Säule mit einem Durchmesser von 5 cm ein A/U-Verhältnis von ca. 1,3. Der Randeffekt ist also bei der schmaleren Säule größer.

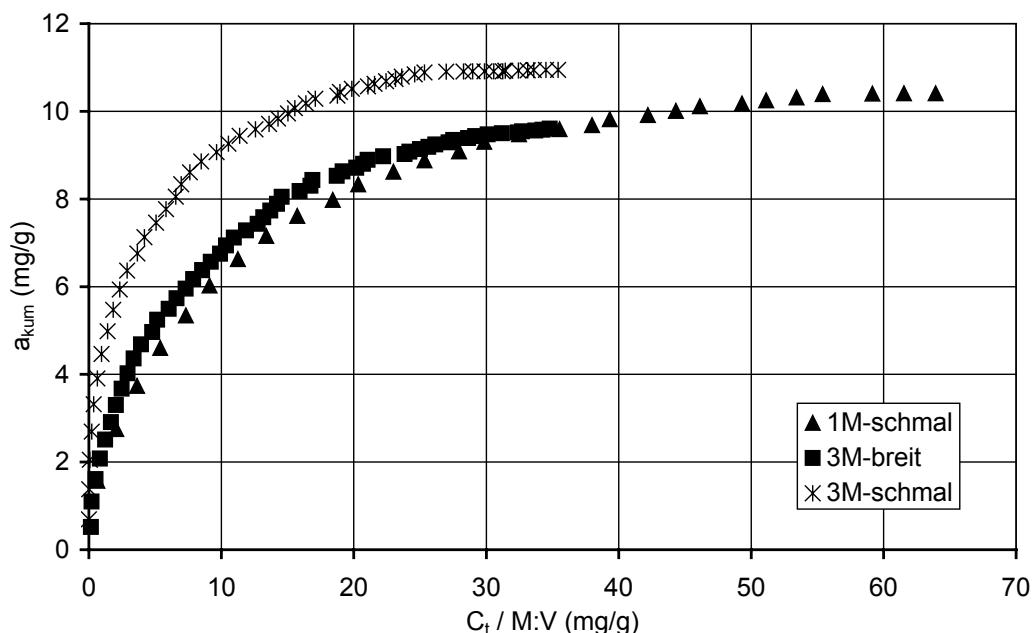


Abbildung 38: Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 36 in M:V-normierter Form.

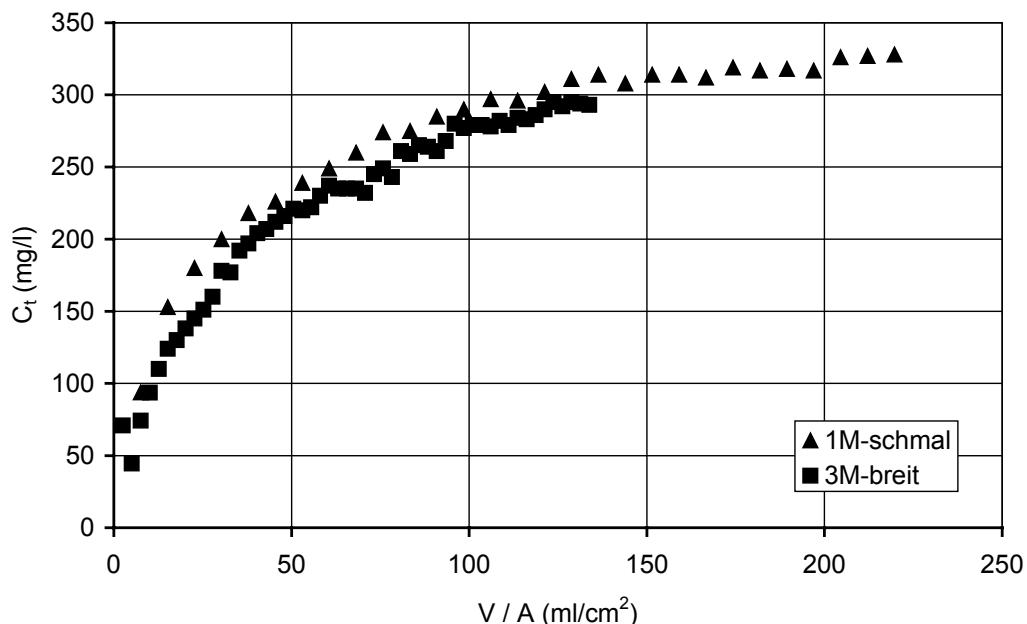
Ähnlich wie in Abbildung 36, verläuft die Kurve der Variante 3M-schmal in Abbildung 38 deutlich über der der beiden anderen Varianten. Wie bereits mehrfach erwähnt, wird davon ausgegangen, dass durch die geringe Höhe der Sorbensschüttung in den Säulen der Varianten 1M-schmal und 3M-breit die örtlichen Differenzierungen innerhalb der Säule

vergleichsweise gering sind und die gemessenen Daten daher annähernd Gleichgewichtswerte darstellen. Die Sorbensschüttung der Variante 3M-schmal ist dreimal so hoch wie die der beiden anderen Varianten. Somit kann auch die räumliche Differenzierung der Lösungskonzentration und Beladung in der Säule schlechter verhindert werden. Das führt dazu, dass sich hier kein homogenes, über die ganze Säule erstreckendes Gleichgewicht einstellt. Die gemessenen Daten sind daher keine Gleichgewichtswerte.

Abbildung 38 zeigt, dass die in Kapitel 4 benutzte Methode zur Normierung auch für Säulenversuche mit unterschiedlichen Sorbensmassen erfolgreich angewendet werden kann. Wird jedoch eine gewisse Säulenhöhe überschritten, so dass es zur Ausbildung von örtlichen Differenzierungen der Beladung und Lösungskonzentration in der Säule kommt, stellen die Daten keine Gleichgewichtswerte dar und die Normierungsmethode kann nicht angewendet werden. Die Sorptionswerte der drei Varianten bestätigen damit den in Kapitel 5.1 beschriebenen Vorteil eines Versuchsaufbaus mit sehr kurzen Säulen und machen gleichzeitig aber auch deutlich, dass die hier gemachten Aussagen und Schlussfolgerungen nur für kurze Säulen gelten.

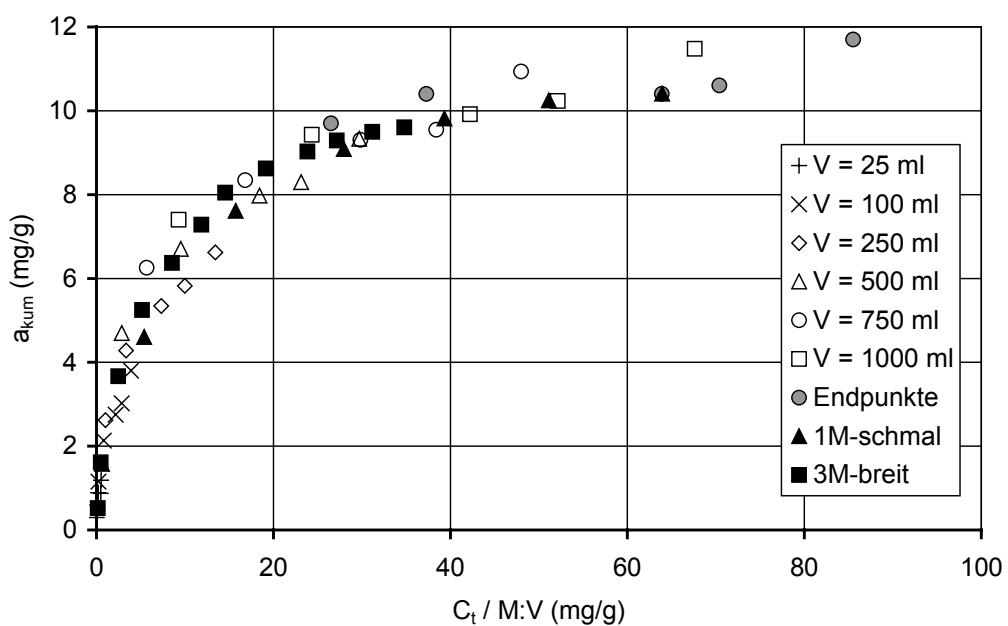
Wegen der identischen Schütt Höhe kann Variante 3M-breit auch als eine verbreiterte Version von Variante 1M-schmal angesehen werden. Die Fließquerschnittsflächen unterscheiden sich ca. um den Faktor 3. In Variante 1M-schmal beträgt der Fließquerschnitt  $6,6 \text{ cm}^2$  und in Variante 3M-breit  $19,6 \text{ cm}^2$ . Nimmt man z. B. ein Lösungsvolumen von 50 ml, so ist der Flux, (perkolierendes Lösungsvolumen pro Fließquerschnittsfläche,  $\text{ml}/\text{cm}^2$ ) bei Variante 1M-schmal  $50 \text{ ml} : 6,6 \text{ cm}^2 = 7,6 \text{ ml}/\text{cm}^2$  und bei Variante 3M-breit  $50 \text{ ml} : 19,6 \text{ cm}^2 = 2,55 \text{ ml}/\text{cm}^2$ . Um bei Variante 3M-breit den gleichen Flux wie in Variante 1M-schmal zu erreichen, muss demnach etwa die dreifache Menge Lösung perkolieren ( $150 \text{ ml} : 19,6 \text{ cm}^2 = 7,65 \text{ ml}/\text{cm}^2$ ). Wenn Flux (V/A) und Sorbensschütt hohen gleich sind, entstehen auch identische Sorptionsdaten: Abbildung 39 zeigt die Konzentrationen der perkolierten Lösung der Varianten 1M-schmal und 3M-breit in Abhängigkeit vom Flux. Es ist zu sehen, dass die Sorptionsdaten auch hier nahezu auf eine Kurve fallen. Die Ursachen für die geringfügigen Unterschiede im Datenverlauf liegen neben den oben beschriebenen Randeffekten auch in den leicht unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen.

Abbildung 40 zeigt die Daten aus Abbildung 37 und 38 in einem Diagramm. Nicht dargestellt sind die Werte für den Versuch 3M-schmal, da es sich dabei nicht um Gleichgewichtswerte handelt. Bei den Versuchen 1M-schmal und 3M-breit wurde für eine bessere Übersichtlichkeit nur jeder fünfte Wert dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Daten nach der Normierung auf eine Kurve fallen. Damit bestätigt sich die schon bei den Batchversuchen gewonnene Erkenntnis, dass nur das Verhältnis aus Masse zu Lösungsvolumen (M:V) für die



**Abbildung 39:** Zn<sup>++</sup>-Konzentration in der austretenden Lösung ( $C_t$ ) in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen pro Fließquerschnittsfläche ( $V/A$ ) bei Säulenversuchen mit verschiedenen Bodenmassen und einer Ausgangskonzentration von ca. 300 mg/l.

1M-schmal:  $A = 6,6 \text{ cm}^2$   
3M-breit:  $A = 19,6 \text{ cm}^2$

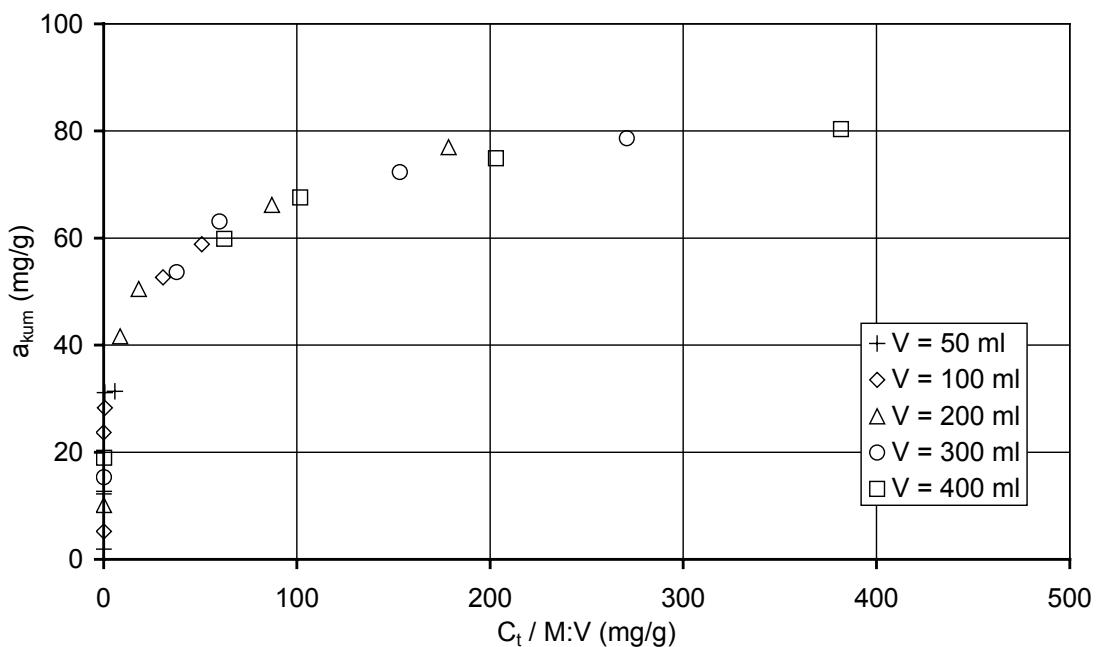


**Abbildung 40:** Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 37 und 38 ohne die Variante 3M-schmal. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde aus Abbildung 38 nur jeder fünfte Punkt übernommen. Die Sorbensmasse (M) betrug in allen Fällen 7,44 g (außer 3M-breit = 22,32 g).

Sorptionsergebnisse ausschlaggebend ist (vgl. Kapitel 4.2.3) und nicht, ob das jeweilige M:V durch Volumen- (Abbildung 37) oder Masseänderungen (Abbildung 38) eingestellt wird.

### BKA

Nach der oben beschriebenen Normierung der Daten aus Abbildung 32 um das jeweils perkolierte Lösungsvolumen erhält man die Darstellung in Abbildung 41. Auch hier fallen die normierten Daten auf eine Kurve. Die Sorptionsdaten der Säulenversuche mit Asche rechtfertigen damit die schon beim Boden erfolgreich angewandte Normierung. Sie führt mit beiden Sorbentien zum gleichen Ergebnis.



**Abbildung 41:** Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 32 in M:V-normierter Form.  
(Die Sorbensmasse (M) betrug in allen Fällen 0,9 g.)

### Zeolith

Normiert man die Daten aus Abbildung 34 um das perkolierte Lösungsvolumen, erhält man die Darstellung in Abbildung 42. Es ist zu sehen, dass hier die normierten Daten nicht auf eine Kurve fallen. Das ist nicht verwunderlich, da die Zwischenwerte beim Zeolith infolge der langsamen Kinetik keine Gleichgewichte sind, wie oben ausgeführt.

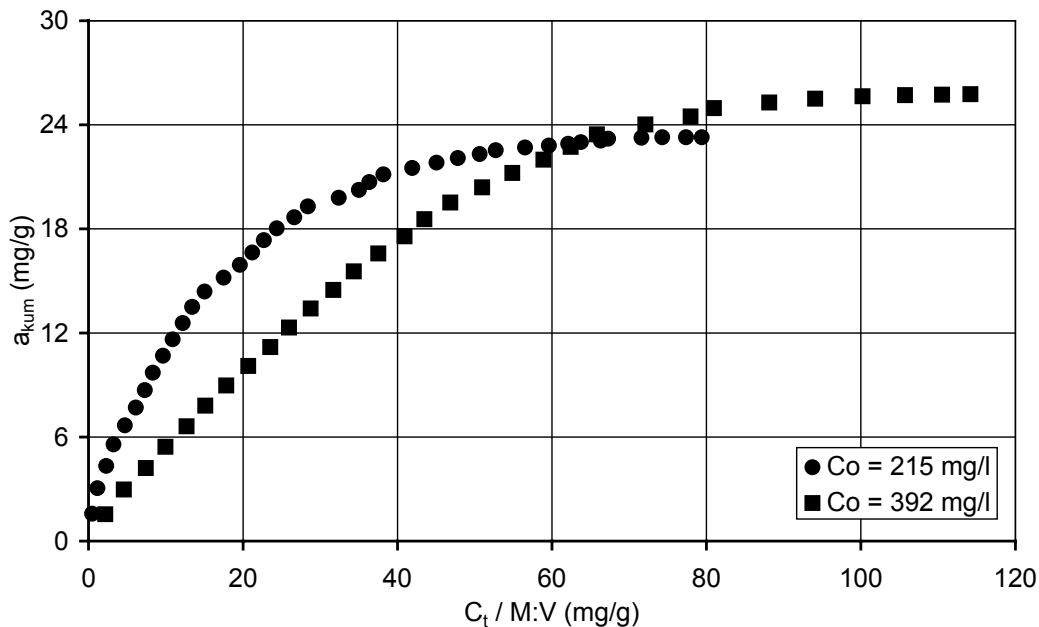


Abbildung 42: Darstellung der Sorptionsdaten aus Abbildung 34 in M:V-normierter Form.

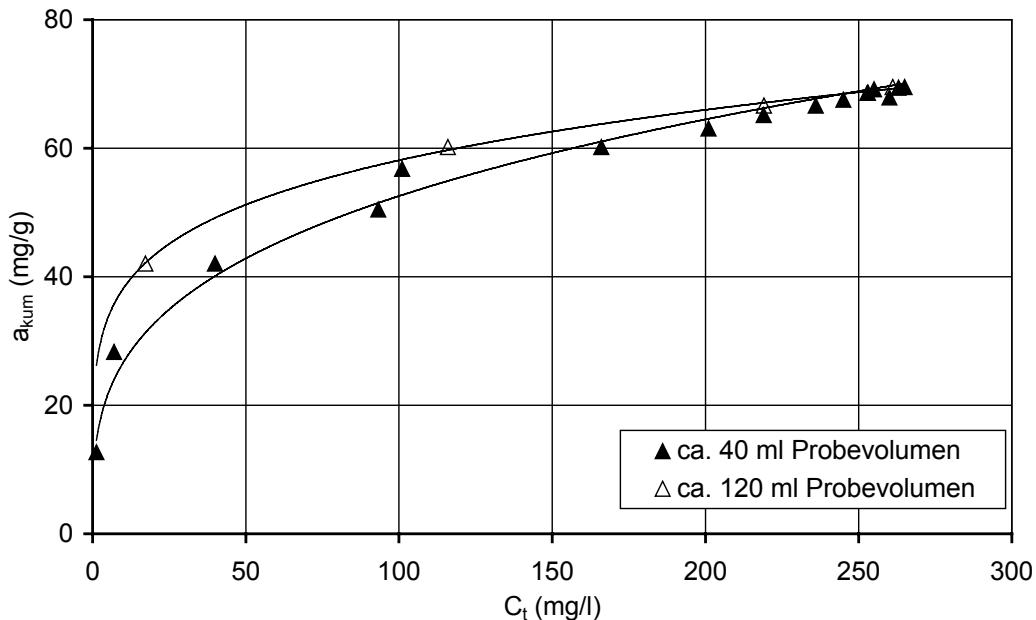
## 5.6 Einfluss des Probevolumens

Wie bereits in Kapitel 5.1 bemerkt, reicht hier zur Analyse der Lösungskonzentration ein Porenvolumen Lösung nicht aus, da die Flüssigkeitsmenge zu gering ist. Für die Bestimmung der Lösungskonzentration mussten daher mehrere Porenvolumen erfasst werden. Daraus folgt, dass die gemessene Konzentration nicht exakt der Konzentration der Lösung eines austretenden Porenvolumens entspricht und daher nicht genau mit der aus Gleichung [17] berechneten Beladung im Gleichgewicht steht. Die Konzentration der perkolierten Lösung wird mit der Zeit immer größer. Dadurch sind die gemessenen Werte für ein Lösungsvolumen, das mehrere Porenvolumen umfasst, etwas geringer als die tatsächlichen Gleichgewichtswerte (siehe unten).

Bei den Säulenversuchen in dieser Arbeit wurde versucht, die Auswirkung dieses Effekts durch kleine und immer gleich große Probevolumina zu minimieren, so dass die tatsächlichen Auswirkungen hier gering sein dürften. Im Übrigen nimmt der Effekt während des Säulenversuches mit Annäherung der Konzentration der austretenden Lösung an die Ausgangskonzentration ab, da die Konzentrationsunterschiede pro Volumeneinheit Lösung immer geringer werden.

Zur Veranschaulichung des Effekts wurden in Abbildung 43 Sorptionsdaten eines Säulenversuchs aus Abbildung 31 mit dem Sorbens BKA und einem  $C_0$  von 268 mg/l, in zwei verschiedenen Varianten dargestellt, die sich nur in der Größe der Probevolumina unterscheiden.

Erfasst und analysiert wurden in diesem Versuch jeweils 40 ml Probevolumen (leere Punkte). Hätte man stattdessen jeweils 120 ml Probevolumen erfasst und analysiert, hätte man andere Ergebnisse erhalten (volle Punkte). Um diesen Fall zu simulieren, wurde die Lösungsmenge von drei aufeinanderfolgenden Einzelproben zusammengefasst und dafür die entsprechende Lösungskonzentration errechnet.



**Abbildung 43:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Braunkohlenasche ( $a_{kum}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Konzentration in der aus der Säule austretenden Lösung ( $C_t$ ) bei verschiedenen Probevolumina. Daten aus Abbildung 31 für  $C_0 = 268 \text{ mg/l}$ .

Die Abbildung zeigt, dass man bei größeren Probevolumina bei gleicher Beladung eine geringere Lösungskonzentration erhält. Die Ursache dafür ist der kontinuierliche Anstieg der Konzentration der austretenden Lösung im Verlauf des Säulenversuchs. Wird ein Probevolumen gemeinsam mit vorangegangenen Probevolumina geringerer Konzentration erfasst, sinkt damit die Gesamtkonzentration. Der Wert der Beladung ändert sich dagegen nicht, da sie immer aus dem insgesamt bis zu einem gewählten Zeitpunkt durch die Säule geflossenen Lösungsvolumen berechnet wird, also immer kumulativ erfasst wird ( $a_{kum}$ ).

Bei größeren Volumeneinheiten wird die Sorptionsisotherme somit entlang der Abszisse in Richtung Ordinate verschoben. Prinzipiell ergibt sich dadurch für die gleiche Beladung ein geringeres  $C_t$ . Dieser Effekt lässt sich nicht vermeiden, er lässt sich jedoch minimieren, indem versucht wird, das Probevolumen möglichst klein zu halten.

Bei einem Vergleich von Sorptionsdaten aus Säulenversuchen ist also auch darauf zu achten, dass sich die Probevolumina nicht bzw. nicht gravierend unterscheiden. Sollen Sorptionsdaten aus Säulenversuchen mit unterschiedlichen Probevolumina verglichen werden, geht das nur, wenn das Probenvolumen entsprechend berücksichtigt wird. Ein Lösungsvorschlag dazu wird in Anhang 4 gemacht.

## 5.7 Fazit

Es wurden eine Reihe von Säulenversuchen durchgeführt und verglichen, um herauszufinden, wie die Ergebnisse vom Porenvolumen der Säule, vom perkolierten Lösungsvolumen und von der Sorbensmasse beeinflusst werden. Für die vorgenommenen Vergleiche war es notwendig, dass es sich bei den gemessenen Werten um Gleichgewichtswerte handelt.

In langen Säulen gibt es eine örtliche Differenzierung von Lösungskonzentration und Beladung innerhalb der Säule. Die Zwischenwerte von Säulenversuchen mit langen Säulen sind daher keine Gleichgewichtswerte, sondern nur die Endpunkte. Die Zwischenwerte sind zudem M:V-abhängig, die Endpunkte nicht.

Die örtliche Differenzierung von Lösungskonzentration und Beladung wird durch die Verwendung von kurzen Säulen vermieden. Als weitere Voraussetzung für den Erhalt von Gleichgewichtswerten muss die Kontaktzeit von Sorptiv und Sorbens in der Säule für die Einstellung eines Gleichgewichtes ausreichen. Dies war hier für die Sorbentien Boden und BKA gegeben. Für diese Sorbentien sind die Zwischenwerte der Säulenversuche mit kurzen Säulen daher auch Gleichgewichtswerte und können mit anderen Gleichgewichtswerten verglichen werden.

Für Zeolith war die Kontaktzeit der perkolierenden Lösung wesentlich kürzer als zum Erreichen eines Gleichgewichts notwendig. Daher sind die Zwischenwerte für Zeolith keine Gleichgewichtswerte und können nicht für einen Vergleich herangezogen werden. Macht man es trotzdem, erhält man falsche Ergebnisse. Die Versuchsdauer war letztlich aber ausreichend, um Endpunkte zu erreichen, die ein Gleichgewicht darstellen.

Bei lösungsgesättigten Säulen bestimmt das Porenvolumen der Säule die Menge der Sorptivlösung, mit dem der Feststoff Kontakt hat. Nur mit diesem Lösungsvolumen kann das Sorbens direkt reagieren und z. B. Ionen austauschen. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Säulenversuche zeigen jedoch, dass die Sorptionsdaten vom Porenvolumen der Säule nicht beeinflusst werden.

Dagegen zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Sorptionsdaten der Säulenversuche von der perkolierten Lösungsmenge und der Höhe der Ausgangskonzentrationen. Je mehr

Lösung durch die Säule perkolierte und je größer die Konzentration dieser Lösung war, umso größer war die resultierende Beladung des Sorbens.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die Sorptionsergebnisse außer vom perkolierten Lösungsvolumen auch von der verwendeten Sorbensmasse beeinflusst werden. So wird z. B. für eine doppelte Sorbenseinwaage auch die doppelte Lösungsmenge benötigt, um die gleichen Sorptionsergebnisse zu erhalten. Zusätzlich konnte der Einfluss der Höhe der Sorbenschüttung in der Säule dokumentiert werden. Ist die Säule zu lang, werden keine Gleichgewichtsdaten erhalten und die Zwischenwerte der Säulenversuche eignen sich nicht für einen Vergleich.

Die Sorptionsergebnisse der Säulenversuche können mit der gleichen Methode wie bei den Batchversuchen für verschiedene M und V normiert werden (vgl. Kapitel 4.2.3). Dabei werden die Lösungskonzentrationen  $C_t$  auf der Abszisse durch das verwendete M:V geteilt.

Bei der Erfassung und dem Vergleich von Sorptionsdaten ist auf die Größe der Probevolumina zu achten, denn sie haben Einfluss auf die gemessenen Sorptionsdaten. Je größer das Probevolumen, umso geringer ist die darin vorliegende Lösungskonzentration. Die Sorptionsdaten aus unterschiedlichen Probevolumina aber sonst identischen Säulenversuchen können daher voneinander abweichen. Anhang 4 zeigt einen Weg, wie man solche Daten trotzdem vergleichen kann.

## 6 Vergleich von Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen

### 6.1 Vorbemerkungen

In diesem Kapitel wird versucht, Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen miteinander zu vergleichen. Da die Säulendaten des verwendeten Zeolithes keine Gleichgewichtswerte darstellen (vgl. Kapitel 5.4), eignen sie sich nicht für einen Vergleich und werden daher hier nicht aufgeführt.

Ein Vergleich von Sorptionsdaten von Böden aus Batch- und Säulenversuchen wird in der entsprechenden Fachliteratur schon seit einigen Jahrzehnten diskutiert. Dieses Thema interessiert hauptsächlich Autoren, die sich mit Stofftransport im Boden beschäftigen (z. B. Bilkert und Rao, 1985; Lee et al., 1988; MacIntyre und Stauffer, 1988; Celorie et al., 1989; Chrysikopoulos et al., 1990; Lion et al., 1990; MacIntyre et al., 1991) und ist vor allem im Zusammenhang mit der Bestimmung von Retardationskoeffizienten von Bedeutung. Als Retardation bezeichnet man das Zurückhalten von Inhaltsstoffen einer Lösung durch Sorption. Mathematisch wird sie durch den Retardationskoeffizienten R beschrieben. So bedeutet z. B.  $R = 3$ , dass sich der betrachtete Stoff gegenüber dem Wasser dreimal langsamer durch ein poröses Medium bewegt. Je stärker ein Stoff sorbiert wird, um so größer ist R und um so langsamer wird er transportiert (Gisi, 1990). Die korrekte Bestimmung des Retardationskoeffizienten ist essentiell für das Verständnis und die Vorhersage des Stofftransports, z. B. ins Grundwasser (Bouchard et al. 1988).

Da der Aufwand für die Durchführung von Batchversuchen wesentlich geringer ist als für Säulenversuche, wird allgemein angestrebt, R mit Batchversuchen zu bestimmen. Dazu ist es jedoch notwendig, dass, abgesehen von evtl. vorhandenen Kontaktproblemen (vgl. Kapitel 1), die Sorptionsergebnisse von Batch- und Säulenversuchen tatsächlich miteinander vergleichbar sind. Was dabei zu beachten ist, wird im Folgenden erläutert. Dazu ist es erforderlich, die in den Kapiteln 4 und 5 gemachten Aussagen teilweise zu rekapitulieren.

Bei einem Batchversuch werden eine gewählte Masse Sorbens und ein gewähltes Volumen Sorptivlösung mit bekannter Ausgangskonzentration in einem Gefäß geschüttelt oder gerührt. Während des Versuchs wird keine Lösung (und kein Sorbens) entnommen oder zugeführt. Die direkt am Sorbens befindliche Lösungsmenge (im Folgenden Kontaktlösung genannt) gibt Sorptiv an das Sorbens ab. Dadurch verringert sich ihre Konzentration, während die Beladung des Sorbens steigt. Durch Schütteln oder Rühren wird die Kontaktlösung dann vom Sorbens verdrängt. Gleichzeitig wird so die Kontaktlösung mit der übrigen Lösung vermischt und in der Lösung insgesamt stellt sich eine neue, jetzt niedrigere Sorptivkonzentration ein. Nun tritt eine andere Lösungsmenge mit niedrigerer Konzentration in Kontakt mit dem

Sorbens und das eben beschriebene wiederholt sich. Dabei nimmt die Konzentration der Gesamtlösung degressiv ab und die Beladung des Sorbens degressiv zu.

Dieser „Kreislauf“ setzt sich solange fort, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Lösungskonzentration und Beladung eingestellt hat. Dann hat die gesamte Lösung im Gefäß, inklusive der Kontaktlösung, die gleiche Konzentration ( $C_{eq}$ ), zu der es eine korrespondierende Beladung ( $a_{eq}$ ) gibt. Die Gleichgewichtswerte  $C_{eq}$  und  $a_{eq}$  werden von der Ausgangskonzentration der Sorptivlösung ( $C_0$ ) und dem verwendeten M:V beeinflusst (vgl. Kapitel 4.2).

Bei einem Säulenversuch wird eine gewählte Sorbensmasse in eine Säule eingebaut, die dann von einer Sorptivlösung bekannter Ausgangskonzentration ( $C_0$ ) durchflossen wird. Die aus der Säule austretende Lösung wird abgeführt und der Säule wird kontinuierlich frische Lösung mit dem gewählten  $C_0$  zugegeben (kein Kreislaufprinzip). Ein Gleichgewicht zwischen Beladung und Lösungskonzentration ist beim Säulenversuch dann erreicht, wenn aus der zugegebenen Lösung nichts mehr sorbiert wird, also die Konzentration der austretenden Lösung gleich  $C_0$  ist. Die Höhe der Ausgangskonzentration bestimmt die Höhe der Beladung im Gleichgewicht ( $a_{eq}$ ) und ist am Ende des Säulenversuches gleichzeitig die Gleichgewichtskonzentration ( $C_{eq} = C_0$ ). Der Endpunkt eines Säulenversuchs, d. h. das Wertepaar  $C_{eq}$  -  $a_{eq}$ , ist M:V-unabhängig (vgl. Kapitel 5.1).

Für einen Vergleich von Sorptionsdaten ist es unerlässlich, dass es sich dabei um Gleichgewichtswerte handelt. Außerdem können nur entweder M:V-normierte oder M:V-unabhängige Daten miteinander verglichen werden. Sowohl die Endpunkte von Batchversuchsdaten als auch die von Säulenversuchen stellen Gleichgewichte dar, die von Batchversuchsdaten sind jedoch M:V-abhängig, die von Säulenversuchen dagegen nicht. Die Endpunkte von klassischen Batch- und Säulenversuchen können daher nicht direkt verglichen werden. Dieses Problem könnte vermieden werden, indem man beim Batchversuch das Prinzip des Säulenversuchs anwendet und damit M:V-unabhängige Endpunkte ermittelt, oder beim Säulenversuch das Prinzip des Batchversuchs, mit dem man M:V-abhängige Zwischenpunkte erhält.

Um den Batchversuch methodisch wie einen Säulenversuch zu gestalten, müsste man nach Einstellung des oben beschriebenen Gleichgewichts das Sorbens durch Filtrieren oder Zentrifugieren von der Sorptivlösung trennen und es dann wieder in das gleiche Volumen einer frischen Sorptivlösung der selben Ausgangskonzentration geben. Dieser Vorgang ist so oft zu wiederholen, bis aus der Sorptivlösung nichts mehr sorbiert wird, also der Zustand  $C_{eq} = C_0$  erreicht wurde. Das Ergebnis eines solchen Batchversuchs ist ein Gleichgewicht, das nicht M:V-abhängig ist und daher direkt mit den Endpunkten von Säulenversuchen verglichen werden kann.

Um einen Säulenversuch methodisch wie einen Batchversuch durchzuführen, muss man die austretende Lösung der Säule im Kreislauf so oft wieder zugeben, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Lösungskonzentration und Beladung eingestellt hat. Der Zustand  $C_{eq} = C_0$  wird so nicht erreicht, sondern man bekommt Gleichgewichtswerte mit  $C_{eq} < C_0$ , die wie bei Batchversuchen M:V-abhängig sind. Diese Daten können direkt mit den Ergebnissen herkömmlicher Batchversuche verglichen werden. Bei einem unterschiedlichen M:V müssen beide Datenreihen zuvor jedoch M:V-normiert werden.

Die eben beschriebenen Vorgehensweisen zum Angleichen der methodischen Durchführung von Batch- und Säulenversuchen sind in der Praxis unüblich. Für einen Vergleich stehen daher in der Regel nur M:V-abhängige Batchdaten und M:V-unabhängige Endpunkte aus Säulenversuchen zur Verfügung. Bei den in dieser Arbeit verwendeten kurzen Säulen liegen außerdem noch Zwischenpunkte vor, die M:V-abhängig und zumindest annähernd Gleichgewichtswerte sind. Somit können Zwischenpunkte aus Kurzsäulenversuchen und Batchdaten nach einer M:V-Normierung verglichen werden. (Die Normierung erübrigt sich, wenn dasselbe M:V verwendet wurde.) Solche Vergleiche werden im Folgenden durchgeführt.

Das zur Normierung verwendete Volumen ist beim Batchversuch das Volumen der Sorptivlösung, die in Kontakt mit dem Sorbens gebracht wird. (Beim Batchversuch gibt es nur dieses Volumen.) Beim Säulenversuch steht die Lösungsmenge, die sich im Porenvolumen der Säule befindet, in unmittelbarem Kontakt mit dem Sorbens. Man könnte daher annehmen, dass die Sorptionsdaten mit diesem Volumen zu korrigieren sind. Die Sorptionswerte hängen jedoch davon ab, wieviel Lösung mit welcher Ausgangskonzentration durch die Säule perkoliert ist. Für die Normierung ist daher das perkolierte Volumen zu verwenden.

Die Endpunkte von Säulenversuchen sind M:V-unabhängig. In Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration sind jedoch unterschiedliche Lösungsmengen notwendig, um sie zu erreichen. Wie Kapitel 5.3 gezeigt hat, fallen für diese

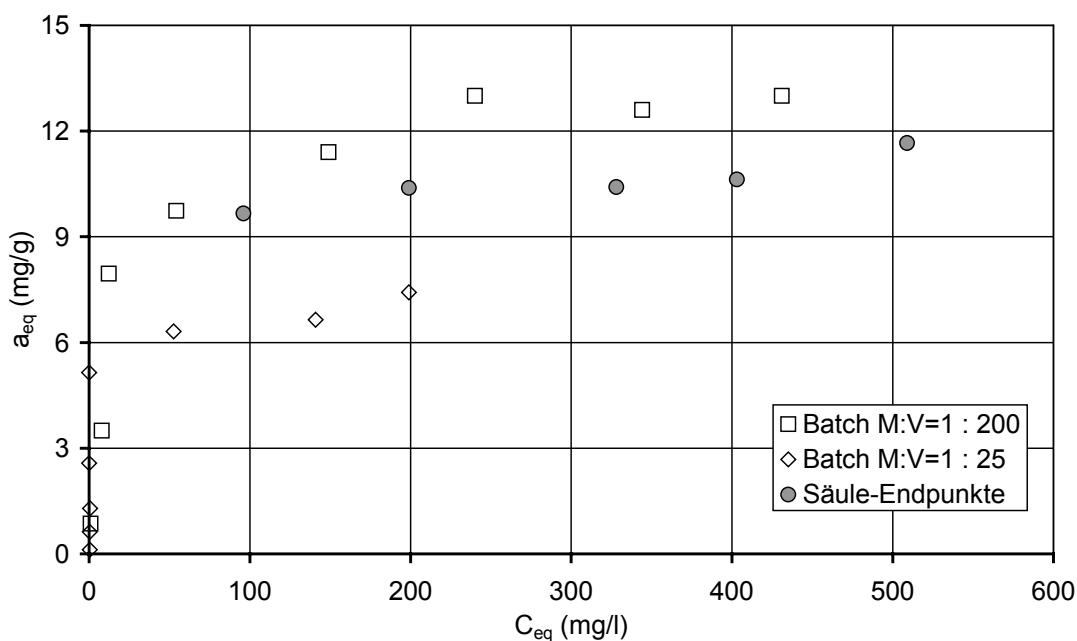
e Lösungsmengen normierte Endpunkte auf die gleiche Kurve wie M:V-normierte Zwischenpunkte. Daher werden normierte Endpunkte in die folgenden Vergleiche mit einbezogen.

Bisher wurde die M:V- sowie die Zwischen- und Endpunktproblematik beim Vergleich von Ergebnissen aus Batch- und Säulenversuchen mit Böden nicht berücksichtigt. Nachfolgend wird deshalb auch gezeigt, welche Auswirkungen ein Vergleich der Endpunkte aus Säulenversuchen mit unnormierten Sorptionsdaten aus Batchversuchen haben kann.

## 6.2 Vergleich

### Boden

Abbildung 44 vergleicht zunächst Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen mit dem Sorbens Boden in einer bisher üblichen Form. Die Batch-Sorptionsdaten stammen aus Abbildung 12 in Kapitel 4.2.1 und sind für ein M:V von 1 : 200 bzw. 1 : 25 bestimmt worden. Bei den Säulen-Sorptionsdaten handelt es sich um die Endpunkte der 5 Säulenversuche aus Abbildung 28 in Kapitel 5.3.



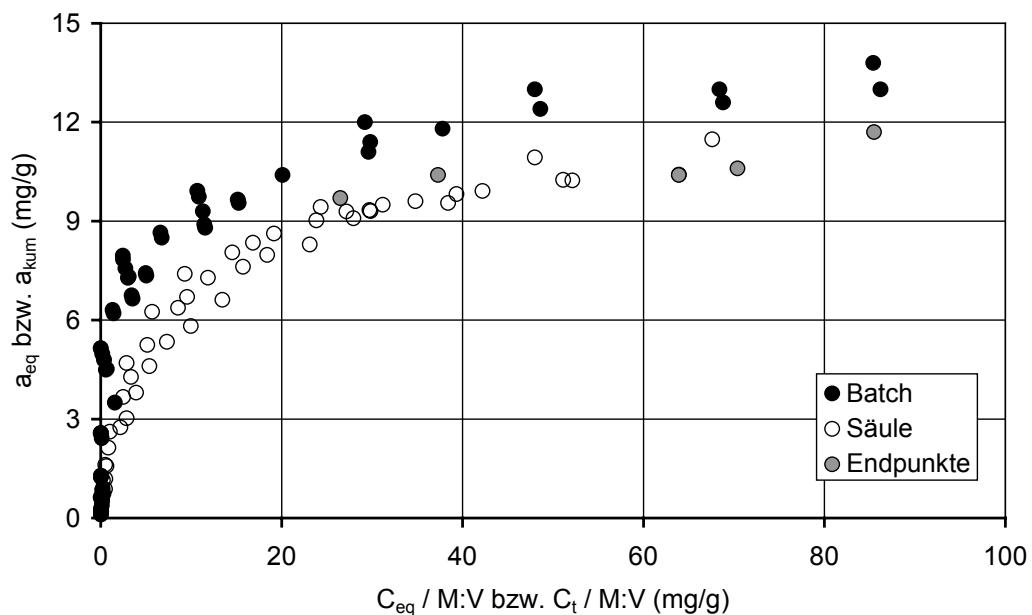
**Abbildung 44:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Boden ( $a_{eq}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq}$ ). Dargestellt sind Sorptionsdaten von Batchversuchen bei einem M:V von 1 : 200 (2 g : 400 ml) und 1 : 25 (1 g : 50 ml) aus Abbildung 12 und die Endwerte ( $C_{eq} = C_0$ ) der Säulenversuche aus Abbildung 28.

Abbildung 44 zeigt, dass bei Nichtbeachtung des M:V-Verhältnisses die Sorptionswerte des Batchversuchs deutlich über, aber auch deutlich unter den Endpunkten des Säulenversuchs liegen können. Wie gut die Sorptionsdaten beider Versuchsmethoden übereinstimmen, ist demnach vom verwendeten M:V der Batchversuche abhängig; ebenso die aus der Abbildung gezogenen Schlussfolgerungen. Bei kleinem M:V (z. B. 1 : 200) liegen die Batchdaten hier deutlich über den Säulendaten, bei großem M:V (1 : 25) deutlich darunter. Würden beim Batchversuch noch größere M:V (z. B. 1 : 5), wie sie von der OECD (1993) gefordert werden, verwendet, lägen die Sorptionsdaten noch weiter unter denen des Säulenversuchs.

Allgemein gilt also, je größer das verwendete M:V beim Batchversuch, desto tiefer liegen die Werte. Abbildung 44 belegt damit, dass der konventionelle Vergleich von Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen zu Fehlinterpretationen führt.

In Kapitel 4.2.3 und 5.5 wurde gezeigt, dass zur M:V-Normierung von Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen die gleiche Methode anwendbar ist. In Abbildung 45 werden nun die Sorptionsdaten der Batchversuche aus Abbildung 12 und 13 in Kapitel 4.2.1 mit den Daten der Säulenversuche aus Abbildung 29 in Kapitel 5.3 und Abbildung 36 aus Kapitel 5.4 (ohne Variante 3M-schmal) in M:V-normierter Form verglichen.

Es ist zu sehen, dass die Sorptionsdaten der Batchversuche über denen der Säulenversuche verlaufen. Eine Regressionsanalyse für die Langmuir-Gleichung (Gleichung [8] in Kapitel 2.2.2.4) erbrachte für die Batchdaten ein Sorptionsmaximum  $a_m$  von 14,7 mg/g und für die Säulendaten ein  $a_m$  von 12 mg/g. Damit liegt das Sorptionsmaximum im Säulenversuch ca. 18 % unter dem des Batchversuchs.



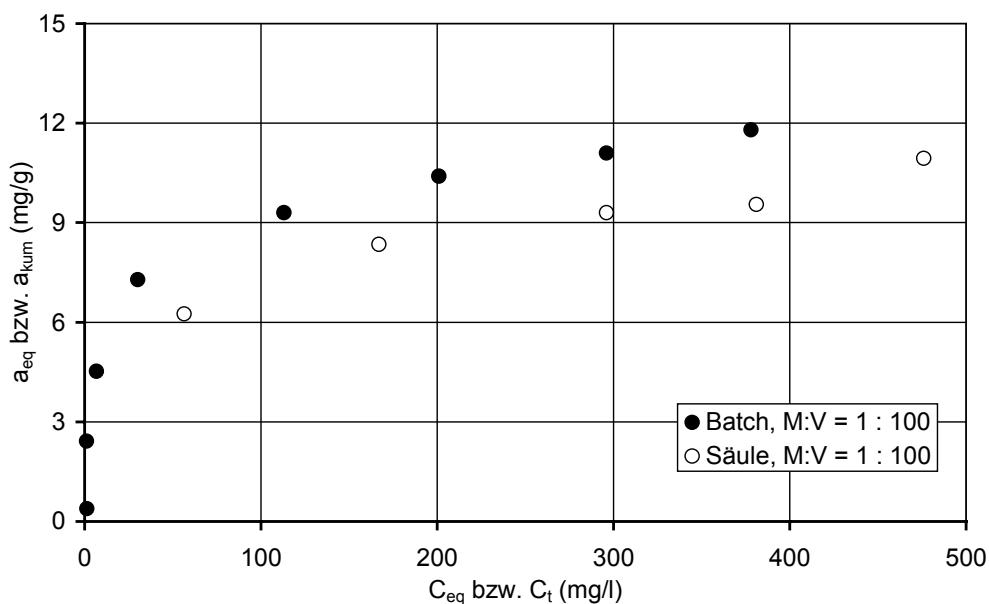
**Abbildung 45:** Darstellung von Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen in M:V-normierter Form. Batchdaten aus Abbildung 12 und 13, Säulendaten aus Abbildung 29 und 36 (ohne Variante 3M-schmal; wegen der besseren Überblicklichkeit wurde für die Varianten 1M-schmal und 3M-breit nur jeder fünfte Punkt übernommen).

Dieser Unterschied ist wahrscheinlich zum einen darauf zurückzuführen, dass die Berührungsflächen der Sorbensteinchen im Säulenversuch nicht für die Sorption zur Verfügung stehen. Die sorptionsfähige Oberfläche im Säulenversuch wird dadurch verkleinert und somit

pro Gewichtseinheit Sorbens weniger sorbiert als im Batchversuch. Zum anderen führt beim Batchversuch das Schütteln zu einem Aufbrechen von Aggregaten und zu Feststoffabrieb, was zusätzliche sorptionsfähige Oberflächen schafft, sowie zu einer guten Durchmischung von Sorbens und Sorptiv. Dadurch kann pro Gewichtseinheit Sorbens mehr sorbiert werden. Letztlich besteht die Möglichkeit, dass es sich bei den Sorptionsdaten der Säulenversuche nicht um hundertprozentige Gleichgewichte handelt. Wenn man das berücksichtigt, passen die Daten recht gut zueinander.

Außer den Zwischenwerten der Säulenversuche wurden in Abbildung 45 auch die Endpunkte der Säulenversuche eingezeichnet. Wie bereits erwähnt, sind diese Endpunkte nicht M:V-abhängig. Bei gleicher Sorbensmenge hängt aber das bis zum Endpunkt benötigte Lösungsvolumen von der Ausgangskonzentration der Sorptivlösung ( $C_0$ ) ab. Da  $C_0$  bei den Säulenversuchen verschieden war, wurden auch unterschiedliche Lösungsvolumina bis zum jeweiligen Endpunkt benötigt. Mit diesen Lösungsvolumina wurden die Endpunkte hier M:V-normiert, um sie mit in das Diagramm einzeichnen zu können.

Eine M:V-Normierung ist nur notwendig, wenn die Versuche mit unterschiedlichen M:V durchgeführt wurden. Kam jedoch bei allen Versuchen das gleiche M:V zur Anwendung, kann für einen Vergleich dieser speziellen Daten auf eine M:V-Normierung verzichtet werden. Das ist in Abbildung 46 illustriert.

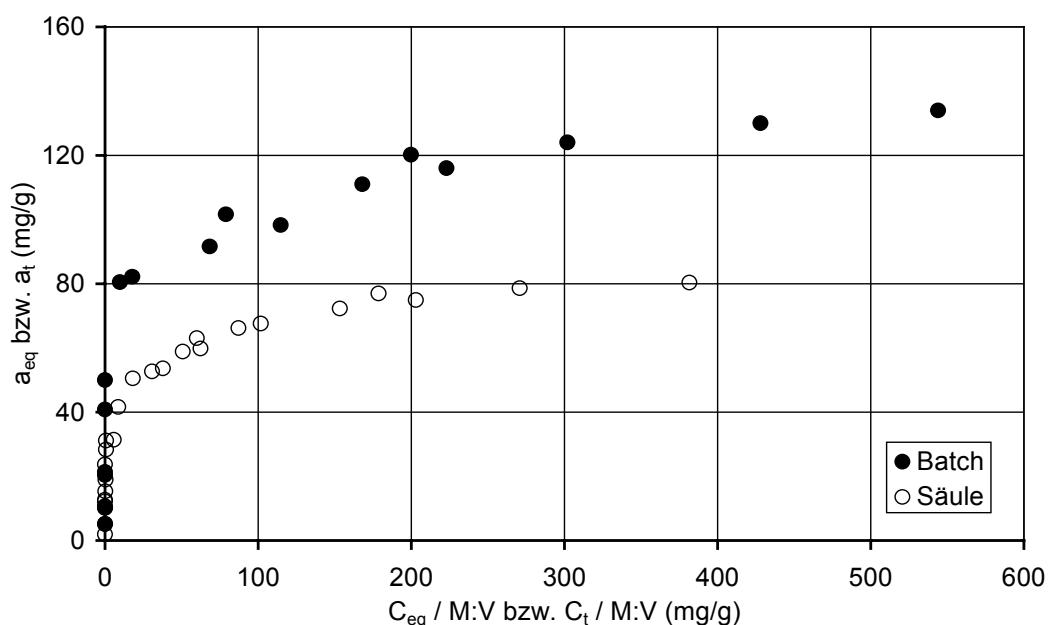


**Abbildung 46:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Boden ( $a_{eq}$  bzw.  $a_{kum}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq}$  bzw.  $C_t$ ) für einen Batch- und einen Säulenversuch bei einem M:V von 1 : 100. Batchdaten aus Abbildung 13 (2 g : 200 ml), Säulendaten aus Abbildung 29 (7,44 g : 750 ml).

Sie vergleicht Sorptionsdaten eines Batchversuches mit einem  $M:V = 2 \text{ g} : 200 \text{ ml} = 1 : 100$  (Daten aus Abbildung 13 in Kapitel 4.2.1) und eines Säulenversuches mit einem  $M:V = 7,44 \text{ g} : 750 \text{ ml} \cong 1 : 100$  (Daten aus Abbildung 29 in Kapitel 5.3) in unnormierter Form. Sie zeigt, dass der Vergleich von Sorptionsdaten von Batch- und Säulenversuchen, die bei gleichem M:V erstellt wurden, zu einem Ergebnis führt, welches dem der Abbildung 45, bei der M:V-normierte Sorptionsdaten verglichen wurden, sehr ähnlich ist. Auch hier liegen die Sorptionswerte der Batchversuche über denen der Säulenversuche. Eine Regressionsanalyse erbrachte hier für die Batchdaten ein  $a_m$  von 14,3 mg/g und für die Säulendaten ein  $a_m$  von 12,4 mg/g. Damit liegt das Sorptionsmaximum im Säulenversuch hier ca. 13 % unter dem des Batchversuchs. Die möglichen Gründe für diese Differenz wurden bereits in Zusammenhang mit Abbildung 45 angesprochen.

### BKA

Abbildung 47 zeigt analog zu Abbildung 45 Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen mit dem Sorbens BKA in M:V-normierter Form. Die Batch-Daten wurden aus Abbildung 20 in Kapitel 4.2.3, die Säulen-Daten aus Abbildung 41 in Kapitel 5.5 übernommen.



**Abbildung 47:** Darstellung von Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen in M:V-normierter Form. Batchdaten aus Abbildung 20, Säulendaten aus Abbildung 41.

Es ist zu sehen, dass auch hier die Batch- über den Säulendaten liegen. Eine Regressionsanalyse für die Langmuir-Gleichung erbrachte für die Batchdaten ein  $a_m$  von 155 mg/g und für die Säulendaten ein  $a_m$  von 100 mg/g. Das Sorptionsmaximum liegt damit im Säulenversuch ca. 35 % unter dem des Batchversuchs. Warum der Unterschied zwischen beiden Versuchsarten hier so groß ist, ist unklar. Im Vergleich zum Sorbens Boden scheinen sich einer oder mehrere der oben beschriebenen Gründe stärker bemerkbar zu machen.

Jackson et al. (1984) verglichen Batch- und Säulenversuche hinsichtlich ihrer Tauglichkeit Desorptionskapazitäten von Abfallstoffen zu bestimmen. Auch hier wurde angestrebt, die Versuchsdurchführung von Batch- und Säulenversuchen möglichst vergleichbar zu gestalten. So war beispielsweise die Zeitspanne für den Kontakt von Feststoff und Lösung bei beiden Methoden gleich. Das Problem des M:V-Unterschiedes bei Batch- und Säulenversuchen versuchten sie zu lösen, indem sie für beide Versuchsmethoden die gleiche Feststoff- und Lösungsmenge verwendeten.

Beim Säulenversuch bestimmen sie die Konzentration der gesamten durch die Säule perkolierten Lösungsmenge, was impliziert, dass für Jackson et al. (1984) das M:V-bestimmende Lösungsvolumen beim Säulenversuch das gesamte zum Zeitpunkt der Probenahme durch die Säule perkolierte Lösungsvolumen und nicht nur die jeweils in der Säule befindliche Lösungsmenge ist.

Im Ergebnis fanden Jackson et al. (1984), dass beim Batchversuch pro Einheit Feststoff und Lösungsmenge trotz vermeintlich gleicher Bedingungen im Durchschnitt ca. 17% mehr desorbiert wurde als beim Säulenversuch. Als mögliche Ursache dafür werden der bessere Kontakt zwischen Feststoff und Lösung und die Zuführung von Energie beim Batchversuch genannt. Außerdem verglichen Jackson et al. (1984) Gleichgewichtswerte des Batchversuchs mit Zwischenwerten des Säulenversuchs, die keine Gleichgewichtswerte darstellen.

### 6.3 Fazit

Damit Sorptionsdaten von Boden und BKA aus Batch- und Säulenversuchen miteinander verglichen werden können, muss es sich dabei um Gleichgewichtswerte handeln. Um das sicherzustellen, wurden hier sehr kurze Säulen verwendet. Außerdem können nur entweder M:V-normierte oder M:V-unabhängige Daten miteinander verglichen werden.

Da Sorptionsergebnisse von Batchversuchen und die Zwischenpunkte von Säulenversuchen vom verwendeten M:V abhängen, können diese nur nach einer M:V-Normierung verglichen werden. Bei einem Vergleich unnormierter Daten verschiedener M:V sind

Fehlinterpretationen zu erwarten. Nur wenn die Daten bei gleichen M:V ermittelt wurden, kann auf eine Normierung verzichtet werden.

Werden die Endpunkte von Säulenversuchen mit dem Lösungsvolumen normiert, das notwendig ist um sie zu erreichen, sind sie mit M:V-normierten Ergebnissen aus Batchversuchen und M:V-normierten Zwischenpunkten aus Säulenversuchen vergleichbar.

Die in den Batchversuchen bestimmten Sorptionsdaten verlaufen hier über das gesamte untersuchte Konzentrationsintervall über denen der Säulenversuche. Die durch eine Regression für die Langmuir-Gleichung bestimmte maximale Sorptionskapazität ist beim Batchversuch größer als beim Säulenversuch. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich zum einen darauf zurückzuführen, dass im Säulenversuch die Berührungsflächen der Sorbensteinchen nicht für die Sorption zur Verfügung stehen, wodurch die sorptionsfähige Oberfläche im Säulenversuch verkleinert und somit pro Gewichtseinheit Sorbens weniger sorbiert wird als im Batchversuch. Zum anderen führt beim Batchversuch das Schütteln zu einem Aufbrechen von Aggregaten und zu Feststoffabrieb, was zusätzliche sorptionsfähige Oberflächen schafft, sowie zu einer guten Durchmischung von Sorbens und Sorptiv. Dadurch kann pro Gewichtseinheit Sorbens mehr sorbiert werden. Letztlich besteht die Möglichkeit, dass es sich bei den Sorptionsdaten der hier durchgeführten Säulenversuche nicht um hundertprozentige Gleichgewichte handelt. Wenn man das berücksichtigt, passen die Daten recht gut zueinander.

## 7 Abschließende Diskussion

In diesem Kapitel werden einige wichtige Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Arbeit nochmals aufgegriffen und Punkte herausgestellt, die sich in künftigen Arbeiten lohnen würden, erforscht zu werden.

### ***Ursache des M:V-Effektes***

Das Anliegen der vorliegenden Arbeit war u. a. herauszufinden, wie M:V-abhängige Sorptionsdaten zu transformieren sind, um sie vergleichbar zu machen. Die Lösung dieses Problems wurde ausführlich in den vorangegangenen Kapiteln besprochen. Veröffentlichungen zahlreicher Autoren beschäftigten sich mit den möglichen Gründen für die M:V-Abhängigkeit von Sorptionsdaten mit natürlichen Sorbentien. Bisher konnte keine Ursache gefunden werden, die den M:V-Effekt alleine hinreichend begründet.

Die in dieser Arbeit verwendeten Sorbentien Boden und BKA sind Stoffgemische aus verschiedenen Komponenten. Es ist denkbar, dass nur einige Komponenten bzw. Komponentengemische den M:V-Effekt auslösen. So zeigen z. B. Geschwend und Wu (1985) in ihren Experimenten, dass nach Auswaschung der Feinstanteile, trotz einer Änderung des M:V, der Verteilungskoeffizient nahezu konstant bleibt (vgl. Kapitel 4). In diesem Zusammenhang soll bemerkt werden, dass auch der Zeolith, bei dem hier kein M:V-Effekt nachgewiesen werden konnte, in Granulatform vorliegt und daher keine Feinstanteile enthält.

Um herauszufinden ob bzw. welche Komponenten bzw. welche Mischungskonstellation der Komponenten des jeweiligen Stoffgemisches (z. B. eines Bodens) den M:V-Effekt besonders beeinflussen, könnten Sorptionsversuche mit verschiedenen Komponenten (z. B. Sand, Schluff, Ton) in verschiedenen Mischungsverhältnissen durchgeführt werden.

### ***M:V-Effekt in der Umwelt***

Säulenversuche zur Erstellung von Sorptionsisothermen sind in der Chemie und Technik immer erst dann beendet, wenn nichts mehr sorbiert wird und am Säulenausgang die gleiche Konzentration wie am Eingang gemessen wird. Bei sonst gleichen Bedingungen ist das Lösungsvolumen zum Erreichen dieses Zustandes von der Höhe der Feststoffeinwaage abhängig. Gleiche Feststoffeinwaagen benötigen bei identischem  $C_0$  und gleicher Säulenhöhe (vgl. Kapitel 5.4) zum Erreichen des Endpunktes auch immer gleiche Mengen Sorptivlösung und erbringen dann im  $C_t$ - $a_{\text{kum}}$ -Diagramm auch den gleichen Wert.

Die Übertragung der beschriebenen Herangehensweise ins Feld bereitet Schwierigkeiten, denn in der Umwelt stehen nur selten ausreichende Lösungsmengen zur Verfügung, um den Endzustand  $C_{eq} = C_0$  zu erreichen.

Prinzipiell muss der im Labor nachgewiesene M:V-Effekt auch in der Umwelt vorhanden sein. So fanden z. B. Staples und Geiselmann (1988) heraus, dass das unterschiedliche M:V im Sedimentkörper und im freien Wasser von Fließgewässern Auswirkungen auf die Schadstoffbindung hat.

Im Boden führen unterschiedliche Niederschlagsintensitäten bzw. Trockenzeiten zu sehr unterschiedlichen Bodenwassergehalten. Im Ergebnis müsste das M:V im Bodenkörper in einer großen Bandbreite schwanken. Es ist dabei jedoch zu berücksichtigen, dass bei ungesättigten Verhältnissen die Poren nur anteilig (entsprechend ihrer Größe) durchflossen werden und nicht durchflossene Poren nicht am Sorptionsvorgang teilnehmen. Eine theoretische Betrachtung dieses Themas in Anlehnung an die Arbeiten von Hagenau und Borg (2003a, b) könnte klären, wie groß der Anteil durchflossener Poren in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Bodenart tatsächlich ist und ob sich eine Verringerung der Lösungsmenge und somit des am Durchfluss beteiligten Bodenvolumens proportional oder unproportional auf den M:V-Effekt auswirkt. Richter (2003) nahm eine proportionale Auswirkung auf das M:V an und erhielt damit plausible Ergebnisse.

Um letztendlich zu klären, in welchem Maße sich der bisher nur im Labor gemessene M:V-Effekt tatsächlich im Gelände auswirkt, könnten Säulen- oder Lysimeterversuche bei ungesättigten Bedingungen durchgeführt werden.

### ***Übertragbarkeit der Ergebnisse von kurzen auf lange Säulen***

In Chemie und Technik sowie auch in der Bodenkunde werden experimentelle Säulenversuche meistens mit langen Säulen durchgeführt. Um Zwischenwerte zu erhalten, die aufgrund der schnellen Kinetik zumindest annähernd als Gleichgewichte betrachtet werden können, wurde hier die während des Säulenversuchs in einer relativ langen Säule vorhandene örtliche Differenzierung der Beladung und Lösungskonzentration durch die Verwendung sehr kurzer Säulen minimiert. Diese Säulen unterscheiden sich damit erheblich von klassischen langen Säulen mit relativ großen Schütthöhen. Die im Kapitel 5 und 6 gezogenen Schlussfolgerungen und Erkenntnisse gelten daher auch nur für diese kurzen Säulen und sind nicht ohne weiteres auf lange Säulen übertragbar.

Es ist jedoch möglich, eine lange Säule wie mehrere übereinander gelegte kurze Säulen zu betrachten. Bei Betrachtung des Sorptionsvorganges entspricht der Output der ersten kurzen Säule dem Input der nachfolgenden zweiten kurzen Säule und so weiter.

Mit einer Sorptionsisotherme für ein bestimmtes Sorbens-Sorptiv-System, die mit Daten aus kurzen Säulen erstellt wurde, und einem entsprechenden Rechenmodell kann man das Sorptionsgeschehen in längeren Säulen nachvollziehen. Werden parallel zu den Berechnungen Sorptionsversuche mit entsprechend langen Säule durchgeführt, ist es möglich, die berechneten Werte mit gemessenen zu vergleichen und somit das Modell auf seine Richtigkeit zu überprüfen.

### **Vergleich von Batch- und Säulenversuchen**

Bei der Durchführung einer Batchversuchsreihe, die zum Ziel hat, das Sorbens mit dem gewählten Sorptiv zu beladen, werden die Sorbensmenge und das Lösungsvolumen (M:V) in der Regel gleich gehalten. Meist wird mit Lösungen unterschiedlicher Ausgangskonzentration geschüttelt. Während eines Versuches wird die Sorptivlösung nicht ausgetauscht. Die Ausgangskonzentration ist somit die einzige Variable in einer Batchversuchsreihe.

Da das Sorbens anfänglich mit dem gewählten Sorptiv relativ unbeladen ist, aber immer einen Teil des angebotenen Sorptivs sorbiert, kann der im Zusammenhang mit dem Säulenversuch besprochene Endpunkt  $C_{eq} = C_0$  nicht erreicht werden. Um den Endpunkt analog zum Säulenversuch auch beim Batchversuch zu erreichen, könnte man Batchversuche durchführen, bei denen die Lösung mehrfach ausgetauscht wird. Diese Vorgehensweise wird jedoch beim Batchversuch nie angewandt und bringt auch einige praktische Probleme mit sich. So ist es z. B. schwierig nach der Phasentrennung die gesamte Sorbensmenge ohne Verlust des Feinkornanteils wiederzugewinnen und erneut für einen Batchversuch zu verwenden.

Führt man einen Batchversuch wie einen Säulenversuch durch, stellt sich nach jedem Austausch der Lösung ein anderes Gleichgewicht ein. Diese Sorptionsergebnisse sind, wie beim Säulenversuch, Zwischenergebnisse auf dem Weg zum Endpunkt ( $C_{eq} = C_0$ ), der in üblichen Batchversuchen nie erreicht wird. Die Zwischenergebnisse sind, analog zum Säulenversuch, M:V-abhängig. Nach der M:V-Normierung können die Daten aus Batch- und Säulenversuchen direkt miteinander verglichen werden.

Um andererseits einen Säulenversuch methodisch wie einen Batchversuch durchzuführen, muss man die am Säulenausgang erfasste Lösung in einem Kreislauf zum Säuleneingang führen, um von dort erneut bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes durch die Säule zu

perkolieren. Wie beim Batchversuch findet kein Austausch von Lösung statt; M und V sind konstant, einzige Variable ist somit  $C_0$ . Der Zustand  $C_{eq} = C_0$  wird so jedoch nicht mehr erreicht. Bei dieser Vorgehensweise bekommt man Gleichgewichtsdaten, die wie die Batchdaten M:V-abhängig sind. Die Daten beider Versuchsarten können direkt miteinander verglichen werden. Bei unterschiedlichen M:V müssen beide Datenreihen zuvor jedoch M:V-normiert werden.

Um diese Thesen zu überprüfen, könnten Batch- und Säulenversuche mit den gleichen M und V in der oben beschriebenen Weise durchgeführt werden. Auf eine M:V-Normierung kann dann verzichtet werden.

### ***Ungleiche Ergebnisse bei Batch- und Säulenversuchen***

Die Sorptionsdaten aus Batch- und Säulenversuchen sind durch die Berücksichtigung von M und V deutlich vergleichbarer. Nach der Anwendung der in Kapitel 4 und 5 beschriebenen Normierung verlaufen die Säulen-Sorptionsdaten für die hier betrachteten Versuche aber stets unter den Batch-Sorptionsdaten. Geht man davon aus, dass es sich bei den Säulendaten um Gleichgewichtswerte handelt, sind die möglichen Gründe für die Differenz wahrscheinlich im Versuchsaufbau zu suchen. Ein Grund ist das Kontaktproblem zwischen Sorbens und Sorptiv beim Säulenversuch. In der Säule liegt das Sorbens relativ dicht gepackt vor. Dabei entstehen Kontaktflächen, an denen sich die Sorbensteilchen berühren. An diesen Kontaktflächen kann das Sorptiv nicht bzw. nur erschwert sorbiert werden.

Ein weiterer Grund könnte sich beim Einbau des Sorbensmaterials in die Säule ergeben. So kann das Sorbens einmal verdichtet oder nur locker geschüttet in die Säule eingebaut werden, was Auswirkungen auf das oben beschriebene Kontaktproblem haben könnte. Bis zu einem gewissen Punkt spielt diese Verdichtung bei dem hier eingesetzten Boden keine Rolle (vgl. Kapitel 5.2). Nicht geprüft wurden dagegen Auswirkungen von extremen Verdichtungen oder der Verwendung von Sorbentien mit unterschiedlichen Kornformen (z. B. plattig).

Randeffekte in der Säule können die Sorptionsergebnisse ebenfalls beeinflussen. Sie entstehen z. B. dadurch, dass Sorptivlösung zwischen Säulenwandung und Sorbensmaterial perkoliert und dadurch weniger intensiv mit dem Sorbens in Kontakt kommt. Die Randeffekte sind bei schmalen Säulen durch das ungünstigere Verhältnis von Fließquerschnitt zu Säulenumfang größer als bei breiteren.

Vorteilhaft bei Säulenversuchen ist, dass eine aufwendige Probennachbereitung in Form von zentrifugieren, dekantieren oder filtrieren häufig entfallen kann.

Beim Batchversuch erfolgt eine vollständige erzwungene Durchmischung von Feststoff und Lösung in der Schüttelflasche. Die Herstellung einer Suspension und das intensive Schütteln (Energiezufuhr) können beim Batchversuch ein mechanisches Aufbrechen von bestehenden Aggregaten bewirken, wodurch eine schnelle und optimale Erschließung der Oberflächen des Feststoffes erreicht wird. Es ist auch möglich, dass das Schütteln zu Feststoffabrieb führt und somit zusätzliche Adsorptionsplätze künstlich geschaffen werden. Beides erhöht die mögliche Beladung pro g Sorbens.

Da in Batchversuchen die in Säulenversuchen vorkommenden Randeffekte nicht auftreten, besitzen die Sorptionsergebnisse eine wesentlich höhere Reproduzierbarkeit (Jackson et al., 1984). Batchversuche sind außerdem wesentlich einfacher und schneller durchzuführen, weshalb sie als vergleichende und orientierende Versuche für eine Vielzahl von Fragestellungen Säulenversuchen vorgezogen werden.

Um die Auswirkungen der genannten Probleme z. B. für verschiedene Böden zu quantifizieren, könnten mit verschiedenen Bodenarten Batchversuche sowie Säulenversuche mit verschiedenen Einbaudichten und Säulendurchmessern durchgeführt werden. Im Ergebnis dieser Versuche könnte dann eine Beziehung stehen, aus der man ablesen kann, um wieviel die Sorptionsergebnisse aus Säulenversuchen mit z. B. stark sandigen Böden bei einer bestimmten Einbaudichte gegenüber Ergebnissen aus Batchversuchen unterschätzt werden.

### ***Übertragbarkeit der Ergebnisse aus Batch- und Säulenversuchen auf die Umwelt***

Viele Autoren, die sich mit Sorptionsergebnissen von Böden aus Batch- und Säulenversuchen beschäftigt haben, sind der Meinung, dass die Übertragbarkeit der Ergebnisse von Batchversuchen auf reale Bedingungen eingeschränkt ist (z. B. Müller, 1994; Engelmann, 1998; Sparks, 1999).

Gegen eine Übertragung der Ergebnisse aus Batchversuchen auf die Umwelt spricht, dass in der Realität ein Feststoff (z. B. Boden) dicht gepackt vorliegt und nicht suspendiert. Durch entstehende Kontaktflächen zwischen zwei sich berührenden Feststoffpartikeln kann in der Realität ein Teil der vorhandenen Adsorptionsplätze nicht oder nur in sehr langen Zeiträumen besetzt werden. In der Schüttelflasche erfolgt außerdem durch das Überangebot von Flüssigkeit eine kontinuierliche Lösung von Stoffen vom Sorbens.

Säulenversuche werden meist unter gesättigten Bedingungen durchgeführt. Gegen einen gesättigten Säulenversuch spricht, dass die in ein natürliches poröses Medium (z. B. Boden) eindringende Flüssigkeit je nach Sättigungsgrad in verschiedenen großen Poren bis zur Basis perkoliert, wodurch nur dem Sättigungsgrad entsprechende Anteile des Bodenvolumens am

Sorptionsvorgang teilnehmen können. In der Natur verläuft die Flüssigkeitszufuhr meist in geringeren Mengen und eher intervallmäßig, wogegen im gesättigten Säulenversuch ein Überangebot von Flüssigkeit herrscht.

Hinzu kommt, dass bei der Verwendung von gestörtem Säulenmaterial die Porenverteilung u. U. anders ist als im Gelände. So kann es durch falschen Einbau des Säulenmaterials zur Bildung von durchgängigen Makroporen am Säulenrand kommen. Durch diese Makroporen würde der überwiegende Teil der Sorptivlösung perkolieren, was im Extremfall dazu führen könnte, dass undurchlässigere Bereiche des Sorbensmaterials gar nicht oder kaum durchströmt werden. Diese Bereiche würden letztenendes eine geringere Beladung des Sorbensmaterials aufweisen. Zur Minimierung dieser Effekte empfehlen Voigt und Wippermann (1998) daher einen schichtweisen Einbau des Feststoffs unter gleichzeitiger Aufsättigung des Materials.

Ergebnisse aus Säulenversuchen kommen den realen Sorptionsbedingungen aber dennoch näher als jene aus Batchversuchen (Jackson et al., 1984), da die Sorptivlösung wie in der Realität durch den Bodenkörper perkoliert.

Letztlich kann man sagen, dass die Übertragbarkeit von Sorptionsergebnissen ins Gelände aus den genannten Gründen häufig eingeschränkt ist. Tendenziell liegt das im Batchversuch bestimmte Sorptionsvermögen etwas höher als in der Realität, wogegen das im Säulenversuch bestimmte Sorptionsvermögen etwas zu niedrig ist, aber eher den in der Umwelt möglichen Werten entspricht.

Um dies im Einzelfall zu untersuchen, könnte man auf die schon im vorhergehenden Unterkapitel beschriebenen Versuche zurückgreifen. Nachdem überprüft wurde, wie die Ergebnisse von Batch- und Säulenversuchen übereinstimmen, könnten diese Daten dann mit Ergebnissen aus Feldversuchen verglichen werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- AG Boden, 1994:  
Bodenkundliche Kartieranleitung, 4. Auflage Schweizerbart, Stuttgart.
- Anderson, M. A., M. I. Tejedor-Tejedor, R. R. Stanforth, 1985:  
Influence of aggregation on the uptake kinetics of phosphate by goethite. Environmental Science and Technology, 19, 632-637.
- Arneth, J. D., G. Milde, H. Kerndorf, R. Schleyer, 1989:  
Waste deposit influences on groundwater quality as a tool for waste type and site selection for final storage quality. Pages 399-415 in: P. Baccini (ed.): The landfill-reactor and final storage. Swiss workshop on land disposal of solid wastes, Gerzensee. Lecture Notes in Earth Sciences 20. Springer, Berlin.
- Aston, S. R., E. K. Duursma, 1973:  
Concentration effects on  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{106}\text{Ru}$  sorption by marine sediments, with geochemical implications. Netherlands Journal of Sea Research, 6, 225-240.
- Bambauer, H. U., 1993:  
Braunkohlenflugasche (BFA): Stoffbestand und Reaktivität - Grundvoraussetzungen für jegliche Verwertung. In: Projektträgerschaft BMFT „Abfallwirtschaft und Altlastensanierung“ im Umweltbundesamt (Hrsg.): Verwertung von Braunkohlenaschen in den neuen Bundesländern. Vorträge und Diskussionsbeiträge aus dem Arbeitsgespräch am 18.03.1993 im Umweltbundesamt.
- Bilkert, J. N., P. S. C. Rao, 1985:  
Sorption and leaching of three nonfumigant nematicides in soils. Journal of Environmental Science and Health, B20, 1-26.
- BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), 1993:  
Dritte allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall). Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen. Bundesanzeiger Nr. 99a.
- Bohn, H. L., B. L. McNeal, G. A. O'Connor, 1979:  
Soil chemistry. Wiley, New York.
- Borg, H., K.-U. Fehse, V. Schimm, H. Tanneberg, 2001:  
Der Einfluss des Feststoff:Lösung-Verhältnisses auf Adsorptionsisothermen aus Batchversuchen mit Boden. Landnutzung und Landentwicklung, 42, 67-71.
- Bouchard, D. C., A. L. Wood, M. L. Campbell, P. Nkedi-Kizza, P. S. C. Rao, 1988:  
Sorption nonequilibrium during solute transport. Journal of Contaminant Hydrology, 2, 209-223.
- Breck, D. W., 1974:  
Zeolite molecular sieves - structure, chemistry and use. Wiley, New York.
- Celorie, J. A., S. L. Woods, T. S. Vinson, J. D. Istock, 1989:  
A comparison of sorption equilibrium distribution coefficients using batch and centrifugation methods. Journal of Environmental Quality, 18, 307-313.
- Chrysikopoulos, C. V., P. K. Kitanidis, P. V. Roberts, 1990:  
Analysis of one-dimensional solute transport through porous media with a spatially variable retardation factor. Water Resources Research, 26, 437-446.

- Cremer, S., P. Obermann, 1991:  
Entwicklung von Routinetests zur Elution von Schwermetallen aus Abfällen und belasteten Böden. Abschlussbericht, Lehrstuhl für Geowissenschaften, Ruhr-Universität Bochum.
- Curl, R. L., G. A. Keoleian, 1984:  
Implicit-adsorbate model for apparent anomalies with organic adsorption on natural adsorbents. *Environmental Science and Technology*, 18, 916-922.
- Davis, L. E., 1934:  
Sorption of phosphates by non-calcerous Hawaiian soils. *Soil Science*, 40, 129-158.
- Dietz, S., 1995:  
Mineralogische, chemische und baustofftechnische Eigenschaften von Braunkohlenfilterasche-Zement-Systemen. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- DIN 19683, 1998:  
Bodenuntersuchungsverfahren im landwirtschaftlichen Wasserbau - physikalische Laboruntersuchungen. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 19684, 1997:  
Bodenuntersuchungsverfahren im landwirtschaftlichen Wasserbau - chemische Laboruntersuchungen. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 38414-4, 1984:  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S): Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4). Beuth Verlag, Berlin.
- Di Toro, D. M., 1985:  
A particle interaction model of reversible organic chemical sorption. *Chemosphere*, 14, 1503-1538.
- Di Toro, D. M., J. D. Mahony, P. R. Kirchgraber, A. L. O'Byrne, L. R. Pasquale, D. C. Piccirilli, 1986:  
Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy metal sorption. *Environmental Science and Technology*, 20, 55-61.
- Dzombak, D. A., F. M. M. Morel, 1986:  
Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics, and modelling. *Journal of Colloid Interface Science*, 112, 588-598.
- Enders, M. A., 1994:  
Mineralogisch/chemische Untersuchungen an Kornfraktionen von Braunkohlenfilteraschen aus dem Leipziger Revier (KW-Thierbach). Dissertation, Fachbereich Chemie, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.
- Engelmann, F., 1998:  
Verfahren und Methoden zur Ermittlung von Migrationsparametern. Seiten 303-316 in: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hrsg.): Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Band 6: H.-J. Voigt und T. Wippermann: Geochemie. Springer, Berlin.

- Falbe, J., M. Regitz (Hrsg.), 1992:  
Römpf-Chemie-Lexikon, Band. 5. Thieme, Stuttgart.
- Fehse, K.-U., H. Borg, K. Pilchowski, 2003:  
The capacity of lignite coal ash to remove pollutants from leachate in landfill sites.  
Wasser und Boden, 4, 29-33.
- Fehse, K.-U., H. Borg, 2004a:  
Mathematical description of isotherms for soils with a high sorption capacity for the substance under investigation. In Vorbereitung zur Veröffentlichung.
- Fehse, K.-U., H. Borg, E. Sorkau, K. Pilchowski, 2004b:  
Correcting the effect of the mass of soil to volume of solution ratio on sorption isotherms from batch tests. In Vorbereitung zur Veröffentlichung.
- Freundlich, H., 1907:  
Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie, Abteilung A, 54, 385-457.
- Freundlich, H., 1923:  
Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete, 3. Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- Geschwend, P. M., S. Wu, 1985:  
On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. Environmental Science and Technology, 19, 90-96.
- Gisi, U., 1990:  
Bodenökologie. Thieme, Stuttgart.
- Grover R., R. J. Hance, 1970:  
Effect of the ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine. Soil Science, 109, 136-138.
- Hagenau, J., H. Borg, 2003a:  
Einfluss der applizierten Wassermenge und Applikationsrate auf die Stoffauswaschung aus porösen Medien. Wasser und Boden, 7/8, 105-111.
- Hagenau, J., H. Borg, 2003b:  
Mathematische Beschreibung der Stoffauswaschung aus porösen Medien. Wasser und Boden, 7/8, 112-119.
- Hamaker, J. W., J. M. Thomson, 1972:  
Adsorption. In: C. A. I. Goring and J. W. Hamaker (eds.): Organic chemicals in the soil environment. Dekker, New York.
- Harter, R. D., G. Smith, 1981:  
Langmuir equation and alternate methods of studying „adsorption“ reactions in soils. Pages 167-182 in: R.H. Dowdy, D. E. Baker, J. A. Ryan and V. V. Volks (eds.): Chemistry in the soil environment. American Society of Agronomy, Special Publication 40. Madison.
- Henning, H.-G., W. Jugelt, 1987:  
Chemisches Grundwissen für Mediziner. VEB Verlag Volk und Gesundheit, Berlin.

- Hersh, C. H., 1961:  
Molecular sieves. Reinhold, New York.
- Hillel, D., 1980:  
Fundamentals of soil physics. Academic Press, New York.
- Holzapfel, T., 1993:  
Stand der Industrie-Verbundforschungsvorhaben zur Verwertung von Aschen aus Braunkohlen-Kraftwerken in der BRD und Möglichkeiten der Verwertung dieser Kraftwerksrückstände. In: Projektträgerschaft BMFT „Abfallwirtschaft und Altlastensanierung“ im Umweltbundesamt (Hrsg.): Verwertung von Braunkohlenaschen in den neuen Bundesländern. Vorträge und Diskussionsbeiträge aus dem Arbeitsgespräch am 18.03.1993 im Umweltbundesamt.
- Hornburg, V., G. W. Brümmer, 1993:  
Verhalten von Schwermetallen in Böden. 1. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 156, 467-477.
- Horzempa, L. M., D. M. Di Toro, 1983:  
PCB partitioning in sediment-water systems: the effect of sediment concentration. Journal of Environmental Quality, 12, 373-380.
- Ismail, A. H., 1978:  
Untersuchungen zur Kinetik des Ionenaustausches am Zeolith NaA in Gegenwart von Natriumtriposphat. Diplomarbeit, Sektion Chemie, Wissenschaftsbereich Technische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale.
- Jackson, D. R., B. C. Garrett, T. A. Bishop, 1984:  
Comparison of batch and column methods for assessing leachability of hazardous waste. Environmental Science and Technology, 18, 668-673.
- Jander, G., K. F. Jahr, 1989:  
Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen. Walter de Gruyter, Berlin.
- Janovsky, A., 1999:  
Verhalten von Braunkohlenfilteraschen unter variablen pH-Bedingungen. Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig.
- Karickhoff, S. W., D. S. Braun, 1978:  
Paraquat sorption as a function of particle size in natural sediments. Journal of Environmental Quality, 7, 246-252.
- Kowalzik, A., I. Urban, A. Wahl und K. Pilchowski, 1995:  
Adsorptive Abtrennung von LCKW aus Modellabwasser mit Adsorberpolymeren und Aktivkohlen, Teil 1: Kinetik und Isothermen der Adsorption von 1,2-Dichlorethan. Vom Wasser, 85, 363-376.
- Kukowski, H., 1989:  
Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien in Böden. Dissertation, Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- Kümmel, R., E. Worch, 1990:  
Adsorption aus wässrigen Lösungen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

- Kurdi, F., H. E. Doner, 1983:  
Zinc and copper sorption and interaction in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 873-876.
- Kurtz, T., E. E. DeTurk, R. H. Bray, 1946:  
Phosphate adsorption by Illinois soils. *Soil Science*, 61, 111-124.
- Küster, F. W., 1894:  
Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen“ Lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 13, 445-458.
- Langmuir, I., 1918:  
The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Lee, L. S., P. S. C. Rao, M. L. Brusseau, R. A. Ogwada, 1988:  
Nonequilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, 779-793.
- Lion, L. W., T. B. Stauffer, W. C. MacIntyre, 1990:  
Sorption of hydrophobic compounds on aquifer materials: analysis methods and the effect of organic carbon. *Journal of Contaminant Hydrology*, 5, 215-234.
- Litz, N., H.-P. Blume, 1985:  
Das Verhalten des Herbizids 2.4.5.-T in deutschen Acker- und Waldböden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 148, 289-305.
- Luckner, L., W. M. Schestakow, 1986:  
Migrationsprozesse im Boden- und Grundwasserbereich. *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, Leipzig.
- Mackay, D., B. Powers, 1987:  
Sorption of hydrophobic chemicals from water: a hypothesis for the mechanism of the particle concentration effect. *Chemosphere*, 16, 745-757.
- MacIntyre, W. G., T. B. Stauffer, 1988:  
Liquid chromatography applications to determination of sorption on aquifer materials. *Chemosphere*, 17, 2161-2173.
- MacIntyre, W. G., T. B. Stauffer, C. P. Antworth, 1991:  
A comparison of sorption coefficients determined by batch, column, and box methods on a low organic carbon aquifer material. *Ground Water*, 29, 908-913.
- Maraqa, M. A., X. Zhao, R. B. Wallace, T. C. Voice, 1998:  
Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques. *Soil Science Society of America Journal*, 62, 142-152.
- Mayer, R. (1978):  
Adsorptionsisothermen als Regelgrößen beim Transport von Schwermetallen. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 141, 11-28.
- McDonald, L. M., V. P. Evangelou, 1997:  
Optimal solid-to-solution ratios for organic chemical sorption experiments. *Soil Science Society of America Journal*, 61, 1655-1659.

- McKinley, J. P., E. A. Jenne, 1991:  
Experimental investigation and review of the „solid concentration“ effect in adsorption studies. *Environmental Science and Technology*, 25, 2082-2087.
- Müller, M., 1994:  
Steinkohlenflugasche als Bestandteil der Deponiebasisabdichtung. Diplomarbeit, Lehrstuhl für Grundbau und Bodenmechanik, Fakultät für Bauingenieurwesen, Ruhr-Universität Bochum.
- O'Connor, D. J., J. P. Connolly, 1980:  
The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, 14, 1517-1523.
- OECD, 1993:  
Adsorption/Desorption. OECD guideline for testing chemicals 106.
- Olsen, S. R., F. S. Watanabe, 1957:  
A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Proceedings*, 21, 144-149.
- Oscik, J., 1982:  
Adsorption. Ellis Horwood series in physical chemistry. Polish Scientific Publication, Warschau.
- Pilchowski, K., 2002:  
Mündliche Information. Arbeitsgruppe Umweltchemie und Umweltschutztechnologie, Institut für Analytik und Umweltchemie, Fachbereich Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale.
- Pilchowski, K., 2003:  
Vorlesungsskript „Adsorptive Trennprozesse“. Arbeitsgruppe Umweltchemie und Umweltschutztechnologie, Institut für Analytik und Umweltchemie, Fachbereich Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale.
- Pöhl, K., 1994:  
Zur Konstitution und Hydratation deutscher Braunkohlenfilteraschen. Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig.
- Richter, G., 2003:  
Verlagerung von Sulfat in Böden und Ableitung von Empfehlungen zur Steuerung des Eintrags in das Grundwasser. UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, UFZ-Bericht Nr. 15/2003.
- Rohatgi, N., K. Y. Chen, 1975:  
Transport of trace metals by suspended particulates on mixing with seawater. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 47, 2298-2320.
- Schimm, V., 2003:  
Sorptionsvermögen für Schwermetalle der Böden im Raum Erfurt. Dissertation, Institut für Agrartechnik und Landeskultur, Landwirtschaftliche Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale.
- Schluchting, E., 1995:  
Bodenkundliches Praktikum. Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte und Geowissenschaftler. Blackwell, Berlin.

- Schmidt, G. C., 1894:  
Über Adsorption. Zeitschrift für physikalische Chemie, 15, 56-64.
- Schnoor, J. L., 1996:  
Environmental modelling. Fate and transport of pollutants in water, air, and soil. Wiley, New York.
- Servos, M. R., D. C. G. Muir, 1989:  
Effect of suspended sediment concentration on the sediment to water partition coefficient for 1,3,6,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Environmental Science and Technology, 23, 1302-1306.
- Sparks, D. L., 1999:  
Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. Pages 135-191 in D. L. Sparks (ed.): Soil physical chemistry. CRC Press, New York.
- Spitz, K., J. Moreno, 1996:  
A practical guide to groundwater and solute transport modelling. Wiley, New York.
- Sposito, G., 1979:  
Derivation of the Langmuir equation for ion exchange reactions in soils. Soil Science Society of America Journal, 43, 197-199.
- Staples, C. A., S. J. Geiselmann, 1988:  
Influence of sorbent concentration on sorption of kepone to solids. Environmental Toxicology and Chemistry, 7, 139-142.
- StatSoft Inc., 1996:  
Statistica für Windows, Version 5.1 (Computerprogramm). StatSoft Inc., Tulsa, OK.
- Suzuki M., T. Yamada, T. Miyazaki, K. Kawazoe, 1978:  
Sorption and accumulation of cadmium in the sediment of the Tama River. Water Research, 13, 57-63.
- Tanneberg, H., 2001:  
Mündliche Information. Institut für Bodenkunde und Pflanzenernährung, Landwirtschaftliche Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale.
- Theng, B. K. G., G. G. Ristori, C. A. Santi, H. J. Percival, 1999:  
An improved method for determining the specific surface areas of topsoils with varied organic matter content, texture and clay mineral composition. European Journal of Soil Science, 50, 309-316.
- Thiem, D., 1998:  
Wie sehr gefährden alte DDR-Hausmülldeponien das Grundwasser? Diplomarbeit, Institut für Agrartechnik und Landeskultur, Landwirtschaftliche Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale.
- Uygur, V., D. L. Rimmer, 2000:  
Reactions of zinc with iron-oxide coated calcite surfaces at alkaline pH. European Journal of Soil Science, 51, 511-516.
- Voigt, H.-J., T. Wippermann, 1998:  
Geochemie. Springer, Berlin.

VGB/VDEW, (1992):

Verwertungskonzept für Reststoffe aus Kohlekraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland. Technisch-Wissenschaftliche Berichte „Verwertung/Entsorgung“, VGB-TW 702.

Voice, T. C., C. P. Rice, W. J. Weber, 1983:

Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. Environmental Science and Technology, 17, 513-518.

Voice, T. C., W. J. Weber, 1985:

Sorbent concentration effect in liquid/solid partitioning. Environmental Science and Technology, 19, 789-796.

Wahl, A., G. Matthies, I. Urban, K. Pilchowski, 1996:

Adsorptive Abtrennung von LCKW aus Modellabwasser mit Adsorberpolymeren und Aktivkohlen, Teil 2: Dynamik der Adsorption von 1,2-Dichlorethan. Vom Wasser, 86, 189-204.

Wang, X., C. P. L. Grady, 1994:

Comparison of biosorption isotherms for di-n-butyl-phtalate by live and dead bacteria. Water Research, 28, 1247-1251.

Wechmann, A., 1966:

Hydraulik. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin.

Wedler, G., 1970:

Adsorption. Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption. Verlag Chemie, Weinheim.

Wienberg, R., 1998:

Adsorption und Desorption. Seiten 209-222 in: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hrsg.): Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Band 5: W. Hiltmann und B. Stribrny: Tonmineralogie und Bodenphysik.

Wilke, B. M., 1985:

Selensorption an Waldhumusformen. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 148, 185-192.

Wittmann, U., 1993:

Zur Entwicklung des Braunkohlenascheaufkommens in den neuen Bundesländern bis zum Jahr 2000. In: Projektträgerschaft BMFT „Abfallwirtschaft und Altlastensanierung“ im Umweltbundesamt (Hrsg.): Verwertung von Braunkohlenaschen in den neuen Bundesländern. Vorträge und Diskussionsbeiträge aus dem Arbeitsgespräch am 18.03.1993 im Umweltbundesamt.

Wolt, J., 1994:

Soil solution chemistry. Applications to environmental science and agriculture. Wiley, New York.

## **Anhang 1**

**Herleitung der Langmuir-Isothermengleichung**

**nach Schnoor (1996)**

Bei einer Sorptionsreaktion lagern sich die Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen) an verfügbare Plätze einer Oberfläche an. Allgemein gilt daher:



$P_f$  = freier Platz, der zur Sorption zur Verfügung steht

$T$  = Teilchen, das zur Sorption zur Verfügung steht

$PT$  = mit Teilchen besetzter Platz

Nach der Einstellung des Sorptionsgleichgewichts bildet die Konzentration der mit Teilchen besetzten Plätze mit der Konzentration der freien Plätze und der Konzentration der freien Teilchen ein Verteilungsverhältnis mit der Gleichgewichtskonstante K:

$$K = \frac{[PT]}{[P_f] \cdot [T]} \quad [1.2]$$

K = Gleichgewichtskonstante

$[PT]$  = Konzentration der sorbierten Teilchen bzw. besetzten Plätze

$[P_f]$  = Konzentration der freien Plätze

$[T]$  = Konzentration der freien Teilchen in Lösung

Die Gesamtkonzentration der zur Verfügung stehenden Plätze ergibt sich als Summe aus den mit Teilchen besetzten Plätzen und den unbesetzten Plätzen:

$$[P_g] = [PT] + [P_f] \quad [1.3]$$

$[P_g]$  = Gesamtkonzentration der Sorptionsplätze

Da die Anzahl der Plätze begrenzt ist, stellt sich mit zunehmender Sorption eine Sättigung der verfügbaren Sorptionsplätze ein. Wenn alle Sorptionsplätze besetzt sind, kann nichts mehr sorbiert werden.  $P_g$  ist demnach der Grenzwert für eine maximale Beladung des Sorbens.

Wird Gleichung [2.3] nach  $[P_f]$  umgestellt und in Gleichung [2.2] eingesetzt, erhält man:

$$K = \frac{[PT]}{([P_g] - [PT]) \cdot [T]} \quad [1.4]$$

Daraus ergibt sich durch Umformung:

$$[PT] = ([P_g] \cdot [T] - [PT] \cdot [T]) \cdot K = [P_g] \cdot [T] \cdot K - [PT] \cdot [T] \cdot K \quad [1.5]$$

und:

$$[PT] + [PT] \cdot [T] \cdot K = [P_g] \cdot [T] \cdot K \quad [1.6]$$

sowie:

$$[PT] \cdot (1 + [T] \cdot K) = [P_g] \cdot [T] \cdot K \quad [1.7]$$

und man erhält:

$$[PT] = \frac{[P_g] \cdot K \cdot [T]}{1 + K \cdot [T]} \quad [1.8]$$

Nach der eingangs verwendeten Nomenklatur entspricht  $a_{eq} = [PT]$ ,  $a_m = [P_g]$  und  $C_{eq} = [T]$ .  $K$  wird umbenannt in  $K_L$ . Damit erhält man aus Gleichung [2.8] die Langmuir-Gleichung in der üblichen Ausdrucksweise:

$$a_{eq} = a_m \cdot \frac{K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad [1.9]$$

$a_{eq}$  = Gleichgewichtsbeladung des Sorbens mit dem Sorptiv (mg/g)

$a_m$  = maximale Beladung des Sorbens mit dem Sorptiv (mg/g)

$K_L$  = Langmuir-Verteilungskoeffizient (l/g)

$C_{eq}$  = Gleichgewichtskonzentration des Sorptivs in der Lösung (mg/l)

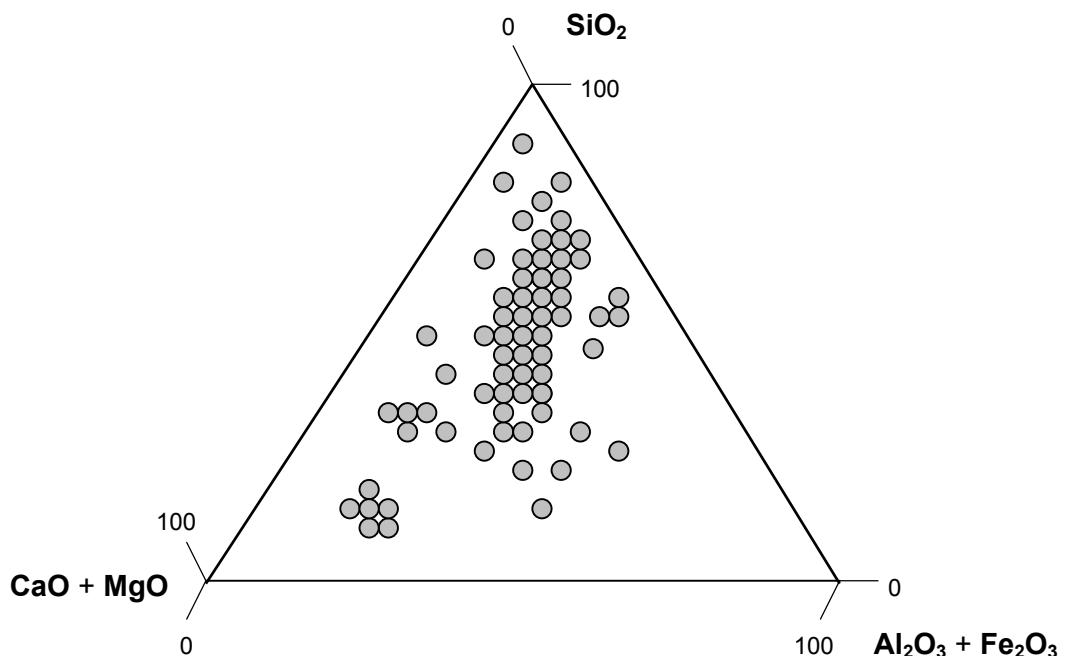
## **Anhang 2**

**Ergänzende Angaben zu Probenahme, Vorbehandlung  
und Eigenschaften der verwendeten Braunkohlenasche**

Durch die Verbrennung von Braunkohle fielen in der ehemaligen DDR enorme Mengen Asche an. Im Jahr 1989 waren es z. B. 14 Millionen Tonnen BKA (VGB/VDEW, 1992; Wittmann, 1993).

Nach Dietz (1995) hat die Herkunft der verwendeten Braunkohle den größten Einfluss auf die Beschaffenheit der nach der Verbrennung verbleibenden Asche, gefolgt von verbrennungs-technischen Faktoren wie Kesseltyp und Verweilzeit im Brennraum sowie Mahlung der Kohle und Entaschungssystem.

Die Variation der chemischen Zusammensetzung von Braunkohlenflugasche ist in Abbildung 2.1 dokumentiert. Darin sind Braunkohlenaschen (BKA) aus Kohlen von verschiedenen Bergbaurevieren nach ihrem Gehalt an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} + \text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  eingezeichnet. Die einzelnen Punkte kennzeichnen verschiedene Reviere, die in der genannten Quelle jedoch nicht namentlich zugeordnet waren. Es ist zu erkennen, dass sich die Aschen in ihren Inhaltsstoffen stark unterscheiden und es die typische Zusammensetzung der BKA (ohne z. B. das Herkunftsgebiet der Kohle zu nennen) nicht gibt.



**Abbildung 2.1:** Beispiele für die Variation der chemischen Zusammensetzung von Braunkohlenflugasche aus verschiedenen Bergbaurevieren (generalisiert nach Bambauer, 1993).

Holzapfel (1993) gibt für die Zusammensetzung der BKA aus den Revieren Niederlausitz, Oberlausitz und Halle/Leipzig folgende Werte an (Tabelle 2.1).

**Tabelle 2.1:** Typische Zusammensetzung der Braunkohlenasche Ostdeutschlands (%). Angegeben sind Mittelwerte und in Klammern die jeweilige Bandbreite (Holzapfel, 1993).

Bestandteil	Niederlausitz	Oberlausitz	Halle/Leipzig
SiO <sub>2</sub>	66 (50-80)	50 (40-60)	50 (40-60)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 (7-15)	30 (24-35)	12 (7-16)
MgO	1 (0-4)	3 (1-5)	3 (1-6)
CaO	8 (5-12)	4 (2-3)	23 (12-33)
SO <sub>3</sub>	1 (0-4)	3 (1-5)	3 (1-7)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 (5-25)	4 (2-8)	8 (6-14)
Spurenelemente	0,5 (0,3-0,7)	2 (1-4)	0,4 (0,2-0,6)

Ergänzende Angaben zu chemischen Analysen, Spurenelementgehalten und Korngrößenverteilung von Braunkohlenflugaschen aus den Kraftwerken Thierbach, Mumsdorf und Deuben sind in Janovsky (1999) zusammengefasst

#### *Gewinnung und Vorbehandlung*

Bei der für die Sorptionsversuche verwendeten BKA handelt es sich um Hausbrandasche aus handelsüblichen Braunkohlebriketts, die aus dem Lausitzer Raum stammen.

Die Gewinnung der BKA erfolgte durch die Verbrennung der Briketts in einem normalen Hausbrandofen. Bei der Herstellung der BKA wurde nur sauberes Brennmaterial ohne Verunreinigungen durch Holz, Plastik etc. verwendet und auf eine vollständige Verbrennung der Kohle geachtet. In mehreren Brennvorgängen wurden insgesamt ca. 80 l Asche gewonnen.

Nach dem Abkühlen der BKA erfolgte eine erste mechanische Mischung. Die Lagerung der BKA erfolgte unter gleichbleibend trockenen und kühlen Bedingungen in verschlossenen Plastikeimern.

Für die Durchführung der Sorptionsversuche wurden nur vergleichsweise geringe BKA-Mengen benötigt. Die notwendige Menge wurde aus mehreren Teilproben zusammengesetzt, die nachfolgend abermals intensiv gemischt wurden. Dieses Vorgehen diente der bestmöglichen Beseitigung von eventuell vorhandenen, visuell nicht sichtbaren, Inhomogenitäten in der Materialzusammensetzung.

Durch eine nachfolgende Siebung der BKA auf  $\leq 2\text{mm}$  erfolgte eine Entfernung von groben Anteilen und eine abermalige Vermischung der Probe. Danach wurde die BKA in kleinen Mengen (ca. 50 ml) bei 40 °C 24 Stunden in einem Trockenschrank getrocknet. Dieses Vorgehen diente der Beseitigung von eventuell vorhandenen Feuchteunterschieden, die beim

Abwiegen von kleinen Mengen Fehler verursacht hätten, da feuchtere Asche deutlich schwerer ist als trockenere. Bis zur Verwendung der BKA erfolgte die Lagerung in dicht schließenden Plastikflaschen.

### *Eigenschaften*

Da in der vorliegenden Arbeit nicht die Untersuchung der speziellen Mechanismen des Sorptionsprozesses von  $Zn^{++}$  an BKA im Vordergrund steht, sondern es im Grunde um die Untersuchung der methodischen Durchführung von Sorptionsversuchen geht, wurde auf eine weitergehende stoffliche Untersuchung der verwendeten BKA verzichtet, zumal gezeigt wurde, dass die allgemeine stoffliche Zusammensetzung der Lausitzer BKA recht gut untersucht ist.

Unabhängig davon wurden einige grundlegende Eigenschaften der als Sorbens verwendeten Asche untersucht, deren Kenntnis für die Durchführung der Sorptionsversuche vorteilhaft ist. Zusätzlich zu den in Kapitel 3.2 genannten Eigenschaften wurden die gesättigte Wasserleitfähigkeit und scheinbare Dichte untersucht.

Die gesättigte Wasserleitfähigkeit wurde im Rahmen von Vorversuchen für die Säulenexperimente nach DIN 19683 bestimmt. Sie wird allgemein durch den  $k_f$ -Wert ausgedrückt und beträgt für die verwendete BKA ca. 5 cm/h (120 cm/d). Bezogen auf Böden ist dies ein recht hoher Wert, der nur von Sandböden bzw. von Böden mit guter Gefügeentwicklung erreicht wird (AG Boden, 1994).

Die Messung der wahren Dichte  $\rho_F$  (oder auch Feststoffdichte) erfolgte mit dem Heliumpyknometer MUP Multipyknometer (Firma Quantachrome, Odelzhausen) und ergab im Mittel einen Wert von 2,84 g/cm<sup>3</sup> (vgl. Tabelle 1, Kapitel 3.2). Die wahre Dichte kennzeichnet die Dichte des Sorbensmaterials und ist definiert als Quotient aus der Sorbensmasse M und dem Feststoffvolumen  $V_F$ :

$$\rho_F = \frac{M}{V_F} \quad [2.1]$$

$\rho_F$  = wahre Dichte oder Feststoffdichte (g/cm<sup>3</sup>)

M = Masse des Sorbens (g)

$V_F$  = Feststoffvolumen (g/cm<sup>3</sup>)

Die scheinbare Dichte  $\rho_K$  (oder auch Korndichte) kennzeichnet die durchschnittliche Dichte eines Aschepartikels. Sie ist definiert als Masse der Adsorbenskörner M bezogen auf ihr Kornvolumen  $V_K$ , wobei sich das Kornvolumen aus dem Feststoffvolumen  $V_F$  und dem Volumen der Poren  $V_P$  zusammensetzt:

$$\rho_K = \frac{M}{V_K} = \frac{M}{V_P + V_F} \quad [2.2]$$

$\rho_K$  = scheinbare Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )

$V_K$  = Kornvolumen ( $\text{cm}^3$ )

$V_P$  = Porenvolumen ( $\text{cm}^3$ )

Die experimentelle Bestimmung erfolgte ebenfalls pyknometrisch. Als Pyknometerflüssigkeit diente Quecksilber, da es unter Normalbedingungen nicht in die Sorbensporen eindringt (Kümmel und Worch, 1990). Als scheinbare Dichte wurde ein Wert von  $0,65 \text{ g/cm}^3$  ermittelt.

Das Verhältnis aus scheinbarer und wahrer Dichte gibt Auskunft darüber, wie groß der Volumenanteil des Feststoffs an einem Sorbenschliff ist. Durch die Subtraktion dieses Wertes von 1 erhält man den Porenanteil eines Partikels  $\varepsilon_K$  (Kornporosität):

$$\varepsilon_K = 1 - \frac{\rho_K}{\rho_F} \quad [2.3]$$

$\varepsilon_K$  = Kornporosität (%)

Für die BKA errechnet sich aus den Werten für die wahre Dichte ( $2,84 \text{ g/cm}^3$ ) und die scheinbare Dichte ( $0,65 \text{ g/cm}^3$ ) ein Feststoffanteil von ca. 23 %, woraus sich mit Gleichung [2.3] ein Porenanteil von ca. 77 % am Gesamtvolume eines Aschepartikels ergibt.

Die Bettdichte  $\rho_B$  (oder auch Schüttichte) kennzeichnet die Dichte einer beliebigen Aschemenge bezogen auf ein größeres Volumen z. B. eines Gefäßes. Sie wird in der Bodenkunde auch als Lagerungsdichte bezeichnet und ist als Quotient aus Sorbensmasse  $M$  und Volumen der Sorbenschüttung  $V_R$  definiert:

$$\rho_B = \frac{M}{V_R} = \frac{M}{V_{ZK} + V_K} = \frac{M}{V_{ZK} + V_P + V_F} \quad [2.4]$$

$\rho_B$  = Bettdichte ( $\text{g/cm}^3$ )

$V_R$  = Volumen der Sorbenschüttung ( $\text{cm}^3$ )

$V_{ZK}$  = Zwischenkornvolumen ( $\text{cm}^3$ )

Als Bettdichte wurde 0,3 ermittelt ( $30 \text{ g Asche} / 100 \text{ cm}^3$ ). Die Größe des Zwischenkornvolumens wird durch die Art des Einfüllens des Sorbens (z. B. in eine Säule) beeinflusst und kann sich auch während des Sorptionsexperiments ändern. Es empfiehlt sich daher ein stets gleicher Einbau des Sorbens mittels definierter Verdichtung (Kümmel und Worch, 1990).

Substrahiert man analog zu Gleichung [2.3] das Verhältnis aus Bettdichte und scheinbarer Dichte von 1, erhält man den Anteil des Porenvolumens zwischen den Sorbenschliffen (Zwischenkornporen) am Gesamtvolume einer Aschemenge (hier ca. 54 %). Substrahiert man

dagegen das Verhältnis aus Bettdichte und wahrer Dichte von 1, erhält man den Anteil des Gesamtporenvolumens (Volumen aller vorhandener Poren) am Gesamtvolume einer Aschemenge (Gesamt- oder Bettporosität  $\varepsilon_B$ ):

$$\varepsilon_B = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_F} \quad [2.5]$$

$\varepsilon_B$  = Gesamt- oder Bettporosität (%)

Für die Asche erhält man einen Wert von ca. 0,89, d.h. ca. 89 % des verwendeten Aschevolumens sind Poren.

Die spezifische Oberfläche der Asche wurde mittels BET-Verfahren mit einem Flow Sorb 2300 II (Firma Micromeritics, Mönchengladbach) bestimmt. Die Anwendung dieses Verfahrens war möglich, da die verwendete Asche nur Spuren organischer Bestandteile enthält. Organische Substanz kann u. U. Poren verkleben und so den Zugang zu den inneren Oberflächen behindern, was zu einer geringeren Beladung des Sorbens führt (Theng et al., 1999). Je größer die spezifische Oberfläche eines Sorbens ist, umso mehr Ionen, Atome oder Moleküle können angelagert werden. Für die verwendete BKA wurde eine spezifische Oberfläche von  $34,4 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt. Dieser Wert ist geringer als erwartet. Das lässt die Vermutung zu, dass nicht alle zugänglichen Hohlräume erfasst wurden. Das liegt jedoch nicht an organischer Substanz, die die Poren verklebt, sondern an der speziellen Struktur der Aschepartikel (s. u.).

Der Wert für das Gesamtporenvolumen schlussfolgert (neben der Korngrößenverteilung) vor allem aus der Struktur der Aschepartikel. Diese bestehen im Wesentlichen aus kugelförmigen kristallinen Partikeln die bei der Verbrennung entstehen. Diese Partikel sind porös und innen hohl, wodurch neben der äußeren eine innere Oberfläche entsteht. Einzelheiten zur Struktur und mineralogischen und chemischen Zusammensetzung der Aschepartikel kann man z. B. in Enders (1994), Pöhl (1994) und Janovsky (1999) nachlesen.

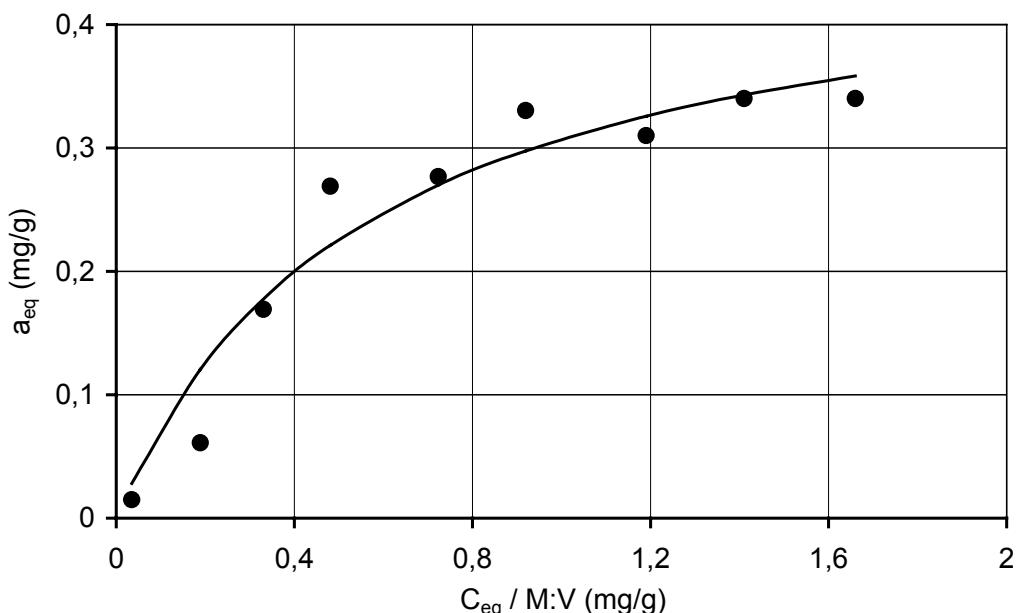
### Sorptionsfähigkeit

Eigene Untersuchungen zur Sorptionsfähigkeit von Braunkohlen-Hausbrandasche in Deponien zeigen, dass die Asche wegen ihrer chemischen Zusammensetzung und relativ großen spezifischen Oberfläche im Vergleich zu anderen Abfallkomponenten potentiell große Schadstoffmengen aus dem Deponiesickerwasser entfernen kann (Fehse et al., 2003).

Als Sorptive wurden bei diesen Untersuchungen zusätzlich zum Kation  $Zn^{++}$  (vgl. Kapitel 3.2) das Anion  $NO_3^-$  und der organische ladungsneutrale unpolare Stoff 1,2-Dichlorethan (1,2-DCE) verwendet. Nitrat repräsentiert in seinem Sorptionsverhalten die in Böden nur schwach

sorbierten und damit vergleichsweise mobilen Anionen. Es wurde gewählt, weil die verwendete Asche kein auswaschbares Nitrat enthält, wohl aber andere Anionen, wie z. B. Chlorid, was in Elutionsversuchen nach DIN 38414 S4 nachgewiesen wurde. 1,2-DCE besitzt keine Ladung und ist unpolär. Es gehört zur Stoffgruppe der aliphatischen leichtflüchtigen Chlor-kohlenwasserstoffe, die vielseitig in Industrie und Gewerbe genutzt werden und deren Vertreter häufig auch im Grundwasser im Abstrom von Deponien gefunden wurden (Arneth et al., 1989). Wegen ihrer umweltschädigenden Wirkung müssen sie aus den Wässern z. B. adsorptiv abgetrennt werden (Kowalzik et al., 1995; Wahl et al., 1996)

Die Ergebnisse der Versuche mit BKA und  $Zn^{++}$  zeigen, dass die Asche ein hohes Sorptionsvermögen für  $Zn^{++}$  hat (vgl. Kapitel 4.2.1). Erst bei einer Beladung von  $> 60 \text{ mg Zn}^{++}/\text{g Asche}$  treten erste Sättigungserscheinungen auf (Abbildung 14). Dagegen stellte sich bei  $\text{NO}_3^-$  schon wesentlich früher eine Sättigung ein: 1 g Asche kann maximal 0,48 mg Nitrat sorbieren (Abbildung 2.2). Ihr Sorptionsvermögen für  $Zn^{++}$  ist also mehr als einhundertfach größer als für Nitrat.

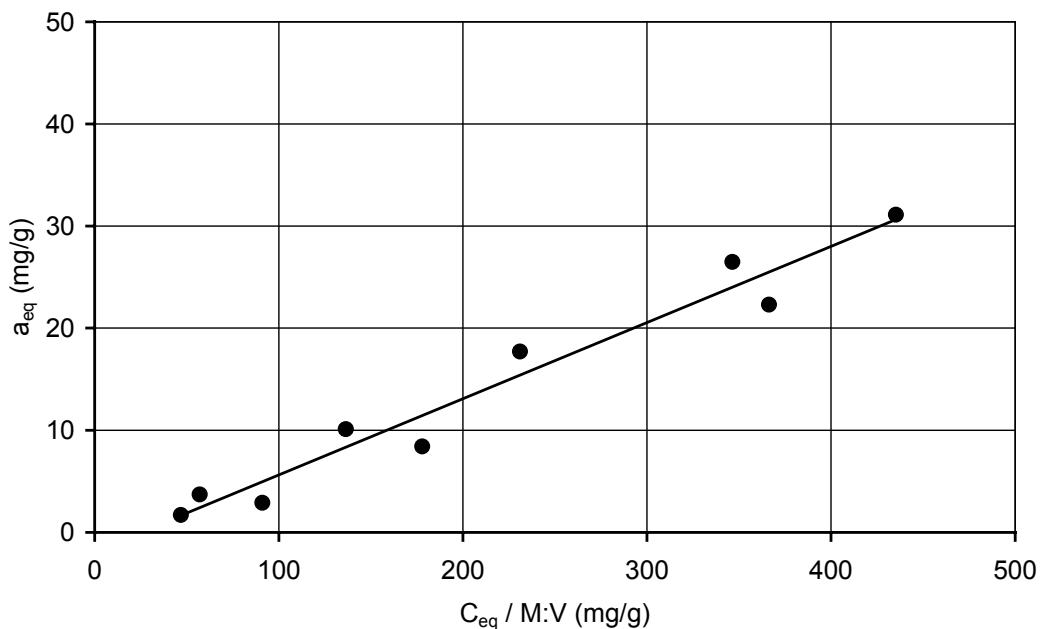


**Abbildung 2.2:** Sorbierte  $\text{NO}_3^-$ -Gleichgewichtsmenge je g Braunkohlenasche ( $a_{eq}$ ) in Bezug zur  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq}$ ) in M:V-normierter Form. Regressionswerte für die Langmuir-Gleichung (vgl. Kapitel 2.2.2.4):  $a_m = 0,48$ ,  $K_L = 1,77$ ,  $R^2 = 0,936$ .

In den hier durchgeführten Batchversuchen war eine Sättigung der Asche mit 1,2-DCE und/oder deren Beginn nicht zu beobachten (Abbildung 2.3). Ihr Sorptionsvermögen pro g Sorbens für 1,2-DCE ist höher als für Nitrat. Die 1,2-DCE-Beladungen wurden jedoch mit

sehr hohen Lösungskonzentrationen (vgl. Anhang 5) bis fast zur maximalen Löslichkeit des 1,2-DCE erzielt, die in der Realität kaum vorkommen. Arneth et al. (1989) nennen für das Vorkommen der Vertreter der aliphatischen leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe in kontaminiertem Grundwasser maximale Werte von einigen hundert mg/l.

Letztendlich kann man also sagen, dass Asche im Deponiegut große Mengen an Kationen, insbesondere Schwermetallionen zurückhalten kann, aber nur relativ geringe Mengen an Anionen und ladungsneutralen Stoffen sorbiert. Zu den beiden Letztgenannten gehören leider auch viele umweltrelevante Verbindungen. Mit dem hier ermittelten Sorptionsvermögen lassen sich die Ergebnisse von Grundwasseranalysen aus dem Umfeld von Deponien erklären. Dort sind die Konzentrationen von Anionen und ladungsneutralen Stoffen im Abstrom oft deutlich höher als im Anstrom, während die Schwermetallkonzentrationen gleich sind.



**Abbildung 2.3:** Sorbierte 1,2-DCE-Gleichgewichtsmenge (1,2-Dichlorethan) je g Braunkohlenasche ( $a_{eq}$ ) in Bezug zur 1,2-DCE-Konzentration in der Gleichgewichtslösung ( $C_{eq}$ ) in M:V-normierter Form ( $y = 0,075x - 1,84$ ,  $R^2 = 0,958$ ).

### **Anhang 3**

#### **Bedeutung der Kinetik für die Auswertung der Säulenversuche**

In einer gesättigten Bodensäule fließt die Lösung am schnellsten durch die großen Poren. In ihnen ist die Zeitspanne, in der Sorption stattfinden kann, somit am geringsten. Sie stellt damit in Bezug auf die Vollständigkeit der Sorption den ungünstigsten Fall dar, der nachfolgend betrachtet werden soll.

Der Durchfluss einer Lösung durch eine Pore in Form einer zylindrischen Kapillare wird durch die Hagen-Poiseuille-Gleichung beschrieben. Sie lautet:

$$Q = \frac{r^4 \cdot g \cdot \pi \cdot \rho}{8 \cdot \nu} \cdot \frac{d\Psi}{dz} \quad [3.1]$$

$Q$  = Durchflussrate durch eine Pore ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$r$  = Radius der Pore (m)

$g$  = Fallbeschleunigung ( $9,81 \text{ m/s}^2$ )

$\pi$  = Kreiszahl (3,14)

$\rho$  = Dichte der Lösung ( $\text{kg/m}^3$ )

$\nu$  = Viskosität der Lösung ( $\text{kg/m/s}$ )

$d\Psi$  = Potentialunterschied zwischen zwei Punkten (m); ist hier gleich der Höhe der anliegenden Wassersäule

$dz$  = Abstand zwischen diesen Punkten (m); ist hier gleich der Höhe der Sorbensschüttung

Die größte Pore in den hier verwendeten Bodensäulen hatte einen visuell geschätzten Durchmesser von ca. 0,01 mm ( $r = 0,005 \text{ mm}$ ). Die Dichte der Lösung wird mit  $1 \text{ g/cm}^3$  angenommen, die Viskosität bei  $20^\circ\text{C}$  mit  $0,001 \text{ kg/m/s}$ , die Höhe der anliegenden Wassersäule und der Sorbensschüttung betragen meist rund 1 cm. Setzt man diese Werte unter Berücksichtigung der Einheiten in Gleichung [3.1] ein, erhält man einen Durchfluss durch die Pore von ca.  $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Das Volumen der betrachteten Pore beträgt bei einer angenommenen geraden Kreiszylinderform ( $V = \pi \cdot r^2 \cdot h$ ) ca.  $7,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$ . Bei einem Durchfluss von  $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$  wird dieses Volumen in  $7,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 : 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s} = 330 \text{ s} = 5,5 \text{ min}$  komplett ausgetauscht. Da Bodenporen nicht vollkommen gerade sondern gewunden sind, ist die tatsächliche Porenlänge bzw. das Porenvolumen und damit die benötigte Zeit für einen Austausch (und damit auch die Kontaktzeit) sogar größer als hier überschlägig berechnet.

Die Poren in den BKA-Säulen waren kleiner als die in den Bodensäulen, wodurch sich bei gleicher Höhe der anliegenden Wassersäule eine längere Verweilzeit der Lösung ergibt. In der Zeolithsäule konnten dagegen wesentlich größere Poren festgestellt werden, was, wiederum bei gleicher Höhe der anliegenden Wassersäule, auf eine wesentlich kürzere Verweilzeit schließen lässt. Zum Erreichen der in dieser Arbeit üblicherweise angestrebten Durchflussrate von 100 ml/h wurde die Höhe der Wassersäule über den BKA-Säulen entsprechend vergrößert und über den Zeolith-Säulen entsprechend verringert, so dass die Verweilzeit in der jeweils größten Pore bei allen drei Sorbentien letztlich wohl ähnlich war.

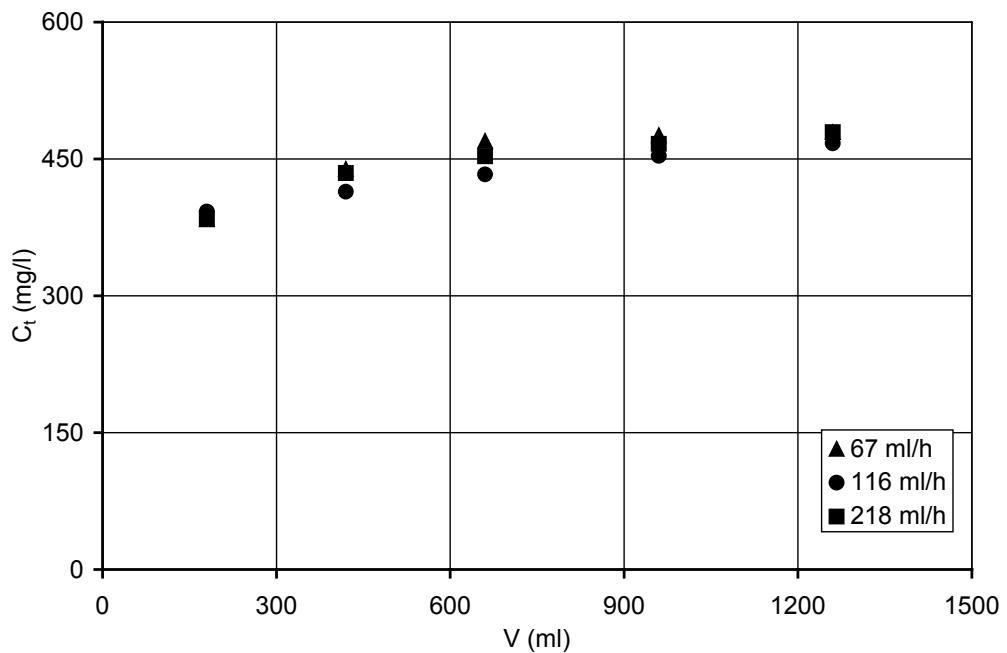
Die Kinetikversuche mit Boden und BKA (Abbildung 9 in Kapitel 4.1) ergaben, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Feststoff und Lösung schon bei einer Kontaktzeit von < 1 min einstellt. Daraus kann man schlussfolgern, dass die hier errechnete Kontaktzeit in den Säulenversuchen von mindestens 5,5 min bei diesen beiden Sorbentien für die Einstellung eines Gleichgewichts ausreicht.

Die Kinetikversuche mit Zeolith (Abbildung 10 in Kapitel 4.1) zeigen, dass für die Einstellung eines Gleichgewichtes beim Zeolith mehrere Stunden notwendig sind. Um eine ausreichend große Kontaktzeit zwischen Zeolith und Sorptiv zu gewährleisten, hätten daher sehr kleine Durchflussraten eingestellt werden müssen, was bei dem hier gewünschten gesättigten Durchfluß technisch nicht möglich war.

Wie in Kapitel 3.4 angedeutet, ist es schwierig bei verschiedenen Säulen die gleiche Durchflußrate zu erreichen. Da nach den obigen Betrachtungen die Verweilzeit der Lösung in der Säule jedoch deutlich größer ist als zur Einstellung eines Gleichgewichts notwendig, dürften sich leichte Unterschiede in den Durchflussraten nicht auf die Sorptionsergebnisse auswirken. Um das experimentell zu untermauern, wurden Säulenversuche mit BKA bei drei unterschiedlichen Durchflussraten (eingestellt durch Änderung der Wassersäulenhöhe) aber sonst identischen Bedingungen durchgeführt (Sorbensmasse = 0,9 g, Ausgangskonzentration der Sorptivlösung ca. 500 mg/l). Angestrebt waren die übliche Rate von 100 ml/h sowie die Hälfte (50 ml/h) und das Doppelte davon (200 ml); erreicht wurden 67, 116 und 218 ml/h.

Abbildung 3.1 zeigt die Ergebnisse aus diesen drei Säulenversuchen. Die Sorptionsdaten liegen nahezu aufeinander und es gibt keine systematischen Abweichungen zwischen den einzelnen Versuchen. Daraus kann man schlussfolgern, dass die Durchflussrate in dem hier untersuchten Intervall keinen Einfluss auf die Sorptionswerte hat. Die Experimente bestätigen damit die Ergebnisse der oben gemachten überschlägigen Rechnung.

Die Ausbildung einer Sorptionszone (Massenübergangszone) in den Säulen kann ausgeschlossen werden, da die Schütt Höhe des Sorbents nur 0,9 cm betrug.



**Abbildung 3.1:**  $Zn^{++}$ -Konzentration in der austretenden Lösung ( $C_t$ ) in Abhängigkeit vom perkolierten Lösungsvolumen ( $V$ ) bei Säulenversuchen mit BKA bei verschiedenen Durchflussraten ( $C_0 = \text{ca. } 500 \text{ mg/l}$ ).

#### **Anhang 4**

**Vorschlag zur Berücksichtigung des Einflusses des  
Probervolumens auf Sorptionsdaten von Säulenversuchen**

Um den Effekt der Größe des Probevolumens auf die gemessenen  $C_t$ -Werte zu berücksichtigen, ist es notwendig einen Konzentrationswert zu finden, der unabhängig vom Volumen bzw. Probenahmezeitpunkt einer Einzelprobe ist. Als Lösung des Problems wird hier vorgeschlagen, eine Mischungskonzentration aller vorherigen Einzelproben zu errechnen. Ausgehend von der Gleichung für die Berechnung der Beladung:

$$a_t = \frac{V}{M} (C_0 - C_t) \quad [4.1]$$

$a_t$  = aktuelle Beladung des Sorbens zur Zeit t (mg/g)

$V$  = Volumen der Lösung (l)

$M$  = Masse des Feststoffs (g)

$C_0$  = Ausgangskonzentration der Lösung (mg/l)

$C_t$  = aktuelle Konzentration der Lösung (mg/l)

wird im Folgenden die Formel zur Berechnung einer Mischkonzentration ( $\bar{C}_t$ ) aller Einzelproben hergeleitet.

Beim Säulenversuch steht das Lösungsvolumen nicht wie beim Batchversuch sofort zur Verfügung, sondern läuft nach und nach durch die Säule. Dadurch ändern sich  $a_t$  (und damit auch  $a_{kum}$ ) und  $C_t$  mit dem durch die Säule perkolierten Volumen ständig. Läuft ein bestimmtes Volumen der Sorptivlösung  $\Delta V$  durch die Säule, erhöht sich die Beladung des Sorbens um den Betrag  $\Delta a_t$ . Angewandt auf Gleichung [4.1] ergibt sich damit:

$$\Delta a_t = \frac{\Delta V}{M} (C_0 - C_t) \quad [4.2]$$

$\Delta a_t$  = Änderung der aktuellen Beladung bei Perkolation des Volumens  $\Delta V$  (mg/g)

$\Delta V$  = Lösungsvolumen, welches pro Probe durch die Säule perkoliert (l)

Die Gesamtbeladung des Sorbens ergibt sich aus der Summe der Teilbeladungen:

$$a_{kum} = \sum \Delta a_t = \sum \left[ \frac{\Delta V}{M} (C_0 - C_t) \right] \quad [4.3]$$

$a_{kum}$  = kumulative Beladung des Sorbens (mg/g)

$M$  und  $C_0$  sind in einem Versuch konstant und können ausgeklammert werden:

$$a_{kum} = \frac{1}{M} \sum (C_0 \cdot \Delta V - C_t \cdot \Delta V) = \frac{1}{M} \left( \sum C_0 \cdot \Delta V - \sum C_t \cdot \Delta V \right) \quad [4.4]$$

$$a_{kum} = \frac{1}{M} \left( C_0 \sum \Delta V - \sum C_t \cdot \Delta V \right) \quad [4.5]$$

Erweitert man mit  $\frac{\sum \Delta V}{\sum \Delta V}$  ergibt sich:

$$a_{kum} = \frac{1}{M} (C_0 \sum \Delta V - \sum C_t \cdot \Delta V) \frac{\sum \Delta V}{\sum \Delta V} \quad [4.6]$$

$$a_{kum} = \frac{\sum \Delta V}{M} \left( C_0 - \frac{\sum C_t \Delta V}{\sum \Delta V} \right) = \frac{V}{M} \left( C_0 - \frac{\sum C_t \Delta V}{\sum \Delta V} \right) \quad [4.7]$$

Die letzte Gleichung hat die gleiche Form wie Gleichung [4.1], nur ist jetzt  $C_t$  mit dem Wichtungsfaktor  $\Delta V$  normiert. Man kann also ein nach  $\Delta V$  gewichtetes Mittel von  $C_t$  definieren als:

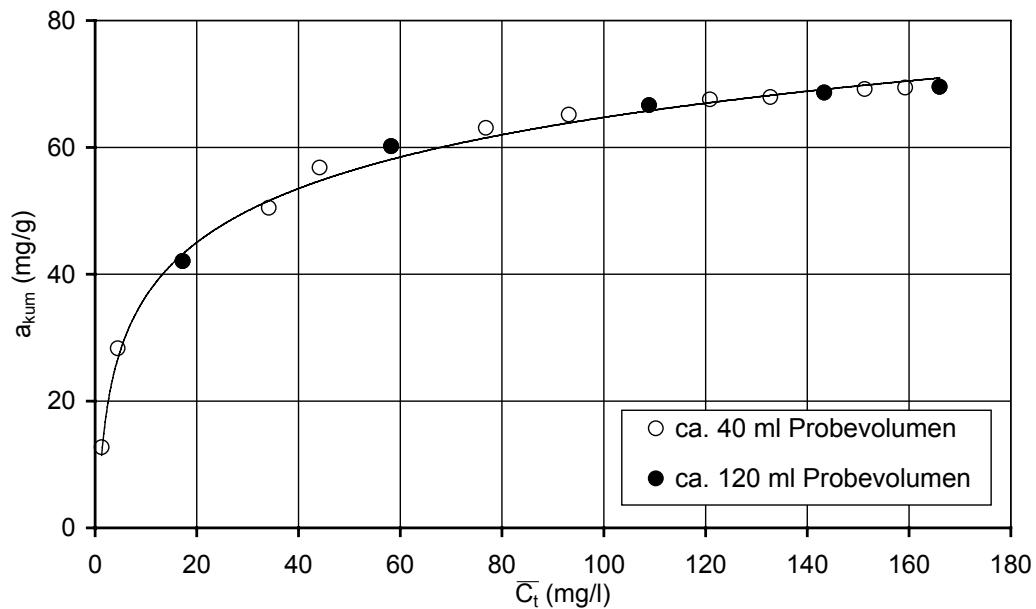
$$\bar{C}_t = \frac{\sum C_t \cdot \Delta V}{\sum \Delta V} \quad [1.8]$$

wobei  $\sum \Delta V$  dem gesamten bis zur Zeit  $t$  durch die Säule geflossenen Lösungsvolumen entspricht, d. h.  $\sum \Delta V = V$ .

Ermittelt man mit Gleichung [4.8] für die Sorptionsdaten in Abbildung 43 in Kapitel 5.6  $\bar{C}_t$ -Werte, erhält man die Darstellung in Abbildung 4.1. Die Sorptionsdaten die zuvor in Abbildung 43 zwei Isothermen bildeten, fallen jetzt auf eine Kurve.

Die Konzentration  $\bar{C}_t$  kennzeichnet die Mischkonzentration die man erhalten hätte, wenn alle bis zu einem bestimmten Zeitpunkt erfassten Probevolumina in einem Gefäß gesammelt worden wären.  $\bar{C}_t$  ist damit unabhängig von der verwendeten Größe der Probevolumina. Es wird daher empfohlen, Sorptionsdaten aus Säulenversuchen mit deutlich unterschiedlichen Probevolumina in Abhängigkeit von  $\bar{C}_t$  darzustellen.

Ist der Endzustand  $C_{eq} = C_0$  einmal erreicht, hat  $\bar{C}_t$  für die korrekte Darstellung (des Endwertes) keine Bedeutung mehr, da die Endkonzentration eindeutig und konstant ist und nicht mehr von der erfassten Probenmenge abhängt. Abbildung 43 bestätigt diese Aussage, denn unabhängig vom verwendeten Probevolumen treffen sich die Isothermen am Ende in einem Punkt, der dem Endpunkt ( $C_{eq} = C_0$ ) entspricht.



**Abbildung 4.1:** Sorbierte  $Zn^{++}$ -Gleichgewichtsmenge je g Braunkohlenasche ( $a_{\text{kum}}$ ) in Bezug zur  $Zn^{++}$ -Mischkonzentration ( $\bar{C}_t$ ) in der aus der Säule austretenden Lösung bei verschiedenen Probevolumina für die Daten in Abbildung 43.

## **Anhang 5**

### **Daten zu den Abbildungen**

**Tabelle 5.1:** Daten zu Abbildung 5.

$C_{eq}$	$C_{eq}$
zentrifugiert (mg/l)	filtriert (mg/l)
26,5	27,5
71,3	72,7
247,0	243,0
429,0	434,0
8,1	7,1
44,4	48,1
195,0	193,8
345,0	351,0

**Tabelle 5.2:** Daten zu den Abbildungen 9, 10 und 11.

t (min)	$a_t$ (mg/g)	$a_t$ (mg/g)	$a_t$ (mg/g)
	Boden	BKA	Zeolith
1	10,7	51,7	0,7
2	11,1	50,8	1,1
5	10,7	49,8	1,3
10	10,4	51,3	1,9
15	10,9	50,7	2,3
30	10,9	50,1	2,5
60	10,5	49,9	3,8
120	10,4	50,9	7,9
30			2,3
30			2,5
60			3,8
60			3,8
90			6,0
90			6,3
120			8,1
150			8,5
150			8,0
180			9,3
180			9,5
210			9,2
210			8,7
360			10,5
360			10,9
480			10,5
480			10,0
960			10,9
960			11,1

**Tabelle 5.3:** Daten zu den Abbildungen 12, 13, 17, 18 und 19.

$C_0$ (mg/l)	M (g)	V (ml)	$C_{eq}$ (mg/l)	$C_{eq}/M:V$ (mg/g)	$a_{eq}$ (mg/g)
25	1	200	2,8	0,6	4,5
52	1	200	15,4	3,1	7,3
103	1	200	53,4	10,7	9,9
206	1	200	146,0	29,2	12,0
305	1	200	243,0	48,6	12,4
407	1	200	342,0	68,4	13,0
496	1	200	427,0	85,4	13,8
25	2	200	1,1	0,1	2,4
52	2	200	6,8	0,7	4,5
103	2	200	30,2	3,0	7,3
206	2	200	113,0	11,3	9,3
305	2	200	201,0	20,1	10,4
407	2	200	296,0	29,6	11,1
496	2	200	378,0	37,8	11,8
25	4	200	0,4	0,0	1,2
52	4	200	0,6	0,0	2,6
103	4	200	3,4	0,2	5,0
206	4	200	54,6	2,7	7,6
305	4	200	135,0	6,8	8,5
407	4	200	229,0	11,5	8,9
496	4	200	305,0	15,3	9,6
25	8	200	0,2	0,0	0,6
52	8	200	0,7	0,0	1,3
103	8	200	0,0	0,0	2,6
206	8	200	14,3	0,4	4,8
305	8	200	56,8	1,4	6,2
407	8	200	137,0	3,4	6,8
496	8	200	202,0	5,1	7,4
25	2	400	7,8	1,6	3,5
52	2	400	12,2	2,4	8,0
103	2	400	54,3	10,9	9,7
206	2	400	149,0	29,8	11,4
305	2	400	240,0	48,0	13,0
407	2	400	344,0	68,8	12,6
496	2	400	431,0	86,2	13,0
25	2	100	0,5	0,0	1,2
52	2	100	1,0	0,1	2,6
103	2	100	0,0	0,0	5,2
206	2	100	49,2	2,5	7,8
305	2	100	132,0	6,6	8,7
407	2	100	231,0	11,6	8,8
496	2	100	303,0	15,2	9,7
25	2	50	0,3	0,0	0,6
52	2	50	0,5	0,0	1,3
103	2	50	0,0	0,0	2,6
206	2	50	0,0	0,0	5,2
305	2	50	52,5	1,3	6,3
407	2	50	141,0	3,5	6,7
496	2	50	199,0	5,0	7,4

**Tabelle 5.4:** Daten zu den Abbildungen 14 und 20.

$C_0$ (mg/l)	M (g)	V (ml)	$C_{eq}$ (mg/l)	$C_{eq}/M:V$ (mg/g)	$a_{eq}$ (mg/g)
51	1	200	0	0,0	10,2
107	1	200	0	0,0	21,4
204	1	200	0	0,0	40,8
500	1	200	89	17,8	82,2
903	1	200	395	79,0	101,6
1600	1	200	999	199,8	120,2
2130	1	200	1510	302,0	124,0
2790	1	200	2140	428,0	130,0
3390	1	200	2720	544,0	134,0
51	2	200	0	0,0	5,1
107	2	200	0	0,0	10,7
204	2	200	0	0,0	20,4
500	2	200	0	0,0	50,0
903	2	200	98	9,8	80,5
1600	2	200	684	68,4	91,6
2130	2	200	1147	114,7	98,3
2790	2	200	1680	168,0	111,0
3390	2	200	2230	223,0	116,0

**Tabelle 5.5:** Daten zu Abbildung 15.

$C_0$ (mg/l)	M (g)	V (l)	$C_{eq}$ (mg/l)	$a_{eq}$ (mg/g)
4,5	2	0,4	0,2	0,9
25,5	2	0,4	12,5	2,6
49,4	2	0,4	33,7	3,1
99,2	2	0,4	75,3	4,8
198,3	2	0,4	157,7	8,1
501,8	2	0,4	429,9	14,4
1006,9	2	0,4	920,4	17,3
4,5	2	0,2	0,2	0,4
25,5	2	0,2	1,4	2,4
49,4	2	0,2	7,3	4,2
99,2	2	0,2	47,4	5,2
198,3	2	0,2	122,9	7,5
501,8	2	0,2	362,8	13,9
1006,9	2	0,2	829,8	17,7
4,5	2	0,1	0,0	0,2
25,5	2	0,1	0,1	1,3
49,4	2	0,1	0,2	2,5
99,2	2	0,1	4,1	4,8
198,3	2	0,1	59,2	7,0
501,8	2	0,1	279,8	11,1
1006,9	2	0,1	680,7	16,3

**Tabelle 5.6:** Daten zu Abbildung 16.

M (g)	K-Henry (l/g)
0,5	0,387
1,0	0,200
2,0	0,100
5,0	0,040

**Tabelle 5.7:** Daten zu den Abbildungen 20 und 21.

Sediment (mg/l)	M:V (g/l)	C <sub>eq</sub> (ug/g)	C <sub>eq</sub> /M:V (ug/g)	a <sub>eq</sub> (ug/g)
30	0,030	16	533	490
30	0,030	33	1100	890
100	0,100	12	120	150
100	0,100	30	300	330
100	0,100	61	610	620
100	0,100	89	890	950
300	0,300	14	47	80
300	0,300	28	93	150
300	0,300	60	200	360
1000	1,000	23	23	30
1000	1,000	33	33	40
1000	1,000	48	48	80
1000	1,000	67	67	160

u =  $\mu$ **Tabelle 5.8:** Daten zu den Abbildungen 23 und 24.

Braunerde			Willows clay								
C <sub>0</sub> (mg/l)	M (g)	V (ml)	C <sub>eq</sub> (mg/l)	C <sub>eq</sub> /M:V (mg/g)	a <sub>eq</sub> (mg/g)	C <sub>0</sub> (mg/l)	M (g)	V (ml)	C <sub>eq</sub> (mg/l)	C <sub>eq</sub> /M:V (mg/g)	a <sub>eq</sub> (mg/g)
4,37	2	200	1,28	0,13	0,31	5	1	20	0,25	0,01	0,10
20,23	2	200	10,93	1,09	1,93	15	1	20	2,15	0,04	0,26
60,17	2	200	32,26	3,23	2,79	25	1	20	5,30	0,11	0,39
100,70	2	200	64,96	6,50	3,57	50	1	20	17,20	0,34	0,66
197,30	2	200	157,20	15,72	4,01	125	1	20	66,20	1,32	1,18
						250	1	20	158,10	3,16	1,84
						375	1	20	258,00	5,16	2,34

**Tabelle 5.9:** Daten zu den Abbildungen 25 und 26.

$V_{\text{kum}}$ (ml)	$C_t$ (mg/l) unverd.	$C_t$ (mg/l) verd.
25	145	146
50	168	178
75	194	193
100	213	217
125	230	239
150	246	254
175	259	266
200	269	279
250	297	286
300	314	310
350	328	331
400	332	334
450	339	341
500	344	346
550	357	354
600	357	365
650	372	377
700	371	379
750	381	382
800	384	382
850	383	377
900	387	386
950	381	389
1000	388	393
1050	391	393
1100	394	397
1150	396	402
1200	395	401
1250	393	405
1300	403	404

**Tabelle 5.10:** Daten zu den Abbildungen 27, 28, 29 und 37.

$C_0$ (mg/l)	$V_{\text{kum}}$ (ml)	$C_t$ (mg/l)	$C_t/M:V$ (mg/g)	$a_{\text{kum}}$ (mg/g)
96	25	10,5	0,04	0,30
96	50	10,9	0,07	0,59
96	75	12,4	0,13	0,88
96	100	17,9	0,24	1,15
96	125	21,1	0,35	1,41
96	150	20,8	0,42	1,67
96	175	23,5	0,55	1,92
96	200	28,2	0,76	2,16
96	250	30,2	1,01	2,62
96	300	30,1	1,21	3,08
96	350	35,7	1,68	3,50
96	400	35,4	1,90	3,92
96	450	39,1	2,36	4,32
96	500	42,5	2,86	4,70
96	550	45,7	3,38	5,05
96	600	48,1	3,88	5,39
96	650	55,3	4,83	5,68
96	700	55,6	5,23	5,97
96	750	56,4	5,69	6,26
96	800	58,0	6,24	6,53
96	850	61,9	7,07	6,77
96	900	65,7	7,95	6,99
96	950	66,8	8,53	7,21
96	1000	69,2	9,30	7,40
96	1050	69,1	9,75	7,60
96	1100	72,4	10,70	7,78
96	1150	74,6	11,53	7,94
96	1200	74,7	12,05	8,10
96	1250	76,0	12,77	8,25
199	25	32,0	0,11	0,59
199	50	47,9	0,32	1,14
199	75	58,1	0,59	1,64
199	100	62,2	0,84	2,14
199	125	66,0	1,11	2,62
199	150	70,4	1,42	3,08
199	175	80,4	1,89	3,51
199	200	91,3	2,45	3,91
199	250	99,7	3,35	4,28
199	300	109,0	4,40	4,61
199	350	122,0	5,74	5,20
199	400	130,0	6,99	5,73
199	450	131,0	7,92	6,25
199	500	142,0	9,54	6,70
199	550	151,0	11,16	7,09
199	600	155,0	12,50	7,46
199	650	162,0	14,15	7,77
199	700	166,0	15,62	8,06
199	750	167,0	16,83	8,34
199	800	170,0	18,28	8,61
199	850	173,0	19,76	8,85
199	900	179,0	21,65	9,05
199	950	180,0	22,98	9,24
199	1000	181,0	24,33	9,43
199	1050	182,0	25,69	9,61
199	1100	186,0	27,50	9,77
199	1150	188,0	29,06	9,91
199	1200	191,0	30,81	10,03
199	1250	195,0	32,76	10,12

**Tabelle 5.10**, fortgesetzt

$C_0$ (mg/l)	$V_{kum}$ (ml)	$C_t$ (mg/l)	$C_t/M:V$ (mg/g)	$a_{kum}$ (mg/g)
328	25	63,5	0,21	0,89
328	50	124,0	0,83	1,57
328	75	145,0	1,46	2,19
328	100	161,0	2,16	2,75
328	125	176,0	2,96	3,26
328	150	185,0	3,73	3,74
328	175	196,0	4,61	4,19
328	200	203,0	5,46	4,61
328	250	218,0	7,33	5,34
328	300	226,0	9,11	6,03
328	350	239,0	11,24	6,63
328	400	249,0	13,39	7,16
328	450	260,0	15,73	7,62
328	500	274,0	18,41	7,98
328	550	275,0	20,33	8,34
328	600	285,0	22,98	8,62
328	650	290,0	25,34	8,88
328	700	297,0	27,94	9,09
328	750	296,0	29,84	9,30
328	800	302,0	32,47	9,48
328	850	311,0	35,53	9,59
328	900	314,0	37,98	9,69
328	950	308,0	39,33	9,82
328	1000	314,0	42,20	9,91
328	1050	314,0	44,31	10,01
328	1100	312,0	46,13	10,12
328	1150	319,0	49,31	10,18
328	1200	317,0	51,13	10,25
328	1250	318,0	53,43	10,32
<hr/>				
405	25	145,0	0,49	0,87
405	50	168,0	1,13	1,67
405	75	194,0	1,96	2,38
405	100	213,0	2,86	3,02
405	125	230,0	3,86	3,61
405	150	246,0	4,96	4,15
405	175	259,0	6,09	4,64
405	200	269,0	7,23	5,09
405	250	297,0	9,64	5,82
405	300	314,0	12,26	6,43
405	350	328,0	15,10	6,95
405	400	332,0	17,69	7,44
405	450	339,0	20,50	7,88
405	500	344,0	23,12	8,29
405	550	357,0	26,39	8,62
405	600	357,0	28,79	8,94
405	650	372,0	32,50	9,16
405	700	371,0	34,91	9,39
405	750	381,0	38,41	9,55
405	800	384,0	41,29	9,69
405	850	383,0	43,76	9,84
405	900	387,0	46,81	9,96
405	950	381,0	48,65	10,12
405	1000	388,0	52,15	10,24
405	1050	391,0	55,18	10,33
405	1100	394,0	58,25	10,40
405	1150	396,0	61,21	10,46
405	1200	395,0	63,71	10,53
405	1250	393,0	66,03	10,61

**Tabelle 5.10**, fortgesetzt

$C_0$ (mg/l)	$V_{kum}$ (ml)	$C_t$ (mg/l)	$C_t/M:V$ (mg/g)	$a_{kum}$ (mg/g)
509	25	156,0	0,52	1,19
509	50	210,0	1,41	2,19
509	75	247,0	2,49	3,07
509	100	291,0	3,91	3,80
509	125	321,0	5,39	4,44
509	150	350,0	7,06	4,97
509	175	363,0	8,54	5,46
509	200	382,0	10,27	5,89
509	250	400,0	13,44	6,62
509	300	410,0	16,53	7,28
509	350	425,0	19,99	7,85
509	400	429,0	23,06	8,39
509	450	435,0	26,31	8,88
509	500	442,0	29,70	9,33
509	550	446,0	32,97	9,76
509	600	457,0	36,85	10,11
509	650	459,0	40,10	10,44
509	700	469,0	44,13	10,71
509	750	476,0	47,98	10,93
509	800	479,0	51,51	11,14
509	850	490,0	55,98	11,26
509	900	496,0	60,00	11,35
509	950	496,0	63,33	11,44
509	1000	503,0	67,61	11,48
509	1050	492,0	69,44	11,59
509	1100	507,0	74,96	11,61
509	1150	503,0	77,75	11,65
509	1200	507,0	81,77	11,66
509	1250	509,0	85,52	11,66

**Tabelle 5.11:** Daten zu den Abbildungen 30, 31, 32 und 41.

$C_0$ (mg/l)	$V_{kum}$ (l)	$C_t$ (mg/l)	$C_t/M:V$ (mg/g)	$a_{kum}$ (mg/g)
44	0,04	0,7	0,0	1,9
44	0,08	0,6	0,0	3,6
44	0,11	0,5	0,1	5,2
44	0,14	0,5	0,1	6,8
44	0,18	0,6	0,1	8,5
44	0,21	0,6	0,1	10,2
44	0,25	0,6	0,1	11,9
44	0,28	0,5	0,2	13,6
44	0,32	0,6	0,2	15,3
44	0,36	0,6	0,2	17,2
44	0,40	0,7	0,3	19,0
44	0,44	2,1	0,9	20,8
203	0,02	5,3	0,1	3,3
203	0,03	1,9	0,1	7,4
203	0,06	0,0	0,0	12,2
203	0,07	0,0	0,0	16,2
203	0,09	0,0	0,0	20,0
203	0,11	0,0	0,0	23,7

**Tabelle 5.11**, fortgesetzt

$C_0$ (mg/l)	$V_{kum}$ (l)	$C_t$ (mg/l)	$C_t/M:V$ (mg/g)	$a_{kum}$ (mg/g)
203	0,19	44,5	8,6	41,6
203	0,21	56,7	11,9	44,2
203	0,22	77,7	17,4	46,2
203	0,24	97,4	23,3	47,9
203	0,25	103,0	26,1	49,5
203	0,27	110,0	29,5	51,1
203	0,28	123,0	34,8	52,4
203	0,30	127,0	37,9	53,6
203	0,31	134,0	42,0	54,8
203	0,33	136,0	44,4	55,8
203	0,34	141,0	48,0	56,7
203	0,35	149,0	52,8	57,6
203	0,37	155,0	57,2	58,3
203	0,38	154,0	59,1	59,1
203	0,40	157,0	62,5	59,8
203	0,41	159,0	65,5	60,5
268	0,04	1,3	0,1	12,7
268	0,10	7,0	0,7	28,3
268	0,15	39,9	6,1	42,1
268	0,20	93,2	18,2	50,5
268	0,23	101,0	23,2	56,8
268	0,26	166,0	43,1	60,2
268	0,30	201,0	60,0	63,1
268	0,34	219,0	73,8	65,2
268	0,38	236,0	89,4	66,6
268	0,42	245,0	101,8	67,6
268	0,45	260,0	118,1	67,9
540	0,02	0,1	0,0	10,9
540	0,03	5,3	0,2	20,6
540	0,05	12,1	0,6	31,2
540	0,07	157,9	11,1	38,6
540	0,09	150,2	13,5	46,9
540	0,11	280,1	30,7	52,7
540	0,13	307,8	40,4	58,2
540	0,15	376,4	57,3	62,0
540	0,17	425,8	73,4	64,5
540	0,19	457,2	87,1	66,2
540	0,21	472,5	100,3	67,8
540	0,24	479,1	112,9	69,4
540	0,26	494,4	127,4	70,5
540	0,28	506,0	141,4	71,3
540	0,30	504,0	153,4	72,3
540	0,35	517,0	180,6	73,4
540	0,40	512,0	203,0	74,9
540	0,49	523,0	257,6	76,7
903	0,04	140,0	5,8	31,4
903	0,07	446,0	29,2	45,9
903	0,10	527,0	50,8	58,8
903	0,13	673,0	87,3	67,3
903	0,16	787,0	123,1	70,8
903	0,18	764,0	138,4	74,6
903	0,21	836,0	178,6	77,0
903	0,24	880,0	210,3	77,6
903	0,27	871,0	232,4	78,6
903	0,30	902,0	270,8	78,6
903	0,33	870,0	285,3	79,6
903	0,36	889,0	316,3	80,1
903	0,39	895,0	345,5	80,3
903	0,42	903,0	381,6	80,3

**Tabelle 5.12:** Daten zu den Abbildungen 33, 34 und 42.

$V_{\text{kum}}$ (ml)	$C_t$ (mg/l)	$C_t$ (mg/l)	$C_t/M:V$ (mg/g)	$C_t/M:V$ (mg/g)	$a_{\text{kum}}$ (mg/g)	$a_{\text{kum}}$ (mg/g)
$C_0 =$	$C_0 =$	$C_0 =$	$C_0 =$	$C_0 =$	$C_0 =$	$C_0 =$
215 mg/l	392 mg/l	215 mg/l	392 mg/l	215 mg/l	392 mg/l	215 mg/l
50	51	229	0,5	2,2	1,6	1,5
100	61	241	1,2	4,6	3,0	3,0
150	81	261	2,3	7,4	4,3	4,2
200	85	263	3,2	10,0	5,6	5,4
250	99	268	4,7	12,7	6,7	6,6
300	108	266	6,1	15,1	7,7	7,8
350	110	269	7,3	17,8	8,7	9,0
400	110	273	8,3	20,7	9,7	10,1
450	113	276	9,6	23,5	10,7	11,2
500	115	274	10,9	25,9	11,6	12,3
550	117	276	12,2	28,8	12,6	13,4
600	118	279	13,4	31,7	13,5	14,5
650	122	279	15,0	34,3	14,4	15,5
700	132	283	17,5	37,5	15,2	16,6
750	138	288	19,6	40,9	15,9	17,6
800	140	287	21,2	43,5	16,6	18,6
850	141	291	22,7	46,8	17,3	19,5
900	143	299	24,4	51,0	18,0	20,4
950	148	305	26,6	54,9	18,7	21,2
1000	150	311	28,4	58,9	19,3	22,0
1050	163	314	32,4	62,4	19,8	22,7
1100	168	316	35,0	65,8	20,2	23,4
1150	167	331	36,4	72,1	20,7	24,0
1200	168	343	38,2	78,0	21,1	24,5
1250	177	342	41,9	81,0	21,5	25,0
1300	183	358	45,1	88,1	21,8	25,3
1350	187	368	47,8	94,1	22,1	25,5
1400	191	378	50,6	100,2	22,3	25,6
1450	192	385	52,7	105,7	22,5	25,7
1500	199	389	56,5	110,5	22,7	25,7
1550	203	389	59,6	114,2	22,8	25,8
1600	205		62,1		22,9	
1650	204		63,8		23,0	
1700	206		66,3		23,1	
1750	203		67,3		23,2	
1800	210		71,6		23,3	
1850	212		74,3		23,3	
1900	215		77,4		23,3	
1950	215		79,4		23,3	

**Tabelle 5.13:** Daten zu den Abbildungen 35, 36 und 38.

$V_{\text{kum}}$ (ml)	$C_t$ (mg/l)	$C_t$ (mg/l)	$C_t$ (mg/l)	$C_t/M:V$ (mg/l)	$C_t/M:V$ (mg/l)	$C_t/M:V$ (mg/l)	$a_{\text{kum}}$ (mg/g)	$a_{\text{kum}}$ (mg/g)	$a_{\text{kum}}$ (mg/g)
	1M-schmal	3M-breit	3M-schmal	1M-schmal	3M-breit	3M-schmal	1M-schmal	3M-breit	3M-schmal
50	94	71	0	0,6	0,2	0,0	1,6	0,5	0,7
100	153	45	5	2,1	0,2	0,0	2,8	1,1	1,4
150	180	74	9	3,6	0,5	0,1	3,7	1,6	2,1
200	200	94	23	5,4	0,8	0,2	4,6	2,1	2,7
250	218	110	32	7,3	1,2	0,4	5,3	2,5	3,3
300	226	124	47	9,1	1,7	0,6	6,0	2,9	3,9
350	239	130	61	11,2	2,0	1,0	6,6	3,3	4,5
400	249	138	79	13,4	2,5	1,4	7,2	3,7	5,0
450	260	145	91	15,7	2,9	1,8	7,6	4,0	5,5
500	274	151	104	18,4	3,4	2,3	8,0	4,4	5,9
550	275	160	117	20,3	3,9	2,9	8,3	4,7	6,4
600	285	178	136	23,0	4,8	3,7	8,6	5,0	6,8
650	290	177	144	25,3	5,2	4,2	8,9	5,2	7,1
700	297	192	162	27,9	6,0	5,1	9,1	5,5	7,5
750	296	197	173	29,8	6,6	5,8	9,3	5,7	7,8
800	302	204	183	32,5	7,3	6,6	9,5	6,0	8,1
850	311	207	183	35,5	7,9	7,0	9,6	6,2	8,3
900	314	212	189	38,0	8,5	7,6	9,7	6,4	8,6
950	308	216	199	39,3	9,2	8,5	9,8	6,6	8,9
1000	314	221	215	42,2	9,9	9,6	9,9	6,8	9,1
1050	314	220	224	44,3	10,3	10,5	10,0	6,9	9,3
1100	312	222	231	46,1	10,9	11,4	10,1	7,1	9,4
1150	319	230	244	49,3	11,9	12,6	10,2	7,3	9,6
1200	317	237	253	51,1	12,7	13,6	10,3	7,4	9,7
1250	318	235	255	53,4	13,2	14,3	10,3	7,6	9,8
1300	317	235	258	55,4	13,7	15,0	10,4	7,7	10,0
1350	326	235	257	59,2	14,2	15,5	10,4	7,9	10,1
1400	327	232	261	61,5	14,6	16,4	10,4	8,0	10,2
1450	328	245	263	63,9	15,9	17,1	10,4	8,2	10,3
1500		249	279		16,7	18,8		8,3	10,4
1550		243	273		16,9	19,0		8,4	10,4
1600		261	277		18,7	19,9		8,5	10,5
1650		259	285		19,1	21,1		8,6	10,6
1700		265	283		20,2	21,6		8,7	10,6
1750		264	286		20,7	22,4		8,8	10,7
1800		261	287		21,0	23,1		8,9	10,7
1850		268	285		22,2	23,6		9,0	10,8
1900		280	289		23,8	24,6		9,0	10,8
1950		277	290		24,2	25,3		9,1	10,9
2000		279	301		25,0	27,0		9,1	10,9
2050		279	308		25,6	28,3		9,2	10,9
2100		278	308		26,2	29,0		9,2	10,9
2150		282	310		27,2	29,9		9,3	10,9
2200		279	310		27,5	30,6		9,3	10,9
2250		284	310		28,6	31,3		9,4	10,9
2300		283	305		29,2	31,4		9,4	10,9
2350		286	308		30,1	32,4		9,5	10,9
2400		290	308		31,2	33,1		9,5	10,9
2450		295	306		32,4	33,6		9,5	10,9
2500		292	308		32,7	34,5		9,5	10,9
2550		295	310		33,7	35,4		9,6	10,9
2600		294			34,2			9,6	
2650		293			34,8			9,6	

**Tabelle 5.14:** Daten zu Abbildung 39.

$V_{kum}$ (ml)	Q (cm <sup>2</sup> )	$V_{kum}/Q$ (ml/cm <sup>2</sup> )	$C_t$ (mg/l)	Q (cm <sup>2</sup> )	$V_{kum}/Q$ (ml/cm <sup>2</sup> )	$C_t$ (mg/l)
	1M-schmal	1M-schmal	1M-schmal	3M-breit	3M-breit	3M-breit
50	6,6	7,6	94	19,6	2,5	71
100	6,6	15,2	153	19,6	5,1	45
150	6,6	22,7	180	19,6	7,6	74
200	6,6	30,3	200	19,6	10,1	94
250	6,6	37,9	218	19,6	12,6	110
300	6,6	45,5	226	19,6	15,2	124
350	6,6	53,0	239	19,6	17,7	130
400	6,6	60,6	249	19,6	20,2	138
450	6,6	68,2	260	19,6	22,7	145
500	6,6	75,8	274	19,6	25,3	151
550	6,6	83,3	275	19,6	27,8	160
600	6,6	90,9	285	19,6	30,3	178
650	6,6	98,5	290	19,6	32,8	177
700	6,6	106,1	297	19,6	35,4	192
750	6,6	113,6	296	19,6	37,9	197
800	6,6	121,2	302	19,6	40,4	204
850	6,6	128,8	311	19,6	42,9	207
900	6,6	136,4	314	19,6	45,5	212
950	6,6	143,9	308	19,6	48,0	216
1000	6,6	151,5	314	19,6	50,5	221
1050	6,6	159,1	314	19,6	53,0	220
1100	6,6	166,7	312	19,6	55,6	222
1150	6,6	174,2	319	19,6	58,1	230
1200	6,6	181,8	317	19,6	60,6	237
1250	6,6	189,4	318	19,6	63,1	235
1300	6,6	197,0	317	19,6	65,7	235
1350	6,6	204,5	326	19,6	68,2	235
1400	6,6	212,1	327	19,6	70,7	232
1450	6,6	219,7	328	19,6	73,2	245
1500				19,6	75,8	249
1550				19,6	78,3	243
1600				19,6	80,8	261
1650				19,6	83,3	259
1700				19,6	85,9	265
1750				19,6	88,4	264
1800				19,6	90,9	261
1850				19,6	93,4	268
1900				19,6	96,0	280
1950				19,6	98,5	277
2000				19,6	101,0	279
2050				19,6	103,5	279
2100				19,6	106,1	278
2150				19,6	108,6	282
2200				19,6	111,1	279
2250				19,6	113,6	284
2300				19,6	116,2	283
2350				19,6	118,7	286
2400				19,6	121,2	290
2450				19,6	123,7	295
2500				19,6	126,3	292
2550				19,6	128,8	295
2600				19,6	131,3	294
2650				19,6	133,8	293

**Tabelle 5.15:** Daten zu den Abbildungen 43 und 4.1.

Probevol. (ml)	$C_t$ (mg/l)	$C_{t\bar{a}}$ (mg/l)	$a_{kum}$ (mg/g)
40	1,3	1,3	12,7
40	7,0	4,5	28,3
40	39,9	17,2	42,1
40	93,2	34,2	50,5
40	101,0	44,1	56,8
40	166,0	58,2	60,2
40	201,0	76,8	63,1
40	219,0	93,1	65,2
40	236,0	108,9	66,6
40	245,0	120,9	67,6
40	260,0	132,7	67,9
40	253,0	143,3	68,6
40	255,0	151,3	69,2
40	263,0	159,3	69,4
40	265,0	166,0	69,6
120	17,2	17,2	42,1
120	115,9	58,2	60,2
120	219,1	108,9	66,6
120	252,8	143,3	68,6
120	261,1	166,0	69,6

**Tabelle 5.16:** Daten zu Abbildung 2.2.

$C_0$ (mg/l)	M (g)	V (ml)	$C_{eq}$ (mg/l)	$C_{eq}/M \cdot V$ (mg/g)	$a_{eq}$ (mg/g)
5	20	200	3,5	0,04	0,01
25	20	200	18,9	0,19	0,06
50	20	200	33,1	0,33	0,17
75	20	200	48,1	0,48	0,27
100	20	200	72,3	0,72	0,28
125	20	200	92,0	0,92	0,33
150	20	200	119,0	1,19	0,31
175	20	200	141,0	1,41	0,34
200	20	200	166,0	1,66	0,34

**Tabelle 5.17:** Daten zu Abbildung 2.3.

$C_0$ (mg/l)	V (ml)	M (g)	$C_{eq}$ (mg/l)	$C_{eq}/M \cdot V$ (mg/g)	$a_{eq}$ (mg/g)
939	250	2,5	911	91,1	2,9
972	250	4,0	913	57,1	3,7
972	250	5,0	938	46,9	1,7
2984	250	2,0	2771	346,4	26,5
2984	250	3,0	2772	231,0	17,7
2984	250	4,0	2848	178,0	8,4
2984	250	5,0	2728	136,4	10,1
4664	250	2,5	4352	435,2	31,1
4664	250	3,0	4396	366,3	22,3

**Tabelle 5.18:** Daten zu Abbildung 3.1.

$V_{kum}$ (ml)	Q (ml/h)	$C_t$ (mg/l)
180	67	383,9
420	67	439,2
660	67	469,9
960	67	476,1
1260	67	479,6
180	116	392,4
420	116	414,2
660	116	433,0
960	116	453,4
1260	116	467,2
180	218	384,3
420	218	434,5
660	218	452,9
960	218	466,6
1260	218	479,4

### **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Mit dieser wissenschaftlichen Arbeit wurden bisher keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen.

Des weiteren erkläre ich, dass gegen mich keine Strafverfahren anhängig sind.

Halle/Saale den 24.08.2004

## Danksagung

Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Heinz Borg danke ich für die Überlassung des Themas sowie die permanente fachliche Unterstützung und die unzähligen kleinen und großen Hilfen, ohne die diese Arbeit nie entstanden wäre.

Herrn PD. Doz. Dr. Kurt Pilchowski (Institut für Analytik und Umweltchemie) danke ich für die Begutachtung der Arbeit, die Vielzahl fruchtbringender Diskussionen und wertvollen Hinweise, die maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, sowie für die Überlassung von Zeolithproben und die Unterstützung bei der Durchführung von Analysen.

Herrn Prof. Dr. Ludwig Luckner (Dresdner Grundwasserforschungszentrum) danke ich für die Begutachtung der Arbeit und die große Hilfe bei der Erstellung einer theoretischen Erklärung der Ergebnisse.

Herrn Dr. Eduard Sorkau (Institut für Analytik und Umweltchemie der MLU), Herrn Dr. Rainer Wennrich (Sektion Analytik des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle GmbH) und Herrn Dr. Hartmut Tanneberg (Institut für Bodenkunde und Pflanzenernährung der MLU) sei für die Möglichkeit der Durchführung zahlreicher Analysen gedankt.

Herrn Prof. Dr. Lempp und Herrn Dipl.-Geol. Juri Buchantschenkow (beide Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum der MLU) danke ich für die Hilfe bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der wahren Dichte der Sorbentien.

Herrn Dr. Siegfried Schmerling (Institut für Numerische Mathematik der MLU) sei für die Diskussionsbereitschaft zur Beantwortung mathematischer Fragestellungen gedankt.

Die Firma Braun AG (Melsungen) stellte kostenlos Spritzen bereit, die Firma Euroquarz GmbH (Dorsten) lieferte kostenlos Spezialsand. Die Firma Inocernic (Hermsdorf/Thüringen) führte Messungen der wahren und scheinbaren Dichte der Sorbentien durch. Herr Peter Goll (Lutherstadt Eisleben) übernahm freundlicher Weise die Herstellung der Braunkohlenasche. Frau Dr. Brandsch (Institut für Ernährungswissenschaften der MLU) ermöglichte mir das Arbeiten an einer Ultraspeed-Zentrifuge.

Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich Frau LTA Martina Wolter (Institut für Agrartechnik und Landeskultur der MLU), Herrn Dr. Thomas Weidelt (Lüneburg) sowie Herrn Dipl.-Ing. agr. Jens Hagenau (Institut für Agrartechnik und Landeskultur der MLU). Letzterem danke ich außerdem für die Unterstützung bei der Durchführung der Säulenversuche.

Meiner Frau danke ich für Verständnis und Ansporn.

## LEBENSLAUF

### **Persönliche Daten**

Name: Kay-Uwe Fehse  
 Anschrift: Braunlager Straße 9, 06120 Halle (Saale)  
 Geburtsdatum und -ort: 10. Januar 1969 in Halle (Saale)  
 Familienstand: verheiratet, eine Tochter  
 Staatsangehörigkeit: Bundesrepublik Deutschland

### **Werdegang**

- 1975 - 1987 Polytechnische und Erweiterte Oberschule in Halle (Saale),  
 Abschluss: Abitur
- 1990 Beginn des Studiums an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 1993 Landwirtschaftliches Praktikum im "Landgut Brehnau" in Schochwitz,  
 Thema: Arbeitsabläufe in einem landwirtschaftlichen Betrieb
- 1993 - 1994 Praktikum bei der MUEG Mitteldeutsche Umwelt- und Entsorgung GmbH,  
 Thema: Arbeitsweise einer eingehausten Kompostieranlage (Technik, Ökonomie, Optimierung des Prozesses, verfahrenstechnische Untersuchungen, Qualitätsprüfung, Vermarktung)
- 1996 Studienabschluss als Diplom-Agraringenieur (Dipl.-Ing. agr.) der Fachrichtung "Bodenschutz und Landschaftsgestaltung",  
 Thema der Diplomarbeit: Temperaturmessungen in Zeilenmieten in einem Kompostwerk
- 1997 - 2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Agrartechnik und Landeskultur der Landwirtschaftlichen Fakultät der Martin-Luther-Universität (Professur für Landeskultur und Kulturtechnik), Arbeiten u. a. zu den Themen:
- Energieverbrauch von Lüftungssystemen in Schweineställen
  - Kompostierung von organischen Materialien (Verrottungsversuche mit biologisch abbaubaren Kunststoffen)
  - Abfallwirtschaftskonzepte
  - Standortsuche für eine Müllverbrennungsanlage (Bewertung von potentiellen Standorten nach ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten)
  - Bodenschutz in der räumlichen Planung (Bewertung und Wichtung von Bodenfunktionen)
  - Stofftransport im Boden und im Deponiekörper (Einfluss von Aschen auf die Rückhaltung von Schadstoffen im Deponiekörper)
  - Vergleich von Sorptionsergebnissen von natürlichen und technischen Sorbentien unter Berücksichtigung des Feststoff:Lösung-Verhältnisses

## **Veröffentlichungen**

Fehse, K.-U., W. Büscher, 1997:

Auswirkungen unterschiedlicher Lüftungssysteme auf den Elektroenergieverbrauch in Schweineställen. Forschungsbericht, Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft. 23 S., Anlagen.

Borg, H., H. Preetz, K.-U. Fehse und M. Wolter, 1998:

Bodenschutz in der räumlichen Planung. Eine Methode zur Bewertung und Wichtung von Bodenfunktionen. Berichte des Landesamtes für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Heft 29. 48 S.

Borg, H., H. Rößling, K.-U. Fehse, M. Wolter, 1998:

Empfehlungen zum Bodenschutz in der Bauleitplanung. Informationsbroschüre des Ministeriums für Raumordnung und Umwelt des Landes Sachsen-Anhalt. 24 S.

Borg, H., M. Wolter, S. Carré, K.-U. Fehse und H. Preetz, 2000:

Aufbereitung der Karten der Reichsbodenschätzung für die räumliche Planung in Sachsen-Anhalt in Maßstäben  $\leq 1 : 50.000$ . Zeitschrift für Kulturtechnik und Landentwicklung, 41:162-166.

Borg, H., K.-U. Fehse, V. Schimm und H. Tanneberg, 2001:

Der Einfluss des Feststoff:Lösung-Verhältnisses (FLV) auf Adsorptionsisothermen aus Batchversuchen mit Boden. Zeitschrift für Kulturtechnik und Landentwicklung, 42:67-71.

Fehse, K.-U., H. Borg and K. Pilchowski, 2003:

The capacity of lignite coal ash to remove pollutants from leachate in landfill sites. Wasser und Boden, 4:29-33.

## **Gutachten**

Fehse, K.-U. und H. Borg, 1997:

Ökologischer und ökonomischer Vergleich von neun potentiellen Standorten für eine thermische Restmüllvorbehandlungsanlage (TRVA) im Abfallzweckverband Anhalt-Mitte. 144 S., Anlagen.

Borg, H., K.-U. Fehse und M. Wolter, 1997:

Abfallwirtschaftskonzept für den Abfallzweckverband Anhalt-Mitte. 99 S.

Borg, H., K.-U. Fehse, M. Wolter, 1999:

Eintrag von Niederschlagswasser in eine Deponie in Abhängigkeit vom Aufbau der Rekultivierungsschicht: Ergebnisse aus Wasserhaushaltsberechnungen. Gutachten für den Südbrandenburgischen Abfallzweckverband. 30 S.

Borg, H., K.-U. Fehse und M. Wolter, 1999:

Aktualisierung des Abfallwirtschaftskonzeptes für den Abfallzweckverband Anhalt-Mitte. 102 S.

Borg, H., K.-U. Fehse und M. Wolter, 2002:

Entwicklung der Abfallmengen im Abfallzweckverband Anhalt-Mitte - Stand Dezember 2002. 18 S.