HELMHOLTZ
ZENTRUM FÜR
UMWELTFORSCHUNG
UFZ

Dissertation 13/2007

Anwendung von kolloidaler Aktivkohle zur *In-situ*-Grundwasserreinigung

Ariette Schierz

ISSN 1860-0387

Anwendung von kolloidaler Aktivkohle zur In-situ-Grundwasserreinigung

Von der Fakultät für Chemie und Mineralogie

der Universität Leipzig

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Diplom-Chemikerin Ariette Schierz

geboren am 26.12.1979 in Nauen

angenommen aufgrund der Gutachten von:

Prof. F.-D. Kopinke
Prof. H. Papp
Prof. P. Grathwohl

Tag der Verleihung: 19.11.2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2004 bis April 2007 am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ, Department Umwelttechnologie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke und Frau Dr. A. Georgi angefertigt. Die Dissertation wurde im Rahmen des Stipendienprogramms der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert.

Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke und Frau Dr. A. Georgi vom Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ sowie Herrn Prof. Dr. H. Papp von der Universität Leipzig danke ich in besonderem Maße für die Überlassung des Themas, die intensive Betreuung und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ariette Schierz

Anwendung von kolloidaler Aktivkohle zur In-situ-Grundwasserreinigung

Universität Leipzig, Dissertation

179 Seiten, 45 Abbildungen, 45 Tabellen, 196 Literaturangaben

Kurzreferat

Die vorliegende Arbeit beinhaltet Beiträge für die Entwicklung eines neuen Verfahrenskonzeptes zur Reinigung von kontaminierten Grundwässern. Der Kerngedanke besteht darin, durch Einspülung und Immobilisierung von kolloidaler Aktivkohle in den Aquifer eine In-situ-Sorptionsbarriere für organische Schadstoffe zu errichten. Im Mittelpunkt der Arbeit stehen die Stabilisierung von wässrigen Suspensionen der Aktivkohlekolloide sowie die Steuerung ihres Transportverhaltens in Sedimenten. Weiterhin wird die Retardierung von organischen Verbindungen an mit Aktivkohle beladenen Sedimentsäulen nachgewiesen. Mit Hilfe von Säulenversuchen im Labormaßstab kann die prinzipielle Tragfähigkeit des Konzepts dargestellt werden.

Bibliographic description

Ariette Schierz

Application of colloidal activated carbon as in-situ injectant for groundwater treatment

University of Leipzig, Doctoral Thesis

179 Pages, 45 Figures, 45 Tables, 196 Citations

Abstract

The present thesis contributes to the development of a new concept for groundwater remediation. The central idea is to generate *in-situ* sorption barriers for organic contaminants in the aquifer based on injection and immobilisation of colloidal activated carbon. The stabilisation of aqueous suspensions of activated carbon colloids as well as the control of their transport behaviour in porous media have been the main objectives of these studies. Furthermore the retention of organic compounds on sand material preloaded with activated carbon has been proven. The feasibility of this concept could be demonstrated by column experiments at the laboratory scale.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemdarstellung 9

2 Theoretischer Teil 12

2.1 Stand der Technik 12

2.1.1 Aktive Ex-situ-Verfahren 12

2.1.2 Aktive In-situ-Verfahren 13

2.1.3 Natural Attenuation 14

2.1.4 Passive In-situ-Verfahren 14

2.1.5 Trends - Einspülbare Reagenzien zum Aufbau von In-situ-Sorptionszonen und In-situ-Reaktionszonen 16

2.2 Transport von gelösten Stoffen im Aquifer 18

2.2.1 Hydrodynamische Prozesse 18

2.2.2 Transport von organischen Verbindungen 19

2.3 Ausbildung von Oberflächenladungen in aquatischen Systemen 21

2.4 Aktivkohle 25

2.4.1 Eigenschaften von Aktivkohlen 25

2.4.2 Beschaffenheit von Aktivkohleoberflächen 26

2.4.3 Methoden zur Bestimmung der Oberflächenladung und des ‚Point of Zero Charge' von Aktivkohlen 28

2.4.4 Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von gemahlenen Aktivkohlen 30

2.5 Stabilität von Kolloidsuspensionen 32

2.5.1 DLVO-Theorie und Anlagerung von Partikeln an Oberflächen 32

2.6 Transportverhalten von Kolloiden in porösen Medien 35

2.6.1 Modelle zur Beschreibung des Partikeltransports in porösen Medien 36

3 Experimenteller Teil **43**

3.1 Verwendete Geräte und Chemikalien ***43***

3.2 Herstellung von feinstkörniger Aktivkohle ***46***

3.2.1 Trockenmahlung *46*

3.2.2 Nassmahlung *46*

3.2.3 Herstellung von Aktivkohlesuspensionen *46*

3.3 Methoden zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen ***47***

3.4 Modifizierung von Aktivkohlen ***48***

3.4.1 Nasschemische Behandlung von Aktivkohlen *49*

3.4.2 Imprägnierung von Aktivkohlen mit anionischen organischen Substanzen *49*

3.5 Stabilität von Aktivkohlesuspensionen ***50***

3.5.1 Sedimentationsversuche mit nativen und nasschemisch behandelten Aktivkohlekolloiden *50*

3.5.2 Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von gemahlenen Aktivkohlen *51*

3.5.3 Stabilität von Aktivkohlesuspensionen in Gegenwart von anionischen organischen Substanzen *51*

3.6 Eingesetzte Sedimentmaterialien und deren Charakterisierung ***52***

3.6.1 Eingesetzte Sedimentmaterialien *52*

3.6.2 Charakterisierung der eingesetzten Sedimentmaterialien *53*

3.7 Untersuchungen zum Transportverhalten von Aktivkohlekolloiden in Sedimenten ***55***

3.7.1 Versuchsaufbau und allgemeine Versuchsdurchführung im Labormaßstab *55*

3.7.2 Bestimmung der Porosität, Sedimentdichte und Dispersivität *57*

3.7.3 Transportverhalten von unbehandelten Aktivkohlekolloiden in Sedimenten *58*

3.7.4 Transportverhalten von modifizierten Aktivkohlekolloiden in Sedimenten *59*

3.8 Sorption von organischen Verbindungen an Aktivkohlekolloiden **61**

3.8.1 Sorption von verschiedenen Modellverbindungen an Aktivkohlekolloiden - Aufnahme von Einzelstoff-Sorptionsisothermen 61

3.8.2 Sorption von Monochlorbenzol an Aktivkohlekolloiden in Gegenwart von anionischen organischen Substanzen 61

3.9 Aufbau von Sorptionsbarrieren durch Einspülung und Immobilisierung von kolloidaler Aktivkohle unter realitätsnahen Bedingungen **62**

3.9.1 Säulenversuche unter Einsatz von verschiedenen Sedimentmaterialien 62

3.9.2 Säulenversuche mit gesiebtem Zeitzer Sedimentmaterial 62

3.9.3 Säulenversuche mit nativem Zeitzer Sedimentmaterial 64

3.10 Untersuchungen mit Carboxymethylcellulose als Stabilisator **66**

4 Ergebnisse und Diskussion **69**

4.1 Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen **69**

4.1.1 Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des ‚Point of Zero Charge' 69

4.1.2 Charakterisierung von kommerziell erhältlichen Aktivkohlen 73

4.1.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von gemahlenen Aktivkohlen 74

4.1.4 Stabilität von Suspensionen der unbehandelten Aktivkohlen 76

4.2 Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen **78**

4.2.1 Oxidative Vorbehandlungsmethoden 78

4.2.2 Imprägnierung von Aktivkohlen mit anionischen organischen Substanzen 83

4.3 Stabilität von Suspensionen der modifizierten Aktivkohlen **87**

4.3.1 Stabilität von Suspensionen der nasschemisch behandelten Aktivkohlekolloide 87

4.3.2 Stabilität von Aktivkohlesuspensionen in Gegenwart von Natriumdodecylbenzolsulfonat 88

4.3.3 Stabilität von Aktivkohlesuspensionen in Gegenwart von Huminsäuren 88

4.4 Untersuchungen zum Transportverhalten von Aktivkohlekolloiden in Aquifersedimenten ***91***

4.4.1 Transportverhalten von unbehandelten Aktivkohlekolloiden in sandigen Sedimenten *92*

4.4.2 Transportverhalten von modifizierten Aktivkohlekolloiden in sandigen Sedimenten *105*

4.5 Sorption von organischen Verbindungen an Aktivkohlekolloiden ***112***

4.5.1 Sorption von verschiedenen Modellverbindungen an unbehandelten Aktivkohlekolloiden *112*

4.5.2 Sorption von Monochlorbenzol an modifizierten Aktivkohlekolloiden *113*

4.6 Aufbau von Sorptionsbarrieren durch Einspülung und Immobilisierung von kolloidaler Aktivkohle unter realitätsnahen Bedingungen ***117***

4.6.1 Auswahl einer injizierbaren Suspension *117*

4.6.2 Säulenversuche unter Einsatz von verschiedenen nativen Sedimentmaterialien *119*

4.6.3 Säulenversuche mit gesiebtem Zeitzer Sedimentmaterial *123*

4.6.4 Säulenversuche mit nativem Zeitzer Sedimentmaterial *134*

4.7 Untersuchungen mit Carboxymethylcellulose als Stabilisator ***139***

4.8 Theoretische Betrachtungen zur Standzeit einer In-situ-Aktivkohle-Barriere ***146***

5 Zusammenfassung ***149***

6 Literaturverzeichnis ***154***

Anhang

A Abkürzungsverzeichnis ***167***

B Formelverzeichnis ***168***

C Abbildungsverzeichnis ***172***

D Tabellenverzeichnis ***175***

1 Einleitung und Problemdarstellung

Grundwasser stellt für den Menschen wie auch für die gesamte belebte Umwelt eine essenzielle Ressource dar. Etwa 74 % der öffentlichen Trinkwasserversorgung in Deutschland werden durch die Entnahme von Grundwasser gewährleistet [Umweltbundesamt 2007]. Im Hinblick auf die verfügbaren Grundwassermengen bestehen in Deutschland keine Probleme. Dennoch haben systematische Überwachungen der Grundwasserbeschaffenheit gezeigt, dass der gute Zustand des Grundwassers vielerorts gefährdet ist. Nach Aussagen des Umweltbundesamts [2007] gelten > 50 % aller Grundwasservorräte in Ostdeutschland als anthropogen beeinflusst. Neben punktuellen Quellen, wie z. B. Altstandorte, Altablagerungen, Unfällen mit wassergefährdenden Stoffen oder undichten Abwasserkanälen, liefern flächenhafte Einträge aus Landwirtschaft, Industrie und Verkehr einen erheblichen Beitrag zur Belastung des Grundwassers.

Vorsorgender Grundwasserschutz besitzt eine hohe Priorität, kann jedoch bestehende Grundwasserschäden nicht ungeschehen machen. Historisch bedingt existieren insbesondere in der mitteldeutschen Industrieregion großräumige Grundwasserverunreinigungen, wie z. B. die Megasites Bitterfeld/Wolfen und Zeitz, für die noch keine befriedigenden Lösungen zur Gefahrenabwehr existieren. Daneben existiert deutschlandweit eine große Anzahl an sanierungsbedürftigen Grundwasserschadensfällen von geringerem Ausmaß. Schätzungen reichen von ca. 50000 bis 240000 Verdachtsflächen in Deutschland [Umweltbundesamt 2007, Kobus et al. 1996]. Nach Einschätzung von Kobus et al. [1996] besteht in ca. 10 % der Fälle ein dringender Handlungsbedarf, da von diesen eine akute Gefahr für den Menschen sowie die angrenzenden Ökosysteme ausgehen kann.

Prinzipiell stellt Grundwasser eine erneuerbare Ressource dar. Auf Grund der biogeochemischen Gegebenheiten in kontaminierten Aquiferen, d. h. des Vorliegens von z. T. anaeroben Verhältnissen und niedrigen Temperaturen sowie eines Mangels an Elektronendonatoren, laufen natürliche mikrobielle Prozesse nur sehr langsam ab. In gewisser Weise verliert Grundwasser dadurch die Eigenschaft einer erneuerbaren Ressource. Die Kosten für eine Sanierung aller Altlastenstandorte in Deutschland würden aus heutiger Sicht und nach derzeitigem Stand der Technik eine erhebliche volkswirtschaftliche Belastung darstellen (entsprechend einer Schätzung aus 1996: ca. 50 bis 150 Milliarden Euro für die Sanierung aller Standorte [Kobus et al. 1996]).

Die Behandlung von flächenhaften Kontaminationen wie Pestiziden, Nitrat etc. ist nach dem derzeitigen Stand der Technik nicht möglich. Die bisher am häufigsten angewendete Technologie zur Behandlung von punktuellen Quellen sowie davon ausgehenden Fahnen, die Hebung und oberirdische Behandlung des Grundwassers (sogen. Pump-and-Treat-Verfahren), hat einen hohen technischen Stand erreicht, erweist sich jedoch in den meisten Fällen als langwierig und kostenintensiv. Als Alternative zu den etablierten Pump-and-Treat-Verfahren sind in den 90er Jahren passive Verfahren, wie z. B. permeable Barrieren und Funnel-and-Gate-Systeme, vorgeschlagen und erprobt worden [Teutsch et al. 1996, Dahmke 1997, Richardson und Nicklow 2002]. Unbestrittenen Vorteilen stehen jedoch auch bestimmte Nachteile gegenüber: Neben hohen Investitionskosten für die Errichtung der notwendigen unterirdischen Bauwerke treten in der Praxis häufig hydraulische Probleme auf. Daraus ergibt

sich ein Forschungsbedarf für die Entwicklung von neuen, kostengünstigen und ressourcenschonenden Verfahren.

Als eine neue, aussichtsreiche Technologie zur Sanierung von kontaminierten Aquiferen wird die direkte Injektion von Sorbenzien und Reagenzien als kolloidale Suspension betrachtet [Burris und Antworth 1992, Wagner et al. 1994, Danzer und Grathwohl 1997, Balcke 2000, Tratnyek und Johnson 2006]. Im Gegensatz zu den permeablen Barrieren kann der Aufbau von solchen In-situ-Behandlungszonen mit Hilfe von einspülbaren Sorbenzien und Reagenzien kostengünstiger über Injektionsbrunnen oder -lanzen erfolgen. Diese können darüber hinaus an Inhomogenitäten in der Schadstoffverteilung sowie im geologischen Aufbau des Aquifers wesentlich besser angepasst werden, als dies bei permeablen Barrieren möglich ist. In der einschlägigen Fachliteratur wird derzeit der Einsatz von nanoskaligen Eisenpartikeln zur Quellen- sowie Fahnensanierung intensiv diskutiert [Tratnyek und Johnson 2006, Quinn et al. 2005, Glazier et al. 2006, Müller et al. 2006a, Elliot und Zhang 2001]. Die Anwendbarkeit dieser Verfahren ist jedoch auf ein enges Schadstoffspektrum begrenzt [Köber et al. 2006].

Alternativ dazu sollte im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahrenskonzept basierend auf der Einspülung und Immobilisierung von Aktivkohle (AK) zur Errichtung einer In-situ-Sorptionsbarriere in kontaminierten Aquiferen entwickelt werden (Abbildung 1). Neben dem biologischen oder chemischen Abbau kann die Ausbreitung von hydrophoben organischen Verbindungen mit dem Grundwasserfluss durch Sorption unterbunden werden. In der Umwelttechnik ist AK ein weit verbreitetes, kostengünstiges und effizientes Adsorptionsmittel und ist ökotoxikologisch als unbedenklich einzustufen. In den bekannten Verfahrensansätzen zur Grundwasserreinigung wird granulierte Aktivkohle als Adsorberschüttung in Reaktoren oder permeablen Barrieren eingesetzt.

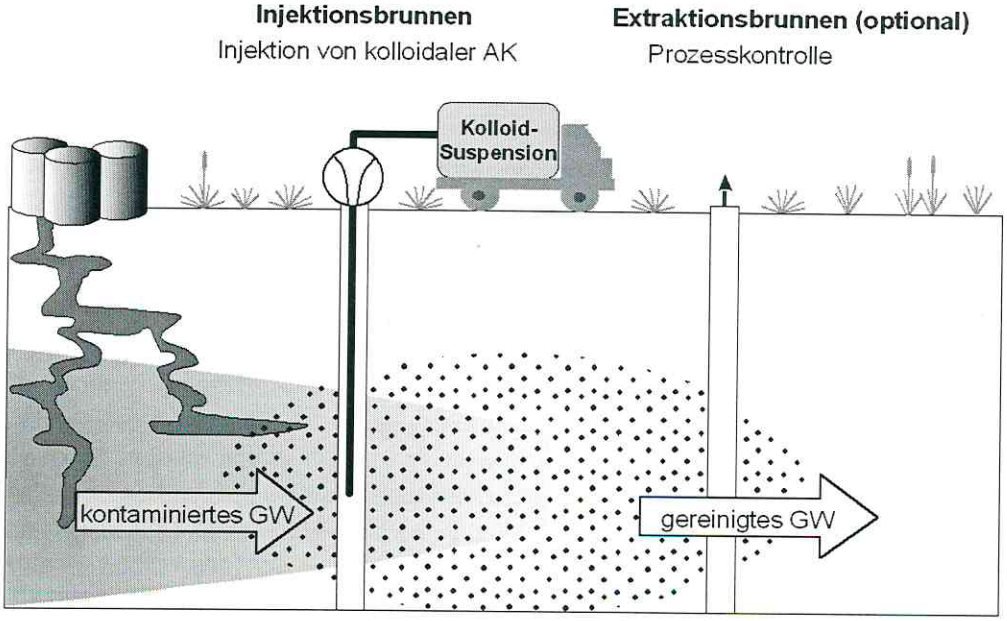


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Aufbaus einer In-situ-Barriere aus kolloidaler AK

Der innovative Grundgedanke des hier beschriebenen Konzeptes liegt darin, AK in feinstkörniger, kolloidaler Form ($d_P \leq 2$ µm) einzusetzen. Infolge der Überführung von gepulverter AK durch Feinmahlung in den unteren Mikrometer-Bereich wird dieser eine neue Eigenschaft zugeordnet, sie wird „quasi-wasserlöslich". Durch diesen Schritt ist es möglich, die exzellenten Sorptionseigenschaften von AK mit den Vorteilen einspülbarer Reagenzien und Sorbenzien zu verknüpfen. Die Grundidee des Verfahrens wurde in einem Patent vom UFZ geschützt sowie die Verwertungsrechte sichert [Kopinke et al. 2006].

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Mobilität von natürlichen Kolloiden im Aquifer u. a. von der Partikelgröße und der Dichte der Partikel, der Ionenstärke und dem pH-Wert des Grundwassers, den Oberflächenladungen des Kolloids und der Mineralkornoberfläche sowie der Fließgeschwindigkeit abhängig ist [Ryan und Elimelech 1996]. Kretzschmar und Stichler [1997] postulierten, dass die Ionenzusammensetzung sowie die -konzentration des Grundwassers Schlüsselparameter für die Stabilität und Mobilität von Kolloiden in natürlichen Aquiferen sind.

Die Herausforderung besteht darin, ein Verfahrenskonzept zur erarbeiten, das es erlaubt, kolloidale AK fein verteilt und annähernd homogen über eine Zone mit einer Ausdehnung von einigen Metern in Aquifersedimenten zu immobilisieren. Neben einer genügenden Stabilität der zu injizierenden AK-Suspensionen müssen die AK-Kolloide zunächst eine ausreichende Mobilität im Aquifer aufweisen, um ausgehend vom Injektionsort die Verteilung über die vorgesehene Behandlungszone in Grundwasserfließrichtung zu gewährleisten. Gleichzeitig muss innerhalb einer bestimmten Transportstrecke eine Immobilisierung eintreten.

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit bestand weniger in der detaillierten mechanistischen Aufklärung einzelner Phänomene, sondern vielmehr in der methodischen Entwicklung eines praktikablen Konzeptes zum Aufbau einer In-situ-AK-Barriere unter realitätsnahen Bedingungen.

2 Theoretischer Teil

2.1 Stand der Technik

2.1.1 Aktive Ex-situ-Verfahren

Bei der Behandlung von flächenhaft kontaminiertem Grundwasser werden verschiedene Sanierungsstrategien verfolgt. Dabei werden zum einen Maßnahmen zur Behandlung der Schadensquelle und zum anderen zur Fahnenbegrenzung sowohl in-situ als auch ex-situ entwickelt. Neben den aktiven Verfahren gewannen in den letzten Jahren passive Verfahren immer mehr an Bedeutung. Eine Auswahl moderner Verfahrenskonzepte zur Behandlung von kontaminierten Grundwässern sowie Aquiferen werden in Kopinke et al. [2003a] und Khan et al. [2004] vorgestellt. Bei der Reinigung von kontaminierten Grundwässern sind folgende Besonderheiten zu beachten:

- die hohe Verdünnung der Schadstoffe im ppm- bis hin zum ppb-Maßstab,
- die niedrige und nicht zur Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit nutzbare Temperatur von 10 - 15 °C,
- die Anwesenheit von Huminstoffen, gelösten Salzen und von potenziellen Katalysatorgiften besonders im anaeroben Milieu sowie
- die Gefahr der Bildung von ebenfalls toxikologisch bedenklichen Intermediaten.

Letztere können sich infolge der oftmals unvollständigen Reaktion unter den unkontrollierbaren Bedingungen im Aquifer bilden.

Im Allgemeinen sollte bei der Grundwasserreinigung der Quellensanierung gegenüber der Begrenzung der Abstromfahne, deren Länge im Bereich einiger hundert Meter liegen kann [Teutsch et al. 1997], der Vorrang eingeräumt werden. Eine vollständige Beseitigung der Schadensquelle z. B. durch Abkapselung oder Auskoffern ist häufig aus geologischen, technischen oder finanziellen Gründen schwer realisierbar. Eine höhere technische Relevanz besitzen deshalb Methoden zur Fahnenbegrenzung.

Nach dem Stand der Technik werden zur Reinigung von kontaminiertem Grundwasser die so genannten Pump-and-Treat-Verfahren, die zu den aktiven Ex-situ-Verfahren zählen, eingesetzt. Bei diesem Prozess wird Grundwasser entnommen, dekontaminiert und wieder in den Grundwasserleiter eingespeist (Abbildung 2). Für die Dekontamination des Grundwassers werden verschiedene Verfahren, z. B. Adsorptions-, Oxidations- und mikrobielle Verfahren angewendet [Kopinke et al. 2003a]. Auf Grund der geringen Löslichkeit der Schadstoffe, ihrer langsamen Rücklösung aus dem Boden sowie aus Reservoirs in porösen Gesteinen oder Tonlinsen, dem Vorhandensein einer residualen Schadstoffphase und der Heterogenität des Grundwasserleiters ergeben sich oftmals sehr lange Sanierungszeiten, die mit hohen Betriebskosten, insbesondere Energiekosten, verbunden sind. Grathwohl zeigte, dass die Desorption und Diffusion geringlöslicher organischer Verbindungen aus natürlichen Sedimenten sehr langsam verläuft und daraus abgeleitet Sanierungszeiträume von bis zu mehreren hundert Jahren vorstellbar sind [Grathwohl und Reinhard 1993, Grathwohl 1992, Grathwohl 1998].

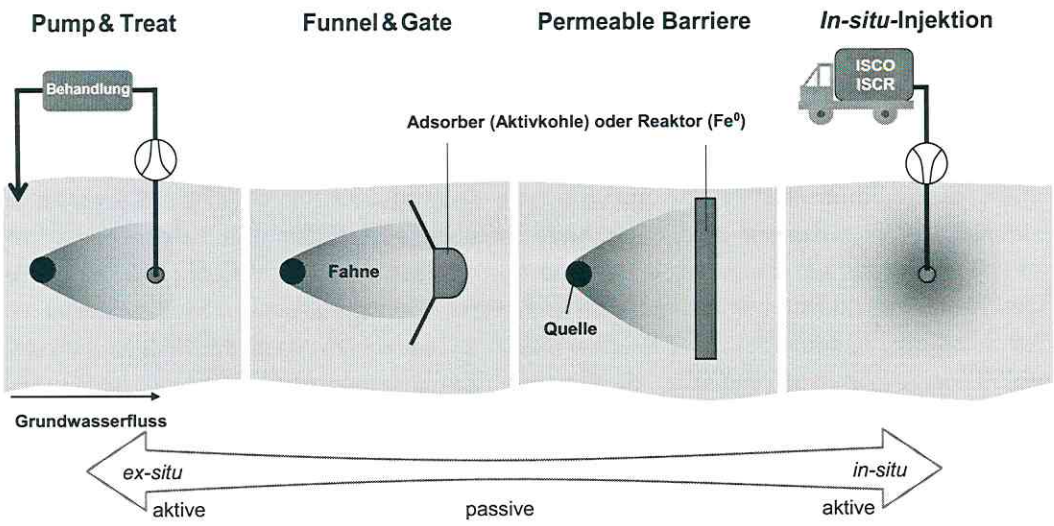


Abbildung 2: Gegenüberstellung bestehender ex-situ und in-situ Verfahren zur Grundwasserreinigung

2.1.2 Aktive In-situ-Verfahren

In-situ-Verfahren gewannen seit Anfang der 1990er Jahre zunehmend an Bedeutung. Nach einer in 2003 veröffentlichten Studie der EPA (U.S. Environmental Protection Agency) werden etwa 25 % der Grundwassersanierungsfälle mit Hilfe von In-situ-Technologien behandelt. Neue Pump-and-Treat-Verfahren spülen Hilfsstoffe (z. B. Nährstoffe, Tenside oder Oxidationsmittel) in den Aquifer ein, um die Reinigungsprozesse zu beschleunigen. Allerdings können auch sie nicht die aus komplexen geologischen Bedingungen resultierenden Probleme lösen.

Das Prinzip des Soil-Flushing-Verfahrens beruht auf der Spülung des Aquifers mit Tensiden, Mikroemulsionen oder Kosolvenzien mit dem Ziel der Schadstoffmobilisierung durch Extraktion der Schadstoffe in die Tensidphase. Die Nutzung von Tensiden zur Desorption ist bei einer begrenzten Größe des kontaminierten Areals eine wirkungsvolle Methode [Danzer und Grathwohl 1997]. Eine vollständige Schadstoffdesorption wird unter realistischen Bedingungen kaum erreicht. Die Festlegung des Endpunktes der Sanierungsaktivität gestaltet sich deshalb als schwierig [Luthy et al. 1997, VEGAS 1998]. Auf Grund der Heterogenität natürlicher Aquifere ist eine Mobilisierung der Schadstoffe kaum vollständig zu kontrollieren, und es besteht insbesondere bei Mischphasen die Gefahr, dass es zu einer unerwünschten Verlagerung der residualen Schadstoffe in unbelastete Bereiche des Aquifers kommt.

Zu den aktiven In-situ-Verfahren zählen weiterhin die In-situ-Oxidationsverfahren (ISCO-Prozesse) und die In-situ-Biodegrationsverfahren. Während bei den In-situ-Oxidationsverfahren starke Oxidationsmittel, wie z. B. Wasserstoffperoxid und Permanganat, in den Aquifer eingebracht werden, dosiert man bei den In-situ-Biodegradationsverfahren Elektronendonatoren, wie z. B. Melasse, Ethanol, Lactate oder H_2-freisetzende Verbindungen (HRC-Hydrogen Releasing Compounds), oder Elektronenakzeptoren, wie z. B. O_2, Nitrat oder H_2O_2 zur Stimulierung des mikrobiellen Abbaus und zur Erzeugung von geeigneten Milieubedingungen für mikrobielle Abbauprozesse. Infolge der Vermischung mit dem Grundwasser

und somit der Ausbreitung der Stoffe werden reaktive Bereiche im Aquifer geschaffen, d. h. der zu behandelnde Bereich wird als Reaktorraum genutzt. Ein grundlegendes Problem ist dabei, die begrenzte Mischbarkeit von Reagenzien mit dem Grundwasser. Diese findet effektiv nur in den Randbereichen statt. Im Vergleich zu den meisten Verfahren, die auf einem minimalen Eingriff in das Grundwasserregime sowie das Ökosystem beruhen, ist der Einsatz von aggressiven und unselektiven (im Bezug auf die Nebenreaktion mit natürlichem organischem Material (NOM)) Oxidationsmitteln als harte Methode einzustufen. Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist auf gut durchlässige Bereiche ($k_f > 10^{-4}$ m s^{-1}) begrenzt [Kopinke et al. 2003a]. Das Verfahren basiert auf einem relativ schnellen Kontakt zwischen Oxidationsmittel und Schadstoffen. Weiterhin ist die Tatsache kritisch zu betrachten, dass die Bildung von unter Umständen toxischen und/oder persistenten Zwischenprodukten nicht in jedem Fall ausgeschlossen werden kann. Eine Nebenreaktion mit NOM führt grundsätzlich zu einem erhöhten Verbrauch an Oxidationsmittel. Die Biodegradationsverfahren können als Unterstützung des Enhanced-Natural-Attenuation-Konzeptes betrachtet werden.

2.1.3 Natural Attenuation

Unter bestimmten Bedingungen kann auch allein die natürliche Selbstreinigungskraft des Bodens eine weiträumige Ausbreitung der Schadstofffahne verhindern. Das mit dem Begriff „Natürlicher Rückhalt und Abbau" beschriebene Konzept (meist unter Natural Attenuation (NA) zusammengefasst) beruht auf der Beobachtung, dass Schadstofffahnen in kontaminierten Aquiferen in aller Regel nur eine begrenzte Ausdehnung erreichen und die meisten Schadstoffe langfristig auch ohne aktive Sanierungsmaßnahmen „verschwinden" [Teutsch et al. 1997, Förstner 1998]. Unter natürlichen Bedingungen kommt dem biologischen Abbau von organischen Schadstoffen die mit Abstand größte Bedeutung als Eliminierungspfad zu. Gemeinsam ist allen Anwendungen des NA-Konzeptes, dass sie einer besonders intensiven Erkundung der geologischen Gegebenheiten des Standortes sowie einer fortlaufenden Überwachung (Monitoring - Monitored NA) der Konzentrationen der Edukte wie auch der (Abbau-)Produkte bedürfen. Um eine Beschleunigung des mikrobiellen Schadstoffabbaus zu erreichen, werden teilweise begrenzte invasive Maßnahmen (z. B. Belüftung des Aquifers, Zusatz von Nitrat, Nährstoffen oder Kosubstraten) ergriffen. An dieser Stelle geht das passive NA-Konzept fließend in ein aktives Sanierungskonzept über, in das Konzept des unterstützten natürlichen Abbaus (Enhanced-NA). NA-Konzepte bieten die Vorteile, dass sie mit deutlich geringeren Kosten verbunden sind und weniger invasiv sind als aktive Maßnahmen. Sie sind allerdings auf Kontaminanten begrenzt, die mikrobiell gut abbaubar sind. Darüber hinaus kann, z.B. bei chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW), ein unvollständiger Abbau zu neuen, noch stärker toxischen Kontaminanten führen. Generell eignet sich NA nicht für Standorte, bei denen eine unmittelbare Gefährdung für den Menschen und die angrenzenden Ökosysteme besteht.

2.1.4 Passive In-situ-Verfahren

Als geeignete passive In-situ-Methoden haben sich das Konzept der permeablen Barrieren und das Funnel-and-Gate-Konzept etabliert (Abbildung 2). Durch Errichtung von Bauwerken werden die Adsorbenzien oder Reagenzien direkt in den Abstrom von Schadensherden quer zur Schadstoffausbreitungsrichtung in den Grundwasserleiter eingebaut und wirken als Barriere für die

Schadstoffe im Grundwasser. Das kontaminierte Grundwasser fließt infolge des hydraulischen Gradienten - passiv ohne externe Energiezufuhr - durch die reaktive oder mit Sorbens gefüllte Schüttung.

Im Rahmen der praktischen Realisierung von permeablen Reaktionsbarrieren im Grundwasserleiter erlangte nullwertiges Eisen als preiswertes und effektives Reduktionsmittel (E_0 = -0,44 V) eine herausragende Stellung [Dries et al. 2005, Gillham und O'Hannesin 1994]. Die Wirksamkeit von elementarem Eisen zur Reduktion von CKW ist in vielen Arbeiten belegt [z. B. Gillham und O'Hannesin 1994, Paul et al. 2003, Dahmke 1997]. In der Literatur werden verschiedene Reaktionsmechanismen für die reduktive Dechlorierung des an der Fe(0)-Oberfläche sorbierten CKWs diskutiert [Matheson und Tratnyek 1994]. Dabei wurde der direkte Elektronentransfer als der dominierende identifiziert (Gl. 1). Als unerwünschte Konkurrenzreaktion ist die Korrosion des Eisens zu berücksichtigen (Gl. 2).

$$Fe(0) + H_2O + R\text{-}Cl \rightarrow Fe(II) + OH^- + R\text{-}H + Cl^- \qquad \text{Gl. 1}$$

$$Fe(0) + 2\,H_2O \rightarrow Fe(II) + 2OH^- + H_2 \qquad \text{Gl. 2}$$

Die Hälfte der weltweiten Anwendungen (Stand 2000: 124 Barrieren) von permeablen Barrieren werden auf der Basis von Eisen(0) betrieben [Scherer et al. 2000]. Die Mehrzahl dieser Beispiele wurde bei Kontaminationen mit CKW eingesetzt. In Deutschland wurden im Rahmen von BMBF-geförderten Verbundprojekten, wie z. B. RUBIN, der Entwicklung und Errichtung von mehreren permeablen Barrieren und Funnel-and-Gate-Systemen im Pilotmaßstab sowie ‚Full-Scale'-Anlagen gefördert.

Neben Eisen(0) wird auch die Anwendung verschiedener Adsorbenzien, wie z. B. von Metalloxiden, Kohlen, Aktivkohlen und Zeolithen, sowie von Reagenzien zur Stimulierung des mikrobiellen Abbaus (Sauerstoff- (ORC) oder Wasserstoff-freisetzende Komposite) in permeablen Barrieren erprobt [Dahmke 1997, Richardson und Nickolow 2002]. Die Wahl des einzusetzenden Füllmaterials richtet sich in erster Linie nach den jeweils vorhandenen Schadstoffen und den hydrogeologischen Bedingungen. Im Allgemeinen liegen in Schadstofffahnen Mischkontaminationen mit unterschiedlichen Eigenschaften vor, so dass häufig Kombinationen verschiedener Verfahren notwendig sind, die durch Hintereinanderschaltung mehrerer Reaktoren vor allem in Funnel-and-Gate-Systemen realisiert werden [Teutsch et al. 1996].

Funnel-and-Gate-Systeme bieten für die Installation von reaktiven Zonen einen weit größeren Spielraum als die über die gesamte Breite mit reaktivem Material gefüllten permeablen Barrieren. Sie bestehen zum einen aus Dichtwandsegmenten (Funnel), die als hydraulische Barriere wirken und die Grundwasserströmung so umlenken, dass das verunreinigte Grundwasser das Reaktorsegment durchströmt [Gillham und O'Hannesin 1994, Teutsch et al. 1996, Campinas und Rosa 2006]. Durch die kompaktere Bauweise eines Gates im Vergleich zu einer permeablen Barriere können auch technisch anspruchsvollere, semi-passive Reinigungstechnologien angewandt werden. Die Kosten der Barriereverfahren richten sich nach dem baulichen Aufwand für die Errichtung der Anlagen. Deren Errichtung ist derzeit bis zu einer Aquifertiefe von ca. 30 m technisch realisierbar. Prinzipiell sind solche Verfahren nur zur Abstromsicherung geeignet.

Ein Problem, das bei permeablen Barrieren häufig auftritt, ist die Tatsache, dass die Wirksamkeit der Wände nach einigen Jahren nachlässt. Dies ist zum einen auf eine verringerte Reak-

tivität aber zum größeren Teil auf hydraulische Probleme, wie z. B. die Verringerung der Permeabilität durch Ablagerungen, die Bildung von Wasserstoffgasblasen oder ein ungleichmäßiges Durchströmen der Barriere zurückzuführen. Auf Grund solcher und anderer Langzeiteffekte werden die berechneten Standzeiten meist nicht erreicht. Weiterhin besteht bei einem stark heterogenen Aquifer das Problem einer ineffizienten Ausnutzung des Reaktormaterials.

2.1.5 Trends - Einspülbare Reagenzien zum Aufbau von In-situ-Sorptions- und In-situ-Reaktionszonen

In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur Erzeugung von In-situ-Sorptions- und In-situ-Reaktionszonen im Aquifer unter Verwendung einspülbarer Reagenzien beschrieben (Abbildung 2). Dabei handelt es sich einerseits um echte Lösungen, andererseits um Suspensionen kolloidaler Partikel. Als lösliche Reagenzien zum Aufbau von In-situ-Sorptions- und Reaktionszonen für organische Schadstoffe wurden vor allem kationische [Burris und Antworth 1992, Wagner et al. 1994] und nichtionische Tenside [Danzer und Grathwohl 1997] sowie Huminstoffe [Balcke 2000, Oeste und Kempfert 1995] vorgeschlagen.

Ein großes Potenzial steckt in der Anwendung von injizierbaren Nano-Partikeln in kontaminierten Böden und Aquiferen. Auf Grund der leichten Handhabbarkeit von Suspensionen und der Transporteigenschaften von Kolloiden in porösen Materialien können zwei Strategien verfolgt werden: I) Aufbau von In-situ-Reaktionszonen oder II) Injektion von reaktiven Partikeln, die eine genügende Mobilität besitzen, um in das Gebiet der Schadstoffquelle zur immigrieren [Tratnyek und Johnson 2006]. Neue Konzepte zur Nutzung von kolloidalen Materialien bei der Grundwasserreinigung bestehen in der Anwendung von nichtionischen amphiphilen Polyurethan-Partikeln (Prinzip des Soil-Flushing-Verfahrens) [Tungittiplakorn et al. 2004], Aluminiumoxid-geträgerten Palladiumkolloiden [Nutt et al. 2005], kolloidalem Eisen und bimetallischen Partikeln [Cantrell und Kaplan 1997, Kaplan et al. 1996]. In der Literatur werden u. a. mit Palladium, Nickel, Kobalt, Kupfer oder Gold dotierte Eisenpartikel beschrieben [Tratnyek und Johnson 2006, Zhang 2003, Wang und Zhang 1997, Elliot und Zhang 2001]. Aufbauend auf den wissenschaftlichen Erkenntnissen mit granulärem sowie Mikro-Eisen vollzog sich die Entwicklung bis hin zur technischen Umsetzung auf diesem Gebiet in den letzten 5 Jahren relativ schnell.

In zahlreichen Feldstudien konnte die Wirksamkeit von Nano-Eisenpartikeln und deren Modifikationen zur Behandlung von LHKW-Schadensfällen[1] selbst unter Aquiferbedingungen nachgewiesen werden [Quinn et al. 2005, Glazier et al. 2006, Müller et al. 2006a, Elliot und Zhang 2001]. Die Anwendung von Nano-Eisenpartikeln sowie bimetallischen eisenhaltigen Kolloiden ist jedoch auf solche Schadstoffe begrenzt, die durch Reduktionsreaktionen in weniger gefährliche Verbindungen überführt werden können [Zhang 2003, Kopinke et al. 2004]. Hierzu zählen verschiedene chlorierte Kohlenwasserstoffe sowie oxidierte Spezies von Metallen, die edler als Eisen sind. Nano-Eisenpartikel weisen auf Grund ihrer hohen spezifischen Oberfläche höhere massenkonzentrationsbezogene Aktivitäten im Vergleich zu mikroskaligen und granulären Reagenzien desselben Materials auf. Weiterhin werden noch andere Aspekte, wie z. B. die mechanische Aktivierung sowie der Einbau von Heteroatomen

[1] LHKW – Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe

beim Herstellungsprozess, diskutiert [Tratnyek und Johnson 2006]. Teilweise enthalten die Eisensorten noch Deckschichten (Magnetit) oder katalytisch wirksame Zusätze [Nutt et al. 2005]. Für Eisen wurden bisher keine echten Nano-Effekte beobachtet [Tratnyek und Johnson 2006].

Weiterhin bleibt zu klären, ob der Eintrag der in den bimetallischen Kolloiden enthaltenen Schwermetalle (z. B. Pd, Ni oder Cu) in den Aquifer als unbedenklich eingeschätzt werden kann. Studien dazu wurden noch nicht veröffentlicht.

Neben der Reaktivität stellt die Mobilität der Nano-Eisenpartikel nach der Injektion ein entscheidendes Kriterium dar. Als Werkzeug zur Steuerung der Mobilität der Metallkolloide im Aquifer wurde in einer Arbeit von Elliott und Zhang [2001] die Größe der Partikel eingesetzt. Im Herstellungsprozess der Eisenpartikel kann ein eng begrenzter Partikelgrößenbereich von 100 - 200 nm eingestellt werden. Verschiedene Autoren konnten in Säulenversuchen unter Einsatz von nativen Sedimentmaterialien zeigen, dass die Transportstrecken von Eisenkolloiden (d_P im Nanometerbereich) auf einige Zentimeter begrenzt ist [Kaplan et al. 1996, Cantrell und Kaplan 1997, Schrick et al. 2004]. In der Literatur werden deshalb verschiedene Ansätze zur Verbesserung der Transporteigenschaften im Untergrund sowie zur Stabilisierung der Kolloide beschrieben. Eine Möglichkeit stellt die Immobilisierung der Eisenpartikel auf einer Trägersubstanz, wie z. B. auf Russpartikeln, Polyacrylsäure oder AK-Kolloiden, dar [Schrick et. al. 2004, Mackenzie et al. 2007]. Darüber hinaus wird der Zusatz von löslichen organischen Polymeren als Stabilisatoren (Polycarbonsäuren, Celluloseacetat oder Carboxymethylcellulose) getestet [He und Zhao 2006, Köber et al. 2006].

Um die Mischbarkeit der Eisenpartikel mit einer organischen Kontaminantenphase zu erhöhen, werden Eisenpartikel in Pflanzenöl-Wasser-Emulsionen (EZVI: emulsified zero valent iron) zur Quellensanierung eingesetzt [Quinn et al. 2005]. Diese Öl-Hülle schützt die Eisenpartikel dabei gleichzeitig vor zu schneller Reaktion (anaerobe Korrosion) mit dem Grundwasser und unterstützt auf Grund ihrer Wirkung als Elektronendonor langfristig den biologischen Abbau von CKW [Quinn et al. 2005].

Injektions- und Infiltrationstechniken erlauben den Einsatz dieser Materialien zur Sanierung von Schadstofffahnen und -quellen. In der Praxis kommen verschiedenste Injektionstechniken zu Anwendung, wie z. B. gravitative Eingabe, Direct-Push-Techniken oder Verpressung von Suspensionen unter Druck [Zusammenstellung in Köber et al. 2006, Quinn et al. 2005]. Die Effizienz der Injektionsmethode ist in sehr starkem Maße von der Beschaffenheit des Untergrundes abhängig. Während die Transportstrecken von Nano-Eisenpartikeln auf einige Dezimeter begrenzt sind, können beim Einsatz von modifizierten Partikeln je nach Injektionsbedingungen und Aquifereigenschaften Reichweiten von mehreren Metern erzielt werden [Müller et al. 2006a und b]. Müller et al. [2006b] erzielten mit kommerziell erhältlichen Nano-Eisenpartikeln (Firma Toda), die mit Polycarbonsäure stabilisiert wurden und einen mittleren Partikeldurchmesser von 70 nm aufwiesen, Ausbreitungsradien von ca. 4 m. Die Injektion des Eisens erfolgte dabei durch Verpressen der Eisensuspensionen. Bei einer In-situ-Injektion von bimetallischen Nano-Eisenpartikeln (Fe/Pd) registrierten Glazier et al. [2006] eine signifikante Abnahme der Konzentration der Schadstofffahne bis zu einem Abstand von 12 m vom Injektionsort. Um größere Injektionsradien zu erreichen, schlagen sie modifizierte Injektionstechniken vor.

Bis 2005 sind weltweit ca. 15 Feldanwendungen vorwiegend in den USA und Japan bekannt [Köber et al. 2006, Müller et al. 2006b]. Die Ergebnisse aus Feldstudien zur Quellensanierung mit Nano-Eisenpartikeln zeigen aber, dass keine vollständige Entfernung der Schadensquelle, sondern nur eine signifikante Reduzierung des „Hot spots" erreicht werden konnte (ca. 50 % Abbau) [Köber et al. 2006, Varadhi et al. 2006]. Die Frage, welche Auswirkungen eine teilweise Reduzierung der Schadstoffquelle auf die Gestalt und die Konzentrationsverteilung in der Schadstofffahne, den Sanierungszeitraum und die Kosten haben, wird derzeit diskutiert [Grandel und Dahmke 2006].

2.2 Transport von gelösten Stoffen im Aquifer

Der Transport von im Grundwasser gelösten Verbindungen kann sowohl von hydrodynamischen als auch von reaktiven Prozessen bestimmt werden [Schulz 1992]:

- Hydrodynamische Dispersion
- Advektion
- Sorption an der Gesteinsmatrix oder an NOM
- Mikrobielle Ab- und Umbauprozesse
- Abiotische reaktive Prozesse.

Das Ausmaß dieser Prozesse ist von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Aquifers als auch der Verbindung selbst abhängig.

2.2.1 Hydrodynamische Prozesse

Der Transport eines nicht-reaktiven, d. h. eines konservativen Tracers in der gesättigten Zone wird nur durch die hydrodynamischen Prozesse der Advektion, Dispersion und der Diffusion gesteuert. Im Fall einer eindimensionalen Ausbreitung können diese Prozesse durch folgende Advektions-Dispersions-Gleichung (Transportgleichung, Gl. 3) beschrieben werden [Schulz 1992].

$$-u\frac{\partial c_{F,i}}{\partial x} + D\frac{\partial^2 c_{F,i}}{\partial x^2} = \frac{\partial c_{F,i}}{\partial t} \qquad \text{Gl. 3}$$

Advektion hydrodynamische Dispersion

$c_{F,i}$ Konzentration der gelösten Spezies i im fluiden Medium
D hydrodynamischer Dispersionskoeffizient
u mittlere Abstandsgeschwindigkeit
x Strecke
t Zeit

Die molekulare Diffusion und die mechanische Dispersion werden auf Grund ihrer formalen Gleichheit (in Anlehnung an die Fickschen Gesetze) zur hydrodynamischen Dispersion zusammengefasst.

$$D = D_l + D^* \qquad \text{Gl. 4}$$

D^* Diffusionskoeffizient

Der longitudinale Dispersionskoeffizient D_l (in Strömungsrichtung) ist mit der mittleren

Abstandsgeschwindigkeit u über einen Proportionalitätsfaktor, der Dispersivität α, verknüpft.

$$D_l = \alpha \cdot u \qquad \text{Gl. 5}$$

Die Ursache der mechanischen Dispersion liegt in unterschiedlichen Weglängen und Fließgeschwindigkeiten (laminarer Grundwasserfluss) einzelner Volumenelemente des fluiden Mediums. Die Dispersivität α kann dabei als charakteristische Materialeigenschaft des porösen Mediums betrachtet werden. Sie ist allerdings vom Betrachtungsmaßstab abhängig [Klotz et al. 1980, Finkel 1999 und darin zitierte Arbeiten, Schulz 1992]. Für Sande und Kiese wurden im Feldversuch in Abhängigkeit von der Länge der Fließstrecke Dispersivitäten im Bereich von 0,1 bis 100 m gefunden. In Laborexperimenten weist die Dispersivität meist Werte im Zentimeterbereich auf.

Im Aquifer dominiert die Diffusion nur bei sehr gering durchlässigen Gesteinen ($k_f < 10^{-4}$ m s^{-1}), d. h. bei sehr niedrigen Fließgeschwindigkeiten, gegenüber der Dispersion. Bei hohen Flussraten ($u > 0{,}1$ m d^{-1}) kommt der mechanischen Vermischung, die durch die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten in den Kanälen eines porösen Mediums hervorgerufen wird, ein größerer Einfluss ($\alpha \cdot u >> D^*$) zu.

Die Dispersivität eines porösen Mediums (und damit D_l) kann aus der Durchbruchskurve eines inerten Tracers bestimmt werden [Schulz 1992]. Für die Betrachtung des eindimensionalen Transportes einer momentanen, pulsförmigen Eingabe eines Tracers (als sog. Dirac´scher Stoß) in einer infiniten (unendlich langen) Säule kann Gl. 3 analytisch gelöst werden (Bedingung: $D_l >> D^*$)[Schulz 1992].

$$c_{max,t} = \frac{m}{A \cdot \varepsilon_{eff} \cdot \sqrt{4 \cdot \pi \cdot D_l \cdot t}} \qquad \text{Gl. 6}$$

A durchströmte Querschnittsfläche

ε_{eff} effektive Porosität

$c_{max,t}$ Maximalkonzentration der Tracerwolke zum Zeitpunkt t

m aufgegebene Stoffmenge

Entlang des eindimensionalen Fließweges kann nach [Schulz 1992] die Konzentration $c_{x,t}$ am Ort x zum Zeitpunkt t wie folgt beschrieben werden:

$$c_{x,t} = c_{max,t} \cdot \exp\left(\frac{(x - u \cdot t)^2}{-4 \cdot D_l \cdot t}\right) \qquad \text{Gl. 7}$$

Mit Hilfe Gl. 6 und Gl. 7 kann der longitudinale Dispersionskoeffizient abgeschätzt werden [Schulz 1992]. Gemessene Tracerdurchbruchskurven werden in der Regel mit dem Best-Fit-Verfahren („Fitting") ausgewertet. Durch Variation des Koeffzienten D_l werden die berechneten Kurven mit den experimentellen Daten zur Deckung gebracht [Schulz 1992]. In der Literatur werden auch für mehrdimensionale Probleme analytische Lösungen für bestimmte Bedingungen entwickelt [Finkel 1999, Schulz 1992, Freeze und Cherry 1979]. Für reale Bedingungen ist die Transportgleichung meist nur numerisch lösbar.

2.2.2 Transport von organischen Verbindungen

Im Folgenden wird die eindimensionale Ausbreitung einer gelösten Verbindung, deren Transport durch Sorptionswechselwirkungen mit der Feststoffphase beeinflusst wird, betrachtet. In diesem Fall muss die Advektions-Dispersions-Gleichung für den eindimensionalen Fall (Gl. 3)

unter laminaren Strömungsbedingungen um einen Sorptionsterm erweitert werden [Freeze und Cherry 1979]:

$$-u\frac{\partial c_{F,i}}{\partial x} \quad +D\frac{\partial^2 c_{F,i}}{\partial x^2} \quad -\frac{\rho_{roh}}{\varepsilon_{eff}}\frac{\partial c_{S,i}}{\partial t} = \frac{\partial c_{F,i}}{\partial t} \qquad \text{Gl. 8}$$

Advektion hydrodynamische Dispersion Sorption

ρ_{roh} Rohdichte

Die Verzögerung des Transports einer gelösten Verbindung wird durch den Retardierungsfaktor R_i beschrieben [Freeze und Cherry 1979].

$$R_i = \frac{u_T}{u_i} \qquad \text{Gl. 9}$$

u_T und u_i bezeichnen die mittleren Abstandgeschwindigkeiten eines konservativen Tracers und einer Modellverbindung (retardierte Verbindung).

Dieser kann unter der Voraussetzung, dass es sich um reversible Sorptions-Desorptions-Prozesse mit einer linearen Sorptionsisotherme handelt und eine vollständige Gleichgewichtseinstellung vorliegt, durch Gl. 10 beschreiben werden [Freeze und Cherry 1979]:

$$R_i = 1 + \frac{\rho_{Roh}}{\varepsilon_G} \cdot K_d \qquad \text{Gl. 10}$$

$$\text{mit} \quad K_d = \frac{c_{S,i}}{c_{F,i}} \qquad \text{Gl. 11}$$

ε_G Gesamtporosität

Der K_d-Wert ist der Verteilungskoeffizient der Modellverbindung i zwischen mobiler und stationärer Phase. In einigen Fällen wird für die Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an nativen Sedimentmaterialien ein konzentrationsabhängiger Verteilungskoeffizient, d. h. eine nichtlineare Sorptionsisotherme, beobachtet [Finkel 1999 und darin zitierte Arbeiten, Grathwohl 1990, Ball und Roberts 1991]. Transportmodelle mit nichtlinearen Isothermen sind in der Regel nur numerisch lösbar [Worch 2004].

In Gegenwart verschiedener Sorbenzien (Mineraloberfläche, organische Bodensubstanz (SOM)) müssen alle Einzelbeiträge berücksichtigt werden [Schwarzenbach et al. 1993].

$$K_d = \frac{\sum(f_{SOM} \cdot c_{SOM,i}) + \sum(f_{Mineral} \cdot c_{Mineral,i} \cdot A_{BET})}{c_{F,i}} \qquad \text{Gl. 12}$$

In OC-reichen Aquiferen (OC-Gehalte > 0,2 % [Schwarzenbach et al. 1993, Carbeneau et al. 1992]) dominiert die Sorption am organischen Material. Unter diesen Bedingungen reduziert sich Gl. 12 auf.

$$K_d = K_{OC} \cdot f_{OC} \qquad \text{Gl. 13}$$

In OC-armen Grundwasserleitern (OC-Gehalte < 0,2 %, [Schwarzenbach et al. 1993, Charbeneau et al. 1992]) wird für hydrophobe Verbindungen die Sorption an der mineralischen Matrix signifikant. Die untere Grenze des OC-Gehaltes ist dabei keine feste Größe, sondern eine Funktion der Hydrophobie des Sorbates [Schwarzenbach et al. 1993]. Darüber hinaus wird die Sorption an der Mineralmatrix in starkem Maße von der spezifischen Oberfläche des

Sorbens beeinflusst. Wenn eine hohe spezifische Oberfläche (z. B. durch am Gerüst anhaftenden Feinkornanteil wie Tone) oder niedrige OC-Gehalte vorliegen, muss die Mineralsorption bei der Abschätzung des K_d-Wertes berücksichtigt werden.

2.3 Ausbildung von Oberflächenladungen in aquatischen Systemen

In aquatischen Systemen weisen praktisch alle Mineraloberflächen an der Grenzfläche zur wässrigen Phase eine Ladung auf. Dabei treten 3 Ladungstypen auf:

- ionisierbare Gruppen an der Oberfläche infolge der Hydrolyse von Oberflächengruppen,
- permanente strukturelle Ladungen infolge isomorpher aber nicht ladungsgleicher Atome
- Oberflächenkomplexe infolge der Adsorption von geladenen Spezies aus dem umgebendem Medium.

Der erstgenannte Ladungstyp resultiert aus Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewichten von amphoteren funktionellen Oberflächengruppen (SOH) (Gl. 14 und Gl. 15, [Zuyi und Taiwei 2003, Chen und Lin 2001]). Mit S wird hier generell die Feststoffoberfläche bezeichnet. Ein Modell zur Beschreibung dieser Gleichgewichte ist das Zwei-pK-Modell [Chen und Lin 2001]. Dabei wird angenommen, dass adsorbierte Protonenladungen auf einer planaren Oberfläche, der Grenzfläche zur Lösung, lokalisiert sind.

$$SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+ \qquad \text{Gl. 14}$$

$$SOH + H^+ \rightleftharpoons SOH_2^+ \qquad \text{Gl. 15}$$

Die resultierende Oberflächenladung σ_H ist vom pH-Wert und der Ionenstärke der den Partikel umgebenden Lösung, von den pK_a-Werten der beteiligten Gruppen und der mit der Oberfläche assoziierten Protonenaktivität abhängig [Al Degs et al. 2000]. Die Säurekonstanten lassen sich in Analogie zu gelösten Spezies wie folgt ermitteln [Zuyi und Taiwei 2003, Stumm 1993]:

$$K_{a1}^{int} = \frac{\{SOH\}\{H_S^+\}}{\{SOH_2^+\}} \qquad \text{Gl. 16}$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{\{SO^-\}\{H_S^+\}}{\{SOH\}} \qquad \text{Gl. 17}$$

K_a^{int} intrinsische Säurekonstante [mol l^{-1}]

{ } Aktivität der Oberflächenspezies des Sorbens [mol kg^{-1}]

$\{H_S^+\}$ Aktivität der Protonen an der Feststoffoberfläche [mol l^{-1}]

Entsprechend der Gouy-Chapman-Theorie werden das Oberflächenpotenzial und die Anreicherung von positiv geladenen Ionen an der negativ geladenen Oberfläche für den Fall eines x:x-Elektrolyten durch folgende Gleichung beschrieben [Stumm und Morgan 1996]:

$$\{C^+\} = \{C_{Bulk}^+\} \cdot \exp\left(-\frac{z \cdot F \cdot \varphi_0}{R \cdot T}\right) \qquad \text{Gl. 18}$$

$\{C_{Bulk}^+\}$ Aktivität der positiv geladenen Ionen in der Bulkphase

$\{C^+\}$ Aktivität der positiv geladenen Ionen an der Feststoffoberfläche

φ_0 Oberflächenpotenzial

F Faraday-Konstante

R universelle Gaskonstante

z Ionenwertigkeit des Hintergrundelektrolyten

Infolge des Potenzialunterschiedes zwischen Oberfläche und Lösung ist der Unterschied in den Protonenaktivitäten gleich der Arbeit, die aufgebracht werden muss, um ein Proton aus der Bulkphase unter Überwindung des Potenzialgradienten an die Oberfläche zu transportieren. Die Aktivität der Protonen an der Oberfläche ist nicht direkt zugänglich. In Abwesenheit von spezifisch adsorbierenden Ionen, kann sie aus einer messbaren Größe, der Protonenaktivität in der Bulkphase, berechnet werden (Gl. 19).

$$\{H_S^+\} = \{H_{Bulk}^+\} \cdot \exp\left(-\frac{z \cdot F \cdot \varphi_0}{R \cdot T}\right) \qquad \text{Gl. 19}$$

Entsprechend Gl. 19 ist $\{H_S^+\}$ sowohl mit $\{H_{Bulk}^+\}$ als auch mit dem Oberflächenpotenzial φ_0 verknüpft. Für den Fall des Vorliegens eines symmetrischen Hintergrundelektrolyten kann φ_0 nach Gl. 20 berechnet werden [Schwarzenbach et al. 1993].

$$\varphi_0 = \frac{2 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \sinh^{-1}\left[\left[\frac{\pi \cdot F^2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot \varepsilon \cdot R \cdot T \cdot I}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma_P\right] \qquad \text{Gl. 20}$$

I Ionenstärke

σ_P Oberflächenladungsdichte des Partikels

ε Dielektrizitätskonstante von Wasser

T Temperatur

Zusätzlich können Feststoffoberflächen permanente strukturelle Ladungen (σ_0) aufweisen. Diese können durch einen isomorphen, nicht ladungsgleichen Austausch von Ionen im Kristallgitter erzeugt werden z. B. bei Schichtsilikaten durch isomorphe Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} oder Mg^{2+} in SiO_4-Tetraedern der Oberflächenschicht von Tonmineralen [Sposito 1987].

Der dritte Typ von Oberflächenladungen (Δq) sind solche, die durch Anlagerung von Ionen oder Komplexen an die Oberfläche hervorgerufen werden [Zuyi und Taiwei 2003, Stumm und Morgan 1996, Sposito 1992, Davis et al. 1978]. Dabei können angelagerte Ionen direkt durch starke Bindungskräfte (inner-sphärische Komplexe) oder durch (mindestens) eine Hydrathülle von der Oberfläche getrennt mehr oder weniger stark fixiert werden (außer-sphärische Komplexe) [Stumm und Morgan 1996, Sposito 1992]. An Stellen, an denen sich nach der Adsorption neue Ladungen ergeben, können sich weitere Ionen unter Bildung von ternären Komplexen außen anlagern [Stumm und Morgan 1996]. Die Ladung der Oberfläche kann durch angelagerte Ionen z. T. vollständig kompensiert oder sogar umgekehrt werden. Als nicht-spezifisch adsorbierende Ionen werden Elektrolyte betrachtet, die nicht in der Sternschicht angereichert werden. Ein Vergleich verschiedener Elektrolyte zeigt, dass die Anionen Nitrat, Perchlorat, Chlorid und die Kationen Natrium, Kalium und $(CH_3)_4N^+$ als solche zu betrachten sind [Noh und Schwarz 1990, Chen und Lin 2001].

Die Oberflächenladung (σ_P) wird durch die Ladung der sich frei bewegenden Gegenionen[2] im diffusen Teil der Doppelschicht (σ_D) kompensiert (Zuyi und Taiwei [2003]). Auf Grund der Elektroneutralität gilt:

[2] Als Gegenionen werden die Ionen bezeichnet, deren Ladung entgegengesetzt der Ladung der Partikeloberfläche ist. Co-Ionen besitzen die gleiche Ladung wie die Partikeloberfläche.

$\sigma_D = \sigma_P = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_S$ Gl. 21

σ_S Ladung, der in Form von Oberflächenkomplexen gebundenen fest adsorbierten Ionen

Bei Kenntnis des Ladungsnullpunktes (engl. Point of Zero Charge, PZC) können Aussagen über das Vorzeichen der Oberflächenladung bei einem bestimmten pH-Wert getroffen werden. Liegt der pH-Wert der Feststoffsuspension oberhalb des PZC, ist die Oberfläche negativ geladen. Sie ist positiv geladen, wenn der pH-Wert der Feststoffsuspension kleiner ist als der PZC. Traditionell ist der PZC definiert als der pH-Wert, bei dem die Oberflächenladung des Partikels null ist [Sposito 1998]. Auf Grund der unterschiedlichen Typen von Oberflächenladungen ergeben sich verschiedene Definitionen für den PZC. Sposito [Sposito 1998, IUPAC-Nomenklatur] definierte 3 unterschiedliche Punkte (Tabelle 1).

Tabelle 1: Definition des PZC [Sposito 1998]

IUPAC-Symbol	Name	Definition
PZNPC	Point of Zero Net Proton Charge	$\sigma_H = 0$
PZNC	Point of Zero Net Charge	$\sigma_0 + \sigma_H = 0$
PZC	Point of Zero Charge	$\sigma_P = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_S = 0$

Die Unterscheidung der verschiedenen Punkte soll im Folgenden kurz erläutert werden. Beim PZNPC wird nur die durch Protonenaustauschprozesse verursachte Ladung betrachtet [Sposito 1998]. Unter der Annahme, dass I) ein unlöslicher Feststoff vorliegt, II) keine permanente strukturelle Oberflächenladung vorliegt ($\sigma_0 = 0$), III) Ladungen nur durch Protonierung und Deprotonierung von Oberflächengruppen gebildet werden, IV) keine weiteren Ionen als Protonen und Hydroxylionen adsorbiert werden ($\sigma_S = 0$) und V) nur nicht-adsorbierende Elektrolytionen vorliegen, fallen PZNPC, PZNC und PZC zusammen [Zuyi und Taiwei 2003]. Am PZNPC gilt dann $\varphi_0 = 0$ [Zuyi und Taiwei 2003, Schwarzenbach et al. 1993].

$$\{H_S^+\}_{PZNPC} = \{H_{Bulk}^+\}_{PZNPC} = \sqrt{K_{a1}^{int} \cdot K_{a2}^{int}} \quad \text{Gl. 22}$$

Das heißt, die Konzentration von SO^- und SOH_2^+ ist gleich. Die Lage des PZNPC wird durch die Säure- und Basenstärke der Oberflächengruppen von SOH bestimmt.

Am PZNC reduziert sich die Ladungsbilanz Gl. 21 auf:

$\sigma_0 + \sigma_H = 0$ Gl. 23

Daraus folgt, dass der Unterschied zwischen PZNC und PZNPC das Vorzeichen und den Betrag der strukturellen Ladung charakterisiert. Bei einer potentiometrischen Titration werden die zugegebenen Protonen zur Protonierung der SOH-Gruppen und zur Neutralisierung von permanenten negativen Ladungen verbraucht [Zuyi und Taiwei 2003]. In Abwesenheit von spezifisch adsorbierenden Ionen gilt PZNPC > PZNC = PZC.

Bei hohen pH-Werten kann die Adsorption von Kationen, wie z. B. Kupfer und Zink, zu einer Freisetzung von Protonen führen (Gl. 24). Bei niedrigen pH-Werten führt die Bildung von Oberflächenkomplexen mit Anionen, wie z. B. Phosphat und Fluorid, zu einem Verbrauch an Protonen (Gl. 25) [Zuyi und Taiwei 2003, Stumm und Morgan 1996, Chen und Lin 2001].

$$SOH + X^+ \rightleftharpoons SO^-X^+ + H^+ \quad \text{Gl. 24}$$

$$SOH + H^+ + Y^- \rightleftharpoons SOH_2^+Y^- \quad \text{Gl. 25}$$

Bei der Titration zur Bestimmung von Oberflächenladungen wird angenommen, dass die Freisetzung und der Verbrauch von Protonen zu negativen oder positiven Ladungen führen. Dies ist nicht notwendigerweise der Fall, wenn auch andere Kationen oder Anionen adsorbiert werden (Gl. 24 und Gl. 25). Im Fall der Adsorption von anderen Ionen differieren der PZC und der PZNPC. In Anwesenheit von permanenten strukturellen Ladungen und spezifisch adsorbierenden Ionen gilt PZC ≠ PZNC ≠ PZNPC.

Neben dem PZC stellt der pH-Wert, an dem sich ein Partikel im elektrischen Feld nicht mehr bewegt, der isoelektrische Punkt (IEP), eine charakteristische Größe dar. An diesem Punkt ist das Zetapotenzial ζ null. Wenn sich ein Partikel im elektrischen Feld bewegt, wird ein Teil der diffusen Doppelschicht abgestreift, der andere verbleibt am Partikel. Das Zetapotenzial ist das Potenzial an dieser Scherebene. Diese Scherebene liegt zwischen der mitwandernden, fixierten Lösungsmittelschicht um das Kolloid und der ruhenden, umgebenden Lösung. Wenn bei der Bewegung des Partikels im elektrischen Feld die umgebende diffuse Schicht komplett abgestreift wird und sich keinerlei spezifisch adsorbierende Ionen (nur H^+ oder OH^-) innerhalb der Sternschicht befinden, fallen IEP = PZNPC zusammen [Stumm und Morgan 1996].

Infolge von physikalischen und chemischen Heterogenitäten besitzen die meisten natürlichen Oberflächen eine heterogene Ladungsverteilung. Diese Oberflächenheterogenitäten werden durch die Verteilung des lokalen Oberflächenpotenzials oder der -ladung auf der Mineralkornoberfläche charakterisiert. Die exakte Bestimmung der räumlichen Verteilung der Ladungsdichte über die gesamte Oberfläche ist nicht möglich [Elimelech et al. 2000]. Bei der experimentell zugänglichen Ladungsangabe handelt es sich um einen Nettowert. Selbst auf Oberflächen mit starker negativer Nettoladung können positiv geladene Zentren vorkommen.

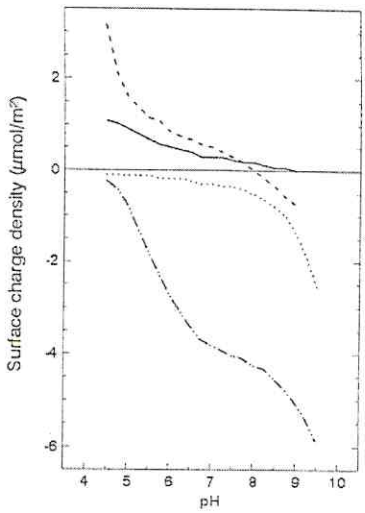


Abbildung 3: Oberflächenladungsdichte verschiedener Modellmineralien, (____) Goethit, (---) α-Aluminiumoxid, (. . .) Siliziumdioxid und (__ . . __) Kaolinit in 0,1 M KNO_3 [Spark et al. 1997]

Die Oberflächenladungseigenschaften von häufig in der aquatischen Umwelt vorkommenden Mineralen sind in Schwarzenbach et al. [1993] und Spark et al. [1997] zusammengestellt

(Abbildung 3). Infolge des überwiegenden Vorkommens von Silikatmineralen im Aquifer und durch die Anwesenheit von Huminstoffen wird häufig davon ausgegangen, dass die Aquifermatrix bei neutralen pH-Werten im Grundwasser zum überwiegenden Teil negative Oberflächenladungen aufweist [Buffle et al. 1998].
Verschiedene Autoren zeigten, dass Eisenoxide, die bei neutralem pH-Wert eine positive Oberflächenladung aufweisen, durch die Anlagerung von Huminstoffen oder Phosphat-Ionen negativ geladen werden [Tipping 1981, Buffle und Leppard 1995, Buffle et al. 1998, Illes und Tombacz 2006]. Der IEP von Eisen-Hydroxiden und -oxiden, wie z. B. Ferrihydrit, Hämatit oder Magnetit, wird mit zunehmender Konzentration von HA in der Lösung in den sauren pH-Wert-Bereich verschoben [Illes und Tombacz 2006]. Analog dazu können auch Metall-Ionen (z. B. Fe^{3+}) von anionischen Oberflächen (z. B. Silikate) sorbiert werden und deren Ladung umkehren [Ryan und Gschwend 1994, Stumm 1993]. Dies kommt aber im Verhältnis zum ersten Fall seltener vor.

2.4 Aktivkohle

2.4.1 Eigenschaften von Aktivkohlen

AK wird auf Grund ihrer ausgezeichneten Adsorptionseigenschaften gegenüber einem breiten Spektrum an organischen Stoffen in großem Umfang zur Wasserreinigung genutzt. Die Adsorption von organischen Schadstoffen an AK folgt in der Regel nichtlinearen Isothermen, wobei der Sorptionskoeffizient K_d mit zunehmender Beladung der AK abnimmt. Einzelstoffisothermen für die Adsorption an Aktivkohlen können im Allgemeinen gut durch die empirische Freundlich-Gleichung beschrieben werden [Kowalzik und Pilchowski 1999]:

$$c_{AK,x} = K_F \cdot c_{W,x}^{\;n^{-1}} \qquad \text{Gl. 26}$$

In diesem Fall wird bei der Auftragung von log $c_{AK,x}$ gegen log $c_{W,x}$ eine Gerade erhalten.

$$\log c_{AK,x} = \log K_F + n^{-1} \cdot \log c_{W,x} \qquad \text{Gl. 27}$$

K_F Freundlich-Koeffizient
n^{-1} Freundlich-Exponent

Bei Einzelstoff-Sorptionsisothermen wird aus dem Ordinatenabschnitt der doppelt-logarithmischen Darstellung der Freundlich-Isotherme der Freundlich-Koeffizient (log K_F) als Maß für die Adsorptionsstärke erhalten. Mit Hilfe der Freundlich-Gleichung kann der Anfangsbereich der Sorptionsisothermen hinreichend gut beschrieben werden, während das Plateau nicht abgebildet wird. Der Freundlich-Exponent n^{-1} ist ein Maß für die Abweichung vom idealen (linearen) Verlauf der Sorptionsisothermen und kennzeichnet den Mechanismus der Sorption. Die Sorptionskapazitäten hängen bei organischen Verbindungen vornehmlich von der Hydrophobie der Verbindungen ab. Im Fall von Mischkontaminationen sind Konkurrenzeffekte zu berücksichtigen, d. h. bei hohen Beladungen der AK kann es zu einer Verdrängung von gut wasserlöslichen, schlecht adsorbierbaren Verbindungen durch besser adsorbierbare Verbindungen kommen.
AK wird auf Grund ihrer hohen inneren Oberfläche auch als Trägermaterial bei der Katalysatorherstellung eingesetzt. Aber auch die AK-Struktur selbst verfügt über katalytische Eigenschaften [Rodriguez-Reinoso 1998]. Die Kombination von Sorption und Reaktion, basierend auf

einer Anreicherung der Kontaminanten an der AK und ihrer nachfolgenden katalytischen Zerstörung wird als ein aussichtsreicher Ansatz für die Wasserbehandlung angesehen. Realistisch betrachtet ist die katalytische Wirkung von AK wahrscheinlich auf wenige Beispiele beschränkt [Rodriguez-Reinoso 1998]. In verschiedenen Arbeiten wurde die Nutzung von AK zur Aktivierung von H_2O_2 für die Oxidation von organischen Verbindungen untersucht [Lücking et al. 1998, Huling et al. 2000, Huang et al. 2003, Georgi und Kopinke 2005]. Dabei wirkt die AK als Elektronenüberträger und es entstehen freie Radikale ($OH\cdot$, $HO_2\cdot$), die eine Oxidation der organischen Verbindungen ermöglichen [Lücking et al. 1998]. Neben der Aktivierung von H_2O_2 ist auch die Aktivierung von Sauerstoff [Abuzald et al. 1994] und Ozon [Lücking et al. 1998] an AK unter Bildung von reaktiven oxidierenden Spezies bekannt. Beide Prozesse werden ebenfalls zum oxidativen Abbau von organischen Verbindungen genutzt.

Eine weitere Reaktion, die in Gegenwart von AK begünstigt wird, ist die Hydrolyse verschiedener organischer Verbindungen in wässriger Phase. Dieser Effekt wurde sowohl für die Dehydrodechlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan zu Trichlorethen als auch von Lindan (γ-Hexachlorcyclohexan) in wässriger Lösung im pH-Wert-Bereich von 7 - 10 gezeigt [Kopinke et al. 2003b]. Durch die Sorption der Verbindungen an Aktivkohle wird dabei nicht nur die Kinetik, sondern auch der Mechanismus der Hydrolysereaktion beeinflusst. Die Endprodukte der Hydrolyse von Lindan in homogener Phase sind isomere Trichlorbenzole. In Gegenwart von AK entstehen - neben diesen Produkten - weiterhin isomere Dichlorbenzole. Damit wird der Dehydrodechlorierungsgrad von 3 mol HCl (in homogener Lösung) auf bis zu 4 mol HCl pro mol Lindan in Gegenwart von AK gesteigert [Kopinke et al. 2003b]. Dies wirkt sich günstig auf die biologische Abbaubarkeit der Schadstoffe aus: Mit abnehmendem Chlorierungsgrad nimmt die Abbaugeschwindigkeit unter aeroben Bedingungen i. Allg. zu. Der Mechanismus dieser bemerkenswerten heterogenen Hydrolysereaktionen ist bisher unverstanden.

2.4.2 Beschaffenheit von Aktivkohleoberflächen

Der Kohlenstoffgehalt der meisten Aktivkohlen liegt bei über 90 Ma%. Neben den mineralischen Bestandteilen (Asche, bis zu 30 Gew.-% [Römpp on-line 2007]) können Aktivkohlen zusätzlich noch Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel oder Stickstoff als Heteroatome in der C-Struktur enthalten. AK ist aus Kohlenstoffschichten aufgebaut und ist der Gruppe der mikrokristallinen Kohlenstoffe zuzuordnen [Kienle und Bäder 1980]. Die sich am Rand der Schichtpakete befindenden Kohlenstoffatome sind chemisch nicht abgesättigt und werden auch als „aktive Zentren" oder Gitterfehlstellen bezeichnet. Diese reagieren leicht mit Sauerstoff und Wasserstoff aus der sie umgebenden Atmosphäre. Reaktionen, die zur Bildung von Oberflächenoxiden führen, sind schon bei niedrigen Temperaturen möglich [Kienle und Bäder 1980, Corapciglu und Huang 1987].

In [Kienle und Bäder 1980] sind verschiedene Herstellungsverfahren von AK aus unterschiedlichen Ausgangsprodukten sowie Charakterisierungsmethoden für Aktivkohlen zusammengestellt. Die chemische Zusammensetzung der AK ist von deren Ausgangsmaterial und dem Aktivierungsprozess abhängig. Aktivkohlen weisen eine hohe spezifische Oberfläche auf. Dies ist auf die Mikroporenstruktur der AK, die im Aktivierungsprozess entsteht, zurückzuführen. Typische BET-Oberflächen liegen im Bereich von 400 - 1500 $m^2\ g^{-1}$ [Henning und Kienle 2006]. Da es sowohl basische als auch saure funktionelle Oberflächengruppen gibt, weisen die

Kohlenstoffoberflächen eine Netto-Oberflächenladung auf, die aus Deprotonierungs-Protonierungs-Gleichgewichten resultiert. Sie sind also von einer elektrischen Doppelschicht umgeben [Yang et al. 2004]. Eine grobe Einteilung der sauer reagierenden Gruppen erfolgt in vier Typen: Carboxyl-, Carbonyl-, Lacton- oder Lactolgruppen und phenolische Hydroxylgruppen [Summers und Roberts 1988, Böhm 1994, Fairey et al. 2006, Julien et al. 1998, Corapcioglu und Huang 1987].

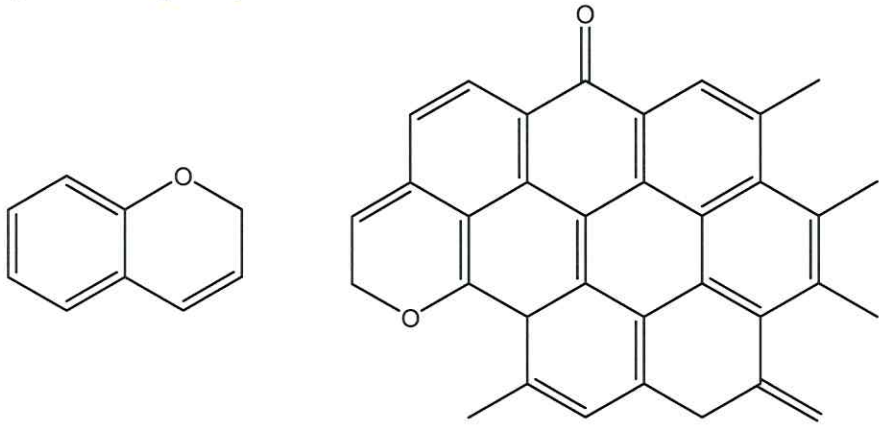


Abbildung 4: Chromen- (*links*) und Pyron-artige (*rechts*) basische Oberflächenfunktionen

Die basisch reagierenden Gruppen der AK können u. a. auf Metalloxide der Ascherückstände zurückgeführt werden. Diese spielen u. a. bei der Adsorption von Gasen sowie Gasphasenreaktion eine entscheidende Rolle [Klose und Rincon 2007]. Daneben werden in der Literatur Chromen- und Pyron-artige Strukturen als basische Oberflächenzentren diskutiert (Abbildung 4 [Summers und Roberts 1998, Rodriguez-Reinoso 1998, Leon und Radovic 1994]). Weiterhin ist denkbar, dass basische Zentren infolge von Wechselwirkungen des π-Elektronensystems des Kohlenstoffgerüstes mit Wasser ausgebildet werden [Fairey et al. 2006, Leon et al. 1992, Leon und Radovic 1994, Yang et al. 2004].

$$C_\pi + 2\ H_2O \rightarrow C_\pi H_3O^+ + OH \qquad \text{Gl. 28}$$

Moreno-Castilla et al. [1998] zeigten, dass die meisten Kohlenstoffmaterialien mehr basische als saure Zentren auf ihrer Oberfläche aufweisen. Julien et al. [1998] konnte diesen Fakt für Aktivkohlen verschiedener Ausgangsmaterialien bestätigen. Aktivkohlen, die bei Zugabe zu Wasser sauer reagieren, werden als L- oder saure Aktivkohlen bezeichnet. Als H- oder basische Aktivkohlen werden solche bezeichnet, die in Wasser basisch reagieren [Khalil et al. 2001].

Die Oberflächeneigenschaften von kommerziell erhältlichen Aktivkohlen können durch geeignete Behandlungsverfahren gezielt verändert werden [Julien et al. 1998, Al Degs et al. 2000, Noh und Schwarz 1990, Ferro-Garcia et al. 1998; Nouri 2002, Nouri und Haghseresht 2004, Chen et al. 2003, Valdes et al. 2002, Figuerirodo et al. 1999]. Julien et al. [1998] untersuchten den Einfluss verschiedener Behandlungsmethoden (oxidative Behandlung mit anorganischen Säuren, thermische Behandlung und Zusatz eines oberflächenaktiven Polymers) auf die Eigenschaften von Aktivkohlen. Während die oxidative Behandlung eine Erhöhung der Anzahl der sauren sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen bewirkt, nimmt die Anzahl saurer

Oberflächenzentren bei einer thermischen Behandlung der AK unter inerten Bedingungen infolge der Abspaltung von CO und CO_2 ab [Julien et al. 1998]. Als geeignete Oxidationsmittel werden in der Literatur u. a. starke Säuren, wie z. B. HNO_3 [Noh und Schwarz 1990], H_2SO_4 [Nouri 2002, Nouri und Haghseresht 2004], $HClO_4$ [Corapcioglu und Huang 1987], und oxidierend wirkende Gase, wie z. B. Ozon [Valdes et al. 2002], vorgeschlagen. Kritisch zu bemerken ist, dass die Gasphasenoxidation von Aktivkohlen mit Ozon zu einer Reduzierung der BET-Oberfläche um ca. 10 - 20 % und damit verbunden zu einer Abnahme der Sorptionskapazität führt. Vergleichbare Befunde wurden auch bei der thermischen Behandlung von Aktivkohlen unter reduzierenden sowie inerten Bedingungen nachgewiesen. Die Autoren führen dies auf die Abspaltung von sauerstofffunktionalisierten Gruppen und damit eine Zerstörung des Porensystems zurück [Faria et al. 2004].

2.4.3 Methoden zur Bestimmung der Oberflächenladung und des ‚Point of Zero Charge' von Aktivkohlen

Die Oberflächenbeschaftenheit von AK weist einen hohen Grad an Komplexität auf. Leon und Radovic [1994] stellten 20 standardisierte Methoden zur Bestimmung der Oberflächencharakteristik von Aktivkohlen zusammen. Die Dissoziationskonstanten der sauren Oberflächengruppen der AK erstrecken sich über den gesamten pH-Wert-Bereich. Von Böhm wird eine Methode zur semi-quantitativen Bestimmung der funktionellen Oberflächenzentren durch eine stufenweise Neutralisation mit unterschiedlich starken Basen und Säuren vorgeschlagen [Böhm 1994, Böhm et al. 1964].

Verschiedene Autoren bestätigen die Anwendbarkeit von Methoden zur Bestimmung der Oberflächenladung von Feststoffen (überwiegend Oxiden) in Abhängigkeit vom pH-Wert sowie zur Bestimmung des PZC auch für Aktivkohlen [Yang et al. 2004, Bjelopavlic et al. 1999, Noh und Schwarz 1989]. Zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von granulären Aktivkohlen wird häufig die potentiometrische Titration herangezogen [Bjelopavlic et al. 1999, Newcombe 1999]. Darüber hinaus ist auch die Anwendung von anderen Methoden, wie z. B. Immersionsmethode, Massenmethode und potentiometrische Massentitration, beschrieben [Feltes und Timmons 2002, Yang et al. 2004, Noh und Schwarz 1989, Menendez et al. 1995]. Meist wird jedoch die Anwendbarkeit von nur einer Methode zur Bestimmung des PZC überprüft, um Veränderungen der Oberflächeneigenschaften z. B. nach einer Behandlung nachzuweisen. Verschiedene Autoren überprüften die Anwendbarkeit von verschiedenen Methoden (Immersionsmethode, Massenmethode und potentiometrische (Massen)-Titration) zur Bestimmung des PZC für unporöse Metalloxide und konnten zeigen, dass alle Methoden prinzipiell geeignet sind [Bourikas et al. 2003, Vakros et al. 2002, Parks 1965, Tewari und Campbell 1976]. Im Vergleich zu Metalloxiden weisen Aktivkohlen eine um ca. eine Größenordnung kleinere Oberflächenladungsdichte auf und sind poröse Materialien. Auf Grund der Vielfältigkeit von Aktivkohlen (Hersteller, Produkte) ist ein Vergleich mit Literaturdaten für eine spezifische AK meist nicht möglich (kein AK-Standardsystem vorhanden).

Mit Hilfe der beschriebenen Methoden werden nur die durch Protonenaustauschprozesse verursachten Ladungen betrachtet. Streng genommen wird der PZNPC bestimmt. Unter den experimentellen Bedingungen, d. h. der Aschegehalt der eingesetzten AK und die Konzentration von spezifisch adsorbierenden Ionen sind gering, fallen der PZC und der PZNPC

zusammen. Diese Bedingungen können durch geeignete Vorbehandlungsmethoden, wie z. B. intensives Waschen mit entionisiertem Wasser oder Säurebehandlung, eingestellt werden. Unter diesen Bedingungen kann das Zwei-pK-Modell zur Beschreibung des amphoteren Verhaltens von Aktivkohlen in wässrigen Lösungen angewendet werden [Noh und Schwarz 1990, Chen und Lin 2001].

Die Oberflächenladungsdichte kann nach folgender Gleichung berechnet werden [Stumm und Morgan 1996].

$$\sigma_H = (\Gamma_{H+} - \Gamma_{OH-}) = \frac{c_A - c_B + [OH^-] - [H^+]}{m} \cdot \frac{F}{A_{BET}} \qquad \text{Gl. 29}$$

Dabei sind Γ_H und Γ_{OH} die molaren Mengen an adsorbierten Protonen und Hydroxylionen, A_{BET} die BET-Oberfläche, m die Menge an Feststoff, F die Faraday-Konstante, c_A und c_B die Konzentration an zugegebener Säure und Base sowie $[OH^-]$ und $[H^+]$ die Konzentration der Protonen und Hydroxylionen im Gleichgewicht.

Bei der potentiometrischen Titration wird die Oberflächenladungsdichte von AK anhand der Aufnahme und Freisetzung von Protonen durch die Oberfläche bei verschiedenen Ionenstärken bestimmt [Chen und Lin 2001]. Diese Methode ist die am meisten angewendete Methode zur Bestimmung des PZC von granulären und pulverförmigen Aktivkohlen. Die Titrationskurven bei gleicher AK-Konzentration aber unterschiedlichen Ionenstärken (Variation der Ionenstärkekonzentration um ca. 3 Größenordnungen) schneiden sich in einem Punkt, dem PZC. Dieser wird auf Grund der Bestimmungsmethode auch als Point of Zero Salt Effect (PZSE) bezeichnet. Formal wird dieser Punkt durch folgende Gleichung definiert [Sposito 1998]:

$$\left(\frac{\partial \sigma_H}{\partial I}\right)_T = 0 \qquad \text{(pH = PZSC)} \qquad \text{Gl. 30}$$

Mit steigender Ionenstärke nimmt die Oberflächenladungsdichte (σ_P) zu, da die einzelnen Ladungsträger durch die Gegenionen (nicht-spezifisch adsorbierende Ionen) besser kompensiert werden. Nicht-spezifisch adsorbierende Ionen wirken, indem sie das Potenzial der Sternschicht verringern, d. h. die Ladungsdichte der Diffusionsschicht wird mit zunehmender Ionenstärke erhöht und diese gleichzeitig komprimiert. Dadurch erhöht sich die Oberflächenladungsdichte der Partikel [Zuyi und Taiwei 2003]. Das Potenzial von Protonen in der Lösung und in der Sternschicht wird durch die Ionenstärke der Lösung beeinflusst. Wie in Abschnitt 2.3 diskutiert wurde, ist $\{H_S^+\}$ nicht nur von $\{H_{Bulk}^+\}$, sondern von φ_0 und damit verbunden von der Ionenstärke abhängig. Die Lage von H_S^+-abhängigen Protolyse-Gleichgewichten und damit σ_P werden somit durch die Ionenstärke der Lösung bestimmt. Am PZNPC ist $\varphi_0 = 0$ und $\{H_S^+\} = \{H_{Bulk}^+\}$, so dass kein Ionenstärkeeinfluss vorliegt.

Bei der Immersionsmethode werden Feststoffsuspensionen gleicher Massen- und Elektrolytkonzentration jedoch mit unterschiedlichen Start-pH-Werten (pH_{Start}) der wässrigen Elektrolytlösung (Ionenstärke = konstant) hergestellt. Nach einer bestimmten Äquilibrierungszeit wird die Änderung des pH-Wertes infolge der Feststoffzugabe bestimmt. Der PZC ist der pH-Wert, bei dem die Protonenbilanz ausgeglichen ist. Das heißt, es werden genau so viele Protonen durch die AK gebunden, wie abgegeben werden, so dass die Zugabe der AK keine Veränderung des pH-Wertes bewirkt.

Die Massenmethode stellt eine Weiterentwicklung der Immersionsmethode dar und beruht darauf, dass ausgehend von einem Start-pH-Wert einer wässrigen Lösung (Ionenstärke = konstant) bei schrittweiser Zugabe einer bestimmten Menge an Feststoff die jeweilige Änderung der pH-Wertes geringer wird, bis sich ein konstanter pH-Wert (pH_{Ggw}) einstellt [Feltes und Timmons 2002]. Dieses Plateau entspricht dem PZC. Der Vorteil der Immersionsmethode und der Massenmethode liegt in der einfachen experimentellen Durchführung, da bei beiden Methoden eine Versuchsreihe ausreichend ist.

2.4.4 Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von gemahlenen Aktivkohlen

Eine umfangreiche Übersicht von Methoden zur Kolloidcharakterisierung, d. h. zur Bestimmung der Morphologie und Partikelgrößenverteilung von Kolloiden, wird in [Hofmann et al. 2003b] sowie in [Schuhmann und Müller 1995] gegeben. Im Folgenden sollen nur kurz die in dieser Arbeit angewendeten Methoden zur Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung der AK-Kolloide vorgestellt werden.

Bei der Bestimmung der Partikelgröße mittels Sedimentation wurden nach unterschiedlichen Sedimentationszeiten die AK-Konzentrationen in einer festen Sedimentationshöhe mittels Kohlenstoffmessungen bestimmt. Die Feststoffteilchen sinken mit einer ihrer Korngröße entsprechenden Geschwindigkeit zu Boden (Stokes-Gesetz). Unter Annahme von kugelförmigen Teilchen kann aus der Sedimentationsgeschwindigkeit die Korngrößenverteilung berechnet werden:

$$d_P = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta_F \cdot h}{g \cdot (\rho_P - \rho_F) \cdot t_{Sed}}} \qquad \text{Gl. 31}$$

t_{Sed}	Fallzeit der Partikel
h	Fallstrecke der Partikel
g	Erdbeschleunigung
ρ_P	Dichte des Partikels
ρ_F	Dichte des fluiden Mediums
η_F	dynamische Viskosität des fluiden Mediums
d_P	Teilchendurchmesser („Sinkgeschwindigkeits-Äquivalentdurchmesser")

Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurde die Kohlenstoffkonzentration ($c_{h,t(Sed)}$) der AK-Suspension in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit t_{Sed} in einer festen Fallhöhe h bestimmt. Nach Gleichung 34 kann der Massenanteil ω der Fraktion mit $d_P > d_P(h,t_{Sed})$ ermittelt werden.

$$\omega = (1 - \frac{c_{h,t(Sed)}}{c_0}) \cdot 100\,\% \qquad \text{Gl. 32}$$

Das Verfahren der Laserbeugung beruht auf der Analyse der Beugungsmuster, die entstehen, wenn Partikel unterschiedlicher Größe in den Strahlengang eines gebündelten Lichtstrahls (Laser) gebracht werden. Die Auswertung der Laserbeugungs-Methode basiert auf der Fraunhofer-Theorie. Für kleine Partikel (d < 0,4 µm) müsste bei der Auswertung der Streulichtanteil berücksichtigt werden (z. B. Auswertung nach der Mie-Theorie). Dafür sind aber verschiedene optische Parameter notwendig, die für Aktivkohlen praktisch nicht tabelliert sind (Brechungsindex des Partikels sowie Absorptionskoeffizient). Verschiedene Auswertungen mit Hilfe der Mie-Theorie unter Variation der eingesetzten optischen Parameter ergaben drastisch

unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich der berechneten Partikelgrößenverteilung. Es existieren allerdings Näherungen, so dass eine Auswertung mit Hilfe der Fraunhofer-Theorie im Bereich von 0,1 - 6 µm möglich ist [Schuhman und Müller 1995].
Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS; auch als Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bezeichnet) wird ein kolloidales System mit monochromatischem Licht (z. B. Laserlicht) bestrahlt. Dabei streuen die Partikel das Licht in alle Richtungen. Dieses kann mit einem Photodetektor in einem bestimmten Streuungswinkel detektiert werden. Als Resultat erhält man ein fluktuierendes Interferenzbild. Bei der dynamischen Lichtstreuung werden die durch die Bewegung der dispergierten Kolloide hervorgerufenen zeitlichen Fluktuationen der Streulichtintensität detektiert. Diese sind größenabhängig, da kleinere Kolloide eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen als größere. Als Kenngrößen werden ein mittlerer Diffusionskoeffizient oder Verteilungen von Diffusionskoeffizienten bestimmt. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Theorie können aus den Diffusionskoeffizienten die hydrodynamischen Radien der Partikel berechnet und die Partikelgrößenverteilung abgeleitet werden [Hofmann et al. 2003b]. Bei hochverdünnten Lösungen (Konzentrationsbereich 0,1 - 0,01 Ma%) sind mit Hilfe der DLS-Methode Partikelgrößen im Bereich von 0,5 nm bis ungefähr 5 µm bestimmbar [Dörfler 1994, Hofmann et al. 2003b]. Die Streulichtintensität nimmt mit der sechsten Potenz des Partikeldurchmessers zu, so dass große Partikel in der Streuung immer dominieren, d. h. kleinere Partikel werden in Gegenwart von größeren deutlich diskriminiert [Dörfler 1994]. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von polydispersen Kolloidsystemen mit einer breiten Partikelgrößenverteilung oder von Kolloiden mit unregelmäßiger Struktur ist in der Regel schwer realisierbar [Hofmann et al. 2003b]. Insofern ist eine gewisse Vorsicht bei der Bewertung von mit Hilfe der Gerätesoftware erzeugten „ideal" Gauss-förmigen Verteilungsprofilen geboten.

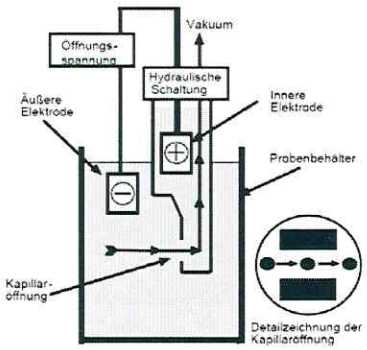


Abbildung 5: Schematischer Aufbau des Coulter-Counters [aus Albers 2002]

Bei der Coulter-Methode wird die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung in einem Mikrovolumen bei Anwesenheit von Einzelteilchen detektiert. Der prinzipielle Aufbau des Gerätes ist Abbildung 5 schematisch dargestellt. Zwischen den Elektroden fließt ein elektrischer Strom, der durch die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung und den freien Querschnitt der Kapillare bestimmt wird. Wenn ein Partikel die Kapillare durchquert, verdrängt er infolge seines Eigenvolumens das gleiche Volumen der Elektrolytlösung. Dies bewirkt eine kurzzeitige Erhöhung des Widerstandes zwischen den Elektroden. Aus dieser vom Teilchenvolumen

abhängigen Widerstandsänderung wird eine volumenäquivalente Kugel berechnet, so dass man den sphärischen Äquivalenzradius erhält. Laut Herstellerangaben sind Partikelgrößen von 2 bis 60 % des eingesetzten Kapillardurchmessers bestimmbar.

2.5 Stabilität von Kolloidsuspensione

2.5.1 DLVO-Theorie und Anlagerung von Partikeln an Oberflächen

Die Wechselwirkungen zwischen Kolloidteilchen können auf anziehende und abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Kolloidoberflächen zurückgeführt werden. Bei der Annäherung von zwei Oberflächen oder eines Partikels an die Oberfläche eines größeren Körpers, treten diese miteinander in Wechselwirkung. Zu diesen Oberflächenkräften zählen anziehende oder abstoßende elektrostatische Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte sowie Hydrations- und sterische Abstoßungskräfte. Die beiden letztgenannten wirken nur über sehr kurze Distanzen [Ryan und Elimelech 1996]. Die Balance von anziehenden und abstoßenden Kräften entscheidet darüber, ob die Kolloide zur Koagulation neigen oder nicht. In den vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelten unabhängig voneinander die russischen Physiker Derjaguin und Landau [1941] sowie die holländischen Kolloidchemiker Verwey und Overbeek [1948] die nach ihnen benannte DLVO-Theorie, die die resultierenden Effekte der elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie der Bornabstoßung bei der gegenseitigen Annäherung von zwei Oberflächen beschreibt. Dieses Modell ermöglicht eine quantitative Beschreibung zwischen den anziehenden und den abstoßenden Kräften zwischen Partikeln oder zwischen Partikeln und einer Feststoffoberfläche. Mit Hilfe der DLVO-Theorie kann das Wechselwirkungspotenzial (V_T) zwischen dem Partikel und der Oberfläche als Summe der zwischen ihnen wirkenden Kräfte bzw. Wechselwirkungspotenziale berechnet werden (Abbildung 6). Unter bestimmten Bedingungen erhält man folgende Lösung für die Poission-Boltzmann-Gleichung, die die resultierende elektrostatische Wechselwirkung V_R als Funktion des Abstandes (a) zwischen zwei sich annähernden Oberflächen beschreibt [McDowell-Boyer 1992]:

$$V_R = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot d_P}{2} \cdot \varphi_{0,1} \cdot \varphi_{0,2} \cdot \ln(1 + \exp(-\kappa \cdot a)) \qquad \text{Gl. 33}$$

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot k_B \cdot T} \cdot I \qquad \text{Gl. 34}$$

$\varphi_{0,1}$ und $\varphi_{0,2}$	Oberflächenpotenziale der beteiligten Feststoffe
κ	reziproke Dicke der elektrischen Doppelschicht
ε_0	elektrische Feldkonstante
a	Abstand zwischen den sich annähernden Kolloiden oder zwischen dem Kolloid und der Oberfläche
g	Erdbeschleunigung
k_B	Boltzmann-Konstante

Entsprechend Gl. 33 und Gl. 20 ist das abstoßende Potenzial vom Abstand zwischen den geladenen Partikeln, von der Wertigkeit und von der Gegenionen-Konzentration sowie der Oberflächenladungsdichte abhängig.

Aus der Form des Graphen kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Kolloidagglo-

meration bzw. -deposition (Abschnitt 2.6.1) abgeleitet werden. Die Abbildung 6 beinhaltet eine schematische Darstellung des Anlagerungsprozesses sowie die Gesamtabstoßung (Wechselwirkungspotenziale, meist als Vielfaches von k_BT angegeben) zwischen einem Partikel und einer zweiten Oberfläche mit gleichem Ladungsvorzeichen in Abhängigkeit von ihrem Abstand bei verschiedenen Ionenstärken. Die Anlagerungsprozesse (Transport der Partikel an eine Oberfläche) werden im Folgenden noch gesondert behandelt. Definitionsgemäß entsprechen negative Werte anziehenden und positive abstoßenden Kräften.

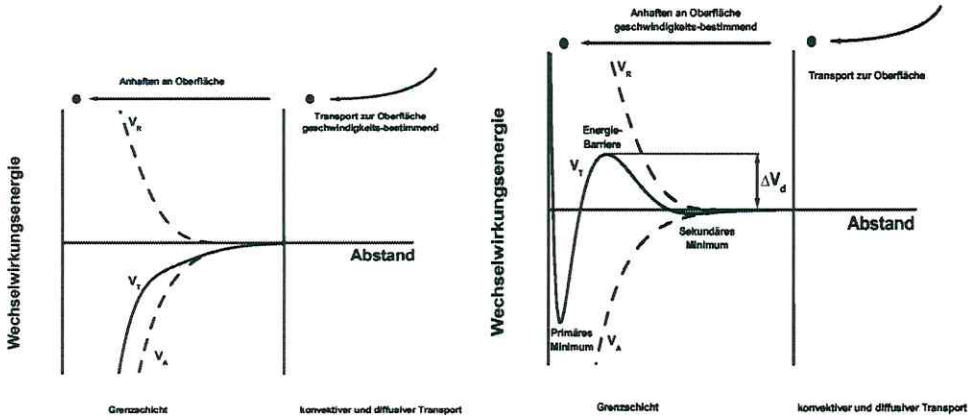


Abbildung 6: Partikeldeposition bei gleichsinniger Ladung von Kolloid und Feststoffoberfläche: Bei hohen Ionenstärken (*links*) ist die Anhaftung schnell. Der konvektive und diffusive Transport zur Oberfläche ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei mittleren Ionenstärken (*rechts*) ist das Anhaften an die Oberfläche (Überwindung der Energiebarriere) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. V_R: Abstoßungsenergie, V_A: Anziehungsenergie, V_T: Gesamtenergie [Kretzschmar et al. 1999].

Deutlich wird, dass sich in der Summenkurve zwei Minima ausbilden können, ein tiefes primäres und ein weniger tiefes sekundäres. Die Anlagerung eines Partikels in einem Abstand von der Oberfläche, der einem dieser Minima entspricht, ist energetisch begünstigt. Partikel können im primären Minimum stabil angelagert werden [Cornell und Schwertmann 1996]. Eine noch weitere Annäherung an die Partikeloberfläche wird durch die Wirkung der Bornabstoßung verhindert [Elimelech et al. 1998]. Eine Energiebarriere ΔV_d (Maximum) trennt die beiden Minima voneinander. Diese Energiebarriere muss überwunden werden, wenn ein Partikel in dem energetisch günstigeren Minimum angelagert oder aus diesem Minimum abgelöst wird [McDowell-Boyer 1992].

Die Stabilität von Partikelsuspensionen ist eine für die Mobilität wichtige Eigenschaft. Darunter versteht man die Tendenz eines Partikels, sich bei Kontakt mit anderen zusammenzulagern. Je geringer die Neigung zur Anlagerung, umso länger ist die Lebenszeit eines Einzelpartikels. Mit Hilfe der DLVO-Theorie kann die Stabilität von Suspensionen quantitativ beschrieben werden.

Der Kollisionsfaktor α_D (engl. „collision efficiency", allgemein auch Anlagerungswahrscheinlichkeit, Haftungseffizienz) beschreibt den Anteil der Kollisionen zwischen Partikeln, der zu einem Anhaften der Partikel führt [Elimelech et al. 1998].

$$\alpha_D = \frac{\text{Gesamtzahl erfolgter Anlagerungen}}{\text{Gesamtzahl der Kollisionen}} \qquad \text{Gl. 35}$$

Die Kollisionsrate kann durch die Brownsche Diffusion, Fließkräfte und die differenzielle Sedimentation bestimmt werden [Elimelech et al. 1998]. Die perikinetische Agglomeration wird durch die Brownsche Molekularbewegung der Teilchen verursacht und ist für Partikel mit einem Durchmesser kleiner 1 µm relevant. Die Geschwindigkeitskonstante der perikinetischen Agglomeration k_{ij} kann mit Hilfe folgender Gleichung berechnet werden [Elimelech et al. 1998]:

$$k_{ij} = \frac{2 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta_F} \cdot \frac{(a_i + a_j)^2}{a_i \cdot a_j} \qquad \text{Gl. 36}$$

a_x Radius des Partikels x

Der infolge der Flüssigkeitsbewegung hervorgerufene Agglomerationsmechanismus wird als orthokinetische oder scherinduzierte Agglomeration bezeichnet. Scherungen im Strömungsfeld, die durch die Bewegung der Flüssigkeit (z. B. Rühren, Fließen) hervorgerufen werden, führen zur Ausbildung von Geschwindigkeitsgradienten zwischen den Partikeln. Unter laminaren Strömungsbedingungen bewegen sich Partikel auf den unterschiedlichen Stromlinien mit einer unterschiedlichen Geschwindigkeit. Dadurch können Zusammenstöße hervorgerufen werden. Weiterhin können Unterschiede in der Trägheit der Partikel zu unterschiedlich starkem Abweichen von den Stromlinien und damit zur Kollision führen. Der Prozess der orthokinetischen Agglomeration gewinnt für Partikel, die einen Durchmesser größer 1 µm aufweisen, zunehmend an Bedeutung [Elimelech et al. 1998]. Deren Ausmaß ist von dem Schergefälle und der Partikelkonzentration sowie der Verweilzeit der Kolloide auf den Strömungsbahnen abhängig [Berre et al. 1998].

Die Möglichkeit der Annäherung von zwei Partikeln hängt direkt von der Ausdehnung der diffusen Doppelschicht ab. Niedrige Ionenstärken und hohe Oberflächenladungen bewirken eine breite Ausdehnung der diffusen Doppelschicht und begünstigen die Ausbildung der Energiebarriere. Bei gleichsinniger Ladung der Oberflächen muss der sich annähernde Partikel für eine erfolgreiche Anlagerung an die Oberfläche die Energiebarriere (ΔV_d) überwinden. Die Agglomerationsgeschwindigkeit wird von der Höhe der Energiebarriere (ΔV_d) bestimmt. Bei niedrigen Ionenstärken ist diese Barriere hoch (Abbildung 6), so dass nicht jede Kollision positiv im Sinne einer Ablagerung des Partikels auf der Oberfläche verläuft, d. h. $\alpha_D < 1$. Die Agglomerationskinetik ist reaktionskontrolliert (unvorteilhafte chemische Bedingungen) [O´Melia und Tiller 1987]. Mit steigender Höhe der Energiebarriere nimmt die Kollisionseffizienz ab. Brownsche Partikel besitzen eine geringe thermische Energie von einigen wenigen k_BT. Ist die Höhe der Energiebarriere $\Delta V_d >> k_BT$ (ca. größer 20 k_BT), können die Partikelsuspensionen als stabil betrachtet werden, da das primäre Minimum nicht erreicht werden kann [Ryan und Elimelech 1996, Stumm und Morgan 1996, McDowell-Boyer et al. 1986].

Die Energiebarriere wird mit zunehmender Ionenstärke infolge der Kompression des diffusen Teils der Doppelschicht geringer und verschwindet oberhalb einer bestimmten Ionenstärke, der so genannten kritischen Flockungskonzentration (Abbildung 6). Das Fehlen der Energiebarriere führt zu vorteilhaften Bedingungen hinsichtlich einer Partikelanlagerung im primären Minimum [O´Melia und Tiller 1987]. Die Kinetik der Zusammenlagerung ist in diesem Fall wie beim Vorliegen von anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Feststoffoberflächen transportkontrolliert, da jede Kollision zu einem Anhaften des Partikels an der Oberfläche führt ($\alpha_D = 1$). Die Flockungsgeschwindigkeit erreicht bei hohen Salzkonzentrationen ein Maximum.

In diesem Fall spricht man von schneller Flockung und bezeichnet diese Suspensionen als instabil [Scheffer und Schachtschnabel 2002]. Bei mittleren Salzkonzentrationen ist die Energiebarriere zwar noch vorhanden, ihre Höhe allerdings geringer als bei niedrigen Salzkonzentrationen. In diesem Fall wird eine langsame Flockung beobachtet. Die Agglomeration von Kolloidsuspensionen kann durch sterische und elektrostatische Stabilisierung sowie durch Kombination beider Effekte (elektrosterische Stabilisierung) verhindert werden.
In natürlichen Wässern spielt im Hinblick auf die Ionenstärke auch die Wertigkeit der Ionen eine entscheidende Rolle. Die Ionenstärke ist über Gl. 37 neben der Konzentration auch mit der Wertigkeit der Ionen z_i verknüpft [Ackermann 1988].

$$I = \frac{1}{2}\sum z_i^2 \cdot c_i \qquad \text{Gl. 37}$$

Die Ionenstärke ist der Dicke der elektrochemischen Doppelschicht umgekehrt proportional (Gl. 34). Eine dominierende Rolle spielen die zweiwertigen Ionen Kalzium, Magnesium und Sulfat, die in den meisten Grundwässern in signifikanten Konzentrationen vorkommen. Aus Gl. 20 folgt, dass bei gleicher Ionenstärke das Oberflächenpotenzial in Gegenwart von zweiwertigen Ionen niedriger ist als in Gegenwart von einwertigen Ionen. Damit kann die Schulze-Hardy-Regel erklärt werden [Hiemenz und Rajagopalan 1997]. Die Flockungsgeschwindigkeit wird demnach maßgeblich von der Valenz und weniger von der Natur der vorhandenen Gegenionen beeinflusst.
Die Grenzen der DLVO-Theorie wurden bei der Beschreibung von Agglomerationsraten für Partikel, die eine hohe Oberflächenladung aufweisen, deutlich [Elimelech et al. 1998, Behrens et al. 1998]. Eine bessere Übereinstimmung wurde für schwach geladene Partikel gefunden [O´Melia 1989]. Die Veränderungen in der Wechselwirkungsenergie infolge der Sorption von oberflächenaktiven Verbindungen, wie z. B. der Effekt der sterischen Stabilisierung, können mit Hilfe der DLVO-Theorie nicht vorausgesagt werden [Perigault und Leckie 2002, Perigault et al. 2000].
Trotz der Beschränkungen der Anwendbarkeit der DLVO-Theorie werden in der Literatur keine Alternativen, sondern nur Modifizierungen beschrieben. Um die DLVO-Theorie auch für weitere Problemstellungen anwenden zu können, wurde diese um die „Nicht-DLVO-Kräfte", die im Nahbereich der Partikel wirken, erweitert [Grasso et al. 2002]. Darunter versteht man vor allem Hydratationseffekte, Wechselwirkungen auf Grund hydrophober Effekte, Wasserstoffbrückenbindungen, sterische Wechselwirkungen auf Grund von Sorption von Polymerstrukturen sowie Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen. Dieser Ansatz basiert auf der Annahme, dass die Struktur der die Oberfläche umgebenden Wasserhülle einen signifikanten Einfluss auf die Partikel-Partikel-Wechselwirkung und die Partikel-Kollektoroberflächen-Wechselwirkung hat [Grasso et al. 2002, Spitzer 2003]. Nicht-DLVO-Kräfte sind jedoch noch nicht vollständig verstanden [Ryan und Elimelech 1996, Kretzschmar et al. 1999].

2.6 Transportverhalten von Kolloiden in porösen Medien

In der Literatur werden in verschiedenen Studien das Verhalten von Kolloiden in natürlichen Sedimenten, d. h. ihre Mobilisierung und Ablagerung sowie ihr Transportverhalten beschrieben [Kim und Benefield 1996, Ryan und Elimelech 1996, O´Melia 1989]. Die im Grundwasser natürlich vorkommenden Kolloide, deren Partikelgröße von 10 nm bis zu einigen µm variiert,

sind potenziell mobil [Ryan und Elimelech 1996, Buffle und Leppard 1995]. Verschiedene physikalische oder chemische Störungen im Aquifer, z. B. Schwankungen in der Ionenstärke und im pH-Wert des Grundwassers, Verschiebung der Ionenzusammensetzung von bivalenten zu monovalenten Ionen oder Sorption von oberflächenaktiven Substanzen, können die Oberflächenladung der Kolloide und der Kornoberflächen beeinflussen und damit verbunden zur Freisetzung vom Kolloiden führen [Hofmann et al. 2003a, Ryan und Elimelech 1996]. Da Reaktionen in aquatischen Systemen zu meist an Grenzflächen ablaufen, können Kolloide das Systemverhalten, die Speziation, die Löslichkeit und den Stofftransport entscheidend beeinflussen [Hofmann et al. 2003a].

In zahlreichen Studien wurde die Bedeutung von natürlichen Kolloiden in aquatischen Systemen im Submikrobereich für den Transport und die Ausbreitung von Schwermetallen und organischen Verbindungen, wie z. B. PAKs[3], Dioxinen oder Phthalaten beschrieben [Buffle et al. 1998, Wilkinson et al. 1997, Hofmann 2004, Hofmann 2003a]. Kolloide liefern dann einen Beitrag zum Schadstofftransport, wenn sie I) in ausreichender Konzentration vorliegen, II) wenn sie den Schadstoff stark anreichern oder sogar irreversibel binden, III) mobil sind und IV) eine höhere Mobilität als der frei in Lösung vorliegende Schadstoff aufweisen. Die Prozesse, die den partikelgebundenen Schadstofftransport in der ungesättigten Bodenzone beeinflussen, sind bisher nur unzureichend untersucht [Kretzschmar et al. 1999].

2.6.1 Modelle zur Beschreibung des Partikeltransports in porösen Medien

In der Literatur wird der Transport von Kolloiden in Aquifersedimenten durch verschiedene empirische und semi-empirische Modelle beschrieben [z. B. Adamczyk et al. 2001, Ryan und Elimelech 1996, Elimelech und O´Melia 1990]. Elimelech et al. [1998] unterscheiden zwei prinzipielle Ansätze, den Lagrangeschen und den Eulerschen Ansatz. Die Lagrangesche Näherung (Trajektor-Analyse oder Kollektor-Modell) betrachtet basierend auf dem 2. Newtonschen Gesetz das Verhalten von einzelnen Partikeln sowie deren Trajektorien bei der Annäherung an die Feststoffoberfläche auf mikroskopischer Ebene. Mit Hilfe des Lagrangeschen Ansatzes kann die Bewegung von nicht-Brownschen Partikeln gut beschrieben werden, da die Partikeltrajektorien gut analytisch bestimmbar sind [Ryan und Elimelech 1996]. Der Eulersche Ansatz betrachtet den Prozess eher auf makroskopischer Ebene. Basierend auf der Erhaltung von Masse und Energie wird die Verteilung der Partikelkonzentration in Raum und Zeit ohne Berücksichtung der Bewegung der einzelnen Teilchen beschrieben. Zur Beschreibung des Transports und der Ablagerung von Brownschen Partikeln kann der Eulersche Ansatz angewendet werden [Ryan und Elimelech 1996].

Filtrationstheorie

Das am häufigsten genutzte semi-empirische Modell zur Beschreibung des Partikeltransports in natürlichen porösen Medien beruht auf der klassischen Filtrationstheorie. Diese basiert auf dem Lagrangeschen Ansatz. Die Ablagerung von monodispersen Partikeln im Anfangsstadium der Filtration durch ein einheitliches, granuläres Medium kann mit Hilfe von Grundgleichungen des Massetransports, der Hydrodynamik sowie der Kolloid- und Grenzflächenchemie beschrieben

[3] Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

werden [Yao et al. 1971].

Mitte der 1960er Jahre wurde in mehreren Arbeiten [O´Melia und Stumm und darin zitierte Arbeiten 1967] versucht, empirisch ermittelte Filtrationskoeffizienten mit Hilfe von physikalischen und chemischen Beziehungen vorauszuberechnen. Neben der Annäherung und Kollision der Partikel wurden unter Einbeziehung der DLVO-Theorie in einem zweiten Schritt die Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen beschrieben. Die Deposition eines Partikels beim Durchgang durch ein poröses Medium kann durch zwei Teilschritte beschrieben werden [Elimelech und O´Melia 1990]:

- den *Transport* der Partikel an die Kollektoroberfläche und
- die *Ablagerung* auf der Kollektoroberfläche, d. h. die Partikel bleiben auf der Oberfläche haften.

Eine scharfe Grenze zwischen Antransport und Ablagerung kann nicht gezogen werden [O´Melia und Tiller 1987]. Trotzdem wird in der Literatur die Notwenigkeit dieses Zwei-Schritt-Modells unterstrichen [O´Melia und Stumm 1967, O´Melia und Tiller 1987]. Zur Ermittlung der Kollisionshäufigkeit eines Partikels mit den Mineralkörnern wurden in der Literatur verschiedene Modelle (Kugel-Kollektoren, Kapillar-Kollektoren und sich verengende Röhren) vorgestellt [Zusammenstellung in O´Melia und Tiller 1987 sowie Elimelech et al. 1998]. Das am häufigsten benutzte Modell ist das Kugel-Kollektor-Modell (Abbildung 7).

Der Transport von Kolloiden an die Kornoberflächen des Filtermediums (Abbildung 7) wird durch folgende physikalische Prozesse hervorgerufen [Ryan und Elimelech 1996]:

- Brownsche Molekularbewegung - Diffusion (relevant für Kolloide mit einem Durchmesser von ≤ 1 µm)
- Interzeption[4], d. h. durch ein Abfangen der Kolloide infolge des Abfalls der Strömungsgeschwindigkeit in der Nähe der Kornoberfläche (Partikeleinfang, relevant für Kolloide mit einem Durchmesser von 10 µm $\geq d_P \geq 1$ µm)
- Sedimentation (relevant für Kolloide mit einem Durchmesser von ≥ 1 µm, bei einem Durchmesser von ≤ 10 µm gegenüber der Interzeption von untergeordneter Bedeutung).

Darüber hinaus können Partikel einfach aus dem Fließmittelstrom herausgefiltert werden (Siebeffekt), wenn deren Durchmesser größer als der Porendurchmesser zwischen zwei Körpern der Mineralkornmatrix ist (Flaschehälse).

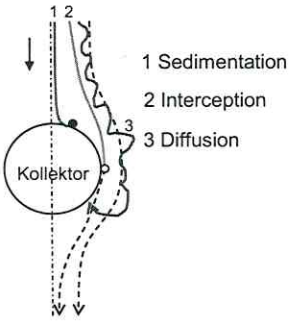


Abbildung 7: Transport von Kolloiden an die Kollektoroberflächen des Filtermediums [nach Tien und Payatakes 1979] (gestrichelte Pfeile: Trajektorien)

[4] „Aufhalten" oder „Versperren"

Die Anlagerung eines Partikels an eine Kollektoroberfläche wird von den Wechselwirkungen zwischen Partikel und Oberfläche gesteuert. Bezüglich der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Kolloid- und Feststoffoberflächen sind zwei Szenarien zu unterscheiden:

- Es liegen abstoßende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der Kolloidoberfläche und den Mineraloberflächen des Aquifersediments vor (sogen. unvorteilhafte Bedingungen). In diesem Fall wird die Geschwindigkeit der Kolloidablagerung durch die Höhe der zu überwindenden Energiebarriere bei der Annäherung der Feststoffoberflächen bestimmt.
- Es liegen vernachlässigbare oder anziehende elektrostatische Wechselwirkungen vor (sog. vorteilhafte Bedingungen). Dabei ist der Transport der Kolloide in die Nähe der Feststoffoberfläche geschwindigkeitsbestimmend für die Kolloidablagerung.

Der Depositionsprozess kann analog der Agglomeration von zwei Partikeln mit Hilfe der DLVO-Theorie beschrieben werden (Abbildung 6). Diese wurde bereits ausführlich im Kapitel 2.5 betrachtet.

Der Transport von Partikeln durch ein granuläres poröses Medium wird durch Dispersion, Advektion und Austausch von Partikeln zwischen der festen stationären Phase und der fluiden Phase bestimmt. Für eindimensionale Betrachtungen (z. B. gepackte Säulen) ergibt sich folgende Transportgleichung [Ryan und Elimelech 1996].

$$\frac{\partial c_P}{\partial t} = \underbrace{D_P \frac{\partial^2 c_P}{\partial x^2}}_{\text{Dispersion}} \underbrace{- u \frac{\partial c_P}{\partial x}}_{\text{Advektion}} \underbrace{- \frac{\rho_{Sed}}{\varepsilon_{eff}} \frac{\partial c_{S,P}}{\partial t}}_{\text{Partikelaufnahme/-abgabe}} \qquad \text{Gl. 38}$$

mit

$$\frac{\rho_{Sed}}{\varepsilon_{eff}} \frac{\partial c_{S,P}}{\partial t} = \underbrace{\lambda_F \cdot c_P}_{\text{Partikelaufnahme}} \underbrace{- \frac{\rho_{Sed}}{\varepsilon_{eff}} \cdot k_r \cdot c_{S,P}}_{\text{Partikelabgabe}} \qquad \text{Gl. 39}$$

$c_{S,P}$ Konzentration der abgelagerten Partikel auf dem Kollektor [Anzahl/kg Feststoff]

c_P Partikelkonzentration in der Suspension [Anzahl/l]

D_P Dispersionskoeffizient der kolloidalen Partikel

λ_F Filterfaktor

k_r Partikelabgabekoeffizient

Diese Gleichung (Gl. 38) konnte erfolgreich zur Beschreibung des Kolloid- und Bakterientransports in Sandsäulen angewendet werden [Elimelech und Ryan 2002]. Beim Vorliegen von anziehenden elektrostatischen Wechselwirkungen (vorteilhafte Bedingungen) zwischen Partikel und Matrixoberflächen kann die Deposition als irreversibel betrachtet werden [Elimelech und Ryan 2002, Elimelech und O´Melia 1990, Lui et al. 1995]. Der letzte Term von Gl. 39 ist somit vernachlässigbar. Die initiale Abscheidung kann in diesem Fall mit einem Zeitgesetz für eine Kinetik 1. Ordnung beschrieben werden [Elimelech und Ryan 1996]. Diese ist aber keine Funktion der Zeit, sondern der zurückgelegten Filterstrecke l.

Der Filterfaktor (λ_F) ist zum einen von den hydraulischen Randparametern und zum anderen von den stofflichen Eigenschaften der Partikel, des Filtermediums sowie des Transportmediums abhängig [O´Melia und Tiller 1987]. Der Beladungszustand der Säule muss ebenfalls beachtet

werden [Bedbur 1989]. Nur zu Beginn der Filtration („clean-bed"-Zustand), d. h. solange die Beladung des Kollektors den Ablagerungsvorgang nicht beeinflusst, kann der Filterfaktor als konstant angesehen werden.

Die Netto-Einzelkollektoreffizienz η (engl. „single collector efficiency", auch Abscheidegrad) beschreibt die Kontakteffizienz eines Kollektors. Sie ist definiert als das Verhältnis der Geschwindigkeit, mit der die Partikel an die Kollolektoroberfläche abgelagert ($l_{Ablagerung}$) werden, bezogen auf die Geschwindigkeit, mit der die Partikel am Kollektor vorbeiströmen [Tien und Payatakes 1979]. Für einen isolierten sphärischen Kollektor gilt:

$$\eta = \frac{l_{Ablagerung}}{u \cdot c_P \cdot \left(\frac{\pi \cdot d_C^2}{4}\right)} \qquad \text{Gl. 40}$$

d_C Kollektordurchmesser

Die Netto-Einzelkollektoreffizienz setzt sich aus dem Produkt der Haftwahrscheinlichkeit α_D und der Einzelkollektoreffizienz η_0 zusammen (Berücksichtigung des Zwei-Schritt-Modells).

$$\eta = \alpha_D \cdot \eta_0 \qquad \text{Gl. 41}$$

Die Effizienz eines gepackten Bettes (Filtermediums) kann nach folgender Gleichung berechnet werden (für eine ausführliche Herleitung siehe O´Melia und Tiller [1987]):

$$\frac{dc_P}{dl} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{(1-\varepsilon_{eff})}{d_C} \cdot \eta_0 \cdot \alpha_D \cdot c_P = -\lambda_F \cdot c_P \qquad \text{Gl. 42}$$

Durch Integration von Gl. 42 wird folgende Gleichung erhalten:

$$\ln \frac{c_P}{c_{P,0}} = -\lambda_F \cdot l \qquad \text{Gl. 43}$$

Der Parameter α_D wurde bereits bei den Ausführungen zur Stabilität von Kolloidsuspensionen eingeführt. Dieser Wert reflektiert die Chemie des Systems [Tien und Payatakes 1979]. In der Literatur werden Konzepte zur Berechnung von α_D beschrieben. Diese haben jedoch nur begrenzten Erfolg [Bedbur 1989, Ryan und Elimelech 1996, Elimelech et al. 1998]. Für ein gegebenes System (Kolloidsuspension, Lösungschemie und Filtermedium) kann α_D mit Hilfe von Säulenexperimenten bestimmt werden [O´Melia und Tiller 1987]. Die experimentell bestimmten Werte liegen im Bereich von $10^{-3} \leq \alpha \leq 1$ [Elimelech und O´Melia 1990, Ryan und Elimelech 1996, Elimelech et al. 1998].

Die Einzelkollektoreffizienz η_0 für den Gesamtprozess kann aus der Summe der η-Werte der am Gesamttransport beteiligten Transportprozesse berechnet werden (analytische Lösung, Tien und Payatakes 1979, Ryan und Elimelech 1996).

$$\eta_0 = \eta_{Sedimentation} + \eta_{Interzeption} + \eta_{Diffusion} \qquad \text{Gl. 44}$$

$$\eta_{Sedimentation} = \frac{(\rho_P - \rho_W) \cdot d_P^2}{18 \cdot \eta_F \cdot u} \qquad \text{Gl. 45}$$

$$\eta_{Interzeption} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{d_P}{d_C}\right)^2 \qquad \text{Gl. 46}$$

$$\eta_{Diffusion} = 0{,}9 \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{\eta_F \cdot d_P \cdot d_C \cdot u} \right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{Gl. 47}$$

In den bisherigen Betrachtungen wurde ein Einzelkollektor unabhängig von seiner Umgebung betrachtet. In der Realität wird das Fließfeld um einen einzelnen Kollektor von seiner Umgebung (gepacktes Bett von Kollektoren) und dem Strömungsfeld beeinflusst. Das „Zellenmodell" („sphere-in-cell"-Model) nach Happel betrachtet ein poröses Medium (die Filterschüttung) als eine Ansammlung von identischen sphärischen Kollektoren, wobei jeder von einer Flüssigkeitshülle umgeben ist [Elimelech und Ryan 1996]. Rajagopalan und Tien [1976, zitiert Tien und Payatakes [1979]] entwickelten ein Modell basierend auf dem Happelschen Ansatz, das zusätzlich zu der Einzelkollektoreffizienz den Einfluss von benachbarten Körnern und stationären Kollektoren im Strömungsfeld berücksichtigt. Darüber hinaus werden als weitere Parameter die hydrodynamische Retardierung und die Van-der-Waals-Anziehung bei der Berechung der Einzelkollektoreffizienz η_0 berücksichtigt [O´Melia und Tiller 1987]. Unter der hydrodynamischen Retardierung versteht man das Entweichen des Fluidmediums aus dem Porenraum bei der Annäherung zwischen Partikel und der Feststoffoberfläche [O´Melia und Tiller 1987]. Diese Effekte wirken sich auf die Fitrations- und Ablagerungsmechanismen Interzeption und Sedimentation aus.

Wie bereits erwähnt, ist der Filterkoeffizient nur zu Beginn der Filtration für ein bestimmtes System konstant. Mit zunehmender Ablagerung von Partikeln können zusätzliche Effekte auftreten, die die Partikelabscheidung beeinflussen. Wenn keine oder nur eine geringe Energiebarriere bei der Annäherung eines Partikeln an einen abgelagerten Partikel vorhanden ist, d. h. die abstoßenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen sind gering, kann eine so genannte Filterreifung (-Ripening-) auftreten. In diesem Fall nimmt die Einzelkollektoreffektivität mit zunehmender Partikelabscheidung zu. Die Kollektoroberfläche wird infolge der Ausbildung von mehrschichtigen Partikelagglomeraten vergrößert und die abgelagerten Partikel werden somit selbst Teil des Filtermediums [Liu et al. 1995, Kretzschmar et al. 1999].

Im Fall geladener Partikel und bei niedrigen Ionenstärken können bereits am Filtermedium abgelagerte Partikel als Blocker wirken (Blocking-Effekt) [Liu et al. 1995]. Mit zunehmender Bedeckung der Kollektoroberfläche mit abgeschiedenen Partikeln nimmt die Depositionsrate ab, da die abstoßenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen einer Annäherung entgegenwirken. Der Blocking-Effekt begrenzt die Schichtdicke der Partikel an der Kollektoroberfläche auf eine Monolage. Die maximale Oberflächenbedeckung ist dabei von der Konzentration und Wertigkeit der im Transportmedium enthaltenen Elektrolyte abhängig („Shadow-Effekt", [Ko und Elimelech 2000]).

Grenzen und Anwendbarkeit der Filtrationstheorie

Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass mit Hilfe der klassischen Filtrationstheorie der Partikeltransport in natürlichen Sedimenten beim Vorliegen von vorteilhaften chemischen Bedingungen hinreichend gut abgeschätzt werden kann [Ryan und Elimelech 1996, Elimelech und Ryan 2002, Kim und Benefield 1996]. Übereinstimmend mit der Theorie konnte in verschiedenen unabhängigen Studien beim Einsatz von realen Sedimentmaterialien gezeigt werden, dass natürlich vorkommende Kolloide mit einem Durchmesser im Größenbereich von

ca. 1 µm Grundwasserbedingungen die größte Mobilität und Stabilität besitzen (Abbildung 8, [Buffle und Leppard 1995, Tufenkji und Elimelech 2004, Cumbie und McKay 1999, Huber et al. 2000]). Dies gilt für sandige Aquifere und für Partikel, die nur einen geringen Dichteunterschied im Vergleich zu Wasser besitzen. Entsprechend der klassischen Kolloidfiltrationstheorie sind die Transportstrecken von Kolloiden in den meisten Aquiferen unter den üblichen Grundwasserfließgeschwindigkeiten auf einen Bereich zwischen 10^0 und 10^1 m beschränkt [Ryan und Elimelech 1996]. Dies gilt selbst für Kolloide, für die starke abstoßende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Kolloid- und Mineralkornoberflächen zu erwarten sind.

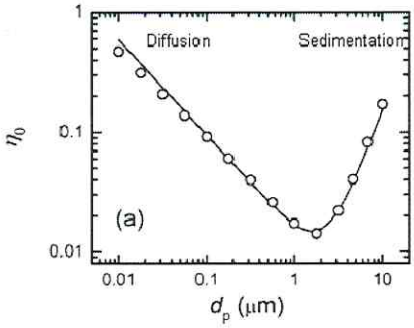


Abbildung 8: Einzelkollektoreffizienz η_0 in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser (aus [Tufenkji und Elimelech 2004], Bedingungen für sandige Aquifer, $\varepsilon_G = 0{,}39$, $d_C = 0{,}6$ mm, $u = 9 \cdot 10^{-6}$ m s^{-1}, $\rho_P = 1{,}05$ g cm^{-3}, $A_H = 1 \cdot 10^{-20}$ J)

Die Modellierung der Ablagerung von Kolloiden in natürlichen Sedimenten unter unvorteilhaften chemischen Bedingungen lieferte bis jetzt noch keine befriedigenden Ergebnisse [Ryan und Elimelech 1996, Kim und Benefield 1996]. Eine mögliche Ursache ist die Nichtberücksichtigung von morphologischen Heterogenitäten der Oberflächen. Durch Shellenberger und Logan [2002] konnte gezeigt werden, dass insbesondere die Rauhigkeit der Oberfläche einen Einfluss auf die Kolloidabscheidung hat. Die in der Literatur beschriebenen Modelle und Theorien zur Berücksichtigung von Unebenheiten der Oberflächen lieferten keine befriedigenden Ergebnisse bei der Vorausberechnung von α_D und η [Shellenberger und Logan 2002, Bhattacharjee et al. 1998, Ryan und Elimelech 1996, Hoek et al. 2003].

Die DLVO-Theorie weist jeder Oberfläche ein Einheitspotenzial zu, so dass Heterogenitäten der Oberflächenladung ebenfalls unberücksichtigt bleiben. So genannte chemische Heterogenitäten entstehen auf mikroskopischer Ebene infolge der Anordnung von entgegengesetzt geladenen Ionen im Kristallgitter und Variabilitäten der chemischen Zusammensetzung, sowie auf makroskopischer Ebene auf Grund chemischer Anisotropie zwischen Kristallflächen, der Gegenwart von Oberflächenverunreinigungen (z. B. von Umhüllungen und/oder Ablagerungen von Eisen-, Aluminum- und Manganoxiden und Carbonaten sowie oberflächenaktiver Substanzen auf der überwiegend silikatischen und/oder Alumosilikat-haltigen Matrix) und chemischen Verunreinigungen der Bulkphase [Scheffer und Schachtschnabel 2002, Kretzschmar et al. 1999]. Die Depositionsgeschwindigkeit wird im Anfangsstadium maßgeblich durch die Geschwindigkeit der Ablagerung an vorhandenen vorteilhaften Zentren bestimmt [Song et al. 1994]. Theoretische Betrachtungen und experimentelle Befunde zeigen, dass die

Depositionsrate unter unvorteilhaften Bedingungen sehr sensitiv auf das Vorliegen von Heterogenitäten der Oberflächenladung reagiert [Song et al. 1994, Liu et al. 1995]. Song et al. [1994] demonstrierten, dass die Depositionsrate unter unvorteilhaften chemischen Bedingungen bereits bei einem Flächenanteil von 1 % an vorteilhaften Oberflächenzentren nicht mehr mit den Standardmodellen vorhergesagt werden kann. Sie führten deshalb das Konzept des nominalen Oberflächenpotenzials ein, welches die Wechselwirkungen der elektrischen Doppelschichten eines Partikels und einer heterogenen Oberfläche basierend auf der DLVO-Theorie berechnet. Heterogenitäten der Oberfläche können als Verteilung von lokalen Potenzialen auf der Oberfläche charakterisiert werden. Basierend darauf schlagen Song et al. [1994] zwei theoretische Modelle, das Patchwise- und das Random-Modell, zur Beschreibung von heterogenen Oberflächen vor. Neben chemischen und morphologischen Heterogenitäten werden in der Literatur hydrodynamische Kräfte (interfaciale Elektrodynamik) und die Anlagerung von Partikeln in einem Abstand von der Oberfläche, der dem des sekundären Minimums entspricht als weitere Gründe für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment, diskutiert.

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Es wurde mit einem Gerät der Firma Shimadzu (GC-17A gekoppelt mit MS-QP 5000) gearbeitet. Dabei wurde eine Kapillarsäule der Firma J&W Scientific (30 m x 0,25 mm, DB-1, Filmdicke: 0,25 µm) verwendet. Das Splitverhältnis wurde zwischen 1:5 - 1:20 variiert. Je nach Problemstellung wurde im SCAN- oder im Selected-Ion-Monitoring(SIM)-Modus analysiert. Das Injektionsvolumen betrug zwischen 25 und 100 µl.
GC-MS-Bedingungen: Trägergas: Helium, Ofentemperatur: 100 - 250 °C, Temperatur der Ionenquelle: 250 °C, Interface-Temperatur: 150 - 250 °C, Ionisierungsenergie: 70 eV, Scanrate: 1 s^{-1}, m/z: 40 - 400 amu, Gain: 1,2 - 1,8 kV.

TC-Detektor

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von flüssigen Proben (z. B. AK-Suspensionen) wurden Aliquote dieser direkt in den Quarzglasreaktor des TC-Detektors injiziert ($V_{Injektion}$ = 50 µl). Der Quarzglasreaktor wird durch einen Zweizonenofen (Firma Horst) beheizt (Verbrennungszone: 700 °C, katalytische Nachverbrennungszone: 800 °C). Die Nachverbrennungszone ist aus einer 2 cm langen Schüttung aus Glasbruch sowie einer 5 cm langen Katalysatorschüttung von auf Al_2O_3 (Korngröße: 1,6 - 2 mm) geträgertem Platin (0,5 Ma%) aufgebaut. Als Verbrennungsgas wird O_2 (Fluss: 16 l min^{-1}) verwendet. Darüber hinaus wird der Messgasstrom nach der Verbrennungsstufe durch einen Membrantrockner (PermaPure Inc.) getrocknet. Zur Messung der CO_2-Konzentration im trockenen Gasstrom wird der Messgasstrom durch einen NDIR-Detektor geleitet (NDIR-Optik-Bank Serie 5000 Typ 34364, Saxon Junkalor). Das System besteht aus 2 CO_2-Detektoren, die für unterschiedliche Konzentrationsbereiche (0 - 200 ppm CO_2 und 0 - 1000 ppm CO_2) kalibriert sind. Das Messsignal ist der Menge an Kohlenstoff im injizierten Probevolumen proportional. Zur Kalibrierung wurde Kaliumhydrogenphthalat verwendet.

Kohlenstoffanalysator C-Mat 5500

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von festen Proben (Sedimentmaterialien und AK-beladenen Sedimentmaterialien) erfolgte mit dem Gerät C-Mat 5500 der Firma Ströhlein Instruments. Prinzipiell ist es damit möglich, den Gesamtkohlenstoffgehalt einer flüssigen oder festen Probe zu bestimmen. Dazu wird die Probe im Sauerstoffstrom innerhalb von 7 min auf 900 °C erhitzt. Bei der Verbrennung entsteht neben CO_2 auch CO, dass in einer nachgeschalteten katalytischen Nachverbrennungsstufe unter Einsatz von Kupferoxid als Katalysator (Temperatur: 800 °C) zu CO_2 oxidiert wird. Das entstandene CO_2 wird über einen NDIR-Detektor gemessen. Das Messsignal ist dem Kohlenstoffgehalt in der verbrannten Probemenge proportional. Als Kalibriersubstanzen wurden Acetanilid (TC-Gehalt = 76,2 Ma%) sowie eine selbst präparierte Quarz-Graphit-Mischung (TC-Gehalt = 0,998 Ma%) verwendet.

Zetasizer NS

Die Bestimmung des Zetapotenzials der Partikelsuspensionen erfolgte mit dem Zetasizer NS der Firma Malvern Instruments Ltd. Das Zetapotenzial von einer Probe ($c_{AK} \leq 100$ mg l^{-1}) wurde mehrfach bestimmt (z. B. andere Küvetten). Pro Messung wurden mindestens 50 Scans durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurde bei einer Hintergrundelektrolytkonzentration von 10 mM KNO_3 gearbeitet. Für die Bestimmung des Zetapotenzials der HA-beladenen AK-Kolloide wurden als Dispersionsmittel $CaCl_2$-Lösungen eingesetzt (c_{Ca2+} = 1 und 2 mM).

Weiterhin wurde das Gerät zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der AK-Kolloide benutzt. Das Messprinzip beruht auf der dynamischen Lichtstreuung. Es wurden AK-Suspensionen mit AK-Konzentrationen $c_{AK} \leq 50$ mg l^{-1} eingesetzt. Die Messbedingungen wurden mit Hilfe eines automatischen Optimierungsprogramms bestimmt. Pro Probe wurden mindestens 3 Messungen (dabei jeweils mindestens 30 Scans) durchgeführt. Die angegebenen Partikelgrößenverteilungen stellen die Mittelwerte aus 3 Wiederholungsmessungen dar.

Verwendete Chemikalien

Die eingesetzten Chemikalien (Toluol, Cyclohexan, Monochlorbenzol (MCB), Dichlormethan (DCM), Chloroform (CF), Tetrachlormethan (Tetra), $NaNO_3$, KNO_3, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS), Kaliumhydrogenphthalat und H_2O_2 (30 %)) wurden von den Firmen Merck und Sigma-Aldrich Chemie GmbH bezogen und wiesen einen Reinheitsgrad ≥ 96 % auf. Die verwendeten Lösungsmittel, Säuren und Lauge (Methanol, Ethanol, Aceton, HCl, HNO_3, NaOH) wiesen den Reinheitsgrad „zur Analyse" auf (alle Merck). Die eingesetzten technischen Gase und Sondergase (Argon, Wasserstoff, Helium, Stickstoff) wurden von der Firma Linde bezogen und wiesen den Reinheitsgrad 5.0 auf. Das verwendete entionisierte Wasser wies eine Leitfähigkeit ≤ 1 µS cm^{-1} (LF 92 Tetra Con 96, Firma WTW) und einen pH-Wert von ca. 7 auf.

Die eingesetzte Huminsäure (HA) stammte von der Firma Carl Roth GmbH. Zur Herstellung der HA-haltigen Stammlösung wurde die entsprechende Menge gemörserte HA eingewogen und in 100 ml entionisiertem Wasser gelöst. Durch Zugabe einer entsprechenden Menge 0,1 M NaOH-Lösung wurde ein pH-Wert von 11 eingestellt und die Lösung über einen Zeitraum von 1 - 2 h gerührt. Anschließend wurde der angestrebte pH-Wert mit 0,2 oder 1 M HCl eingestellt. Die Lösung wurde mit entionisiertem Wasser auf das gewünschte Endvolumen aufgefüllt und der pH-Wert gegebenenfalls nachgeregelt.

Bei der eingesetzten Carboxymethylcellulose (CMC) handelt es sich um das technische Produkt ANTISOL FL 30 (Firma Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG).

Für die Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen standen 18 kommerziell verfügbare pulverförmige Aktivkohlen verschiedener Hersteller zur Verfügung. Detaillierte Angaben zu den eingesetzten Aktivkohlen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Übersicht über die im Rahmen der Arbeit eingesetzten Aktivkohlen

Aktivkohlen	Hersteller	Ausgangsmaterial	Aktivierung	Synonym in dieser Arbeit
GW 90	Chemviron	Braunkohle	Wasserdampf-Aktivierung	
PWA	Chemviron	Braunkohle	Wasserdampf-Aktivierung, Säuregewaschen	C
RD 90	Chemviron	- [1]	- [1]	
FILTRASORB TL 830	Chemviron	- [1]	- [1]	
Special E153	Norit	Mischung aus Stein-, Braun-, Holzkohle und Torf	Wasserdampf-Aktivierung	
SEA Super	Norit	- [1]	- [1]	
SA Super	Norit	Mischung aus Stein-, Braun-, Holzkohle und Torf	Wasserdampf-Aktivierung	B
SX1	Norit	- [1]	Wasserdampf-Aktivierung und Säuregewaschen	A_0
PKD	Carbotech	Basis: Steinkohle	Wasserdampf-Aktivierung	
PAK 1000	Carbotech	Basis: Kokosnussschalen	Wasserdampf-Aktivierung	
PAK 1200	Carbotech	Basis: Holz	chemisch aktiviert	D
TH 90 G	Silcarbon	- [1]	- [1]	
Hydraffin PS-C	Donau Carbon	Steinkohle	chemisch aktiviert	
Hydraffin PR	Donau Carbon	Steinkohle (Reaktivat)	Wasserdampf-Aktivierung	
Hydraffin PI-C	Donau Carbon	Kokosnussschalen	chemisch aktiviert	
Hydraffin P800	Donau Carbon	Steinkohle	Wasserdampf-Aktivierung	
Carbopal MB4N	Donau Carbon	Holzkohle	Wasserdampf-Aktivierung	

Carbopal MB4S	Donau Carbon	Holzkohle	Wasserdampf-Aktivierung

[1] keine Information verfügbar

3.2 Herstellung von feinstkörniger Aktivkohle

3.2.1 Trockenmahlung

Die Herstellung der feinstkörnigen AK erfolgte in einer Schwingscheibenmühle (Typ RS1, Firma Retsch). Als Rohprodukt wurden verschiedene pulverförmige Aktivkohlen (GW 90, SX 1, PDK, PAK 1000, D = PAK 1200 und C = PWA) gemahlen (Tabelle 3). Die Mahlzeit betrug mindestens 1 h. Pro Mahlvorgang konnten ca. 15 - 20 g AK gemahlen werden. Die Produkte der AK-Chargen C und D werden im Folgenden mit C_0 und D_0 bezeichnet.
Darüber hinaus wurde die AK SA Super (B) in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle 100 AFG (Firma Alpine Hosokawa, Augsburg) trocken gemahlen. Als Produkt dieses Mahlversuches wurde B_2 erhalten (Tabelle 3). Weiterhin wurde in Versuchen im Technikum der Firma Alpine Hosokawa festgestellt, dass die gewünschte Partikelgröße (d_{50} = 1 µm) für die AK mit Hilfe von Trockenmahlverfahren nicht erreicht werden kann.

3.2.2 Nassmahlung

Die AK SA Super (Rohprodukt, Firma Norit) wurde in Form einer wässrigen Aufschlämmung (Feuchtegehalt: 50 %, Produktname: Adsorba-N, Firma ETC-Burgau) als Rohprodukt eingesetzt. Die AK-Fraktionen B_0 und B_1 wurden als Produkt der Mahlung von Adsorba-N in einer Kugelwerksmühle (Technikum der Firma Alpine Hosokawa, Horizontale Rührwerksmühle 200 AHM, Mahlkörper: YrO_2-Cer-Kugeln (d = 0,4 - 0,7 mm)) gewonnen. Das Rohprodukt (AK Adsorba-N) wurde stufenweise mit entionisiertem Wasser verdünnt (Endprodukt: 15 Ma% Feststoff). Die Mahlbedingungen zur Erzeugung der Fraktion B_0 wurden so gewählt, dass der d_{90} < 2 µm und der d_{50} < 1 µm betrugen (Partikelgrößenbestimmung[5]: Metasizer, Firma Malvern Instruments Ltd.). Dabei wurde das Mahlgut so lange im Kreislauf dem Prozess zugeführt, bis die gewünschte Partikelgrößenverteilung erreicht wurde. Die Fraktion B_1 wurde nach einer Mahlzeit von ca. 3 h abgezogen, während die Mahlzeiten für die Fraktion B_0 ca. 7 h betrug (Tabelle 3).

3.2.3 Herstellung von Aktivkohlesuspensionen

Die gepulverten Aktivkohlen (gemahlene Proben) wurden für mindestens 12 h in entionisiertem Wasser suspendiert. Diese Prozedur ist notwendig, um das mit Luft gefüllte Porenvolumen vollständig mit Wasser zu füllen. Anschließend wurde das überstehende Waschwasser ausgetauscht. Aus praktischen Gesichtspunkten wurde von einer weiteren intensiven Vorbehandlung, wie z. B. einer Säurewäsche der AK, abgesehen. Anschließend wurden der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von NaOH oder HCl eingestellt und die Proben über 24 h geschüttelt, da die Untersuchungen zur Bestimmung des PZC von Aktivkohlen gezeigt hatten,

[5] Die Charakterisierung des Mahlguts erfolgte off-line im Technikum der Firma Alpine Hosokawa.

dass eine Äquilibrierungszeit von 24 h für die Einstellung eines nahezu konstanten pH-Wertes der AK-Suspension ($\Delta pH \pm 0{,}1$ Einheit) ausreichend ist.
Zur Bestimmung des AK-Gehalts von Suspensionen wurden Aliquote der TC-Analyse (TC-Analysator) zugeführt. Die Kohlenstoffgehalte der eingesetzten Aktivkohlen betragen ≥ 95 Ma%. Unter den eingesetzten Bedingungen ist der Anteil an anorganischem Kohlenstoff in den AK-Suspensionen vernachlässigbar. In wässrigen AK-Suspensionen gilt damit $c_{TC} \approx c_{AK}$ ($mg\ l^{-1} = mg\ C\ l^{-1}$).

Tabelle 3: Übersicht über die eingesetzten gemahlenen AK-Chargen

Bezeichnung	Mahlart	Partikelgröße
B_0	Nassmahlung, Kugelwerksmühle	d_{90} = 1,6 µm, d_{50} = 0,8 µm [1]
B_1	Nassmahlung, Kugelwerksmühle	d_{90} = 3,2 µm, d_{50} = 1,6 µm [1]
B_2	Trockenmahlung, Fließbett-Gegenstrahlmühle	d_{90} = 6 µm, d_{50} = 3,2 µm [1]
C_0	Trockenmahlung, Schwingscheibenmühle	d_{90} = 7 µm, d_{50} = 2,7 µm [2]
D_0	Trockenmahlung, Schwingscheibenmühle	d_{90} = 6,5 µm, d_{50} = 3,0 µm [2]

[1] mittels DLS (Zetasizer NS) bestimmt

[2] mittels Sedimentation bestimmt

3.3 Methoden zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen

Am Beispiel der AK PWA (C_0) sollten verschiedene Methoden zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen untersucht werden. Die gepulverte AK wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen. Dazu wurden ca. 10 g AK und 200 ml entionisiertes Wasser eine Woche lang auf dem Überkopfschüttler geschüttelt. Die wässrige Phase wurde dabei fünfmal nach jeweils mindestens 24 h Schütteln ausgetauscht. Anschließend wurde die AK über 5 h bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und im Exsikkator abgekühlt. Diese Prozedur diente dem Ziel, die Beladung der AK mit Kationen zu minimieren.

Bestimmung des PZC mittels potentiometrischer Titration

Zu einer AK-Suspension (V_{Probe} = 10 ml, c_{AK} = 8 g l^{-1}, c_{NaNO3} = 0,03 und 0,1 M) wurden 1 ml 0,1 M HCl gegeben und die Probe über Nacht auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Variante 1): Anschließend wurden verschiedene Mengen NaOH (V = 25 - 2000 µl, c = 0,1 M) zugesetzt. Die Proben wurden für 10 min mit N_2 gespült und anschließend geschüttelt. Nach verschiedenen Zeiträumen wurde der pH-Wert der Suspension bestimmt (t_{equil} = 0,05 - 24 h).
Variante 2): Zu der AK-Suspension wurde stufenweise 0,1 M NaOH zugegeben. Zwischen den Zugaben wurde das System solange gerührt bis sich ein konstanter pH-Wert eingestellt hatte (ΔV = 0,025 - 0,1 ml NaOH, $t_{equil} \geq 30$ min). Während der Titration wurde die Suspension mit N_2 gespült. Die Ergebnisse beider Varianten wurden miteinander verglichen.

Bestimmung des PZC mittels Immersionsmethode

In verschiedenen 25 ml-Schraubflaschen wurden jeweils 10 ml 0,03 M $NaNO_3$-Lösung vorgelegt und die entsprechenden Start-pH-Werte durch Zugabe von NaOH oder HCl (c = 0,1 M)

eingestellt. Dabei wurde der pH-Wert zwischen 3 und 11 stufenweise variiert. Anschließend wurden durch Zugabe von AK eine Massenkonzentration von c_{AK} = 2,5 Ma% eingestellt und die Suspension für 15 min mit N_2 gespült. Der pH-Wert der Ansätze wurde nach verschiedenen Äquilibrierungszeiten (t_{equil} ≥ 24, 48 sowie 72 h) bestimmt.

Bestimmung des PZC mittels Massenmethode

In verschiedenen 25 ml-Schraubflaschen wurden jeweils 10 ml 0,03 M $NaNO_3$-Lösung vorgelegt und der entsprechende Start-pH-Wert von 5 durch Zugabe von NaOH (c = 0,1 M) eingestellt. Anschließend wurden durch Zugabe von AK Massenkonzentrationen von c_{AK} = 0,5 - 5 Ma% eingestellt und die Proben für 15 min mit N_2 gespült. Der pH-Wert der Ansätze wurde nach verschiedenen Äquilibrierungszeiten (t_{equil} ≥ 24 und 48 h) bestimmt. Die AK-Konzentration der Proben wurde stufenweise bis auf 20 Ma% erhöht (bis sich ein konstanter pH-Wert eingestellt hatte). Dazu wurden die Proben nach jeder erneuten AK-Zugabe über einen Zeitraum von 15 min mit N_2 gespült und über mindestens 24 h äquilibriert.

Versuchreihe zur Bestimmung des IEP

Es wurden AK-Suspensionen (c_{AK} = 100 mg l^{-1}) mit unterschiedlichen pH-Werten (2 ≤ pH ≤ 12) hergestellt. Als Dispersionsmittel wurde 10 mM KNO_3-Lösung eingesetzt. Die Proben wurden für 30 min mit N_2 gespült und über 24 h äquilibriert. Anschließend wurden das Zetapotenzial mit Hilfe des Zetasizers NS (Firma Malvern Instruments Ltd.) sowie der pH-Wert der Proben bestimmt.

Thermogravimetrische Analysen

Der Aschegehalt sowie die Verbrennungstemperatur der Aktivkohlen wurden mittels der Thermowaage TGA-50 (Firma Shimadzu) bestimmt. Dazu wurden ca. 5 mg AK (Rohprodukte, d. h. Aktivkohlen wurden nicht vorbehandelt) im Luftstrom verbrannt (Temperaturprogramm: 5 min bei 30 °C, mit 10 K min^{-1} auf 750 °C, 10 min bei 750 °C) und die Änderung der Probenmasse in Abhängigkeit von der Temperatur detektiert. Zur Bestimmung des Aschegehaltes der Proben wurde der Masseverlust während der Verbrennung herangezogen. Die Thermowaage kann wahlweise mit Luft oder Helium betrieben werden. Zur Charakterisierung der nasschemisch behandelten Aktivkohlen wurden die Proben im Heliumstrom erhitzt und der Gasstrom in den Direkteinlass des Massenspektrometers (MS-QP 1100EX (Firma Shimadzu), MS-Bedingungen: Temperatur der Ionenquelle: 150 °C, Interfacetemperatur: 150 °C, Ionisierungsenergie: 70 eV, Scanrate: 1 s^{-1}, Gain: 2,5 kV) eingeleitet. Auf diese Weise konnten eine qualitative und eine quantitative Analyse der Produkte der thermischen Zersetzung durchgeführt werden.

3.4 Modifizierung von Aktivkohlen

3.4.1 Nasschemische Behandlung von Aktivkohlen

Eine Zusammenstellung der nasschemisch behandelten AK-Chargen wird in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4: Übersicht über die eingesetzten nasschemisch behandelten AK-Chargen

Bezeichnung	Behandlungsmethode
A_{H2O2}	A_0 mit H_2O_2 behandelt, pH = 7
$A_{HNO3,1}$	A_0 mit HNO_3 behandelt
$A_{HNO3,2}$	A_0 mit HNO_3 behandelt, mit Füllung des Intrapartikelvolumen mit Cyclohexan
$B_{H2O2,1}$	B_0 mit H_2O_2 behandelt, pH = 7
$B_{H2O2,2}$	B_0 mit H_2O_2 behandelt, pH = 3

Behandlung mit HNO_3

In einem 250 ml-Einhalsrundkolben mit Rückflusskühler wurden ca. 10 g AK (A_0) in 50 ml HNO_3 (65 %) und 100 ml entionisiertem Wasser für mindestens 24 h bei 80 °C (Wasserbadtemperatur) gerührt. Dabei wurden die Entwicklung und das Entweichen von nitrosen Gasen beobachtet. Anschließend wurde die AK so lange mit entionisiertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers annähernd neutral war (ca. zehnmal mit jeweils 500 ml entionisiertem Wasser 1 h lang geschüttelt).
Um die innere Oberfläche der AK vor Oxidation zu schützen, wurden ca. 10 g AK (A_0) in 50 ml Cyclohexan suspendiert und für 12 h geschüttelt. Anschließend wurde die Suspension durch einen Filter gegeben und die AK solange im leichten N_2-Strom behandelt, bis die AK-Partikel äußerlich eine trockene Oberfläche aufwiesen. Die getrocknete AK wurde in 100 ml entionisiertem Wasser und 50 ml HNO_3 (65 %) über 24 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde die überschüssige HNO_3 entfernt. Die Probe wurden mit entionisiertem Wasser gewaschen sowie über 48 h bei 100 °C im Trockenschrank und über 4 h bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Danach wurde die AK so lange mit entionisiertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers neutral war.

Behandlung mit H_2O_2

In einem 250 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 10 g AK (A_0 und B_0) in 50 ml entionisiertem Wasser suspendiert. Für die Behandlung der AK B_0 unter sauren Bedingungen wurde durch Zugabe von 1 M HCl ein pH-Wert von 3 eingestellt. Unter Rühren wurden langsam 100 ml H_2O_2 (30 %) zugegeben und die Suspension 24 h gerührt. Dabei wurde die Probe im Wasserbad (ca. 25 °C) gekühlt (Gas- und Wärmeentwicklung). Anschließend wurde die AK durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt und in 1 l entionisiertem Wasser ca. 1 h lang dispergiert. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Im Fall von $B_{H2O2,2}$ wurde diese Waschprozedur solange durchgeführt, bis im Überstand kein Chlorid mehr nachweisbar war.

3.4.2 Imprägnierung von Aktivkohlen mit anionischen organischen Substanzen

Sorption von Natriumdodecylbenzolsulfonat an Aktivkohle

In Mininert-Flaschen (V = 250 ml) wurden die entsprechenden Mengen AK B_0 in 200 ml entionisiertem Wasser suspendiert (c_{B0} = 100 mg l^{-1}, pH = 7). Durch Zugabe einer wässrigen SDBS-Stammlösung wurden die gewünschten Konzentrationen eingestellt ($c_{ges,SDBS}$ = 5 -

100 mg l^{-1}). Die Proben wurden für mindestens 6 h auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Zur Bestimmung der Konzentration an frei gelöstem SDBS ein Aliquot entnommen und bei 8000 rpm (Labofuge A, Firma Hereaus) 1 h lang zentrifugiert. Anschließend wurde der Überstand der UV-Vis-Analyse zugeführt. Für die Bestimmung der Konzentration an frei gelöstem SDBS wurde die Extinktion bei λ = 225 nm ausgewertet. Als Blindprobe wurde eine AK-Suspension ohne SDBS-Zusatz auf gleiche Weise behandelt.

Sorption von Huminsäuren an Aktivkohle

Die Sorptionsisotherme für die eingesetzte HA an der AK B_0 bei neutralem pH-Wert in Gegenwart und in Abwesenheit von Kalziumionen wurde in Batchexperimenten ermittelt. In Mininert-Flaschen (V = 250 ml) wurde die entsprechende Menge AK in 200 ml entionisiertem Wasser oder $CaCl_2$-Lösung suspendiert (c_{B0} = 100 - 500 mg l^{-1}, pH = 7, c_{Ca2+} = 0 und 2 mM). Die wässrigen HA-Lösungen (c_{HA} = 200 mg l^{-1}, c_{Ca2+} = 0 und 2 mM) wurden dreimal jeweils 30 min bei 5000 rpm zentrifugiert und der TC-Gehalt des Überstandes bestimmt. Durch Zugabe dieser wässrigen zentrifugierten HA-Stammlösung (c_{HA} = 100 - 180 mg l^{-1}, pH = 7, c_{Ca2+} = 0 und 2 mM) zu den AK-Suspensionen wurden die gewünschten Konzentrationen (c_{HA} = 20 - 100 mg l^{-1}) eingestellt. Die Proben wurden mindestens 6 h lang auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Zur Bestimmung der Konzentration an frei gelöster HA wurde ein Aliquot entnommen und die Probe 30 min lang bei 5000 rpm zentrifugiert. In Abwesenheit von Kalziumionen führte die Sorption an der AK nicht zu einer signifikanten Abnahme der Konzentration der frei gelösten HA, deshalb sollte der sorbierte Anteil der HA bestimmt werden. Dazu wurde die HA-beladene AK durch Zentrifugation abgetrennt. Der Rückstand wurde in 10 ml NaOH (pH > 10) aufgenommen, 30 min mit Ultraschall behandelt und über einen Zeitraum von 2 h geschüttelt. Anschließend wurde die Probe erneut zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde angesäuert (pH < 3), für 10 min mit N_2 gespült und der TC-Gehalt der Probe bestimmt.

3.5 Stabilität von Aktivkohlesuspensionen

3.5.1 Sedimentationsversuche mit nativen und nasschemisch behandelten Aktivkohlekolloiden

Zur Bestimmung der Partikelgröße der Aktivkohlen sowie zur Untersuchung der Stabilität der Suspensionen wurden Sedimentationsversuche durchgeführt. Dabei wurden die entsprechenden Mengen AK in entionisiertem Wasser oder $CaCl_2$-Lösung dispergiert (c_{AK} = 100, 500, 1000 mg l^{-1}, gemahlene Fraktionen der folgenden Aktivkohlen: GW 90, SX 1, PDK, PAK 1000, D, C, B und das native feinstkörnige AK-Produkt Special E 153 sowie die nasschemisch behandelten Aktivkohlen $B_{H2O2,1}$ und $B_{H2O2,2}$) und die Suspension für mindestens 12 h auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Die AK-Suspensionen wurden in einen Standzylinder (V = 100 ml) überführt und jeweils für 15 min mit Ultraschall behandelt.

Um den Startpunkt der Sedimentation festzulegen, wurde die Probe geschüttelt und anschließend auf den Labortisch gestellt. Es wurde nach unterschiedlichen Sedimentationszeiten (t_{Sed} = 0,15 - 24 h) die AK-Konzentration in einer festgelegten Höhe unterhalb der Wasseroberfläche (h = 2,5 und 5 cm) bestimmt. Dazu wurden Proben mit Hilfe einer Spritze entnommen und in den TC-Analysator injiziert. Die Entnahme der Probe verursachte dabei keine signifikante Änderung der Füllhöhe.

3.5.2 Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von gemahlenen Aktivkohlen

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der AK-Kolloide wurden Messungen an einem Coulter-Counter-Gerät Multisizer 3 der Firma Beckmann Coulter (Kapillare: d = 20 µm) durchgeführt. Dabei wurden Suspensionen mit einer AK-Konzentration $c_{AK} \leq 100$ mg l^{-1} eingesetzt. Als Dispersionsmittel diente dabei ISOTON II (Firma Beckmann Coulter). Die Proben wurden vor der Messung 15 min lang mit Ultraschall behandelt. Es wurden 3 Wiederholungsmessungen pro Probe durchgeführt.

Weiterhin stand das Partikelgrößenmessgerät Beckmann Coulter LS (Firma Beckmann Coulter), dessen Messprinzip auf der Laserbeugung beruht, zur Verfügung. Die Auswertung erfolgte dabei nach der Fraunhofer-Beugungstheorie, d. h. ohne Berücksichtigung des Streulichtanteils für kleine Partikel ($d_P < 0{,}1$ µm). Die Messparameter wurden mit Hilfe eines automatischen Optimierungsprogramms ermittelt. Dabei wurden Suspensionen mit einer AK-Konzentration $c_{AK} \leq 100$ mg l^{-1} und entionisiertem Wasser als Dispersionsmittel eingesetzt. Pro Probe wurden mindestens 3 Messungen (dabei jeweils mindestens 50 Scans) durchgeführt. Die angegebenen Partikelgrößenverteilungen stellen die Mittelwerte dieser Messungen dar.

Die mikroskopischen Aufnahmen sowohl von der Aktivkohle B_0 als auch von den mit Sedimentmaterialien gefüllten Säulen wurden mit dem Digital Mikroskop VHX (Firma Keyence) aufgenommen. Dabei standen drei verschiedene Objektive mit unterschiedlichen Vergrößerungen (im Bereich von 1:25 bis 1:5000) zur Verfügung.

3.5.3 Stabilität von Aktivkohlesuspensionen in Gegenwart von anionischen organischen Substanzen

Zur Untersuchung der Stabilität der AK-Suspensionen in Gegenwart von HA oder SDBS wurden die AK-Kolloide B_0 in entionisiertem Wasser suspendiert und durch Verdünnung die entsprechenden AK-Konzentrationen eingestellt (c_{B0} = 30 - 5000 mg l^{-1}, pH = 7). Die Suspensionen wurden für 15 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde die gewünschte HA- oder SDBS-Konzentration ($c_{ges,HA}$ oder $c_{ges,SDBS}$ = 10 - 2500 mg l^{-1}, pH = 7) durch Zugabe von wässrigen Stammlösungen eingestellt. Die Suspensionen wurden für mindestens 4 h auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Der Kohlenstoffgehalt der Suspensionen wurde vor und nach der HA- oder SDBS-Zugabe bestimmt. Anschließend wurden die Suspensionen in Standzylinder (V = 100 ml) überführt. Die Salzkonzentration (c_{Ca2+} = 0 - 3 mM) wurde durch Zugabe von wässrigen $CaCl_2$-Lösungen eingestellt. Die Proben wurden 5 min lang geschüttelt.

Um den Startpunkt der Sedimentation festzulegen, wurde die Probe geschüttelt und anschließend auf den Labortisch gestellt. Es wurde nach unterschiedlichen Sedimentationszeiten (t_{Sed} = 2 - 24 h) die AK-Konzentration in einer festgelegten Höhe unterhalb der Wasseroberfläche (h = 2,5 und 5 cm) bestimmt. Dazu wurden Proben mit Hilfe einer Spritze entnommen und in den TC-Analysator injiziert. Die Entnahme der Probe verursachte dabei keine signifikante Änderung der Füllhöhe.

3.6 Eingesetzte Sedimentmaterialien und deren Charakterisierung

3.6.1 Eingesetzte Sedimentmaterialien

Quarzsand Welferlingen (Q)

Das Sandmaterial Q stammt aus dem Quarzwerk Welferlingen. Dabei handelt es sich um eine vorgewaschene und klassierte Fraktion eines sandigen Aquifers. Das Ausgangsmaterial wurde siebfraktioniert und verschiedene Fraktionen für Versuchszwecke eingesetzt (Fraktionen Q1 - Q6, Tabelle 5). Durch intensives mehrmaliges Waschen (Suspendieren des Materials in entionisiertem Wasser und Behandlung des Sedimentmaterials mit Ultraschall (35 kHz)) wurden der Feinkornanteil heruntergewaschen und somit die Fraktionen Q1, Q2 und Q3 erhalten. Der Sand besitzt glattgeschliffene Oberflächen mit wenigen Klüften und sollte folglich eine geringe spezifische Oberfläche aufweisen.

Zeitzer Sediment (Z)

Das hier als Zeitzer Sediment (Z) bezeichnete Lockergestein wurde am Standort des ehemaligen Hydrierwerks Zeitz in einer Tiefe von 40 m gewonnen (G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH). Es wurde als grob- bis mittelsandiger, kalkfreier Fein- bis Mittelkies eingestuft. Das Lockergestein gehört zu den eozänen Flusssanden (Tertiär), die in diesem Gebiet vorliegen.

Die Kiesfraktion setzt sich zum größten Teil aus Milchquarzen mit mäßig bis gut gerundeter Form zusammen. Beim näheren Betrachten der gesiebten Fraktionen fielen kantige schwarze Partikel ($d \leq 5$ mm) auf. Diese Substanz besaß eine geringere Dichte als Wasser. Möglicherweise handelt es sich dabei um Xylit. Xylit, das der Weichbraunkohle zugeordnet wird, ist inkohltes Holz, mit noch deutlich sichtbarer Struktur. Für das ungesiebte Material (Z3: $d \leq 2$ cm) wurde ein OC-Gehalt = 0,05 Ma% und für die Siebfraktion (Z2: 250 µm $\leq d \leq$ 1000 µm) ein OC-Gehalt = 0,1 Ma% bestimmt.

Wallendorf-Kanal (W)

Das Material wurde auf einem Gebiet zwischen Wallendorf und Schladebach (Sachsen-Anhalt) erbohrt (GFE Consult GmbH). Dabei handelt es sich um eine Mischprobe eines feinkiesigen bis grobsandigen Materials mit höherem Schluffanteil, das zwischen 50 - 70 % aus kantgerundeten, mäßig gerundeten bis gut gerundeten Milchquarzen besteht. Die Kieskomponenten setzen sich weiterhin aus nordischem Kristallin, Quarziten und Porphyren (bis 15 %), Kieselstein (1 - 9 %) und Feuersteinen (1 - 5 %) zusammen. Das Gestein gehört zur saalezeitlichen Hauptterasse.

Tabelle 5: Charakterisierung der eingesetzten Sedimentmaterialien

Bezeichnung	Herkunft	Siebfraktion [µm]	Behandlungsart
Q1	Quarzwerke Welferlingen	500 - 1000	gewaschen[1]
Q2	Quarzwerke Welferlingen	250 - 500	gewaschen[1]
Q3	Quarzwerke Welferlingen	63 - 250	gewaschen[1]
Q4	Quarzwerke Welferlingen	63 - 1000	gewaschen[1]
Q5	Quarzwerke Welferlingen	≤ 2000	unbehandelt
Q6	Quarzwerke Welferlingen	250 - 1000	unbehandelt
Z1	Zeitz	≤ 2000	unbehandelt
Z2	Zeitz	250 - 1000	unbehandelt
Z3	Zeitz	≤ 20000	unbehandelt
Z4	Zeitz	≤ 5000	unbehandelt
W1	Wallendorf	≤ 2000	unbehandelt
W2	Wallendorf	250 - 1000	unbehandelt

[1] mit entionisiertem Wasser und Ultraschall behandelt

3.6.2 Charakterisierung der eingesetzten Sedimentmaterialien

Korngrößenbestimmung

Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung wurden Siebanalysen durchgeführt. Das trockene Sedimentmaterial wurde dazu auf Analysensieben aus Metalldrahtgewebe mit folgenden Lochweiten geschüttelt: 0,063 mm, 0,25 mm, 0,62 mm und 2 mm. Für den zweistündigen Siebvorgang wurde eine Siebmaschine (Stufe 8, MLW, Firma Labortechnik Ilmenau) eingesetzt. Anschließend wurde das Gewicht der Sedimentmaterialien auf den einzelnen Sieben bestimmt (Tabelle 6).

Bestimmung des Feinkornanteils

Zur Bestimmung des Feinkornanteils wurden ca. 100 g Sediment in 100 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 2 h lang geschüttelt. Anschließend wurde der wässrige Überstand abgenommen und filtriert. Diese Vorgehensweise wurde zweimal wiederholt. Der Filterkuchen wurde bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen (Tabelle 6).

Tabelle 6: Bestimmung der Korngrößenverteilung der nativen Sedimentmaterialien mit Hilfe von Siebanalysen

		Zeitz	Wallendorf	Welferlingen
Korngröße [mm]	**Kornfraktion**	**Anteil [Ma%]**	**Anteil [Ma%]**	**Anteil [Ma%]**
> 2	Kies	71	55	3
0,62 - 2	Grobsand	18	14	9
0,25 - 0,62	Mittelsand	9	26	72
0,063 - 0,25	Feinsand	3	2	16
< 0,0063	Schluff-Ton	0,63	0,13	< 0,01
Einstufung des Materials		kiesig-sandig	Feinkies -Grobsand mit hohem Schluffanteil bis zu 5%	sandig
Feinkornanteil [Ma%][1]		0,36	1,6	n.b.[2]

[1] Bestimmung siehe Abschnitt 3.6.2

[2] nicht bestimmt

Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von nativen Sedimentmaterialien

Der Gesamtkohlenstoffgehalt einer Probe (TC - Total Carbon) setzt sich aus dem Gehalt an anorganischem (TIC - Total Inorganic Carbon) und organischem (TOC - Total Organic Carbon) Kohlenstoff zusammen. Zur Bestimmung des Anteils an organischem Kohlenstoff mit Hilfe des C-Mat 5500 muss der Anteil an anorganischem Kohlenstoff durch geeignete Vorbehandlungsmethoden entfernt werden.

Zur Bestimmung des TOC-Gehaltes wurden die Sedimentmaterialien (ca. 25 g) zweimal mit jeweils 50 ml HCl (10 %) 30 min lang gerührt und anschließend mit entionisiertem Wasser gewaschen. Die Sedimentproben wurden im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt. Für die C-Bestimmung mit Hilfe des C-Mats 5500 wurden ca. 2,5 g Sedimentmaterial in das Verbrennungsschiffchen eingewogen. Es wurden zwischen 5 - 10 Einzelanalysen pro Sedimentmaterial und Siebfraktion durchgeführt. Der TIC-Gehalt der eingesetzten Sedimentmaterialien ist vernachlässigbar gering ($f_{TIC} < 0{,}0001$), so dass näherungsweise gilt $f_{TC} = f_{TOC}$.

ESCA

Zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung der Mineralkornoberflächen wurden Elektronenspektren mit dem Gerät SAGE 100 (Firma SPECS Berlin) aufgenommen. Bei dieser Methode wird nur die äußere Schicht des Materials (d = 5 nm) erfasst. Die Sedimentproben

wurden 12 h bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet. Die getrockneten Proben (Siebfraktionen: 250 - 1000 µm) wurden in eine etwa 6 cm^2 große Mulde eines Probentellers aus Edelstahl gepresst und leicht verdichtet. Der von der Röntgenquelle ausgesandte Messstrahl überstreicht einen Bereich von 4 x 6 mm. Es wurden folgende Messbedingungen angewendet: Bereich: 0 - 800 eV, Anregung mit Mg 173 W, Schrittweite 0,3 eV, Mittelung von 3 Scans. Zur Auswertung der Spektren wurden die Signaleintensitäten folgender Orbitale benutzt: Al(2s), Mn(2p3/2) und Fe(2p3/2).

3.7 Untersuchungen zum Transportverhalten von Aktivkohlekolloiden in Sedimenten

3.7.1 Versuchsaufbau und allgemeine Versuchsdurchführung

Es wurden Glassäulen mit verschiedenen Abmessungen eingesetzt (Tabelle 7).

Tabelle 7: Übersicht über die verwendeten Glassäulen

Säule	l [cm]	d_i [cm]
S1	18	1,3
S2	75	2,5
S3	100	2,6
S4	60	12,5
S5	100	5

Für alle Zuleitungen wurde Telfonschlauch eingesetzt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 9 dargestellt. Aus einem Vorratsgefäß wurde das Fließmittel mittels einer Kolbenpumpe (MCP, Firma: ISMATEC) in die Säule gepumpt. In der Regel wurden die Säulen von unten nach oben durchströmt. Als Fließmittel wurden entgaste oder heliumgespülte Lösungen (entionisiertes Wasser) eingesetzt. Der pH-Wert sowie der Salzgehalt des Fließmittels wurden durch Zugabe von NaOH oder HCl sowie $CaCl_2$ oder NaCl eingestellt. Bei den Versuchen waren der pH-Wert sowie der Salzgehalt des Fließmittels und der AK-Suspension annähernd gleich.
Zwischen dem Pumpenausgang und dem Säuleneingang wurde ein parallel zur Säule stehendes Standrohr (Glaskapillare (d_i = 4 mm, l = 2 m) wahlweise offen oder geschlossen) eingebaut. Dadurch konnten zum einen die durch die Kolbenpumpe verursachten Pulsationen gedämpft werden und zum anderen konnten Luftblasen entweichen.
Die Säulen wurden sowohl trocken als auch nass befüllt. Wenn nicht anders angegeben, wurde am Säulenanfang eine Schicht (1 cm) aus grobkörnigem Sandmaterial (Sandfraktion: 1 - 2 mm) eingebracht. Zur Einfüllung des Sedimentmaterials auf nassem Wege wurde das trockene Sedimentmaterial von oben portionsweise in die Säule eingefüllt, mit Wasser benetzt und mit Hilfe eines Glasstabes verdichtet. Im Fall von unbehandelten Sedimentmaterialien wurden die Säulen auf gleiche Weise gefüllt. Dabei lagerte sich jedoch die Feinkornfraktion auf den Oberseiten der Mineralkörner ab. Diese wurde beim ersten Spülen der Säule mit Fließmittel teilweise ausgetragen.

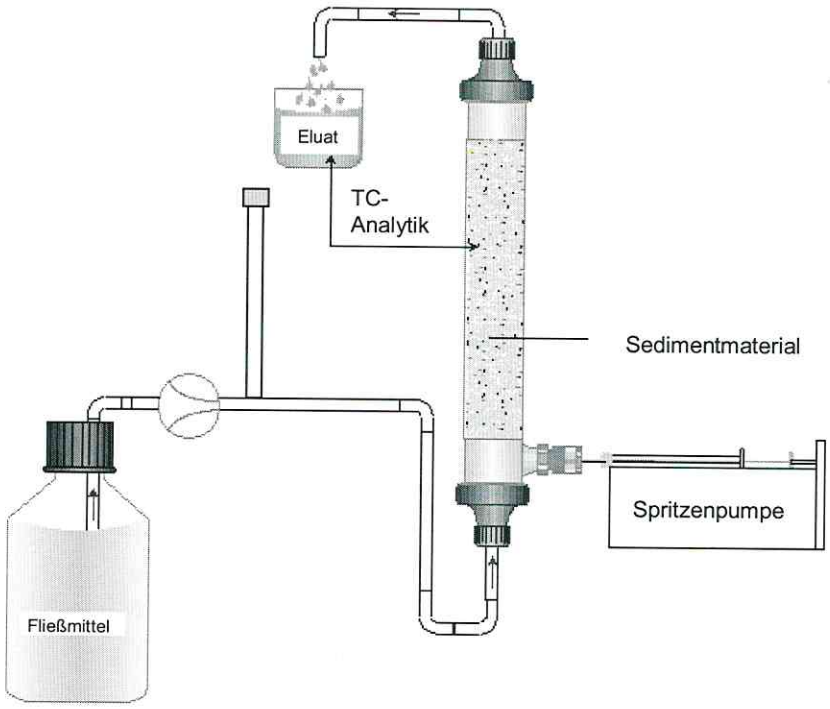


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

In der Literatur wird als Alternative zur Nassfüllung der Säule die trockene Füllung der Säule mit Sedimentmaterial beschrieben. Dazu wird das trockene Sedimentmaterial eingefüllt, anschließend die Säule mit CO_2 (Gas) gespült und das Fließmittel durch die Säule gepumpt. Infolge der im Vergleich zu Sauerstoff sehr viel höheren Wasserlöslichkeit von CO_2 füllen sich die Porenräume schnell mit Wasser, so dass ein luftblasenfreies Packungsbett erzeugt wird. Anschließend wurde die Säule über Nacht (für mindestens 12 h) mit Fließmittel gespült, bevor die erste AK-Aufgabe erfolgte. In Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die eingesetzten Methoden des Einbaus des Sedimentmaterials keinen signifikanten Einfluss auf die hydraulischen Eigenschaften des Packungsbettes, wie z. B. die Porosität der Sedimentschüttung, haben.

Für die Aufgabe der AK-Suspensionen wurden 2 Varianten angewendet.

Aufgabevariante 1) Dabei wurde die AK-Suspension vor der Säule über ein Probenahmeport direkt in den Fließmittelstrom injiziert. Dies erfolgte mittels einer Spritzenpumpe, so dass die Injektionsgeschwindigkeit genau definiert und über den gesamten Zugabezeitraum konstant war. Mit dieser Apparatur sind problemlos Probenmengen von 2 bis 20 ml dosierbar. Durch Variation des zugegebenen Volumens kann wahlweise eine Puls- oder eine kontinuierliche Aufgabe simuliert werden. Die Dauer der AK-Aufgabe wurde so gewählt, dass sich eine konstante AK-Konzentration im Eluat einstellen konnte (entspricht einer kontinuierlichen Aufgabe). Wenn nicht anders angegeben, wurden pro AK-Aufgabe jeweils 20 ml der Suspension ($c_{AK,Aufgabe}$ = 100 - 200 mg l^{-1}) mit einer Geschwindigkeit von Q_{Inj} = 0,2 ml min^{-1} in den Fließmittel-

strom ($Q = 1$ ml min^{-1}) injiziert[6]. Damit ergab sich ein Gesamtvolumenstrom von $Q_{ges} = 1{,}2$ ml min^{-1}. Es wurden mindestens drei AK-Aufgaben (a 20 ml Suspension) unter Konstanthaltung der jeweiligen Fließbedingung durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben wurde diese Variante als Aufgabevariante verwendet.

Aufgabevariante 2) Die AK-Suspensionen wurden direkt mit Hilfe der Kolbenpumpe ($Q_{ges} = 1{,}2$ ml min^{-1}) gefördert. Da die AK beim Durchgang durch den Pumpenkopf mechanischen Belastungen ausgesetzt ist, wurde die Aufgabevariante 1 bevorzugt. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass das Agglomerationsverhalten und Sedimentationsverhalten von Suspensionen der unbehandelten AK-Kolloide ($c_{AK} \geq 30$ mg l^{-1}) durch Pumpen mit einer Kolbenpumpe (z. B. infolge der mechanischen Beanspruchung beim Durchgang durch den Pumpenkopf) beeinflusst wird.

Nach jeder Veränderung der Zusammensetzung des Fließmittels wurde die Säule solange gespült, bis die Zusammensetzung des Eluats gleich der des Fließmittels im Eingang war (z. B. $pH_{aus} = pH_{ein}$ und $\kappa_{aus} = \kappa_{ein}$, mindestens 12 ausgetauschte Porenvolumina (aPV) gespült). Erst danach erfolgte die nächste AK-Injektion. Bei den Versuchen zur Variation der Fließbedingungen wurde auf eine Sedimentsäule höchstens bis zu einer mittleren AK-Beladung von 0,05 Ma% AK aufgegeben. Damit sollte gewährleistet werden, dass keine anderen Effekte, wie z. B. Blocking- oder Ripening-Effekte, auftreten. Um das Eindringen von Luft oder das Trockenlaufen der Säule über Nacht zu verhindern, wurden die Säulen über Nacht mit einer geringeren Flussrate ($Q = 0{,}3$ ml min^{-1}) mit Fließmittel (Bedingungen wie bei der AK-Aufgabe) betrieben.

Zur Bestimmung des mobilen AK-Anteils wurden Eluatfraktionen (5 - 20 ml) entnommen und der TC-Analyse zugeführt. Zur Bestimmung des mobilen Anteils der AK-Kolloide wurden jeweils der Mittelwert der Mehrfachbestimmungen sowie dessen Standardabweichung bestimmt und angegeben. Um den immobilisierten Anteil zu charakterisieren, wurden der AK-imprägnierte Sand vorsichtig aus der Säule entfernt, eine definierte Menge entionisiertes Wasser zugegeben und die Suspension 30 min mit Ultraschall behandelt. Der Überstand wurde abdekantiert und die Prozedur zweimal wiederholt. Anschließend wurde der TC-Gehalt der Überstände bestimmt. Es wurden dabei Wiederfindungsraten von 75 % bis 90 % ermittelt.

3.7.2 Bestimmung der Porosität, Sedimentdichte und Dispersivität

Zur Bestimmung der Dispersivität sowie der Porosität wurden die Durchbruchskurven des inerten Tracers Nitrat (Aufgabe Puls oder Front) aufgenommen. Dazu wurden je nach Säulentyp zwischen 1 und 5 ml 10 mM KNO_3-Lösung in den Fließmittelstrom injiziert und die Konzentration im Auslauf der Säule UV-spektrometrisch verfolgt (S1: $V_{NO3-} = 1$ ml, S2 und S3: $V_{NO3-} = 5$ ml). Die Fließbedingungen wurden analog denen für die Injektion der AK-Kolloide eingestellt. Das Eluat der Säule wurde in die Durchflusszelle ($V = 80$ µl) des UV-Spektometers eingeleitet. Dabei wurde alle 30 s ein UV-Spektrum aufgenommen. Zur Auswertung wurden die Extinktionen bei $\lambda = 225$ nm und 240 nm herangezogen. Aus den Durchbruchskurven für den konservativen Tracer (Nitrat) wurden die effektiven Porositäten des Packungsmaterials

[6]Die im Folgenden angebenen Konzentrationen eines Stoffes x $c_{x,ein}$ beziehen sich auf die Konzentration am Säuleneingang (unter Berücksichtigung der Verdünnung mit dem Fließmittelstrom). Während sich $c_{x,Aufgabe}$ auf die Ausgangskonzentrationen der für die Aufgabe verwendeten Suspensionen bezieht (Konzentration der Lösung in der Spritzenpumpe, Aufgabevariante 1).

berechnet. Die Dispersivitäten wurden nach dem Best-Fit-Verfahren (nach Gl. 7) bestimmt. Darüber hinaus wurde die Sedimentdichte der eingesetzten Sedimentfraktionen in Batchversuchen bestimmt.

3.7.3 Transportverhalten von unbehandelten Aktivkohlekolloiden in Sedimenten

Einfluss des pH-Wertes

Dazu wurden verschiedene Säulen (S1) mit gleichem Sedimentmaterial (Q1) und gleicher Fließgeschwindigkeit ($u = 2{,}8$ cm min^{-1}), aber unterschiedlichem pH-Wert des Fließmediums mit AK beladen. Der pH-Wert des Fließmittels und der AK-Suspension wurde dabei von 3 bis 11 variiert. Die verschiedenen AK-Chargen (B_0, C_0 und D_0) wurden jeweils auf frische Sedimentsäulen aufgegeben (Aufgabevariante 1, für B_0, C_0 und D_0: $c_{AK,ein} = 25$ mg l^{-1}).

Einfluss der Ionenstärke

Als Versuchsapparatur wurde der bereits beschriebene Säulenaufbau gewählt. Dabei wurde folgende Erweiterung vorgenommen: Der Ausgang der 1. Säule wurde in eine 2. Säule (beide Glassäulen: S1, Säulenmaterial: Q1) eingeleitet. Die 1. Säule wurde dabei mit entionisiertem Wasser (pH = 10) betrieben. Die AK-Injektion ($c_{B0,ein} = 25$ mg l^{-1}, Aufgabevariante: 1) erfolgte vor der 1. Säule in den Fließmittelstrom. Vor der 2. Säule wurden Salzlösungen in den Fließmittelstrom injiziert ($Q_{Salzzugabe} = 0{,}2$ ml min^{-1}, $Q_{ges} = 1{,}4$ ml min^{-1}, entspricht $u = 3{,}2$ cm min^{-1}) und damit die Ionenstärke des Fließmittels der 2. Säule variiert. Es wurden Salzlösungen ($CaCl_2$ und NaCl) unterschiedlicher Konzentrationen ($c_{CaCl2,Aufgabe} = 0{,}05$; 5 und 25 mM und $c_{NaCl,Aufgabe} = 0{,}05$; 25 und 75 mM) eingesetzt.

Einfluss der Partikelgröße der Aktivkohlekolloide

Verschiedene Säulen (S1) mit gleichem Sedimentmaterial (Q1) und gleicher Fließgeschwindigkeit wurden mit AK-Fraktionen mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen (AK-Chargen: B_0, B_1 und B_2, $c_{AK,ein} = 25$ mg l^{-1}, Aufgabevariante 1) beladen. Als Fließmittel diente entionisiertes Wasser, das mit NaOH auf pH = 10 eingestellt wurde. Für jede AK-Charge wurde eine frisch präparierte Sedimentsäule verwendet.

Einfluss des Korndurchmessers des Sedimentmaterials

Als Versuchsapparatur wurde der beschriebene Säulenaufbau (Säulenapparatur: S1) gewählt. Es wurden verschiedene Sedimentfraktionen mit unterschiedlichem Korndurchmesser (Q1, Q2, Q3 und Q4) als Säulenmaterial eingebaut. Als Fließmittel diente entionisiertes Wasser, das mit NaOH auf pH = 10 eingestellt wurde. Die AK B_0 wurde nach Variante 1 ($c_{B0,ein} = 25$ mg l^{-1}) aufgegeben.

Charakterisierung des Ablagerungsverhaltens von Aktivkohlekolloiden in Modellsanden

Es wurden Säulen mit unterschiedlicher Länge eingesetzt (S1 und S2). Als Packungsmaterial wurde die Sedimentfraktion Q1 eingebaut. Der Gesamtvolumenstrom betrug jeweils 1,2 ml min^{-1}. Die experimentellen Bedingungen für die Säulenversuche (S1-A, S1-B und S2-C) sind Tabelle 8 zu entnehmen. Die Säulen wurden kontinuierlich mit AK B_0 beladen (S1-A und S2-C: Aufgabevariante 1 sowie S1-B: Aufgabevariante 2).

Zur Bestimmung des Ablagerungsprofils wurde das Sandmaterial stufenweise aus der Säule entfernt, bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet und ein Aliquot der Kohlenstoffanalyse zugeführt (Kohlenstoffanalysator C-Mat 5500).
Weiterhin wurden Untersuchungen zur Aufklärung des Ablagerungsmechanismus und des beobachteten Ablagerungsphänomens durchgeführt. Dazu wurde eine Säule mit folgenden Packungsbetten aus verschiedenen Materialien aufgebaut: Glaskugeln (d = 2 mm, Schichthöhe $h_{Schicht}$ = 5 cm) und Q1 ($h_{Schicht}$ = 13 cm). Dabei erfolgte die AK-Aufgabe nach Variante 2 ($c_{B0,ein}$ = 30 mg l^{-1}, $pH_{AK\text{-}Suspension}$ = 10). Als Fließmittel wurde entionisiertes Wasser, das durch Zugabe von NaOH auf pH = 10 eingestellt wurde, eingesetzt. Die AK-Suspension im Vorratsgefäß wurde auf einer niedrigen Stufe gerührt. Zu entsprechenden Zeiten wurden Proben aus dem Zulauf (Vorratsgefäß und direkt vor dem Säuleneingang) und dem Ablauf der Säule entnommen und der TC-Gehalt bestimmt.

Tabelle 8: Experimentelle Bedingungen der Versuche S1-A, S1-B, S1-HA und S2-C

Versuch	Säule	pH	$\Sigma V_{B0,ein}$ [ml]	$c_{B0,ein}$ [mg l^{-1}]	u [cm min^{-1}]	Fließmittel
A	S1	10	580	25	2,8	entionisiertes Wasser
		9	1200	25	2,8	
B	S1	10	10700	30	2,8	entionisiertes Wasser
C	S2	10	1064	25	0,7	entionisiertes Wasser
		9	880	25	0,7	
HA[1]	S1	7	200	30	2,8	$CaCl_2$-Lösung (c = 0 - 2 mM)

[1] Abschnitt 3.7.4, plus $c_{HA,ein}$ = 5 mg l^{-1}

Um zu untersuchen, ob die Immobilisierung der AK-Kolloide durch hydrophobe Wechselwirkungen mit bereits abgelagerten AK-Kolloiden begünstigt wird, wurden verschiedene hydrophobe Materialien in verschiedenen Masseanteilen dem Sedimentmaterial (Q1) zugemischt und diese Mischungen als Säulenmaterialien eingebaut. Dabei wurden zum einen granuläre AK (TL 830, Chemviron, Siebfraktion: d = 0,5 - 1 mm, m_{Q1}:m_{AK} = 6:1) und zum anderen Romonta-Wachskugeln (WK) (d = 0,5 - 1 mm, m_{Q1}:m_{WK} = 19:1 und 6:1) untergemischt. Bei diesen Versuchsreihen wurde die AK-Suspension B_0 in den Fließmittelstrom vor den Säuleneingang injiziert ($c_{B0,ein}$ = 25 mg l^{-1}, Aufgabevariante 1). Als Fließmittel diente entionisiertes Wasser, das durch Zugabe von NaOH auf einen pH = 10 eingestellt wurde.

3.7.4 Transportverhalten von modifizierten Aktivkohlekolloiden in Sedimenten

Transportverhalten von nasschemisch behandelten Aktivkohlekolloiden in Sedimenten

Es wurden Untersuchungen zur Mobilität der nasschemisch behandelten AK-Kolloide ($B_{H2O2,1}$ und $B_{H2O2,2}$) in Abhängigkeit vom pH-Wert des Fließmediums durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Säulen (S1) mit gleichem Sedimentmaterial (Q1) und gleicher Fließgeschwindigkeit (u = 2,8 cm min^{-1}), aber unterschiedlichem pH-Wert des Fließmediums mit AK

beladen. Als Fließmittel wurde entionisiertes Wasser eingesetzt. Der pH-Wert des Fließmittels und der AK-Suspension wurde dabei von 3 bis 11 variiert. Die verschiedenen AK-Chargen wurden jeweils auf frische Sedimentsäulen aufgegeben (Aufgabevariante 1, $c_{AK,ein}$ = 40 mg l^{-1}).

Transportverhalten von mit Natriumdodecylbenzolsulfonat beladenen Aktivkohlekolloiden in Modellsanden

Es wurden Untersuchungen zur Mobilität der AK-Kolloide in SDBS-haltigen Lösungen im neutralen pH-Wert-Bereich (pH = 7 und Fließmittel entionisiertes Wasser) durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden folgende Parameter variiert:

- die den AK-Suspensionen von B_0 zugesetzte SDBS-Konzentration ($c_{ges,SDBS}$ = 1 - 25 mg l^{-1}, $c_{B0,Aufgabe}$ = 100 mg l^{-1}),
- die Partikelgrößenverteilungen der AK-Kolloide (AK B_0 und B_1, $c_{AK,Aufgabe}$ = 100 mg l^{-1}, $c_{ges,SDBS}$ = 5 und 25 mg l^{-1}) sowie
- das Säulenmaterial (verschiedene Siebfraktionen Q1 und Q3).

Zur Herstellung der AK-SDBS-Suspension wurde die entsprechende Menge einer wässrigen SDBS-Stammlösung der AK-Suspension zugesetzt und die Suspension mindestens 12 h lang auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Als Versuchsapparatur wurde der in Abschnitt 3.7.1 beschriebene Säulenaufbau gewählt. Die AK-Aufgabe erfolgte nach Aufgabevariante 1.
Dabei wurde die Veränderung der Kohlenstoffkonzentration (Bestimmung der Gesamtkohlenstoffkonzentration: Injektion von Flüssigproben in den TC-Analysator) im Eluat detektiert. Zur Bestimmung der Konzentration des frei gelösten SDBS-Anteils wurden Fraktionen von jeweils 10 ml Eluat aufgefangen, 30 min bei 5000 rpm zentrifugiert und die Überstände der UV-Vis-spektroskopischen Analyse zugeführt (Auswertung der Extinktion bei λ = 225 nm).

Transportverhalten von mit Huminsäure beladenen Aktivkohlekolloiden in Sedimenten

Der Versuchsaufbau bestand aus der Säulenapparatur S1, die mit dem Sedimentmaterial Q1 befüllt war. Dabei wurden die AK-HA-Suspensionen unverdünnt als Fließmittel eingesetzt (Aufgabevariante 2, $c_{B0,ein}$ = $c_{B0,Aufgabe}$ = 30 mg l^{-1}, pH = 7). Zur Herstellung der AK-HA-Suspension wurden die entsprechenden Mengen einer wässrigen HA-Stammlösung (c_{HA} = 2 g l^{-1}) und gegebenenfalls $CaCl_2$-Stammlösung (c_{Ca2+} = 1 M) der AK-Suspension (Dispersionsmittel: entionisiertes Wasser) zugesetzt und diese mindestens 12 h lang auf dem Horizontalschüttler geschüttelt.
Als Versuchsparameter wurden die Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels und die HA-Konzentration variiert (c_{Ca2+} = 0 - 2 mM, $c_{ges,HA}$ = 1 - 10 mg l^{-1}). Die AK-HA-Suspension im Vorratsgefäß wurde während der Aufgabe gerührt. Die Aufgabe der verschiedenen AK-HA-Suspensionen erfolgte jeweils auf eine frisch präparierte Sedimentsäule. Dabei wurde die Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels stufenweise erhöht. Zu entsprechenden Zeiten wurden Proben aus dem Zulauf und dem Ablauf entnommen und der TC-Gehalt bestimmt.
Zur Charakterisierung des Ablagerungsverhaltens der HA-beladenen AK-Kolloide über die Säulenlänge wurde eine Säule kontinuierlich mit HA-beladenen AK-Kolloiden B_0 beladen (Aufgabevariante 2). Die experimentellen Bedingungen für den Säulenversuch S1-HA sind Tabelle 8 zu entnehmen.
Nach der Beladung des Sedimentmaterials mit AK wurde das Sandmaterial stufenweise aus der

Säule entfernt, bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet und ein Aliquot der Kohlenstoffanalyse zugeführt (Kohlenstoffanalysator C-Mat 5500).

3.8 Sorption von organischen Verbindungen an Aktivkohlekolloiden

3.8.1 Sorption von verschiedenen Modellverbindungen an Aktivkohlen - Aufnahme von Einzelstoff-Sorptionsisothermen

Es wurden Einzelstoff-Sorptionsisothermen aufgenommen. In Miniert-Flaschen (V = 250 ml) wurden die entsprechenden Mengen AK (B_0, $B_{H2O2,1}$, $B_{H2O2,2}$, A_0, $A_{HNO3,1}$, $A_{HNO3,2}$, A_{H2O2}, c_{AK} = 100 - 1000 g l^{-1}) in 200 ml entionisiertem Wasser suspendiert. Zur Erleichterung der GC-MS-Analytik (Helium ist Trägergas im GC-MS-System, Headspace-Probenahme und direkte Einspitzung in den Injektor des GC-Ofens) wurden die Suspensionen 30 min lang mit Helium gespült. Durch Zugabe einer methanolischen Stammlösung der jeweiligen Modellverbindung (MCB, DCM, CF, Tetra und Toluol) wurde die gewünschte Konzentration (c_x = 20 -100 mg l^{-1}) eingestellt. Die Proben wurden über Nacht auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Die Bestimmung der Konzentration des frei gelösten Anteils der Modellverbindung erfolge mittels Headspace-Probenahme und GC-MS. Zur Quantifizierung wurden Blindproben ohne AK mit verschiedenen Konzentrationen der Modellsubstanzen auf gleiche Weise behandelt.

3.8.2 Sorption von Monochlorbenzol an Aktivkohlen in Gegenwart von anionischen organischen Substanzen

In Mininert-Flaschen (V = 250 ml) wurden die entsprechende Menge AK in 200 ml entionisiertem Wasser suspendiert. Die Proben wurden für 30 min mit Helium gespült (SDBS: c_{B0} = 100 mg l^{-1}, HA: c_{B0} = 100 - 1000 mg l^{-1}).

Variante 1) Durch Zugabe einer wässrigen HA- oder SDBS-Stammlösung wurden die gewünschten Konzentrationen eingestellt ($c_{ges,HA}$ und $c_{ges,SDBS}$ = 20 - 500 mg l^{-1}). Die Proben wurden für mindestens 3 h auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Durch Zugabe einer methanolischen MCB-Stammlösung wurden die gewünschten MCB-Konzentrationen eingestellt ($c_{ges,MCB}$ = 20 - 100 mg l^{-1}) und die Proben wurden mindestens 12 h lang auf dem Horizontalschüttler geschüttelt.

Variante 2) Die MCB-Konzentration wurde durch Zugabe einer methanolischen MCB-Stammlösung eingestellt ($c_{ges,MCB}$ = 20 - 100 mg l^{-1}) und die Proben für mindestens 12 h auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Anschließend wurden durch Zugabe einer wässrigen HA- oder SDBS-Stammlösung die gewünschten Konzentrationen eingestellt ($c_{ges,HA}$ und $c_{ges,SDBS}$ = 20 - 500 mg l^{-1}).

Die Abnahme der Konzentration des frei gelösten MCB-Anteils wurde durch Headspace-Probenahme in Kombination mit GC-MS bestimmt.

3.9 Aufbau von Sorptionsbarrieren durch Einspülung und Immobilisierung von kolloidaler Aktivkohle unter realitätsnahen Bedingungen

3.9.1 Säulenversuche unter Einsatz von verschiedenen Sedimentmaterialien

Bei diesen Versuchen wurde der in Abschnitt 3.7.1 beschriebene Versuchsaufbau eingesetzt (S1). Als Säulenmaterialien wurden unterschiedlich klassierte Fraktionen der unbehandelten Sedimentmaterialien Zeitz, Welferlingen und Wallendorf eingebaut (Z1, Z2, W1, W2, Q5 und Q6, Tabelle 5). Als Fließmittel wurden $CaCl_2$-Lösungen (c_{Ca2+} = 1 und 2 mM, pH = 7) eingesetzt. Die AK-HA-Suspension wurde nach Aufgabevariante 1 direkt in den Fließmittelstrom injiziert ($c_{B0,ein}$ = 20 mg l^{-1}, $c_{HA,ein}$ = 5 mg l^{-1}). Der Gesamtfluss betrug Q_{ges} = 1,2 ml min^{-1}. Dies entspricht einer mittleren Abstandsgeschwindigkeit von u = 2,8 cm min^{-1}.

3.9.2 Säulenversuche mit gesiebtem Zeitzer Sedimentmaterial

<u>Retardierung von organischen Verbindungen an Zeitzer Sedimentmaterial</u>

Das Sorptionsvermögen des nativen Sedimentmaterials für den Modellschadstoff Toluol wurde in Batchexperimenten ermittelt. In Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass das mikrobielle Abbaupotenzial des Sedimentmaterials gegenüber Toluol gering ist. In einer Serie von Versuchen wurden in Mininert-Flaschen (V = 250 ml) jeweils ca. 240 g Zeitzer Sedimentmaterial (Z2) und 120 ml entionisiertes Wasser eingefüllt. Durch Zugabe einer methanolischen Toluol-Stammlösung wurden die entsprechenden Konzentrationen eingestellt ($c_{ges,Toluol}$ = 0,1 - 90 mg l^{-1}). Die Ansätze wurden für mindestens 12 h auf dem Überkopfschüttler geschüttelt. Durch Analyse der Headspace-Phase mittels GC-MS wurde die Konzentration des frei gelösten Toluols bestimmt. Als Referenz diente eine wässrige Toluolprobe, die ein gleiches Volumenverhältnis Wasser- und Headspace-Phase aufwies.

Zusätzlich sollte das native Retardierungsvermögen des Sedimentmaterials Z2 gegenüber der organischen Verbindung unter Durchflussbedingungen charakterisiert werden (Säulenapparatur S3). Dazu wurden zum einen die Durchbruchskurven des inerten Tracers Nitrat und zum anderen der sorptionsaktiven Tracer Toluol und CF aufgenommen. Als Versuchsaufbau wurde der in Abschnitt 3.7.1. beschriebene Aufbau unter Einbau von S3 als Glassäule, die mit dem Sedimentmaterial Z2 gefüllt wurde, verwendet. Weiterhin wurde der Versuchsaufbau so modifiziert, dass ein konstanter Volumenstrom von Q_{ges} = 4 ml min^{-1} (entspricht einer Abstandsgeschwindigkeit u = 2,3 cm min^{-1}) durch ein eingestelltes hydraulisches Gefälle (Vorratsgefäß und Ablauf) über die gesamte Versuchsdauer realisiert wurde. Als Fließmittel wurde 2 mM $CaCl_2$-Lösung (pH = 7) verwendet.

Zur Aufnahme der Durchbruchskurven wurden die Substanzen als Puls aufgegeben. Dazu wurden in zwei Versuchen 1) 5 ml einer Lösung von 10 mM KNO_3 und 2) 5 ml einer wässrigen Lösung von jeweils 100 mg l^{-1} CF und Toluol innerhalb von 1 min über den Probenahmeport vor der Säule in den Fließmittelstrom injiziert. Zur Aufnahme der Durchbruchskurve von Nitrat wurde die Nitratkonzentration im Auslauf der Säule UV-spektroskopisch verfolgt (Einleitung in eine Durchflusszelle (V = 80 µl), Aufnahme eines Spektrums alle 30 s). Zur Auswertung wurde die Extinktion bei 225 nm und 240 nm herangezogen. Zur Aufnahme der Durchbruchskurven von CF und Toluol wurden am Ausgang der Säule in variablen Zeitabständen Proben

(V = 1,4 ml) mit Hilfe einer Glasspritze genommen. Diese wurden in Vials (V = 1,8 ml) überführt. Die CF- und Toluol-Konzentration wurde durch Headspace-Probenahme in Kombination mit GC-MS bestimmt.

Versuche zur Einspülung und Immobilisierung von mit Huminsäure beladenen Aktivkohlekolloiden

Eine mit dem klassierten Sedimentmaterial Z2 (Tabelle 5) gefüllte Glassäule mit einer Länge von 1 m (Säulenapparatur S3) sollte mit HA-beladenen AK-Kolloiden beladen werden. Der Verteilerbereich der Säule bestand aus einer Sandschicht (Zeitzer Aquifermaterial, d = 1 - 2 mm, l = 2 cm). Die verwendete Glasapparatur verfügte über fünf seitlich angebrachte Probenahmeports (Tabelle 9), über die mit Hilfe einer Kanüle die Entnahme von Flüssigproben direkt aus dem Fließmittelstrom möglich war. Die Kanülen waren fest eingebaut und deren Enden mit Septen verschlossen. Es wurde ein Versuchsaufbau gewählt, bei dem der Fluss von Q_{ges} = 4 ml min^{-1} durch ein Höhengefälle zwischen dem Wasserspiegel im Vorratsgefäß und dem Schlauchende des Auslaufs realisiert wurde (Δh_{Start} = 6 cm). Während des Versuches wurde der Fluss durch Variation des Niveauunterschiedes annähernd konstant gehalten. Zwischen den Versuchstagen wurde der Fluss gestoppt.

Tabelle 9: Bezeichnung der Probenahmeports der Säulenapparatur S3 (l = 1 m, d = 2,6 cm)

Portnummer	1	2	3	4	5	6
l [cm]	20	35	50	65	80	100

Als Fließmittel wurden wässrige $CaCl_2$-Lösungen und AK-HA-Suspensionen mit einem pH-Wert von 7 eingesetzt. Es wurde bei einem konstanten AK:HA-Verhältnis ($c_{B0,ein}$:$c_{HA,ein}$) von 2:1 gearbeitet und $c_{B0,ein}$ (und damit verbunden $c_{HA,ein}$) stufenweise erhöht. Darüber hinaus wurde die Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels (c_{Ca2+} = 1 - 2 mM) variiert. Die AK-HA-Suspensionen im Vorratsgefäß wurden gerührt. Die Beladungsphasen mit AK (B_0) sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Mit Hilfe einer Glasspritze wurden zu verschiedenen Zeiten Flüssigproben an den Probenahmeports entnommen (V = 250 µl) und der TC-Analyse zugeführt. Nach Beendigung jeder AK-Aufgabe (am Ende jedes Versuchstags) wurde die Säule solange mit $CaCl_2$-Lösung (c_{Ca2+} entsprechend der AK-haltigen Suspension) gespült, bis keine erhöhte TC-Konzentration im Eluat mehr nachweisbar war ($V_{Spül} \geq 4$ aPV). Nach jeder Umstellung des Fließmittels (Änderung von c_{Ca2+}) wurde die Säule mit 2 l neuem Fließmittel gespült, bevor die AK-Aufgabe erfolgte. Um zu überprüfen, ob die Kanülenenden verstopft waren oder ob sich dort AK angereichert hatte, wurden auch in den Spülphasen Proben entnommen und analysiert. Dabei wurden in diesen Proben keine erhöhten TC-Konzentrationen festgestellt.

Nach Beendigung der Beladungsphase mit AK wurde die Säule mit 5 l einer 2 mM $CaCl_2$-Lösung gespült, um die Langzeitstabilität der immobilisierten AK-Kolloide zu untersuchen. Dabei wurde die TC-Konzentration im Eluat diskontinuierlich verfolgt. Um mögliche Veränderungen der hydraulischen Parameter zu charakterisieren, wurden die Durchbruchskurven des inerten Tracers Nitrat vor und nach der Beladung des Sedimentmaterials mit AK aufgenommen und miteinander verglichen. Dazu wurden 5 ml einer Lösung von 10 mM KNO_3

innerhalb von 1 min über den Probenahmeport vor der Säule in den Fließmittelstrom injiziert. Zur Aufnahme der Durchbruchskurve von Nitrat wurde die Nitratkonzentration im Auslauf der Säule UV-spektroskopisch verfolgt.

Tabelle 10: Bedingungen für die Beladung einer mit Sediment gefüllten Säule mit HA-beladener AK (Säulenapparatur: S3, Sedimentmaterial: Z2, u = 2,3 cm min^{-1}, pH = 7, Fluss wurde durch Höhengradienten aufrechterhalten, kontinuierliche AK-Aufgabe)

Phase	c_{Ca2+} [mM]	$c_{HA,ein}$ [mg l^{-1}]	$c_{B0,ein}$ [mg l^{-1}]	$\Sigma V_{B0,ein}$[ml]/pro Phase
I	2	12,5	25	2268
II	1	12,5	25	6663
III	1	25	50	3056
IV	1	50	100	6637
V	2	50	100	3289
VI	2	100	200	1256
VII	1	100	200	1360
VIII	1,5	100	200	900
IX	2	100	200	3178

Retardierung von organischen Verbindungen an mit Aktivkohle beladenem Zeitzer Sedimentmaterial

Bei dem hier erläuterten Durchbruchsversuch wurden die Substanzen (DCM und CF) als Puls (5 ml einer Lösung von CF und DCM c = 500 mg l^{-1} je Komponente innerhalb von 1 min) auf die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene, mit AK-beladene Sedimentsäule aufgegeben. Als Fließmittel diente 2 mM $CaCl_2$-Lösung (pH = 7). Der Gesamtfluss betrug Q_{ges} = 4 ml min^{-1} (u = 2,3 cm min^{-1}). Um die Durchbruchskurven der Verbindungen aufzunehmen, wurden in verschiedenen Zeitintervallen mit Hilfe einer Glasspritze Proben an den verschiedenen Probenahmeports genommen. Dabei wurden jeweils 0,5 ml Flüssigprobe in ein mit 10 Glaskugeln (d = 2,5 mm) gefülltes Vial (V_{ges} = 1,5 ml) überführt. Durch die Füllung des Vials mit den Glaskugeln wurde das Gasphasenvolumen verkleinert (V_{Gas} = 0,3 ml). Daraus ergab sich ein Verhältnis Gasphasen:Flüssigphase = 0,6. Die CF- und DCM-Konzentration wurde durch Headspace-Probenahme und GC-MS bestimmt.

3.9.3 Säulenversuche mit nativem Zeitzer Sedimentmaterial

Versuchsaufbau

Als Säulenapparatur diente ein 60 cm langer, senkrecht stehender Glaszylinder mit einem Innendurchmesser von 12,5 cm (S4). Den oberen Abschluss der Säule bildete ein planabschließender Teflondeckel mit abgehendem abgewinkelten Kupferrohr, der mit Aluminiumfolie verkleidet war. Auf dem Schlauchstück zwischen Pumpe und Säule waren ein Absperrhahn (Messing, Swagelock), ein senkrechtstehendes zur Atmosphäre geschlossenes Standrohr und ein Probenahmeport (Messing, Swagelock) eingebaut. Das Fließmittel wurde mit

Hilfe einer Schlauchpumpe (Ecoline VC 360, Firma Ismatec, Schläuche: NORPRENE) gefördert. Als Fließmittel wurden heliumgespülte Lösungen eingesetzt.
Als Säulenmaterial wurde klassiertes Zeitzer Sedimentmaterial (Z3, $d \leq 2$ cm) nass eingebaut. Der Verteilerbereich bestand aus einer Kiesschicht (Zeitzer Aquifermaterial, $d > 2$ cm, $h_{Schicht} = 3$ cm) und einer sich anschließenden Feinsandschicht (Quarzwerke Welferlingen, $d = 0{,}5 - 1$ mm, $h_{Schicht} = 4$ cm). Die Kies- und die Feinsandschicht waren durch eine engmaschige Teflon-Gaze und ein grobmaschiges Drahtgewebe voneinander getrennt. Beim Aufbau der Säule wurde Leitungswasser als Fließmittel eingesetzt. Nach ca. 10 - 15 aPV wurde das Fließmittel auf $CaCl_2$-Lösung ($c_{Ca2+} = 2$ mM) umgestellt und erst nach 15 - 20 aPV mit den Tracerversuchen begonnen. Nach der Umstellung wurde die Leitfähigkeit des Eluats diskontinuierlich gemessen.

Retardierung von organischen Verbindungen an nativem Zeitzer Sedimentmaterial

Die Aufgabe der Substanzen erfolgte als Puls. Dazu wurden 30 ml einer wässrigen Lösung von 0,2 mmol KNO_3, 0,6 mg Toluol und 0,6 mg Naphthalin innerhalb von 3 min mit Hilfe einer Glasspritze aufgegeben. Die Säule wurde bei einem Fluss von $Q = 10$ ml min^{-1} betrieben ($u = 0{,}3$ cm min^{-1}). Zur Aufnahme der Durchbruchskurven von Naphthalin und Toluol wurden am Ausgang der Säule in variablen Zeitabständen Eluatproben ($V = 10$ ml) mit Hilfe einer Glasspritze genommen. Bis zu einem Eluatvolumen von 3 l wurden nach einem geflossenen Volumen von 100 ml jeweils 10 ml Probe entnommen. Danach erfolgte die Probennahme nach einem geflossenen Volumen von 200 ml. Direkt nach der Probenahme wurden zu der Probe 2 ml Hexan zugegeben und diese für mindestens 2 h geschüttelt. Die Analysen der Extrakte erfolgten mittels GC-MS. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe von internen Standards (Naphthalin-d_8 und Toluol-d_8).
Zur Aufnahme der Durchbruchskurve von Nitrat wurde die Leitfähigkeit der Mischproben ($V = 100$ sowie 200 ml) diskontinuierlich bestimmt.

Versuche zur Einspülung und Immobilisierung von mit Huminsäure beladenen Aktivkohle-kolloiden

Dabei wurde die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Säule mit AK beladen (Säulenapparatur: S4, Sedimentmaterial: Z3). Es wurden 5 Beladungsphasen durchgeführt. Dazu wurden AK-HA-Suspensionen ($c_{ges,HA} = 100$ mg l^{-1}, $c_{B0} = 200$ mg l^{-1}, $c_{Ca2+} = 2$ mM, pH = 7, $V_{Aufgabe,ges} = 89$ l) als Fließmittel durch die Säule gepumpt. Die AK-HA-Suspension wurde im Vorratsgefäß gerührt.
Nach variablen Zeitintervallen wurden Eluatproben genommen ($V = 10$ ml) und ein Aliquot der TC-Analyse ($V = 0{,}2$ ml) zugeführt. Um den durch die AK verursachten Kohlenstoffgehalt des Eluats zu bestimmen, wurden ausgewählte Proben zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde in 10 ml einer 10 mM NaOH dispergiert und für 30 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde die Probe erneut zentrifugiert und die beschriebene Prozedur dreimal wiederholt. Der Rückstand wurde in 10 ml entionisiertem Wasser, das durch Zugabe von HCl einen pH-Wert von 3 aufwies, resuspendiert und mindestens für 15 min mit N_2 gespült. Unter der Annahme, dass die HA durch die Waschschritte vollständig entfernt wurde, entspricht der ermittelte TC-Gehalt dem durch die AK verursachten Kohlenstoffgehalt des Eluats.

Nach Beendigung der AK-Aufgabe wurde die Säule solange mit $CaCl_2$-Lösung (c_{Ca2+} = 2 mM) gespült, bis kein Kohlenstoff im Eluat mehr nachweisbar war. Zwischen den Versuchstagen (über Nacht) wurde der Fluss gestoppt.

Retardierung von organischen Verbindungen an mit Aktivkohle beladenem Zeitzer Sedimentmaterial

Die Aufgabe von CF auf die mit AK-beladenen Sedimentsäule erfolgte als Puls. Dazu wurden 30 ml einer wässrigen CF-Lösung (c_{CF} = 1 g l^{-1}) innerhalb von 3 min in den Fließmittelstrom (u = 0,3 cm min^{-1}) injiziert. Als Fließmittel wurde 2 mM $CaCl_2$-Lösung eingesetzt. Da über 38 aPV kein CF im Eluat nachgewiesen werden konnte, wurde mit einer kontinuierlichen DCM-Aufgabe begonnen. Dazu wurde eine wässrige DCM-Lösung (c_{DCM} = 1 g l^{-1}) mit einer Fließgeschwindigkeit von 30 ml h^{-1} in den Fließmittelstrom zudosiert. Nach 46 aPV wurde die DCM-Aufgabe beendet und das Fließmittel auf $CaCl_2$Lösung (c_{Ca2+} = 2 mM) umgestellt.
Am Ausgang der Säule wurden nach variablen Zeitabständen Flüssigproben à 10 ml genommen und in ein Vial (V = 15 ml) überführt. Die Bestimmung der Konzentrationen von CF und DCM erfolgte durch Headspace-Probenahme in Kombination mit GC-MS.

3.10 Untersuchungen mit Carboxymethylcellulose als Stabilisator

Sorption von Carboxymethylcellulose an Aktivkohle

In Mininert-Flaschen (V = 250 ml) wurde die entsprechende Menge AK (B_0) in 200 ml Leitungswasser suspendiert (c_{B0} = 6 und 10 g l^{-1}, pH = 7). Durch Zugabe einer wässrigen CMC-Stammlösung (c_{CMC} = 30 g l^{-1}, pH = 7) wurden die gewünschten Konzentrationen (c_{CMC} = 0,25 - 2,5 g l^{-1}) eingestellt. Der TC-Gehalt der Suspension wurde vor und nach der Zugabe von CMC bestimmt. Die Proben wurden für mindestens 12 h auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Zur Bestimmung der Konzentration an frei gelöstem CMC wurde ein Aliquot entnommen und die Probe 30 min lang bei 5000 rpm zentrifugiert. Anschließend wurde der TC-Gehalt des Überstands bestimmt.

Stabilität von Aktivkohlesuspensionen in Gegenwart von Carboxymethylcellulose

Zur Herstellung der AK-CMC-Suspensionen der AK B_0 wurden als Dispersionsmittel wässrige $CaCl_2$-Lösungen oder Leitungswasser (beide pH = 7) eingesetzt. Dazu wurde die AK B_0 in Leitungswasser oder $CaCl_2$-Lösungen suspendiert (c_{B0} = 1,5 - 24 g l^{-1}). Die gewünschte CMC-Konzentration ($c_{ges,CMC}$ = 500 - 6 g l^{-1}) wurde durch Zugabe von wässrigen Stammlösungen (pH = 7) eingestellt. Die Suspensionen wurden für mindestens 4 h auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Danach wurden die Suspensionen über 15 - 30 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurden die Suspensionen in Standzylinder (V = 100 ml) überführt. Um den Startpunkt der Sedimentation festzulegen, wurde die Probe geschüttelt und anschließend auf den Labortisch gestellt. Es wurden nach unterschiedlichen Sedimentationszeiten (t_{Sed} = 2 - 24 h) Flüssigproben mit Hilfe einer Spritze in einer festgelegten Höhe unterhalb der Wasseroberfläche (h = 2,5 und 5 cm) entnommen und der TC-Analyse zugeführt. Die Entnahme der Probe verursachte dabei keine signifikante Änderung der Füllhöhe.

Sorption von Monochlorbenzol an Aktivkohle in Gegenwart von Carboxymethylcellulose

In Mininert-Flaschen (V = 250 ml) wurden 200 mg AK (B_0) und 100 mg CMC in 200 ml entionisiertem Wasser mindestens 12 h lang suspendiert. Anschließend wurden die Proben 30 min mit Helium gespült. Durch Zugabe einer methanolischen MCB-Stammlösung wurden die gewünschten Konzentrationen eingestellt ($c_{ges,MCB}$ = 10 - 400 mg l^{-1}) und die Proben für 24 h auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Die Konzentration des frei gelösten MCB-Anteils wurde durch Headspace-Probenahme in Kombination mit GC-MS bestimmt. Zur Quantifizierung wurden Blindproben ohne AK mit verschiedenen MCB-Konzentrationen auf gleiche Weise behandelt.

Transportverhalten von mit Carboxymethylcellulose beladenen Aktivkohlekolloiden in nativen Sedimentmaterialien

Als Säulenapparatur diente ein 100 cm langer, senkrecht stehender Glaszylinder mit einem Innendurchmesser von 5 cm (S5). Als Säulenmaterial wurde klassiertes Zeitzer Sediment (d < 0,5 cm) nass eingebaut. Der Verteilerbereich bestand aus einer Kiesschicht (Zeitzer Sedimentmaterial, d = 1 - 2 cm, $h_{Schicht}$ = 3 cm). Zur Bestimmung des k_f-Wertes dienten zwei seitlich angebrachte Standrohre (l = 5 und 95 cm, d_i = 5 mm). Das Fließmittel (heliumgespülte Lösungen) wurde mit Hilfe einer Schlauchpumpe (Ecoline VC 360, Firma Ismatec, Schläuche: NORPRENE) gefördert. Die Säule wurde bei einem Fluss von Q = 8 ml min^{-1} betrieben (entspricht u = 1,3 cm min^{-1}).

Vor der Beladung des Sedimentmaterials mit AK wurden die Durchbruchskurven von Nitrat und CMC aufgenommen. Dazu wurden die Substanzen als Puls aufgegeben (30 ml einer CMC-haltigen wässrigen KNO_3-Lösung (c_{KNO3} = 0,2 mol l^{-1} sowie c_{CMC} = 2 g l^{-1}) innerhalb von 3 min in den Fließmittelstrom). Zur Aufnahme der Durchbruchskurven von Nitrat und CMC wurden nach variablen Zeitintervallen Eluatproben entnommen. Anschließend wurden die Leitfähigkeit und die TC-Konzentration bestimmt.

Es wurden 4 Beladungsphasen mit AK durchgeführt (Tabelle 11). Dazu wurden AK-CMC-Suspensionen (c_{B0} ≈ 10 g l^{-1}, $c_{CMC,ges}$ = 2,5 g l^{-1}, c_{Ca2+} = 3,4 oder 5,4 mM, pH = 7) als Fließmittel durch die Säule gepumpt. Vor der Aufgabe wurden die AK-CMC-Suspensionen 30 min mit Ultraschall behandelt. Während der Aufgabe wurde die Suspension im Vorratsgefäß gerührt. Nach variablen Zeitintervallen wurden Eluatproben entnommen (V = 10 ml) und ein Aliquot (V = 0,2 ml) der TC-Analyse zugeführt. Nach Beendigung der AK-Aufgabe wurde die Säule solange mit Leitungswasser (c_{Ca2+} = 3,4 oder 5,4 mM) gespült, bis kein Kohlenstoff im Eluat mehr nachweisbar war. Nach der Beladung des Sedimentmaterials mit AK wurde erneut ein Tracerversuch mit Nitrat durchgeführt. Dazu wurden 30 ml einer wässrigen KNO_3-Lösung (c = 0,2 M) innerhalb von 4 min in den Fließmittelstrom injiziert. Nach verschiedenen Zeitintervallen wurden Eluatproben entnommen und die Leitfähigkeit in den Mischproben gemessen.

Tabelle 11: Bedingungen für die Beladung einer mit Zeitzer Sediment gefüllten Säule mit CMC-beladenen AK-Kolloiden (Säulenapparatur: S5, Sedimentmaterial: Z4, u = 1,3 cm min^{-1}, pH = 7)

Phase	$c_{B0,ein}$ [g l^{-1}]	c_{CMC} [g l^{-1}]	$\Sigma V_{B0,ein}$ [l]/pro Phase	Fließmittel
1	9,4	2,5	1,8	Leitungswasser
2	11	2,5	1,8	Leitungswasser
3	11	2,5	1,8	Leitungswasser + 2 mM $CaCl_2$
4	9,8	2,5	1,8	Leitungswasser + 2 mM $CaCl_2$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen

4.1.1 Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des ‚Point of Zero Charge'

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine möglichst schnelle und einfache experimentelle Methode zur Bestimmung des PZC von pulverförmigen Aktivkohlen (d_{90} > 50 µm) entwickelt und etabliert werden. Dazu sollte die Anwendbarkeit der verschiedenen in Kapitel 2.4.3 beschriebenen Methoden zur Bestimmung des PZC von pulverförmigen Aktivkohlen getestet werden.

Durch intensives Waschen der AK C_0 mit entionisiertem Wasser sollte sichergestellt werden, dass die Konzentration an spezifisch adsorbierenden Ionen gering ist. Darüber hinaus ist der Aschegehalt der AK (ca. 1,5 %) vernachlässigbar gering. Dieser konnte auch durch Säurewäsche nicht weiter verringert werden. Unter diesen Bedingungen fallen PZC und PZNPC zusammen (Abschnitt 2.4.3). Das bedeutet, die auf protonenaustauschenden Prozessen beruhenden Methoden können zur Bestimmung des PZC angewendet werden [Zuyi und Taiwei 2003]. Auf Grund des logarithmischen Zusammenhangs zwischen dem pH-Wert und der Aktivität an Protonen in der Bulkphase $[H^+_{Bulk}]$ ist die Bestimmung des PZC nur innerhalb eines Bereichs von $3 < pH_{Ggw} < 11$ möglich. Unterhalb und oberhalb dieses Bereichs reagiert die Messgröße (pH-Wert) zu unempfindlich auf die Freisetzung und auf den Verbrauch von Protonen.

In Abbildung 10 sind die Ergebnisse von zwei verschiedenen Methoden zur Bestimmung des PZC der AK C_0 gegenübergestellt. Unter Anwendung der Immersionsmethode entspricht der PZC bei der Auftragung des Gleichgewichts-pH-Wertes (pH_{Ggw}) gegen den Start-pH-Wert (pH_{Start}) dem Schnittpunkt mit dem Graphen $pH_{Start} = pH_{Ggw}$ (Steigung = 1). Im Falle der Massenmethode kann der PZC aus dem Plateau des Graphen pH_{Ggw} gegen c_{AK} abgelesen werden. Beide Methoden liefern eindeutige Ergebnisse. Die mittels verschiedener Methoden ermittelten PZC-Werte sowie der IEP sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Der Unterschied zwischen dem IEP und dem PZC wird am Ende dieses Abschnittes noch diskutiert.

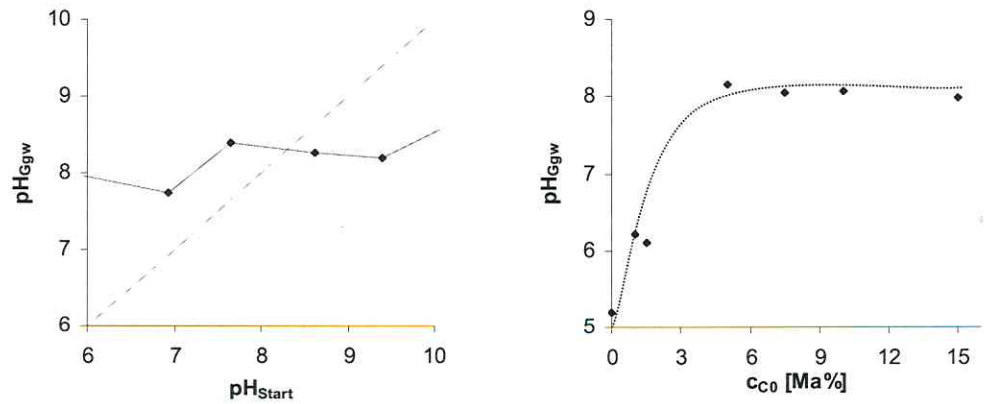


Abbildung 10: Bestimmung des PZC für die AK C_0 mittels Immersionsmethode (*links:* c_{NaNO3} = 30 mM, $t_{equil} \geq 24$ h, c_{C0} = 25 g l^{-1}) sowie mittels Massenmethode (*rechts*: c_{NaNO3} = 30 mM, $t_{equil} \geq 24$ h)

Tabelle 12: Bestimmung des PZC für die AK C_0 mittels verschiedener Methoden

Methode	PZC[1]	t_{equil} [h]	c_{NaNO3} [M]
Immersionsmethode	8,3 ± 0,2	24/48/72	0,03
Massenmethode	8,1 ± 0,2	24	0,03
potentiometrische Titration	10,0 ± 1,0	0,03	0,03/0,1
potentiometrische Titration	8,5 ± 0,8	0,5	0,03/0,1
potentiometrische Titration	8,0 ± 0,8	24	0,03/0,1
Zetapotenzial	*3,2 ± 0,2*[2]	*24*	*0,01*

[1] Fehler aus Graphen abgeschätzt

[2] IEP

Die mit Hilfe der Immersionsmethode und Massenmethode bestimmten Werte für den PZC sollten mit den Ergebnissen der potentiometrischen Titration verglichen werden (Tabelle 12).
Diese Methode wird in der Literatur als Standardmethode zur Bestimmung des PZC von granulären Aktivkohlen angewendet. Dabei wurde die AK-Suspension 24 h in einer sauren Lösung äquilibriert (pH ≤ 2,5). In diesem Ausgangszustand werden alle protonierbaren Oberflächenzentren in ihre protonierte Form überführt. Anschließend erfolgte die Basenzugabe in kleinen Intervallen (V_{NaOH} ≤ 0,1 ml bei V_{Probe} = 10 ml). Nach den einzelnen Basenzugaben stellte sich erst jeweils nach ca. 30 min ein konstanter pH-Wert der Suspension (pH_{Ggw}) ein. Wenn die Titration schneller durchgeführt wird, führt dies zu einem scheinbar zu hohen PZC-Wert (Tabelle 12). In der Literatur wurden für Suspensionen von granulären Aktivkohlen vergleichbare Effekte beschrieben [Feltes und Timmons 2002]. Die Autoren zeigten, dass im sauren und basischen pH-Wert-Bereich eine Äquilibrierungszeit von 10 min ausreichend ist, während die Einstellung eines annähernd konstanten pH-Wertes im neutralen pH-Wert-Bereich erst nach einer Äquilibrierungszeit von 30 min beobachtet wurde. Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewichte reagieren sehr schnell auf Veränderungen der Lösungschemie. Aktivkohlen sind poröse Feststoffe. Möglicherweise könnte die langsame Gleichgewichtseinstellung auf den diffusiven Austausch von Protonen und Hydroxylionen zwischen Bulkphase und dem Porensystem zurückgeführt werden [Corapcioglu und Huang 1987, Menendez et al. 1995]. Eventuell erfolgt auch eine langsame chemische Reaktion, z. B. die Hydrolyse von Estergruppen oder Keto-Enol-Umlagerungen.
In Abbildung 11 sind die Titrationskurven einer rein wässrigen Lösung (Blank) und einer AK-Suspension bei verschiedenen Ionenstärken dargestellt. Wie in Kapitel 2.4.3 erläutert wurde, sollten sich die unter verschiedenen Bedingungen ermittelten Titrationskurven der AK-Suspensionen und der rein wässrigen Lösung in einem gemeinsamen Punkt schneiden. Der pH-Wert des Schnittpunkts entspricht dem PZC. Anhand der Titrationskurven kann kein eindeutiger Schnittpunkt ermittelt werden (Abbildung 11). Der PZC wurde aus dem Schnittpunkt mit dem Graphen der Blank-Titration abgelesen. Kritisch zu bemerken ist, dass sich die eingesetzten Ionenstärken nur um den Faktor 3 unterscheiden. Um die Genauigkeit der Methode zu erhöhen, müssten erneut Titrationen mit einer größeren Variation in der Ionenstärke durchgeführt werden. Darauf wurde im Rahmen der Arbeit verzichtet, da bei höheren Ionenstärken die Bildung von AK-Agglomeraten beobachtet wurde.

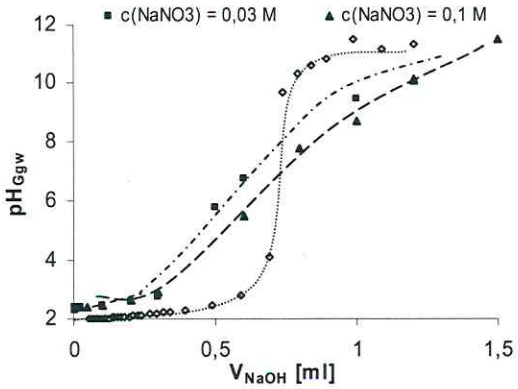


Abbildung 11: Bestimmung des PZC für die AK C_0 mittels potentiometrischer Titration (c_{C0} = 8 g l^{-1}, t_{equil} ≥ 24 h, ◇ Blank-Titration)

Prinzipiell sind alle getesteten Methoden zur Bestimmung des PZC von pulverförmigen Aktivkohlen geeignet (Tabelle 12). Die mit den verschiedenen Methoden bestimmten Werte für den PZC liegen im gleichen pH-Wert-Bereich. Vergleichbare Befunde wurden von z. B. Noh und Schwarz [1990] beschrieben. Sie fanden ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen den mit Hilfe der potentiometrischen Titration und der Massenmethode ermittelten PZC-Werten von verschiedenen granulären Aktivkohlen. Der experimentelle Aufwand der Immersionsmethode und der Massenmethode ist am geringsten einzuschätzen. Mit Hilfe von Gl. 29 können Informationen über die Oberflächenladungsdichten σ_H in Abhängigkeit vom pH-Wert erhalten werden. Auf Grund der experimentell gewählten Bedingungen werden allerdings mit diesen Methoden (Immersions- sowie Massenmethode) nur Informationen über die Größe der Oberflächenladungsdichte in einem engen pH-Wert-Bereich erhalten (pH_{Ggw} ~ PZC ± 1). Für eine näherungsweise Bestimmung des PZC ist die beschriebene experimentelle Vorgehensweise auf Basis der Immersionsmethode ausreichend. Um die Abhängigkeit der Oberflächenladung vom pH-Wert zu charakterisieren, ist die experimentell aufwendigere potentiometrische Titration notwendig.

Auf Grundlage der unter vergleichbaren Bedingungen experimentell bestimmten Titrationskurven einer AK-Suspension und einer rein wässrigen Lösung (Blank) wurde in Abhängigkeit von pH_{Ggw} nach Gl. 29 berechnet. Da die BET-Oberfläche der AK C_0 nicht zugänglich war, aber als konstant betrachtet werden kann, wurde σ_H auf die eingesetzte AK-Menge bezogen. Die Oberflächenladung der AK C_0 nimmt mit steigendem pH-Wert stetig ab und nimmt bei pH ≥ PZC negative Werte an (Abbildung 12). Der Kurvenverlauf liefert keine Hinweise auf das Vorliegen von speziellen funktionellen Oberflächengruppen, sondern weist auf eine breite Verteilung in den pK_a-Werten der sauren und basischen Zentren hin. In der Literatur werden für verschiedene granuläre und pulverförmige Aktivkohlen Beträge von positiven oder negativen Oberflächenladungen im Bereich von 0 bis 1,6 mequiv g^{-1} angegeben [Corapcioglu und Huang 1987, Bjelopavlic et al. 1999, Fettig 1999]. Die für die AK C_0 ermittelten Werte liegen in diesem Bereich und sind als realistisch einzuschätzen.

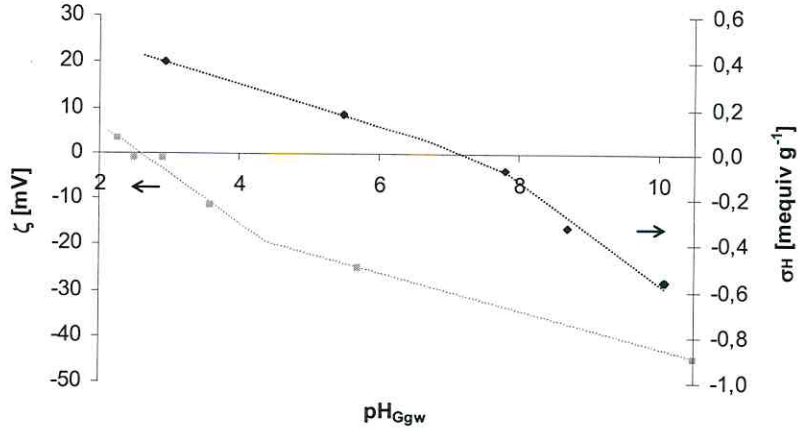


Abbildung 12: Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte σ_H und des Zetapotenzials ζ vom Gleichgewichts-pH-Wert der AK-Suspension C_0 (σ_H nach Gl. 29 berechnet: c_{NaNO3} = 30 mM, c_{C0} = 8 g l^{-1}, $t_{equil} \geq 24$ h; Zetapotenzial: c_{KNO3} = 10 mM, c_{C0} = 100 mg l^{-1}, $t_{equil} \geq 24$ h)

Weiterhin wurde der IEP der AK C_0 bestimmt. Der IEP bildet nur die äußeren Oberflächenladungen des Partikels ab, während der PZC durch die Gesamtoberflächenladung (äußere und innere) der Partikel bestimmt wird. Das heißt, zur Beschreibung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen müssen IEP und PZC betrachtet werden [Menendez et al. 1995, Corapcioglu und Huang 1987]. Die Differenz (PZC-IEP) ermöglicht Aussagen über die Ladungsverteilung auf der Oberfläche. Für die AK C_0 wurde eine Differenz von 5 pH-Einheiten ermittelt. Dieser Wert liefert Hinweise auf das Vorliegen einer heterogenen Ladungsverteilung zwischen innerer und äußerer Oberfläche der AK, bei der die äußere Oberfläche einen stärker sauren Charakter aufweist. Dies könnte eine Folge der bevorzugten Oxidation von ungesättigten Oberflächengruppen der äußeren Oberfläche z. B. beim Mahlvorgang sowie beim Lagerungsprozess sein [Noh und Schwarz 1990]. Die gemahlene AK-Charge C_0 wurde an Luft gelagert. Die Bestimmung des IEP erfolgte zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit (ca. 1 Jahr nach dem Mahlen) als die Bestimmung des PZC (innerhalb einer Woche nach dem Mahlen). Deshalb ist nicht auszuschließen, dass die Oxidation der äußeren Oberfläche zum Zeitpunkt der IEP-Bestimmung bereits weiter fortgeschritten war. Weiterhin ist denkbar, dass die in Abschnitt 2.3 diskutierten Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen, damit der Ladungsnullpunkt PZC durch Säure-Base-Titration (Bestimmung des PZNPC) bestimmt werden kann, für AK möglicherweise nicht erfüllt sind.

Vergleichbare Befunde, d. h. ein deutlicher Unterschied zwischen dem IEP und dem PZC von granulären Aktivkohlen wurden von Chingcombe et al. [2005, 2006] publiziert. Diesen Befunden stehen die von Menendenz et al. [1995] sowie von Puente [1998] veröffentlichten Ergebnisse gegenüber, die eine gute Übereinstimmung des PZC und des IEP von verschiedene granulären AK fanden. Diese Befunde spiegeln die Vielfältigkeit von Aktivkohlen wider.

4.1.2 Charakterisierung von kommerziell erhältlichen Aktivkohlen

Ziel war es, an ausgewählten Aktivkohlen den Zusammenhang zwischen Oberflächenladung und Stabilität der Kolloidsuspensionen sowie der Mobilität der AK-Kolloide in porösen Medien

zu untersuchen. Für diese Untersuchungen sollten drei verschiedene Typen von AK berücksichtigt werden: je eine AK mit einem PZC-Wert im sauren und alkalischen pH-Wert-Bereich sowie eine AK mit einem PZC-Wert im Neutralbereich. Die Auswahl der Aktivkohlen für die Stabilitäts- und Mobilitätsuntersuchungen erfolgte anhand der ermittelten Werte für den PZC, da die Methode der Bestimmung des Zetapotenzials von Kolloidsuspensionen erst zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit zugänglich wurde.

Tabelle 13: AK-Screening: Aschegehalt und PZC verschiedener Aktivkohlen (Immersionsmethode: c_{AK} = 25 g l^{-1}, c_{NaNO3} = 0,03 M, t_{equil} ≥ 24 h; Aschegehalt: TGA-Analyse)

AK	Ausgangsmaterial	Aschegehalt [Ma%]	PZC
A_0 = SX1	-[1]	< 2	9,8 ± 0,2
RD 90	-[1]	< 2	> 10,5
Hydraffin PR	Steinkohle	< 2	9,3 ± 0,2
D_0 = PAK 1200	Holz	< 2	4,5 ± 0,1
Special E153	-[1]	< 2	8,5 ± 0,2
TH 90 Silcarbon	-[1]	< 2	9,4 ± 0,2
PAK 1000	Kokosnussschale	< 2	> 10,5
Hydraffin PI-C	Kokosnussschale	< 2	> 10,5
Carbopal MS-4N	Holz	< 2	6,9 ± 0,2
B_0 = Sa Super	Mischung aus Stein, Holzkohle und anderem organischem Material	< 2	9,0 ± 0,1
SEA Super	-[1]	< 2	8,3 ± 0,1
GW 90	Braunkohle	3,2	8,3 ± 0,2
C_0 = PWA	Braunkohle	3,5	8,3 ± 0,1
PDK	Steinkohle	4,3	6,5 ± 0,3
Carbopal MS-4S	Holz	5,9	7,6 ± 0,1
Hydraffin P 800	Steinkohle	7,3	10,0 ± 0,2
Hydraffin PS-C	Steinkohle	12,8	> 10,5

[1] keine Informationen verfügbar

Als geeignete Scanmethode zur Bestimmung des PZC bei einem hohen Probendurchsatz hat sich die Immersionsmethode erwiesen. Für eine Auswahl an kommerziell erhältlichen pulverförmigen Aktivkohlen wurde auf diese Weise der PZC bestimmt. Darüber hinaus wurden der Aschegehalt mittels thermogravimetrischer Analysen (TGA - Verbrennung der Aktivkohlen im Luftstrom) ermittelt.

Für kommerzielle AK-Produkte (granuläre Aktivkohlen) wurden PZC-Werte mittels potentiometrischer Titration zwischen 2,2 und 10,6 bestimmt [Bjelopavlic et al. 1999, Fettig 1999, Faria et al. 2004, Julien et al. 1998, Noh und Schwarz 1990]. Dabei wies der größere Teil (ca. 75%) der untersuchten Proben PZC-Werte > 7,5 auf, d. h. bei pH-Werten < 7,5 liegt eine positive Oberflächenladung vor. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen weist die Mehrzahl der hier getesteten pulverförmigen Aktivkohlen im sauren und neutralen pH-Wert-Bereich eine positive Oberflächenladung auf (Tabelle 13). Weiterhin ist keine direkte Korrelation

zwischen dem PZC der Aktivkohlen und dem Aschegehalt erkennbar. Auf eine Bestimmung der Oberflächenladungsdichte der AK-Chargen in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde verzichtet. Julien et al. [1998] beschrieben, dass die von ihnen untersuchten Aktivkohlen auf Holzbasis einen überwiegend basischen Charakter aufweisen. Mit Hilfe der Böhm-Titration konnten sie zeigen, dass der Anteil an sauren Oberflächengruppen sehr gering ist. Für die hier untersuchten Aktivkohlen (D_0, Carbopal MS-4N und Carbopal MS-2S) auf Holzbasis bestätigte sich diese einfache Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial nicht. Die experimentellen Befunde sprechen eher dafür, dass sowohl das Ausgangsmaterial als auch der Aktivierungsprozess einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften haben.

4.1.3 Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von gemahlenen Aktivkohlen

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von gemahlenen AK-Chargen wurden folgende Methoden angewendet: Laserbeugung, Dynamische Lichtstreuung, Coulter Methode, Sedimentation und optische Mikroskopie. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der AK-Kolloide (B_0, B_2 und C_0) mit den eingesetzten spektroskopischen, elektrochemischen und optischen Methoden liefert vergleichbare Ergebnisse (Tabelle 14). Von den angewendeten Methoden stellt nur die optische Mikroskopie eine Absolut-Methode dar, da dabei die Partikel abgebildet und vermessen werden können. Alle anderen Methoden beruhen auf mehr oder weniger komplexen Theorien und erfordern Annahmen über experimentell nicht oder nur schwer zugängliche Parameter der zu vermessenden Partikel. Mit Hilfe der optischen Mikroskopie konnte gezeigt werden, dass der überwiegende Teil der AK-Kolloide B_0 eine Partikelgröße im Bereich von 1 bis 2 µm aufweist (Abbildung 13). Das Bild zeigt neben nahezu ideal sphärischen Primärteilchen auch Agglomerate, die bei der Probenpräparation entstanden sind. Die für AK B_0 mit Hilfe von spektroskopischen Verfahren und der optischen Mikroskopie ermittelten Partikelgrößenverteilungen stimmen gut überein.

Für die Auswertung der Sedimentationsversuche wurde für die Berechnung der Partikelgröße der AK-Partikel nach Gl. 31 ein Dichteunterschied zwischen Wasser und Partikel von $\Delta\rho = 0{,}7$ g ml^{-1} zu Grunde gelegt. Dies ergibt sich aus einer Intrapartikelporosität von 30 % und einer Reindichte von 2 g cm^{-3}. Nach Gl. 31 gilt: $d_P^2 \sim 1/\Delta\rho$. Wenn ρ_P zu groß abgeschätzt wird, werden die Partikel mit dieser Methode zu klein bestimmt. Die Abweichungen sollten aber auf Grund des quadratischen Zusammenhangs eher gering sein (Korrekturfaktor für Fehler von Faktor 1,5 im Dichteunterschied = 1,2). Auf Grund der geringen Sedimentationsgeschwindigkeiten von Kolloiden mit einem Durchmesser < 2 µm ($v_{d \leq 2\,\mu m} \leq 0{,}2$ cm d^{-1}) und der erwarteten relativ „engen" Partikelgrößenverteilung der AK-Kolloide B_0 war diese Methode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung nicht geeignet. Die Anwendbarkeit der Sedimentationsanalyse ist auf einen Größenbereich zwischen 1 und 50 µm begrenzt [Hofmann et al. 2003b].

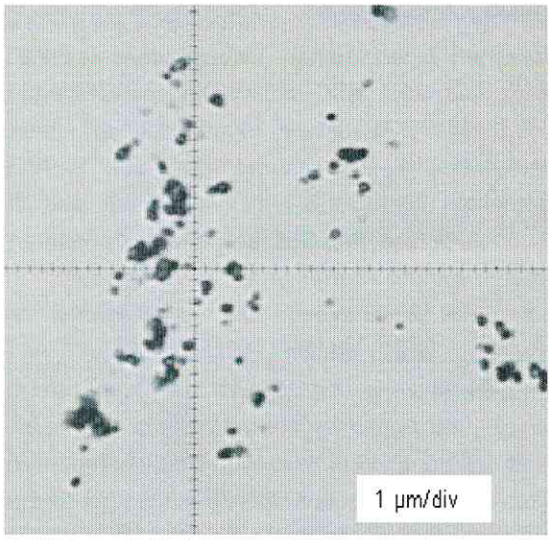


Abbildung 13: Mikroskopische Aufnahme der AK-Kolloide B_0 (Dispersionsmittel: entionisiertes Wasser, Vergrößerung: 5000)

Für die Aktivkohlen B_2 und C_0, die eine breitere Partikelgrößenverteilung aufweisen, liegen die ermittelten Partikelgrößenverteilungen im gleichen Größenbereich. Beim Vergleich der experimentellen Daten wird die eingeschränkte Anwendbarkeit der Relativ-Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von polydispersen Kolloidsystemen mit unregelmäßigen Partikelformen deutlich. Für die nachfolgenden Untersuchungen scheint der Nachweis einer möglichen Verschiebung des Partikelgrößenspektrums (relative Änderung) beim Durchgang der AK-Kolloide durch eine Säule als ausreichend.

Tabelle 14: Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der AK-Kolloide B_0, B_2 sowie C_0 mit verschiedenen Methoden

	Messgerät	**Zetasizer**	**Beckmann Coulter LS**		**Coulter-Counter**
AK	**Methode**	**DLS**	**Laserbeugung**	**Sedimentation**	**Coulter-Methode**
B_0	d_{50} [µm]	0,8	0,9		1,1
	d_{90} [µm]	1,6	1,8		2,3
B_2	d_{50} [µm]	3,2	4,2	3,7	
	d_{90} [µm]	6	9,6	8,5	
C_0	d_{50} [µm]		4	3,5	2
	d_{80} [µm]		8	6,5	3

4.1.4 Stabilität von Suspensionen der unbehandelten Aktivkohlen

Auf Grundlage ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere des PZC, wurden 6 AK-Chargen (GW 90, PWA, SX 1, PAK 1000, PAK 1200 und PDK) ausgewählt und in einer Schwingmühle trocken gemahlen. Die AK Special E 153 ist ein kommerziell verfügbares Produkt, das folgende Partikelgrößenverteilung aufweist: d_{90} = 15 µm und d_{50} = 4 µm. Die AK B wurde in einer Fließbettgegenstrahlmühle gemahlen (Produkt: B_2). In Tabelle 15 sind die Leitfähigkeiten von entionisiertem Wasser und von verschiedenen Suspensionen mit annährend gleichen Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit von der AK-Konzentration dargestellt.

Die Ergebnisse der Sedimentationsanalysen zur Bestimmung der Partikelgröße der gemahlenen Proben sprechen für das Vorliegen einer breiten Partikelgrößenverteilung ($d_{90} \leq 15$ µm, $d_{50} \leq 6$ µm). Deshalb erfolgte die Einschätzung der Stabilität der Suspensionen qualitativ durch Beobachtung des Sedimentations- und Agglomerationsverhaltens. Als schnell agglomerierend wurden Suspensionen eingestuft, bei denen innerhalb einer Sedimentationszeit von 10 min eine Flockenbildung und ein Absinken der AK-Partikel um mehr als 5 cm beobachtet wurden (d. h. der Überstand war farblos). In Suspensionen, die diese Bedingungen erfüllen, müssten alle Partikel und -agglomerate einen Durchmesser größer 20 µm aufweisen (Annahme: $\Delta\rho$ = 0,7 g cm^{-3}). Als stabil werden die Suspensionen eingestuft, bei denen keine Agglomeration der AK-Kolloide und/oder nur ein langsames, der Partikelgröße entsprechendes Absinken beobachtet wurden.

Bei den meisten Aktivkohlen (Aktivkohlen wurden einmal mit entionisiertem Wasser gewaschen) ist eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Konzentration zu beobachten. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit von 10 µS cm^{-1} entspricht einer Erhöhung der Ca^{2+}-Konzentration von 0,05 mM. Beim Suspendieren der AK in Wasser können Salze gelöst werden. Diese Restsalzgehalte könnten durch mehrere Waschschritte gesenkt werden. Im Hinblick auf eine praktische Umsetzung wurde auf derartige Maßnahmen verzichtet. Leider erwiesen sich die Suspensionen des feinstkörnigen Produktes Special E153 als instabil. Dieses kommerziell verfügbare Produkt hätte auf Grund seiner Partikelgrößenverteilung (d_{90} = 15 µm und d_{50} = 4 µm) direkt für die Untersuchungen eingesetzt werden können.

Entsprechend der Theorie nimmt die Stabilität der Suspensionen mit zunehmender Leitfähigkeit und mit steigender AK-Konzentration ab. Stabile AK-Suspensionen weisen eine dem entionisierten Wasser vergleichbare Leitfähigkeit auf. Das heißt, die Ionenstärke der Suspension wird durch Zugabe von AK nicht oder nur geringfügig erhöht. Instabile Suspensionen weisen demgegenüber eine höhere Leitfähigkeit auf. Es wurde keine Korrelation zwischen der Stabilität der AK-Suspensionen und den bestimmten PZC-Werten sichtbar. Für einige Aktivkohlen wurden Suspensionen bis zu einer AK-Konzentration von 500 mg l^{-1} stabile Suspensionen erhalten.

Tabelle 15: Stabilität von AK-Suspensionen bei pH = 7,5 (++ innerhalb von 2 h keine Agglomeration, + langsame Agglomeration, - schnelle Bildung von Agglomeraten)

AK	c_{AK} [mg l^{-1}]	κ [µS cm^{-1}]	Stabilität der AK-Suspensionen
(entionisiertes Wasser)	0	0,4	
GW90[1]	100	0,7	++
	500	0,6	+
	1000	0,6	-
C_0[1]	100	0,4	++
	500	0,6	+
	1000	0,8	-
A_0[1]	100	1,2	-
	500	1,5	-
	1000	9,8	-
PAK 1000[1]	500	2,4	-
	1000	4,3	-
D_0[1]	100	n.b.[3]	+
	500	1,5	-
	1000	2,8	-
PDK[1]	100	0,7	++
	500	0,8	-
E 153[2]	100	1,9	-
	500	n.b.[3]	-
B_2[4]	100	0,7	+
	200	0,7	-

[1] in einer Schwingscheibenmühle gemahlen

[2] kommerziell verfügbares Produkt

[3] nicht bestimmt

[4] in einer mit Fließbettgegenstrahl-Mühle gemahlen

Für die praktische Anwendung sind die breiten Partikelgrößenverteilungen der getesteten AK-Chargen als ungünstig zu betrachten. Die Ausbeute an feinstkörnigem Material $d_P < 5$ µm betrug bei den meisten Chargen ca. 30 %. Eine Verlängerung der Mahlzeit von 1 h auf 8 h führte nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute an feinstkörnigem Material. Die Herstellung einer Charge mit einer Partikelgröße im unteren Mikrometerbereich kann nur durch Nassmahlung erreicht werden. Die AK B_0 wurde im Vergleich zu den oben beschriebenen AK-Chargen nass in einer Kugelwerksmühle gemahlen (Technikum der Firma Alpine Hosokawa). Dadurch konnte die Ausbeute an feinstkörnigem Material erhöht und eine Charge, die eine relativ „enge" Partikelgrößenverteilung (d_{10} = 0,5 µm und d_{90} = 2 µm) aufweist, hergestellt werden. Aus logistischen und finanziellen Gründen war die Nassmahlung von mehreren verschiedenen

Aktivkohlen nicht möglich.

Wie in Abschnitt 4.1.2 erläutert, sind die Oberflächeneigenschaften der Aktivkohlen vom konkreten Ausgangsmaterial, dem Aktivierungsprozess und den Lagerungsbedingungen abhängig, so dass eine in dieser Hinsicht gleich bleibende Qualität und die Verfügbarkeit einer bestimmten AK-Sorte über mehrere Jahre nicht garantiert werden kann. Um definiertere Oberflächeneigenschaften einzustellen, erscheint die nachträgliche nasschemische Behandlung oder Imprägnierung der Kolloide mit anionischen organischen Substanzen als aussichtsreicher. Wie im Folgenden noch gezeigt wird, sind für eine hinreichende Stabilität der Suspensionen und eine gewisse Mobilität der Kolloide unter realitätsnahen Bedingungen[7] die Beladung der AK mit HA oder überhaupt eine Vorbehandlung der AK-Kolloide notwendig. Dadurch verliert die Auswahl der Ausgangs-AK an Bedeutung. Das heißt, prinzipiell ist jede kommerziell verfügbare AK mit einem relativ geringen Aschegehalt geeignet. Die Festlegung auf die AK B_0 scheint deshalb gerechtfertigt.

Für die Einspülung von kolloidaler AK können nur stabile Suspensionen eingesetzt werden. Eine empirisch gefundene Regel besagt, dass Kolloidsuspensionen mit einem Absolutbetrag des Zetapotenzials von 30 mV als potenziell stabil betrachtet werden können [Dörfler 1994]. Im neutralen, also potenziell relevanten pH-Wert-Bereich, ist der Betrag des Zetapotenzials der AK-Kolloide $B_0 \leq 30$ mV und ändert sich sprunghaft, d. h. es findet ein Übergang von positiven zu negativen Werten in einem relativ engen pH-Wert-Bereich statt (Abbildung 16). Im kommenden Abschnitt sollen deshalb verschiedene Möglichkeiten vorgestellt werden, um eine negative Oberflächenladung der AK-Kolloide im diesem pH-Wert-Bereich zu erzeugen. Im Verlauf der Arbeit wird in den Kapiteln 4.3 und 4.4 diskutiert, welchen Effekt diese Maßnahmen auf die Mobilität der Kolloide in porösen Medien sowie die Stabilität der Suspensionen im Vergleich zu der unbehandelten AK-Charge haben.

4.2 Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen

4.2.1 Oxidative Vorbehandlungsmethoden

Die Eigenschaften von AK-Oberflächen können durch verschiedene nasschemische und thermische Behandlungsmethoden verändert werden [Figueiredo et al. 1999, Noh und Schwarz 1990, Quinlivan et al. 2005, Julien et al. 1998, Nouri 2002, Faria et al. 2004]. Auf Grund der besseren Handhabbarkeit von pulverförmigen Aktivkohlen ($d_{90} \approx 50$ µm) wurden die verschiedenen Oxidationsverfahren zuerst an der AK A_0 und eine ausgewählte Methode (H_2O_2-Behandlung) zusätzlich an einer fein gemahlenen Probe einer anderen AK-Charge B_0 getestet ($d_{90} = 1{,}6$ µm).

Für die nasschemische Behandlung der AK A_0 wurden als Oxidationsmittel H_2O_2 (A_{H2O2}) und HNO_3 ($A_{HNO3,1}$) angewendet. Um quantitative Aussagen über den Oxidationsgrad der AK und die Art der erzeugten funktionellen Gruppen zu erhalten, wurden die Proben unter Luft- oder Inertgasatmosphäre thermisch zersetzt. Der Vergleich der beim Erhitzen der Proben im Luftstrom erhaltenen Kurvenverläufe des Gewichtsverlustes in Abhängigkeit von der Temperatur ergab für A_0 und A_{H2O2} nur geringe Unterschiede (Abbildung 14 und Tabelle 16).

[7] Im Rahmen dieser Arbeit werden unter realitätsnahen Bedingungen ein pH-Wert des Fließmittels von 7 sowie ein für Grundwasser üblicher Salzgehalt verstanden.

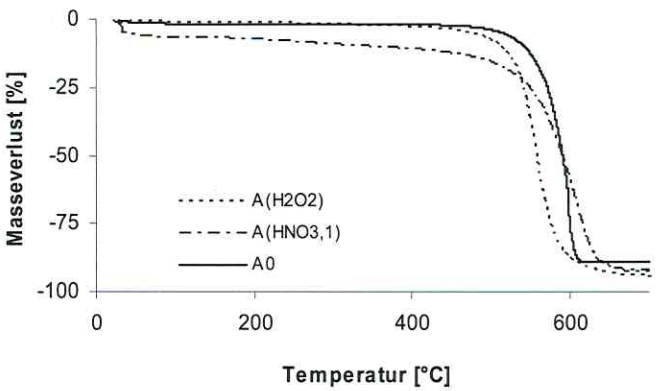


Abbildung 14: Thermogramm für die Aktivkohlen A_0, A_{H2O2} und $A_{HNO3,1}$ (Gas: Luft, Methode: Abschnitt 3.3)

Oberhalb einer Temperatur von 500 °C wurde bei allen Proben (A_0, A_{H2O2} und $A_{HNO3,1}$) eine starke Gewichtsabnahme infolge der Verbrennung der AK beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde bei $A_{HNO3,1}$ bereits im Temperaturbereich von 100 °C bis 500 °C ein messbarer Gewichtsverlust sichtbar (Tabelle 16). In diesem Temperaturbereich werden funktionelle Gruppen von der AK-Oberfläche abgespalten. Im Vergleich zu A_0 und A_{H2O2} weist $A_{HNO3,1}$ offenbar einen erhöhten Gehalt an thermisch instabilen Gruppen auf. Diese wurden mit Hilfe von TGA-MS-Analysen[8] als Carboxylgruppen (die mit Abstand dominieren), phenolische Gruppen und/oder Carbonylgruppen identifiziert. Die Freisetzung von stickstoffhaltigen Fragmenten (NO_2, NO) konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Dies ist nicht überraschend, da unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen (T > 60 °C) die Oxidation gegenüber der Nitrierung begünstigt ist [Autorenkollektiv 1976].

Tabelle 16: PZC-Werte der unbehandelten und der nasschemisch behandelten AK-Charge A (Bestimmungsmethode: Immersionsmethode (c_{NaNO3} = 30 mM, t_{equil} ≥ 24 h, c_{AK} = 25 g l^{-1})) sowie Ergebnisse der TGA-Analysen

AK	PZC	$\Delta m_{100°C - 500°C}$
A_0	9,8 ± 0,2	3,5
A_{H2O2}	6,2 ± 0,2	6
$A_{HNO3,1}$	< 3,0	16
$A_{HNO3,2}$	5,3 ± 0,3	9

Die experimentellen Befunde zeigen, dass in Abhängigkeit von der Stärke des Oxidationsmittels ein unterschiedlicher Oxidationsgrad der AK erreicht wird. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Arbeiten von verschiedenen Autoren [Noh und Schwarz 1990, Chingombe et al. 2005]. Bei der Behandlung von Aktivkohlen mit HNO_3 werden überwiegend Carboxylgruppen und in geringem Maße Lactone, Anhydride und phenolische Hydroxylgruppen gebildet, während bei der Behandlung von Aktivkohlen mit H_2O_2 nur die Einfuhr von Carboxylgruppen nachgewiesen

[8] thermische Behandlung der Probe unter inerten Bedingungen und Einleitung des Gasstroms in das Massenspektrometer

wurde [Chingombe et al. 2005, Faria et al. 2004]. Julien et al. [1998] untersuchten mit Hilfe thermogravimetrischer Analysen unter inerten Bedingungen (TGA gekoppelt mit IR-Detektion) und Elementaranalysen die Textur und Oberflächeneigenschaften von oxidierten und thermisch behandelten granulären Aktivkohlen. Unter vergleichbaren Bedingungen fanden sie keine Hinweise auf die Erzeugung von stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der AK-Oberfläche durch Behandlung mit HNO_3. Darüber hinaus stellten sie eine signifikante Abnahme des Aschegehaltes der AK nach der Säurebehandlung fest. Andere Autoren konnten zeigen, dass die basischen Oberflächenzentren von Aktivkohlen, die einen geringen Aschegehalt aufwiesen, durch die Säurebehandlung fast vollständig zerstört oder entfernt wurden [Moreno-Castilla et al. 1998]. Als eine mögliche Ursache für die Reduzierung des Gehaltes an basischen Zentren kann die Auswaschung von Metalloxiden durch verdünnte Mineralsäuren betrachtet werden. Weiterhin postulieren die Autoren einen Mechanismus für die Zerstörung von basischen sauerstoffhaltigen Gruppen, der über die Öffnung des Heterozykluses von basischen Chromen- und Pyron-artigen Gruppen verläuft.

Für die Funktionalisierung der AK-Oberfläche spricht weiterhin die Verschiebung der PZC-Werte der behandelten Aktivkohlen in den neutralen bis sauren pH-Wert-Bereich (Tabelle 16). Während der PZC von A_{H2O2} gegenüber A_0 in den neutralen pH-Wert-Bereich verschoben ist, bewirkt die Behandlung mit HNO_3 eine Verschiebung in den sauren pH-Wert-Bereich. Der sehr niedrige PZC von $A_{HNO3,1}$ ließ vermuten, dass noch überschüssige Säure auf der AK vorhanden war. Auch nach intensivem Waschen mit entionisiertem Wasser wurde keine Änderung des PZC festgestellt. Vergleichbare Werte für den PZC von mit HNO_3 behandelten Aktivkohlen wurden von verschiedenen Autoren publiziert [Figueiredo et al. 1995, Noh und Schwarz 1990, Quinlivan et al. 2005].

In Abschnitt 4.5.2 wird gezeigt, dass die oxidative Vorbehandlung der AK einen signifikanten Einfluss auf die Sorptionseigenschaften der AK gegenüber organischen Verbindungen hat. Das hohe Sorptionspotenzial der AK gegenüber organischen Verbindungen ist u. a. auf das Intrapartikelporenvolumen zurückzuführen. In einem weiteren Versuch sollte dieses durch Füllung mit einem organischen Lösungsmittel (Cyclohexan) vor der Oxidation geschützt werden (Produkt: $A_{HNO3,2}$). Ziel dabei war es, eine gezielte Oxidation der äußeren Oberfläche durchzuführen. Erwartungsgemäß weist $A_{HNO3,2}$ nur eine geringe Verschiebung des PZC gegenüber A_0 auf. Die PZC-Werte der Aktivkohlen $A_{HNO3,2}$ und A_{H2O2} liegen im gleichen pH-Wert-Bereich. Vermutlich ist die Verschiebung des PZC von A_{H2O2} gegenüber A_0 auf die Erhöhung des Gehaltes an sauren sauerstoffhaltigen Oberflächenzentren auf der gesamten AK-Oberflächen zurückzuführen, während dieser Effekt bei $A_{HNO3,2}$ infolge der Erhöhung des Gehaltes an sauren sauerstoffhaltigen Oberflächenzentren auf der äußeren Oberfläche hervorgerufen werden sollte. Eine Bestimmung des Zetapotenzials der Aktivkohlen, die diese These stützen könnte, war zum damaligen Zeitpunkt nicht möglich.

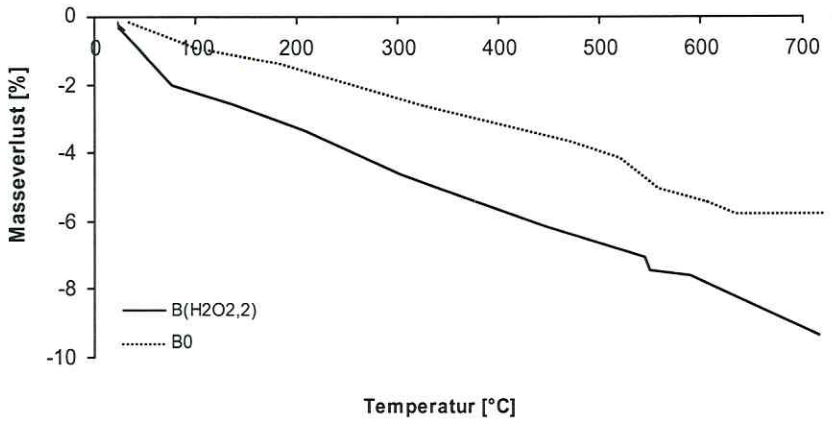


Abbildung 15: Thermogramm für die Aktivkohlen B_0 und $B_{H2O2,2}$ (Gas: Helium, Methode in Abschnitt 3.3)

Weiterhin wurde die nasschemische Oxidation mit H_2O_2 an der AK B_0 durchgeführt. Bei der Zugabe von H_2O_2 in eine wässrige AK-Suspension unter neutralen pH-Wert-Bedingungen wurde eine heftige Gasentwicklung beobachtet. Dies ist auf die unvorteilhafte Zersetzung von H_2O_2 zu O_2 zurückzuführen. Es ist bekannt, dass H_2O_2 an AK unter sauren Bedingungen u. a. unter Bildung von Hydroxylradikalen zersetzt wird [Lücking et al. 1998]. Dadurch müsste die Oxidationseffizienz gesteigert werden. Es wurden deshalb zwei Chargen der AK B_0 unter neutralen und unter sauren Bedingungen mit H_2O_2 behandelt (Produkte: $B_{H2O2,1}$ und $B_{H2O2,2}$). Tatsächlich zeigen die TGA-MS-Analysen für die Proben $B_{H2O2,2}$ und B_0 unterschiedliche Verläufe (Abbildung 15 und Tabelle 17). Bei der thermischen Behandlung von unter inerten Bedingungen wurde bei $B_{H2O2,2}$ im Gegensatz zu B_0 und $B_{H2O2,1}$ zusätzlich die Bildung von CO nachgewiesen (TGA-MS-Analysen). Die Freisetzung von CO deutet auf die Zersetzung von phenolischen Strukturen hin [Figueiredo et al. 1999] und spricht für einen oxidativen Angriff von Hydroxylradikalen auf das Kohlenstoffgerüst der AK.

Tabelle 17: IEP-Werte und PZC-Werte für die unbehandelte und behandelten AK-Proben B (IEP: c_{KNO3} = 10 mM, PZC mittels Immersionsmethode: c_{NaNO3} = 30 mM, $t_{equil} \geq 24$ h, c_{AK} = 2,5 Ma%) sowie Ergebnisse der TGA-Analyse und TGA-MS-Analyse

Behandlungsmethode	PZC	IEP	Anteil der oxidierten C-Atome [%][1]	$\Delta m_{100°C - 500°C}$ [2]
B_0	9,0 ± 0,1	5,7 ± 0,4	0,7	2,6
$B_{H2O2,1}$	5,5 ± 0,2	n.b. [3]	0,8	n.b. [3]
$B_{H2O2,2}$	4,7 ± 0,5	1,7 ± 0,3	3,1	4,1

[1] TGA-MS-Analyse

[2] TGA-Analyse

[3] nicht bestimmt

Im Vergleich zu der unter neutralen Bedingungen mit H_2O_2 behandelten AK weist die unter sauren Bedingungen oxidierte AK einen stärker sauren Charakter auf (Tabelle 17 und Abbildung 16). Erwartungsgemäß wurde eine Verschiebung des IEP und des PZC der behandelten Proben gegenüber B_0 in den sauren pH-Wert-Bereich beobachtet. Kritisch zu bemerken ist, dass der niedrige pH-Wert des IEP von $B_{H2O2,2}$ nicht ohne weiteres verständlich ist. Es ist denkbar, dass infolge der oxidativen Behandlung der Gehalt an basischen Oberflächenzentren sehr gering ist und/oder stark saure Gruppen auf der AK-Oberfläche vorliegen. Für die unbehandelte sowie behandelte Probe wurde ein signifikanter Unterschied zwischen den experimentell bestimmten IEP- und den PZC-Werten ermittelt. Mögliche Ursachen für diesen Befund wurden bereits in Abschnitt 4.1.1 diskutiert.

Im neutralen pH-Wert-Bereich weist $B_{H2O2,2}$ eine negative Oberflächenladung und ein stärker negatives Zetapotenzial als B_0 auf (Abbildung 16). Bei der Betrachtung der Kurvenverläufe fällt auf, dass das Zetapotenzial von B_0 im neutralen pH-Wert-Bereich sprunghaft abfällt, während das Zetapotenzial von $B_{H2O2,2}$ mit steigendem pH-Wert stetig abfällt. Der Kurvenverlauf von B_0 spricht für das Vorliegen von funktionellen Gruppen mit ähnlichen pK_a-Werten, während bei $B_{H2O2,2}$ offensichtlich eine breitere Verteilung an pK_a-Werten vorliegt. Vergleichbare Kurvenverläufe des Zetapotenzials von unbehandelten und oxidierten AK-Proben sind in der Literatur beschrieben [Dai 1994, Gallardo-Moreno et al. 2004].

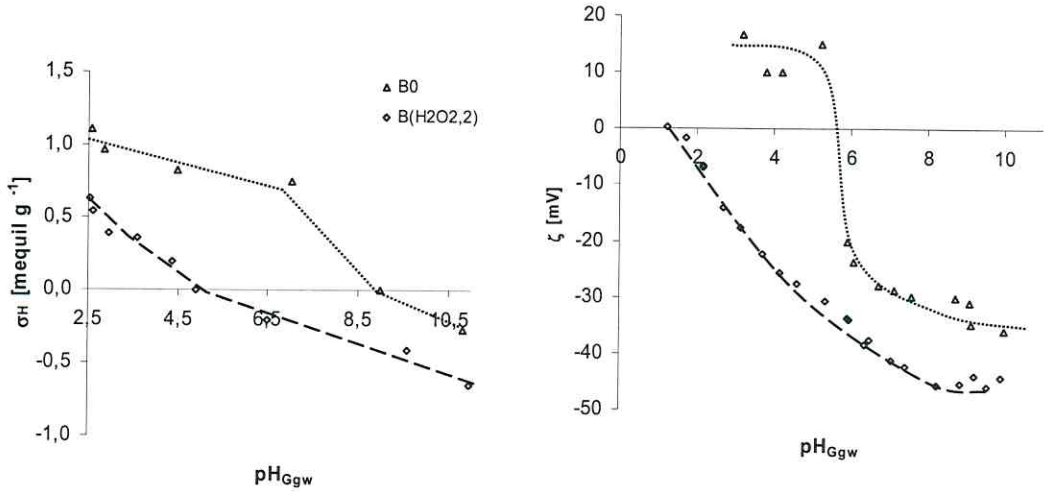


Abbildung 16: Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte σ_H (*links:* c_{B0} = 4,8 g l^{-1}, $c_{B(H2O2,2)}$ = 5,8 g l^{-1}, c_{NaNO3} = 30 mM, $t_{equil} \geq 24$ h) sowie des Zetapotenzials ζ (*rechts:* c_{KNO3} = 10 mM, c_{AK} = 100 mg l^{-1}, $t_{equil} \geq 24$ h) vom Gleichgewichts-pH-Wert der AK-Suspensionen von B_0 und $B_{H2O2,2}$

Es wurde bereits erwähnt und wird in Abschnitt 4.5.2 ausführlich diskutiert, dass das Sorptionsvermögen der nasschemisch behandelten Aktivkohlen gegenüber organischen Verbindungen negativ beeinflusst wird. Um die Frage zu beantworten, ob das Porensystem der AK infolge der oxidativen Behandlung der AK-Oberfläche zerstört wird, wurde die Zusammensetzung der Gasphase während der Oxidation nach verschiedenen Reaktionszeiten im Hinblick

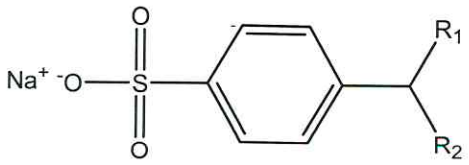
auf die Bildung von CO_2 analysiert. Dabei wurden sowohl bei der Oxidation mit H_2O_2 als auch mit HNO_3 keine Hinweise auf die Bildung von CO_2 und CO gefunden. Die Ergebnisse sprechen gegen eine signifikante Zerstörung des Kohlenstoffgerüstes der AK. Verschiedene Autoren konnten zeigen, dass die nasschemische Oxidation von Aktivkohlen unter milden Bedingungen (milde Oxidationsmittel sowie verdünnte Säuren, wie z. B. H_2O_2 sowie verdünnte HNO_3) nur Einfluss auf die chemischen Eigenschaften und nicht auf die Morphologie von Aktivkohlen hat [Menendez et al. 1995, Moreno-Castilla et al. 1998]. Bei der Behandlung von Aktivkohlen mit starken Oxidationsmitteln (konz. HNO_3, Ozon) wurde jedoch eine Abnahme der BET-Oberfläche um bis zu 15 % beobachtet [Moreno-Castilla et al. 1998, Xiao et al. 2005]. Die Autoren führen dies vor allem auf die Zerstörung der Porenwände des Mikro- und Mesoporensystems zurück.
In Übereinstimmung mit verschiedenen in der Literatur beschriebenen Arbeiten [z. B. Menendez et al. 1995, Julien et al. 1998] sprechen die dargestellten experimentellen Befunde dafür, dass durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit, Art und Konzentration des Oxidationsmittels) die Eigenschaften der AK-Oberflächen gezielt modifiziert werden können. Die dargelegten Ergebnisse zeigen, dass mit Hilfe der hier angewendeten Methoden eine negative Oberflächenladung der AK-Kolloide im neutralen pH-Wert-Bereich erzielt werden kann.

4.2.2 Imprägnierung von Aktivkohlen mit anionischen organischen Substanzen

Da die nasschemische Behandlung von AK-Kolloiden im technischen Maßstab mit einem erheblichen Aufwand verbunden ist, sollte eine alternative und konkurrenzfähige Methode zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Aktivkohlen entwickelt werden.
Eine häufig angewendete Methode zur Stabilisierung von Kolloidsuspensionen ist der Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen, wie z. B. synthetischen Tensiden, als Dispersionsmittel. Die Adsorption von NOM an der Oberfläche natürlich vorkommender anorganischer Kolloide und technischer Nano-Partikel, wie z. B. Carbon Black oder Kohlenstoffnanotubes, kann den Agglomerationsprozess positiv oder negativ beeinflussen [Illes und Tombacz 2006, Islam et al. 2003, Kretzschmar und Stichler 1997, Filella und Buffle 1993, Wilkinson et al. 1997, Zhang et al. 1999]. Neben dem Zusatz von synthetischen organischen Substanzen sollte auch die Wirkung von ubiquitär in der aquatischen Umwelt vorkommenden Huminsäuren als Stabilisatoren getestet werden.

Sorption von anionischen Tensiden an Aktivkohle

In der Literatur wird die effektive Wirkung von Alkylbenzol- und Alkansulfonaten als Stabilisatoren für Kohlenstoffnanotubes beschrieben [Hyung et al. 2007 und darin zitierte Arbeiten]. Sicherlich ist der Zusatz von synthetischen Tensiden als Stabilisatoren aus umweltrechtlicher und ökologischer Sicht kritisch zu betrachten. Anionische Tenside erfüllen die Anforderungen an die Primärabbaubarkeit in der Regel sehr gut, sofern der im Molekül vorhandene Alkylrest unverzweigt ist. Die biologische Primärabbaubarkeit von Dodecylbenzolsulfonaten liegen bei ≥ 90 % und die Mineralisierungsrate zwischen 70 und 80 % (ermittelt in modifizierten Screeningtests, [Römpp online 2007]). Die LC_{50}-Werte für Dodecylsulfonate liegen im unteren mg l^{-1}-Bereich (LC_{50}(SDBS) = 3 - 9 mg l^{-1} [Römpp online 2007]). In dieser Arbeit wurde als Modellverbindung Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) ausgewählt (Abbildung 17).



R_1 und R_2: aliphatisch, $R_1 + R_2 = C_{11}H_{24}$

Abbildung 17: Strukturformel von Natriumdodecylbenzolsulfonat

In Abbildung 18 ist die Sorptionsisotherme von SDBS an B_0 dargestellt. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Konzentration des frei gelösten Anteils an SDBS in Gegenwart von AK mittels UV-Messungen bestimmt werden kann. SDBS wird sehr gut an der AK adsorbiert. Es wurden folgende Freundlich-Parameter ermittelt: $K_F = 158000$ (mg kg^{-1})(l mg^{-1})$^{1/n}$ und $n^{-1} = 0{,}22$. Gallardo-Moreno et al. [2004] beobachteten, dass mit zunehmender Beladung der AK mit dem anionischen Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) das Zetapotenzial über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich mit zunehmender Beladung abnimmt. Sie schlussfolgern daraus, dass die Tensidmoleküle sich bevorzugt an der äußeren AK-Oberfläche anlagern und nur in geringem Maße in Porensystem eindringen können. Die Adsorption von ionischen Tensiden an AK wird maßgeblich durch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen der AK-Oberfläche und dem unpolaren Rest des Tensids bestimmt [Cornel et al. 1986]. Wu und Pendleton [2001] konnten zeigen, dass die Adsorption von Alkylsulfonaten an Aktivkohlen mit zunehmender Kettenlänge des Alkyrestes (C_8-C_{12}) begünstigt wird. Der hydrophobe Anteil des Tensids lagert sich an die AK-Oberfläche an, während die anionische Kopfgruppe in die Lösung hineinragt [Matarredona et al. 2003]. Die relativ hohe Beladung von B_0 mit SDBS ($q_{B0,SDBS} \leq 35$ Ma%) deutet darauf hin, dass das Porensystem der AK für SDBS zugänglich ist.

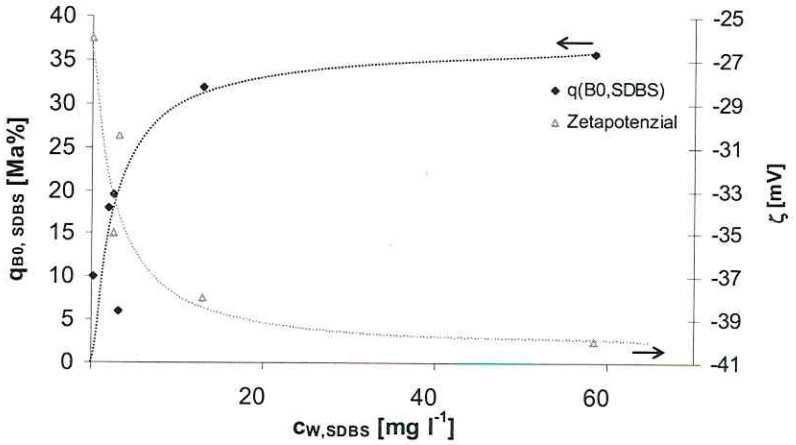


Abbildung 18: Sorptionsisotherme von SDBS an B_0 (T = 25 °C, $c_{B0} = 100$ mg l^{-1}, entionisiertes Wasser, pH = 7) und Zetapotenzial von AK-Suspensionen in Gegenwart von SDBS ($c_{KNO3} = 10$ mM, $c_{B0} = 100$ mg l^{-1}, pH = 7)

Die Absenkung des Zetapotenzials mit zunehmender SDBS-Beladung der AK spricht für die beschriebene Orientierung von SDBS an der äußeren Oberfläche (Abbildung 18). Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Oberflächenladungsdichte der AK-Kolloide durch Adsorption von anionischen Tensiden im neutralen pH-Wert-Bereich gesteigert wird.

Sorption von kohlestämmigen Huminsäuren an Aktivkohle

Huminsäuren kommen ubiquitär in der Umwelt vor. Sie sind im basischen und neutralen pH-Wert-Bereich löslich in Wasser und im sauren pH-Wert-Bereich unlöslich. Kommerziell verfügbare Huminsäuren werden beispielsweise durch Extraktion von Braunkohle im technischen Maßstab gewonnen. Auf Grund ihrer Verfügbarkeit und Umweltverträglichkeit sollten kohlestämmige Huminsäuren als Stabilisatoren getestet werden.

Es ist bekannt, dass sich die Lage des Sorptionsgleichgewichts von Huminsäuren an Aktivkohlen in Gegenwart von Kalziumionen verändert [Newcombe 1994, Newcombe 1999, Randtke und Jepsen 1982, Kilduff et al. 1996]. Deshalb sollten die Sorptionsisothermen für HA in Abwesenheit und in Gegenwart von Kalziumionen aufgenommen werden. Zur Bestimmung der Konzentration des frei gelösten Anteils der HA in Gegenwart von AK-Kolloiden wurden letztere durch Zentrifugation abgetrennt und der TC-Gehalt des Überstandes bestimmt. Als Referenzproben wurden eine HA- und eine aktivkohlehaltige Suspension auf gleiche Weise behandelt. Unter den experimentellen Bedingungen konnte die AK vollständig abgetrennt werden, so dass gilt $c_{TC,Überstand} = c_{OC}$[9]. Weiterhin wurde festgestellt, dass bereits bei einem pH-Wert von 7 durch Zentrifugation ein gewisser Anteil der eingesetzten HA als Zentrifugenrückstand abgetrennt wird. Der abzentrifugierbare Anteil ist dabei unabhängig von der HA-Konzentration und beträgt bei c_{Ca2+} = 0 mM bzw. 2 mM ≈ 15 Ma% bzw. 20 - 50 Ma%. Um in den Sorptionsexperimenten den abzentrifugierbaren HA-Anteil eindeutig dem an der AK sorbierten HA-Anteil zuordnen zu können, wurden für die Herstellung der AK-HA-Suspension vorzentrifugierte HA-Lösungen eingesetzt.

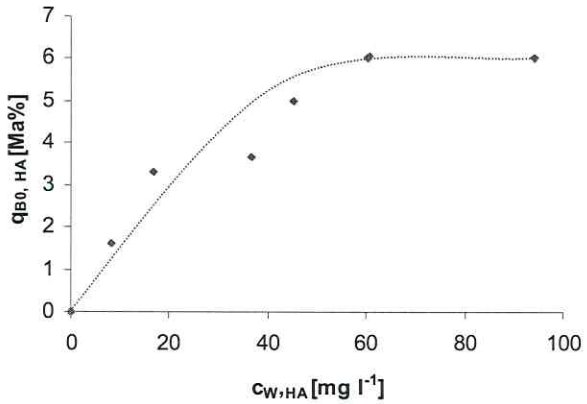


Abbildung 19: Sorptionsisotherme von HA an B_0 (T = 25 °C, c_{B0} = 100 mg l^{-1}, c_{Ca2+} = 0 mM, pH = 7)

In Abbildung 19 ist die Sorptionsisotherme für HA an AK unter neutralen pH-Wert-Bedingungen in Abwesenheit von Kalziumionen dargestellt. Unter den angewandten Bedingungen war die Abnahme der Konzentration des frei gelösten Anteils der HA durch die Zugabe der AK sehr gering und analytisch nicht signifikant. Deshalb wurde der sorbierte Anteil durch basische Extraktion der abzentrifugierten AK-Kolloide bestimmt. Die Erhöhung des pH-Wertes führt zur

[9] $c_{TC,Überstand}$ TC-Konzentration im Überstand nach der Zentrifugation, c_{OC} Konzentration an organischem Kohlenstoff, der durch frei gelöste Huminsäure verursacht wird

Dissoziation der sauren Gruppen der HA und damit zu einer Verschlechterung der Adsorbierbarkeit an AK, so dass eine nahezu vollständige Desorption der adsorbierten HA erwartet wurde. Die ermittelten Freundlich-Parameter (K_F = 6300 (mg kg^{-1})(l $mg^{-1})^{1/n}$ und n^{-1} = 0,5) liegen in der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur beschriebenen Werte für die Sorption von NOM an granulärer AK [Bjelopavlic et al. 1999, Newcombe 1994, Summers und Roberts 1988]. Die Sorption von NOM an AK ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Dazu gehören u. a. die Molekülgröße und die Hydrophobie des Adsorbats, die Porenstruktur und das Porenvolumen der AK, die elektrostatischen Abstoßungs- und Anziehungskräften sowie die spezifischen chemischen Wechselwirkungen zwischen dem NOM und den Oberflächengruppen der AK [Bjelopavlic et al. 1999, Newcombe 1994, Newcombe 1999]. Huminsäuren können als flexible Polyelektrolyte mit anionischen Gruppen (überwiegend Carboxyl- und phenolische Hydroxylgruppen) betrachtet werden. Darüber hinaus besitzen sie hydrophobe Bereiche. Die Adsorption von NOM an AK ist vorwiegend auf hydrophobe Wechselwirkungen und nur in geringem Maße auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen [Bjelopavlic et al. 1999].

Verschiedene Autoren konnten den Größenausschlusseffekt von Huminsäuren aus dem Porensystem von Aktivkohlen nachweisen [Summers und Roberts 1988, Bjelopavlic et al. 1999], indem sie zeigten, dass das auf die zugängliche Oberfläche normierte Sorptionspotenzial unabhängig von der Molekülgröße von Huminsäuren ist, während das auf die Masse des Adsorbens bezogene Sorptionspotenzial der AK mit zunehmendem Moleküldurchmesser abnimmt. Die geringe HA-Beladung der AK B_0 spricht dafür, dass die Sorption der kohlestämmigen HA wahrscheinlich an der äußeren Oberfläche und im Makro- und Mesoporenbereich der AK stattfindet. Dies ist als vorteilhaft einzuschätzen, da das Ziel des HA-Zusatzes eine Erhöhung der Oberflächenladung der Kolloide bei geringer Beeinflussung des Adsorptionsvermögens der AK gegenüber den zu entfernenden Schadstoffen ist.

In verschiedenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Sorptionskapazität von AK für NOM und Huminsäuren signifikant von der Lösungschemie und damit verbunden von deren Konformation beeinflusst wird [Newcombe 1994, Newcombe et al. 1999, Roberts und Summers 1980, Ferro-Garcia et al. 1998, Vermeer 1998]. Die Sorption von Huminsäuren an AK ist bei hohen Ionenstärken und niedrigen pH-Werten begünstigt. Die Autoren führen dies auf eine Konformationsänderung der HA zurück. Infolge der Verringerung der intramolekularen elektrostatischen Abstoßung und der Erhöhung der Hydrophobie geht die HA in eine geknäulte Konformation über, was zu einem geringeren Platzbedarf auf der Oberfläche führt. Im basischen pH-Wert-Bereich und bei niedrigen Ionenstärken liegt die HA hingegen in einer planaren, gestreckten Konformation vor.

Zur Bestimmung der Sorptionsisothermen in Gegenwart von Kalziumionen (c_{Ca2+} = 2 mM) wurden kalziumhaltige HA-Lösungen, bei denen der abzentrifugierbare Anteil der HA entfernt wurde, eingesetzt. Nach der Zentrifugation der AK-HA-Suspensionen lag die Konzentration des frei gelösten HA-Anteils unterhalb der Nachweisgrenze der TC-Analytik und konnte deshalb nicht mehr bestimmt werden (der Überstand nach der Zentrifugation war farblos). Wenn die gesamte zugesetzte HA-Menge in Form von Adsorbat vorliegen würde, dann würden Beladungen der AK mit HA von bis zu 60 Ma% vorliegen. Auf Grund der oben diskutierten Tatsache, dass die HA nur in geringem Maße in das Porensystem der AK eindringen kann, erscheint dieser

Wert unrealistisch hoch. Darüber hinaus wurde im Zentrifugenrückstand die Ausfällung von HA-Agglomeraten neben AK-Kolloiden (separate braune und schwarze Bereiche) beobachtet.
Die Frage, warum auch bei vorfraktionierten Lösungen eine nachträgliche Ausfällung von HA in Gegenwart von AK beobachtet wurde, konnte nicht hinreichend beantwortet werden. Denkbar wäre, dass die Zentrifugation der AK-Kolloide zu einem Mitreißen von HA-Agglomeraten führt. Für eine technische Anwendung würde ein System aus nativer (nicht vorzentrifugierter) HA und AK eingesetzt werden, so dass auf weitere Untersuchungen zur Aufklärung dieses Sachverhaltes verzichtet wurde. Dieser Aspekt ist nur dann als kritisch zu betrachten, wenn die Sorptionskapazität der AK gegenüber organischen Verbindungen signifikant reduziert oder wenn es bei der Einspülung der AK-HA-Suspension zu einer Verstopfung des Porenraumes kommen würde. Diese Aspekte werden im Laufe der Arbeit noch genauer untersucht.

4.3 Stabilität von Suspensionen der modifizierten Aktivkohlen

4.3.1 Stabilität von Suspensionen der nasschemisch behandelten Aktivkohlekolloide

Für die Einstufung der Stabilität der AK-Suspensionen B_0 wurde nach der Zeitspanne, innerhalb derer in der gewählten Probenahmehöhe von 10 cm eine Abnahme des Kohlenstoffgehaltes der Suspensionen mehr als 15 % zu beobachten war, wie folgt charakterisiert:

$t_{Sed} < 2$ h instabil (-)
$2 \text{ h} < t_{Sed} < 8$ h teilweise stabil (+)
$t_{Sed} > 8$ h stabil (++)

In den als instabil eingestuften Suspensionen müssen die Partikel und -agglomerate entsprechend der berechneten Sedimentationsgeschwindigkeit überwiegend größer als 10 µm sein. Der mittlere Durchmesser der eingesetzten AK-Partikel lag hingegen bei 1 µm (Kapitel 4.1.3).

Tabelle 18: Vergleich der Stabilität von Suspensionen von unbehandelten und nasschemisch behandelten Aktivkohlen (c_{AK} = 100 mg l^{-1}, pH = 7, Dispersionsmittel: entionisiertes Wasser)

	c_{Ca2+} = 0 mM			c_{Ca2+} = 0,5 mM	c_{Ca2+} = 0,5 mM
AK	**pH = 10**	**pH = 7**	**pH = 3**	**pH = 7**	**pH = 10**
B_0	++	-	-	-	+
$B_{H2O2,1}$	++	++	-	+	n.b.[1]
$B_{H2O2,2}$	++	++	+	+	+

[1] nicht bestimmt

Im neutralen pH-Wert-Bereich und in Abwesenheit von Kalziumionen sind die Suspensionen von B_0 bereits bei einer AK-Konzentration von 100 mg l^{-1} als teilweise stabil einzustufen. Während im basischen pH-Wert-Bereich stabile Suspensionen bis zu einer AK-Konzentration von 100 mg l^{-1} erhalten wurden (Tabelle 18). Bei einer Erhöhung des Salzgehaltes wurde jedoch eine zunehmende Instabilität des Systems beobachtet. Im neutralen pH-Wert-Bereich konnte nur beim Einsatz von entionisiertem Wasser als Dispersionsmittel stabile Suspensionen erhalten werden.
Die Einstufung der Stabilität von Suspensionen der nasschemisch behandelten Aktivkohlen

$B_{H2O2,1}$ und $B_{H2O2,2}$ im Vergleich zur unbehandelten Probe B_0 ist in Tabelle 18 dargestellt. Entsprechend der Abstufung der PZC-Werte wurde eine Abstufung der Stabilität der Suspensionen der modifizierten AK-Kolloide sichtbar. Das bedeutet, mit zunehmendem Oxidationsgrad der AK-Oberfläche werden die Suspensionen unter gleichen Lösungsbedingungen stabiler. Suspensionen der nasschemisch behandelten Kolloide sind sogar bis zu einer AK-Konzentration von 200 mg l^{-1} in Abwesenheit von Kalziumionen im neutralen pH-Wert-Bereich stabil. Unter vergleichbaren Bedingungen ist die kritische AK-Flockulationskonzentration der nasschemisch behandelten AK gegenüber der der unbehandelten AK zu höheren Konzentrationen verschoben.

4.3.2 Stabilität von Aktivkohlesuspensionen in Gegenwart von Natriumdodecylbenzolsulfonat

Wie bereits in Kapitel 4.2.2 diskutiert wurde, führt die Sorption von anionischen Tensiden an AK zu einer negativen Oberflächenladung. Im Folgenden soll der Einfluss von SDBS auf die Stabilität der AK-Suspensionen kurz dargelegt werden. Positiv festzuhalten ist, dass die Suspensionen bereits bei einer Beladung der AK von 4,3 Ma% SDBS ($c_{ges,SDBS}$ = 5 mg l^{-1}) bis zu einer Konzentration von 100 mg l^{-1} im neutralen pH-Wert-Bereich und in Abwesenheit von Kalziumionen stabilisiert werden (Tabelle 19). Diese Befunde stehen qualitativ im Einklang mit Arbeiten zur Stabilisierung von Kohlenstoffnanotube-Suspensionen in Gegenwart von SDS oder SDBS [Hyung et al. 2007, Matarredona et al. 2003, Islam et al. 2003].

Tabelle 19: Stabilität der Suspensionen von B_0 in Gegenwart von SDBS in Abhängigkeit von der Ca^{2+}-Konzentration (pH = 7)

$q_{B0,SDBS}$ [Ma%]	c_{Ca2+} [mM]	c_{B0} [mg l^{-1}]	Stabilität der Suspension
5	0	100	+
5	2	100	-
20	0	100	++
20	0	200	-
20	0,5	100	-

In Gegenwart von Kalziumionen ($c_{Ca2+} \geq 0{,}5$ mM, pH = 7) konnten die Suspensionen mit c_{B0} = 100 mg l^{-1} selbst bei hohen SDBS-Beladungen der AK (20 Ma%) nicht stabilisiert werden. Auf Grund der ökologischen Bedenklichkeit von anionischen Tensiden wurde auf eine Erhöhung der SDBS-Beladung und damit verbunden der Konzentration des frei gelösten SDBS-Anteils verzichtet. Infolge der in Abschnitt 4.3.2 diskutierten Anordnung von SDBS an der AK-Oberfläche ist die Stabilisierung der Kolloidsuspensionen auf die Erhöhung der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Kolloiden untereinander zurückzuführen. Die Abhängigkeit der Stabilität der AK-SDBS-Suspensionen von der Ionenstärke spricht gegen eine signifikante Wirkung von SDBS als sterischer Stabilisator.

4.3.3 Stabilität von Aktivkohlesuspensionen in Gegenwart von Huminsäuren

Eine Alternative zum Zusatz von synthetischen Tensiden stellt der Zusatz von HA als natürlicher Stabilisator dar [Illes und Tombacz 2006, Hyung et al. 2007]. Die experimentellen Befunde der Sedimentationsversuche zeigen, dass die Stabilität der AK-Suspensionen durch

Zugabe von kohlestämmiger HA erhöht werden kann. Bei einem pH-Wert von 7 und c_{Ca2+} = 0 mM werden Suspensionen mit c_{B0} = 100 mg l^{-1} in Gegenwart von nur 10 mg l^{-1} HA stabilisiert. Bemerkenswert ist, dass unter vergleichbaren Bedingungen (pH = 7, c_{Ca2+} = 0 mM) Suspensionen mit einer AK-Konzentration von 1000 mg l^{-1} bei c_{HA} = 400 mg l^{-1} stabil sind.

Tabelle 20: Stabilität von AK-Suspensionen in Gegenwart von HA ($c_{HA,stabil}$: niedrigste getestete HA-Konzentration, bei der eine stabile AK-Suspension erhalten wurde; $c_{HA,instabil}$: höchste getestete HA-Konzentration, bei der keine Stabilisierung des Systems erreicht wurde, Dispersionsmittel: entionisiertes Wasser und $CaCl_2$-Lösung, pH = 7)

c_{B0} [mg l^{-1}]	c_{Ca2+} [mM]	$c_{HA,instabil}$ [mg l^{-1}]	$c_{HA,stabil}$ [mg l^{-1}]
50	2	10	30
50	3	300	n.b.[1]
100	0	5	10
100	1	20	30
100	2	30	50
100	3	100	n.b.[1]
200	0	n.b.[1]	50
200	1	50	75
200	2	75	100
500	0	n.b.[1]	100
500	0,5	100	n.b.[1]
1000	2	200	400
1000	2,5	500	n.b.[1]
5000	2	2500	n.b.[1]

[1] nicht bestimmt

Höhere AK-Konzentrationen wurden nur in Gegenwart von Kalziumionen getestet. Diese Ergebnisse sind als sehr positiv zu bewerten, da die Suspensionen der nativen Kolloide B_0 selbst unter optimalen Bedingungen (entionisiertes Wasser und pH ≥ 10, d. h. alle Oberflächengruppen der AK liegen in dissoziierter Form vor) nur bis zu einer AK-Konzentration von 100 mg l^{-1} stabil sind. Weiterhin wurde ein positiver Effekt auf die Stabilität der AK-HA-Suspensionen in Gegenwart von Kalziumionen deutlich. Mit zunehmender HA-Konzentration werden höhere Ca^{2+}-Konzentrationen tolerierbar (Tabelle 20). Gleichzeitig werden bei konstanter Ionenstärke mit zunehmender HA-Konzentration Suspensionen mit höheren AK-Konzentrationen stabilisiert.

Die kritische Ca^{2+}-Flockungskonzentration wird in Gegenwart von HA erhöht. Trotzdem konnte eine AK-Suspension mit einer Kohlenstoffkonzentration von 50 mg l^{-1} auch durch Erhöhung der HA-Konzentration auf c_{HA} ≤ 300 mg l^{-1} bei c_{Ca2+} > 2 mM nicht stabilisiert werden.

Huminsäuren sind natürliche Komplexbildner. Sowohl die frei gelösten als auch die sorbierten HA-Moleküle sind in der Lage, Kalziumionen zu komplexieren. Die Ca^{2+}-Komplexierung erfolgt vorwiegend über die Carboxylgruppen der HA. Die eingesetzte HA hat einen Carboxylgruppengehalt von 3,4 mval g^{-1} [Georgi 1997]. Bei einer vollständigen Absättigung der Carboxyl-

gruppen mit Kalziumionen würde die Konzentration an frei gelösten Kalziumionen bei einer HA-Konzentration von 100 mg l^{-1} um 0,2 mmol l^{-1} verringert werden. Die elektrischen Leitfähigkeiten von wässrigen Ca^{2+}-Lösungen und AK-HA-Suspensionen mit geringen HA-Konzentrationen ($c_{HA} \leq 100$ mg l^{-1}) waren nicht signifikant verschieden. Die Anwesenheit von HA führte demnach nicht zu einer signifikanten Erniedrigung der Konzentration an frei gelösten Kalziumionen. Die stabilisierende Wirkung der HA-Zusätze ist deshalb deren Konzentrationsverringerung zurückzuführen. Die Existenz einer kritischen Ca^{2+}-Konzentration spricht dafür, dass Huminsäuren überwiegend als elektrostatische Stabilisatoren wirken, d. h. ihre Wirkung als sterische Stabilisatoren ist gering.

Unter den angewandten experimentellen Bedingungen kann davon ausgegangen werden, dass die HA in einer dünnen Schicht adsorbiert und der Partikel umschlossen wird. Das bedeutet, Partikel und Hülle können als homogene Einheit betrachtet werden. Die Adsorption von HA führt zu einer Erhöhung der Oberflächenladungsdichte und damit verbunden zu einer Modifizierung der Höhe der Energiebarriere für die Agglomeration der Kolloide [Kretzschmar und Stichler 1997]. Die bei der Erhöhung der Ca^{2+}-Konzentration eintretende Kompression der elektrischen Doppelschicht begünstigt ihre Agglomeration. Hinzu kommt, dass in Gegenwart von Kalziumionen die negativ geladenen funktionellen Gruppen der kolloidgebundenen HA zumindest teilweise durch diese komplexiert und neutralisiert werden. Dafür sprechen ebenfalls die Ergebnisse der Zetapotenzialmessungen von AK-HA-Suspensionen in Gegenwart von Kalziumionen. Die Zugabe von HA bewirkt keine starken Änderungen der Zetapotenziale, die Vorhersagen über die Stabilität der Suspensionen ermöglichen. Dennoch sind Trends erkennbar (Tabelle 21). Mit zunehmender HA-Konzentration und abnehmender Ionenstärke wird ein stärker negatives Zetapotenzial der HA-beladenen AK-Kolloide beobachtet. Dieser Trend korreliert mit den experimentell ermittelten Stabilitäten der Kolloidsuspensionen.

Tabelle 21: Zetapotenziale von ausgewählten AK-HA-Suspensionen in Abhängigkeit von c_{HA} und c_{Ca2+} (c_{B0} = 100 mg l^{-1}, pH = 7,5)

c_{HA} [mg l^{-1}]	c_{Ca2+}[mM]	$\zeta \pm 2\sigma$ [mV]	Stabilität der Suspension
0	0	n.b.[1]	-
10	0,5	-21,3 ± 0,6	+
10	1	-16,8 ± 1,1	-
10	2	-16,2 ± 0,4	-
20	1	-18,8 ± 0,4	-
50	1	-19,7 ± 1,1	+

[1] nicht bestimmt

In Untersuchungen zum Einfluss der Ca^{2+}-Konzentration auf die Stabilität von HA-beladenen Hämatitpartikeln wurden unter den angewandten Bedingungen ($c_{Hämatit}$ = 30 mg l^{-1} bei c_{HA} = 1 mg l^{-1}) Suspensionen bis zu einer Ca^{2+}-Konzentration von 1 mM stabilisiert [Kretzschmar und Stichler 1997]. Oberhalb dieser Ca^{2+}-Konzentration wurde die Agglomeration der Kolloide beobachtet. Das bedeutet, oberhalb dieser kritischen Ca^{2+}-Konzentration überwiegen die anziehenden gegenüber den abstoßenden Wechselwirkungen bei der Annäherung von zwei

Kolloidpartikeln. Es wurde ein Übergang von reaktionskontrollierten zu transportkontrollierten Bedingungen für die Agglomeration beobachtet. Dies spricht ebenfalls für einen vorwiegend elektrostatischen Stabilisierungseffekt. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die Ionenzusammensetzung sowie die -konzentration des Grundwassers Schlüsselparameter für die Suspensionsstabilität und Mobilität von HA-beladenen Kolloiden in natürlichen Aquiferen sind [Kretzschmar und Stichler 1997]. Die hier dargestellten Ergebnisse untermauern diese Hypothese. Für das System AK-HA-Ca^{2+} stellen alle drei Konzentrationen, d. h. sowohl c_{Ca2+}, c_{AK} und c_{HA}, kritische und limitierende Faktoren dar, so dass die Vorhersage der Stabilität dieses Dreikomponentensystems sehr schwierig ist.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das Agglomerationsverhalten der AK-Kolloide in Suspensionen mit $c_{B0} \leq 200$ mg l^{-1} in Gegenwart von HA und Kalziumionen ($c_{HA} = 100$ mg l^{-1}, $c_{Ca2+} = 2$ mM) durch Rühren der Suspension nicht beeinträchtigt wird. Unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen wurde in Suspensionen mit $c_{B0} > 250$ mg l^{-1} in Gegenwart von Kalziumionen eine langsame Agglomeration der Kolloide beobachtet. Es ist bekannt, dass diese auch durch externen Energieeintrag in das System z. B. durch hydrodynamische Kräfte (z. B. mechanisches Rühren) oder Temperatureintrag und damit verbunden einer Erhöhung der kinetischen Energie der Teilchen gefördert wird [Buffle und Leppard 1995]. Dieser Effekt wird als orthokinetische Agglomeration bezeichnet [Elimelech et al. 1998].

4.4 Untersuchungen zum Transportverhalten von Aktivkohlekolloiden in Aquifersedimenten

Die Zielstellung der durchgeführten Untersuchungen zum Transportverhalten von AK-Kolloiden in porösen Medien bestand darin, mögliche Steuerungsparameter für die Mobilität und die Immobilisierung von AK-Kolloiden beim Durchgang durch poröse Medien zu identifizieren. Verschiedene Autoren konnten zeigen, dass der Transport von Kolloiden durch poröse Medien unter Einsatz von definierten Modellsystemen (Kugelkollektoren wie z. B. Glaskugeln und monodisperse Suspensionen von Latex-Partikeln) mit Hilfe der Filtrationstheorie hinreichend genau beschrieben werden kann. Ziel dieser theoretischen Untersuchungen war, die bestehenden Modelle zu verifizieren. In Kapitel 2.6.1 wurden bereits die Probleme der Anwendbarkeit der Modelle auf reale Systeme dargestellt. Verschiedene Autoren kamen zu dem Schluss, dass die Übertragbarkeit der Modelle auf reale Systeme sowie Verallgemeinerungen sehr schwierig sind [Elimelech et al. 2000, Johnson et al. 1996, Song et al. 1994, Huber et al. 2000]. Obwohl zahlreiche Probleme bereits qualitativ gut beschrieben werden können, sind Vorhersagen unter realen Bedingungen nicht möglich. Problematisch ist weiterhin, dass die im Labormaßstab bestimmten Werte für den Kollisionsfaktor α_D und die Einzelkollektoreffizienz η ebenfalls nur systemabhängige Parameter widerspiegeln. Die Übertragbarkeit dieser Parameter ist somit auf das untersuchte Sedimentmaterial, die gewählten Fließbedingungen und die Art der Kolloide beschränkt.

Die in dieser Arbeit enthaltenen experimentellen Befunde können auf Grund der angewendeten Bedingungen, wie z. B. der chemischen und morphologischen Heterogenität des Sedimentmaterials sowie der Kolloide (Morphologie, Partikelgrößenverteilung der AK-Kolloide, etc.), nur qualitativ und nicht quantitativ mit der DLVO-Theorie und der Filtrationstheorie beschrieben werden. Um die Ablagerungseffizienz der AK-Kolloide mit Hilfe der Filtrationstheorie

charakterisieren zu können, müssen definierte, praktisch irrelevante Modellbedingungen vorliegen (enge Partikelgrößenverteilung und homogenes poröses Filtermedium). Für AK ist die Herstellung von Fraktionen mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilungen als sehr aufwendig einzuschätzen. Eine Fraktionierung durch wiederholte Sedimentation von AK-Suspensionen ist relativ zeitaufwendig und liefert nur eine geringe Ausbeute an Partikeln pro Größenfraktion. Die Zielstellung der Arbeit bestand darin, ein tragfähiges praxisrelevantes System, d. h. eine unter realitätsnahen Bedingungen einspülbare AK-Suspension zu entwickeln. Im Hinblick auf die Entwicklung eines technisch praktikablen Konzeptes zum Aufbau einer In-situ-AK-Barriere sollten die möglichen Steuerungsparameter identifiziert werden. Auf die experimentell aufwendige Bestimmung der systemabhängigen Modellparameter η und α_D wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

4.4.1 Transportverhalten von unbehandelten Aktivkohlekolloiden in sandigen Sedimenten

Einfluss des pH-Wertes des Fließmittels

Zur Beschreibung des Transportverhaltens der AK-Kolloide in den Sandsäulen wurde eine operationelle Größe, die Mobilität, eingeführt.

$$M_{mobil,AK} = \frac{c_{AK,aus}}{c_{AK,ein}} \cdot 100\ \% \qquad \text{Gl. 48}$$

$c_{AK,aus}$ Kohlenstoffkonzentration im Ablauf der Säule [mg C l^{-1}]

$c_{AK,ein}$ Kohlenstoffkonzentration im Zulauf der Säule [mg C l^{-1}]

Entsprechend der Filtrationstheorie ist das Transportverhalten von Kolloiden in porösen Medien u. a. von der Oberflächenladung der Kolloide und der Mineralkörner abhängig. Diese Parameter können durch Variation der Lösungschemie beeinflusst werden. Der Einfluss der elektrostatischen Abstoßung zwischen Mineralkorn- und Kolloidoberfläche sowie zwischen zwei sich annähernden Kolloiden müsste beim Einsatz von verschiedenen AK-Chargen (B_2, C_0 und D_0), die eine vergleichbare Partikelgrößenverteilung jedoch unterschiedliche Oberflächeneigenschaften aufweisen, deutlich werden (Tabelle 22).

Unter den angewendeten experimentellen Bedingungen wurde kein signifikanter Unterschied in der Mobilität der Kolloide der einzelnen Chargen sichtbar. Alle getesteten Aktivkohlen weisen im basischen pH-Wert-Bereich vergleichbare Mobilitäten auf (Tabelle 22). Im neutralen pH-Wert-Bereich wurden die Kolloide der getesteten Aktivkohlen innerhalb einer Transportstrecke von 18 cm vollständig immobilisiert. Entsprechend Gl. 33 ist neben dem Vorzeichen auch der Absolutbetrag des Oberflächenpotenzials φ_0 für die resultierenden elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den sich annähernden Oberflächen entscheidend. Die Abnahme der Mobilität der AK-Kolloide beim Übergang vom basischen in den neutralen pH-Wert-Bereich korreliert mit der Abnahme des Zetapotenzials (Tabelle 22). Entsprechend der DLVO- und der Filtrationstheorie müsste eine Abnahme des Absolutwertes des Oberflächenpotenzials der AK-Kolloide sowohl die Agglomeration als auch die Immobilisierung der Kolloide auf dem Sedimentmaterial begünstigen.

Tabelle 22: Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide von verschiedenen AK-Chargen (B_2, C_0 und D_0) vom pH-Wert und Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften der AK-Chargen (PZC-Werte, IEP-Werte, Zetapotenzial bei verschiedenen pH-Werten) sowie Partikelgrößenverteilung der AK-Kolloide (IEP und Zetapotenzial: c_{KNO3} = 10 mM, c_{AK} = 100 mg l^{-1}, $t_{equil} \geq 12$ h; PZC: Immersionsmethode (c_{NaNO3} = 30 mM, c_{AK} = 25 g l^{-1}, $t_{equil} \geq 12$ h); d_{50}- und d_{90}-Werte mittels Sedimentationsanalyse bestimmt (c_{AK} = 100 mg l^{-1}, Dispergierungsmittel: entionisiertes Wasser, pH = 7); Mobilität: Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1[10], u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{AK,ein}$ = 25 mg l^{-1}, Fließmittel: entionisiertes Wasser)

Parameter	AK		
	B_2	C_0	D_0
$M_{mobil,pH=10} \pm 2\sigma$ [%]	28 ± 9	36 ± 4	33 ± 12
$M_{mobil,pH=7} \pm 2\sigma$ [%]	< 5	6 ± 3	6 ± 4
PZC	9,0 ± 0,1	8,3 ± 0,1	4,5 ± 0,1
IEP	5,6 ± 0,3	3,2 ± 0,3	< 3
$\zeta_{pH=10}$ [mV]	-36 ± 2,5	-43 ± 2,1	-33 ± 2,0
$\zeta_{pH=7}$ [mV]	-28 ± 1,4	-30 ± 2,0	-18 ± 1,5
d_{50} [µm]	3,7	2,7	3,0
d_{90} [µm]	8,5	7,0	6,5

In verschiedenen Studien zur Charakterisierung der Stabilität von Kolloidsuspensionen wurde empirisch beobachtet, dass Suspensionen mit einem Absolutbetrag des Zetapotenzials von ≥ 30 mV als stabil betrachtet werden können [Dörfler 1994]. Unter diesen Bedingungen überwiegt die elektrostatische Abstoßung zwischen den sich annähernden Partikeloberflächen gegenüber den anziehenden Wechselwirkungen. Anhand der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Kriterien für die Einstufung der Stabilität von AK-Suspensionen wurden die eingesetzten AK-Suspensionen als bedingt stabil eingeschätzt. Obwohl das Zetapotenzial der AK-Kolloide D_0 bei einem pH-Wert von 10 nur geringfügig größer ist als das der AK-Kolloide C_0 bei einem pH-Wert von 7, wird ein signifikanter Unterschied in der Mobilität der AK-Kolloide deutlich. Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass kleine Änderungen des Zetapotenzials in diesem Bereich ($|\zeta| \approx 30$ mV), die Mobilität der AK-Kolloide signifikant beeinflussen können. Weiterhin wird deutlich, dass der PZC der Aktivkohlen nicht zur Beschreibung dieser Befunde geeignet ist, da man anhand des PZC-Wertes deutlich andere Oberflächeneigenschaften erwarten würde.

In Tabelle 23 ist die Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B_0 vom pH-Wert des Fließmittels dargestellt. Mit abnehmendem pH-Wert des Fließmittels nimmt der mobile Anteil der AK-Kolloide ab. Die Variation der Lösungschemie des Fließmittels wirkt sich sowohl auf die Partikel-Partikel- als auch auf die Partikel-Oberflächen-Wechselwirkungen aus. Beide Effekte wirken in die gleiche Richtung, d. h. mobilitätsverringernd. Die Mineralkornoberfläche des eingesetzten Sedimentmaterials ist im gesamten betrachteten pH-Wert-Bereich negativ geladen. Der Betrag des Zetapotenzials der AK B_0 nimmt im pH-Wert-Bereich von 10 bis 8 langsam ab (Abbildung 16). Im pH-Wert-Bereich von 8 bis 5 ändert sich das Zetapotenzial der AK-Kolloide sprunghaft zu positiven Werten. In diesem pH-Wert-Bereich reagiert das Kolloidsystem sehr sensibel auf Änderungen der Lösungschemie. Dies wird in der drastischen Verringerung der

[10] Im Folgenden stehen S1 für eine Glassäule mit folgenden Abmessungen: l = 18 cm und d_i = 1,3 cm und Q1 für das Sedimentmaterial Quarzwerke Welferlingen Siebfraktion 500 - 1000 µm mit Ultraschall behandelt (siehe Tabelle 7 und Tabelle 5).

Mobilität der AK-Kolloide im pH-Wert-Bereich 8,5 bis 7 deutlich. Die gute Korrelation der Daten in Abbildung 16 und Tabelle 23 unterstreicht die Relevanz des Zetapotentizals als Parameter zur Beschreibung der Kolloidmobilität.

Tabelle 23: Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide vom pH-Wert des Fließmittels sowie der AK-Suspension (Säulenapparatur: S1, Sedimentmaterial: Q1, $u = 2{,}8\ cm\ min^{-1}$, $c_{B0,ein} = 25\ mg\ l^{-1}$, Aufgabevariante 1, Fließmittel: entionisiertes Wasser, $pH_{Fließmittel} = pH_{AK\text{-}Suspension}$)

pH	10	9,5	9	8,5	8	7	5	3
$\mathbf{M_{mobil,B0} \pm 2\sigma\ [\%]}$	86 ± 5	63 ± 9	50 ± 11	61 ± 10	18 ± 7	< 5	< 5	< 5

Kritisch zu bemerken ist, dass unabhängig vom pH-Wert des Fließmittels mit zunehmender Beladung des Sedimentmaterials mit AK (Mehrfachaufgaben) visuell eine Graufärbung des hellen Sedimentmaterials im Anfangsbereich der Sedimentschüttung beobachtet wurde. Nach der AK-Aufgabe wurde die Säule mit entionisiertem Wasser gespült. Dabei blieb die Graufärbung im Eingangsbereich der Sedimentschüttung erhalten, während entlang der Sandschüttung keine signifikante Verfärbung des Sedimentmaterials beobachtet wurde. Im Folgenden wird noch gezeigt, dass für die Ablagerung der AK-Kolloide vermutlich die Bildung von Agglomeraten eine entscheidende Rolle spielt, die aber erst beim Eintritt in die Sedimentschüttung ausgelöst wird. Entsprechend den Kriterien zur Einstufung der Stabilität von Suspensionen können die eingesetzten AK-Suspensionen über einen Zeitraum von mindestens 2 h als stabil betrachtet werden. Die Versuchsdauer (Injektionszeit) war geringer. Möglicherweise liegt die Stabilitätsgrenze der AK-Suspensionen während des Transportes durch ein poröses Medium deutlich niedriger als die der unbewegten Suspension.

Untersuchungen zum Ablagerungsverhalten von nativen AK-Kolloiden

In den vorangegangenen Untersuchungen wurden erste Hinweise auf die Ablagerung der aufgegebenen AK im Eingangsbereich der Sedimentschüttung erhalten. Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, wurden Säulen mit verschiedener Länge der Packungsbetten mit AK-Kolloiden unter vorteilhaften Bedingungen für die Mobilität beladen. Dabei wurden die Beladungsbedingungen variiert und verschiedene Beladungen der Sedimentmaterialien mit AK erreicht (niedrige AK-Beladungen: Versuch A und C und hohe AK-Beladung: Versuch B). Die Säulen (S1 und S2) wurden bei gleicher Flussrate ($Q_{ges} = 1{,}2\ ml\ min^{-1}$) betrieben. Entsprechend der Geometrie der Säulen ergeben sich verschiedene Abstandsgeschwindigkeiten. Die Abstandsgeschwindigkeit im dem Versuch C (S2-C, $l = 75\ cm$, $d_i = 2{,}6\ cm$) war viermal niedriger als in den Versuchen S1-A und S1-B ($l = 18\ cm$, $d_i = 1{,}3\ cm$).

Unter den getesteten Bedingungen wurde keine signifikante Abnahme des mobilen Anteils der AK-Kolloide bei einem pH-Wert des Fließmittels von 10 gefunden, wenn die Filterstrecke von 18 auf 75 cm erhöht wurde (Tabelle 24). Deshalb wurde der pH-Wert des Fließmediums sowie der AK-Suspensionen auf 9 abgesenkt (Versuche S1-A und S2-C). Bei einem pH-Wert des Fließmittels von 9 wurde eine Abnahme des mobilen Anteils der AK-Kolloide mit zunehmender Länge der porösen Schüttung beobachtet (Tabelle 24).

Tabelle 24: Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B_0 von der Filterstrecke und vom pH-Wert des Fließmittels (Versuche S1-A und S2-C, Säulenapparaturen: S1 (l = 18 cm) und S2 (l = 75 cm), Sedimentmaterial: Q1, S1: u = 2,8 cm min^{-1}, S2: u = 0,7 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 25 mg l^{-1}, Aufgabevariante 1, Fließmittel: entionisiertes Wasser)

pH	$M_{mobil} \pm 2\sigma$ [%] l = 18 cm [1]	l = 75 cm [2]
10	86 ± 7	87 ± 4
9	50 ± 11	23 ± 10

[1] S1-A, [2] S2-C

Im Vergleich zu den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Versuchen wurde hier eine höhere Beladung des Sedimentmaterials mit AK erreicht. Dabei wurde qualitativ die Ausbildung einer graugefärbten Zone im Eingangsbereich der Sedimentschüttung deutlich. Entsprechend der Filtrationstheorie kann die Ablagerung von monodispersen Kolloiden beim Durchgang durch ein poröses Medium mit Hilfe einer Filtrationskinetik 1. Ordnung beschrieben werden (Gl. 43).

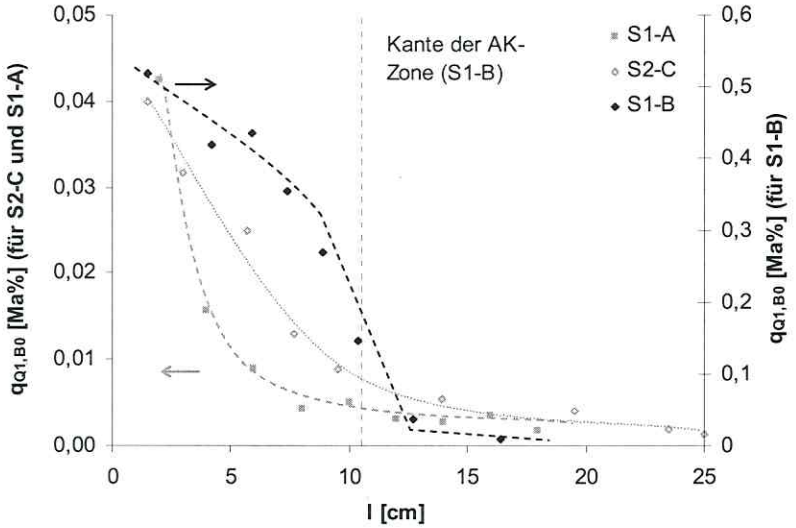


Abbildung 20: Ablagerungsprofil der AK-Kolloide entlang der Säule mit zunehmendem Beladungsgrad (S1-A: aPV = 150, $M_{mobil,B0} \geq 50$ %; S1-B: aPV = 760, $M_{mobil,B0} \geq 30$ %; S2-C: aPV = 35, $M_{mobil,B0} \geq 20$ %; OC-Gehalt von Q1 = 0,005 Ma%)

Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurde die auf dem Packungsmaterial immobilisierte AK-Menge in Abhängigkeit von der Filterstrecke quantitativ bestimmt (Abbildung 20). Ab einer Filterstrecke von ≥ 6 cm für S1-A und ≥ 9,5 cm für S2-C konnte keine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes des Sedimentmaterials nachgewiesen werden, obwohl bei jeder Einspritzung der AK-Kolloide mobile Anteile ≥ 50 % (S1-A) bzw. ≥ 20 % (S2-C) am Säulenausgang gefunden wurden. Das heißt, die Abnahme der AK-Konzentration im Fließmittel über die Säulenlänge wurde in überwiegendem Maße durch eine Ablagerung von AK im Eingangsbereich der Sedimentschüttung hervorgerufen. Die experimentellen Befunde zeigen, dass die Abscheidung

der eingesetzten Kolloide auf dem Sedimentmaterial vermutlich nicht mit Hilfe einer Filtrationskinetik 1. Ordnung beschrieben werden kann. Anhand der experimentellen Befunde stellte sich die Frage, ob dieses Ablagerungsverhalten infolge der Variation des pH-Wertes des Fließmittels auftrat. Im Bereich von pH ≥ 10 erreichen die Zetapotenziale des Sedimentmaterials und der AK-Kolloide nahezu konstante und stark negative Werte. Die Höhe der Energiebarriere, die bei der Annäherung von zwei Kolloiden sowie eines Kolloids an eine Mineraloberfläche überwunden werden muss, müsste unter diesen Bedingungen am größten sein.

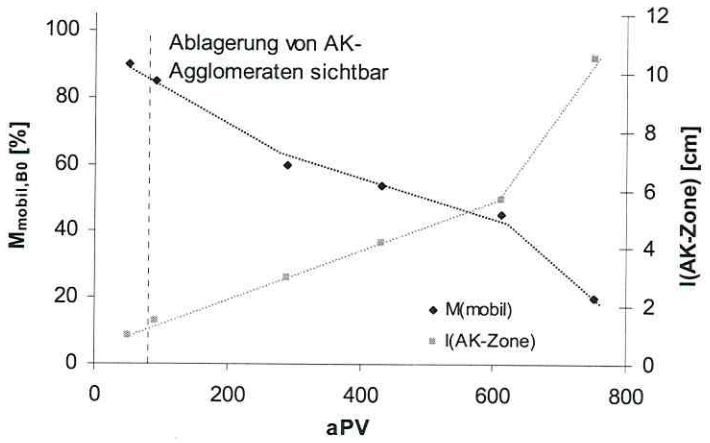


Abbildung 21: Beladung einer mit Sedimentmaterial gefüllten Säule (S1-B) mit AK (Säulenapparatur: S1, Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 30 mg l^{-1}, Aufgabevariante 2, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 10) und Ausdehnung der sichtbaren AK-Zone in Abhängigkeit von aPV[11]

Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurde eine mit Sedimentmaterial gefüllte Säule kontinuierlich mit AK unter vorteilhaften Bedingungen (pH = 10) für die Mobilität der Kolloide beladen (Versuch S1-B, Abbildung 21). Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Versuchen wurden die Fließbedingungen bei diesem Versuch konstant gehalten. Weiterhin wurde beim Versuch S1-B die AK-Suspension direkt als Fließmittel eingesetzt (Aufgabevariante 2). In Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Sedimentationsverhalten einer gepumpten AK-Suspension (c_{B0} ≤ 30 mg l^{-1}) mit dem einer unbewegten vergleichbar ist.
In Übereinstimmung mit den vorangegangenen Experimenten betrug der mobile Anteil der AK-Kolloide bei einem pH-Wert des Fließmittels von 10 ≥ 85 %. Über 80 ausgetauschte Porenvolumina (aPV) wurde die Bildung einer AK-angereicherten Zone im Anfangsbereich der Sedimentschüttung beobachtet. Nach ca. 80 aPV wurde die Ablagerung von einzelnen AK-Agglomeraten in den Porenräumen auf den ersten Zentimetern der Sedimentschüttung sichtbar.
Für die Ablagerung der AK-Kolloide in der Sedimentschüttung wurden zwei Mechanismen beobachtet (Abbildung 22):
a) die *direkte Anlagerung* von Primärteilchen an der Mineralkornoberfläche sowie die Bildung von AK-angereicherten Bereichen auf den Mineralkornoberflächen und

[11] aPV - ausgetauschte Porenvolumen (= geflossenes Volumen bezogen auf das Porenvolumen der Sedimentschüttung = V_{Ges}/V_{Poren})

b) die *Bildung sowie die Ablagerung von Agglomeraten* in den Porenräumen.
Eine qualitative Betrachtung der AK-angereicherten Zone im mikroskopischen Bild zeigt, dass die Beladung des Sedimentmaterials mit AK überwiegend infolge der Ablagerung von flockenförmigen Agglomeraten in den Porenräumen und nur zu einem geringen Anteil infolge der Bildung von AK-angereicherten Bereichen direkt auf den Mineralkornoberflächen erreicht wurde (Abbildung 22). Das bedeutet, dass der Hauptanteil der immobilisierten AK-Kolloide infolge des unerwünschten Effektes der Agglomeration und anschließenden Filtration der Agglomerate aus dem Fließmittelstrom entfernt wurde. Leider kann bei dieser Betrachtung nur der Randbereich der Sedimentschüttung abgebildet werden.

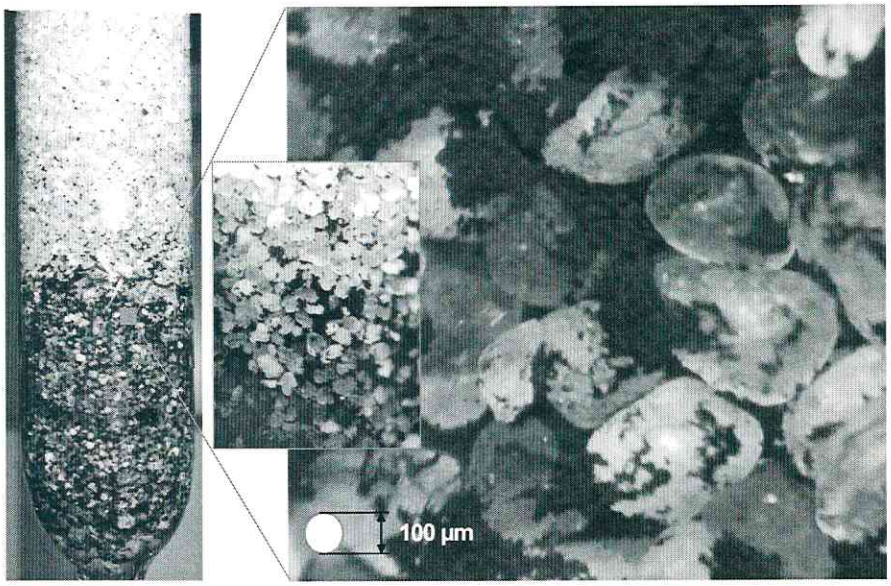


Abbildung 22: Mikroskopische Betrachtung des Sedimentmaterials einer Säule nach der AK-Beladung - Ablagerungsverhalten der AK-Kolloide B_0 entlang einer Sedimentschüttung (Säule S1-B, Säulenapparatur: S1, Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 30 mg l^{-1}, Aufgabevariante 2, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 10)

Überraschend war, dass die Bildung und die Ablagerung dieser flockenförmigen Agglomerate, deren Größe deutlich über der der Primärteilchen liegt (ca. 80 - 100 µm), nur auf den ersten Zentimetern der Sedimentschüttung beobachtet wurden. Die AK-angereicherte Zone endete mit einer scharfen Kante. Nach dieser Zone war das Sedimentmaterial im Vergleich zum Ausgangszustand nur leicht grau gefärbt. Das Ablagerungsprofil der AK-Kolloide für die Säule S1-B ist ebenfalls in Abbildung 20 dargestellt. In Übereinstimmung mit der sichtbaren AK-angereicherten Zone war nur in diesem Bereich eine signifikante Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes des Sedimentmaterials nachweisbar. Die Lage der Zonenkante verschob sich mit zunehmender Betriebsdauer in Fließrichtung (Abbildung 21). Gleichzeitig wurde eine Abnahme des mobilen Anteils der AK-Kolloide sichtbar (aPV > 160). Diese experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass mit zunehmender Beladungszeit neben dem beschriebenen Agglomerationsphänomen andere oder dadurch bedingte Effekte die Ablagerung der AK-Kolloide begünstigen. Mög-

liche Hypothesen für eine Erklärung der Abnahme des mobilen Anteils der AK-Kolloide mit zunehmender Betriebszeit könnten sowohl die Wirkung der Agglomerate in den Porennräumen und/oder der direkt auf dem Sedimentmaterial immobilisierten AK-Kolloide als Filtermedium sein (Ripening-Effekt).

Eine visuelle Betrachtung der AK-Zone wies darauf hin, dass die Dichte der Flocken über die Länge der Zone abnimmt. Während der Eingangsbereich als eine homogene schwarze Zone betrachtet werden konnte, waren im oberen Randbereich noch einzelne Flocken erkennbar. Dies spricht qualitativ dafür, dass der Anfangsbereich der Sedimentschüttung infolge des Aufwachsens der AK-Agglomerate langsam zugesetzt wird. Am Ende der AK-Aufgabe betrug der mobile Anteil immer noch 30 %. Möglicherweise können die AK-Kolloide, die diesen kritischen Anfangsbereich passiert haben, unter diesen Bedingungen über Transportstrecken von einigen Metern transportiert werden.

In Batchexperimenten konnte gezeigt werden, dass die eingesetzten AK-Suspensionen als stabil zu betrachten sind und deren Homogenität durch mechanische Beanspruchung z. B. Druck beim Durchgang durch den Pumpenkopf nicht beeinträchtigt wird. Die Betrachtung des Säulenzulaufes zeigte, dass die AK-Kolloide dort noch homogen verteilt, d. h. als Primärteilchen, vorlagen. Offensichtlich spielt bei der Ablagerung der AK-Kolloide die Bildung von Agglomeraten eine Rolle, die erst beim Eintritt in die Sedimentschüttung ausgelöst wird. Für diesen Aspekt spricht auch, dass bei der Umkehr der Fließrichtung im Säulenversuch (Durchströmung der Säule von oben nach unten) die Ablagerung von AK-Agglomeraten ebenfalls im Anstrombereich beobachtet wurde.

Mögliche Hypothesen für die Erklärung des beobachteten Immobilisierungsverhaltens der AK-Kolloide sind:

I) die *Existenz einer mobilen und einer immobilen Fraktion* von Kolloiden, d. h. ein Effekt, der auf Grund der Partikelgrößenheterogenität der suspendierten Partikel hervorgerufen werden kann;

II) die *Erhöhung der Kontaktwahrscheinlichkeit* zwischen zwei Kolloiden bei der Passage von Engstellen in der Porenstruktur des Sedimentmaterials;

III) *spezifische Wechselwirkungen* (starke Van-der-Waals-Wechselwirkungen) zwischen den AK-Kolloiden, d. h. die abgelagerten Kolloide begünstigen die Ablagerung von weiterer AK sowie

IV) die Initiierung der Agglomeration infolge eines *spezifischen Strömungsprofils* am Säulenanfang (scherinduzierte Agglomeration).

Um zu untersuchen, ob eine mobile und eine immobile AK-Fraktion vorliegen (Hypothese I), wurde eine mit Sand gefüllte Säule mit AK (B_0) beladen (Säulenapparatur: S1, Sedimentmaterial: Q1, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 10, dabei war $M_{Mobil,B0} \geq 85$ %). Anschließend wurde die auf dem Packungsmaterial immobilisierte AK gewonnen. Bei der Wiederaufgabe auf eine frisch präparierte Sedimentsäule betrug der mobile Anteil der AK-Kolloide $M_{mobil} = 65 \pm 8$ %. Wenn eine leicht immobilisierbare AK-Fraktion existiert, dann müsste diese bei der Wiederaufgabe unter identischen Bedingungen wieder weitgehend immobilisiert werden. Dies wurde jedoch nicht beobachtet.

Das Agglomerationsphänomen wurde selbst dann beobachtet, wenn die AK-Konzentration im Eluat nur um ca. 10 - 15 % abgenommen hatte, d. h. es wurde keine signifikante Abnahme der

AK-Konzentration im Fließmittel über die Säulenlänge von 18 cm beobachtet. Wenn sich die Ablagerungsbedingungen über die Säulenlänge nicht ändern, dann müsste dieser Effekt, d. h. die Bildung und Ablagerung von Agglomeraten, über die gesamte Säulenschüttung beobachtet werden. Dies war jedoch nicht der Fall, so dass die Hypothese II als mögliche Erklärung nahezu auszuschließen ist.

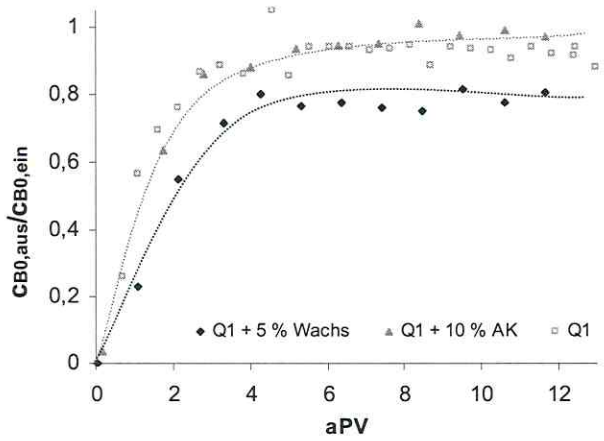


Abbildung 23: Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B_0 vom Säulenmaterial (Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterialien: Q1, Q1 + 5 % Romonta Wachskugeln (d = 500 - 1000 µm), Q1 + AK (Filtrasorb TL 830 (Chemviron), d = 500 - 1000 µm), u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 25 mg l^{-1}, Aufgabevariante 1, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 10)

Um die Hypothese III zu prüfen, d. h. ob hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den bereits immobilisierten und den vorbeiströmenden AK-Kolloiden die Ablagerung dieser begünstigen, wurden das Sandmaterial Q1 zum einen mit granulierter AK (10 Ma%) und zum anderen mit Wachskugeln (5 Ma%) gemischt und die jeweilige Mischung als Säulenmaterialien getestet. Unter den angewendeten Bedingungen passieren die AK-Kolloide bei einem AK:Q1-Masseverhältnis von 10:1 nahezu ungehindert die Sedimentschüttung (Abbildung 23). Unter den eingesetzten Fließbedingungen müsste die AK-Oberfläche eine negative Oberflächenladung aufweisen (PZC_{TL830} = 8,2 ± 0,5; mittels Immersionsmethode bestimmt). Offensichtlich überwiegen die abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen gegenüber den möglichen anziehenden Van-der-Waals-Kräften. Das eingesetzte Q1:AK-Verhältnis ist deutlich höher als die AK-Beladung des Sedimentmaterials in den vorherigen Versuchen. Beim Einbau von Wachskugeln (5 Ma%), die eine unpolare Oberfläche besitzen und eine geringe Oberflächenladung aufweisen sollten, wurde ein etwas geringerer mobiler Anteil der AK-Kolloide (M_{mobil} = 80 %) gegenüber der reinen Sandschüttung beobachtet. Jedoch führte die Erhöhung des Wachskugelanteils des Packungsmaterials auf 18 Ma% auch nicht zu einer drastischen Verringerung des mobilen Anteils der AK-Kolloide ($M_{mobil,B0}$ = 74 ± 7 %). Weiterhin wurde keine Agglomeratbildung über die gesamte Säulenlänge beobachtet. Denkbar ist, dass die Abnahme der Mobilität der AK-Kolloide beim Einbau von unpolaren Materialien neben der Verringerung der elektrostatischen Abstoßungskräfte auch auf Veränderungen der anziehenden Van-der-Waals-Kräfte zurückzuführen ist. Die Größe sowie die Reichweite der Van-der-Waals-

Kräfte werden durch die materialspezifische Hamaker-Konstante beeinflusst. Vergleichbare Befunde wurden von Elimelech et al. [2000] publiziert. Sie zeigten, dass der Betrag des Zetapotenzials von Quarzsandoberflächen durch Silanisierung der Hydroxylgruppen geringer wird. Darüber hinaus beobachteten sie, dass die Mobilität von monodispersen Quarzkolloiden (d = 0,3 µm) mit zunehmendem Silanisierungsgrad der Quarzsandoberflächen abnimmt. Sie führen dies auf den Übergang von unvorteilhaften zu vorteilhaften Bedingungen für die Ablagerung zurück. Bei einem Silanisierungsgrad von ≥ 95 % wurde eine vollständige Immobilisierung der Quarzkolloide innerhalb einer Strecke von 8 cm beobachtet. Leider treffen sie keine Aussagen über das qualitative Ablagerungsverhalten der Kolloide auf dem Sedimentmaterial.
Die hier dargestellten Ergebnisse sprechen gegen eine dominante Rolle von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den sich annähernden AK-Oberflächen und somit für die angenommene elektrostatische Abstoßung. Vermutlich ist die Abnahme der Mobilität der AK-Kolloide mit zunehmender Beladung des Sedimentmaterials im Eingangsbereich der Schüttung in dem oben beschriebenen Säulenversuch S1-B auf Filtrationseffekte, hervorgerufen durch die abgelagerten AK-Agglomerate, zurückzuführen.

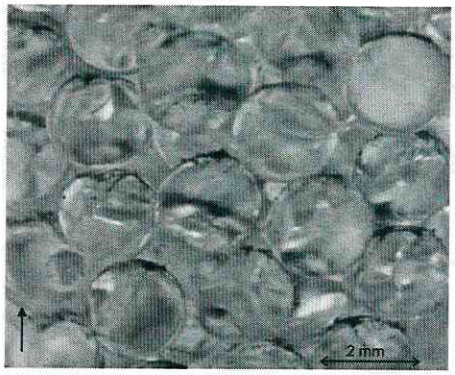


Abbildung 24: Mikroskopische Betrachtung der Glaskugelschüttung nach der AK-Beladung (Säulenapparatur: S1, Säulenmaterial: Glaskugeln (d = 2 mm) $h_{Schicht}$ = 5 cm anschließend Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 30 mg l^{-1}, Aufgabevariante 2, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 10)

Um zu untersuchen, wie stark der Agglomerationseffekt im Säuleneingangsbereich durch die Korngrößenverteilung des Filtermediums (und damit verbunden einem spezifischen Strömungsprofil am Säuleneingang) beeinflusst wird, wurden anstelle von grobkörnigem Sandmaterial monodisperse Glaskugeln (d = 2 mm) in den Anfangsbereich der Säule eingebaut und vergleichbare AK-Beladungsbedingungen eingestellt. Beim Einbau von monodispersen Kugeln liegt vermutlich ein homogeneres Strömungsfeld als beim Einbau von Mineralkörnern (d = 1 - 2 mm) vor. Dabei wurde die Ablagerung von AK-Agglomeraten im Eingangsbereich sowie im Übergangsbereich Glaskugel-/ Sedimentschüttung beobachtet. Im Gegensatz zum Einbau von Sandmaterialien wurde im Bereich der Glaskugelschüttung die Ablagerung der AK-Agglomerate auf den Oberseiten der Glaskugeln, d. h. in den strömungsberuhigten Bereichen, und nicht im Porenraum sichtbar (Abbildung 24). Gleichzeitig wurde die direkte Anlagerung von AK-Primärteilchen an die Glaskugeloberflächen sowie die Bildung von zusammenhängenden AK-angereicherten Bereichen nur in einem geringen Ausmaß beobachtet.

Die Ergebnisse liefern Hinweise darauf, dass die Agglomeration der AK-Kolloide beim Wechsel des Strömungsprofils und der Fluiddynamik hervorgerufen werden. Vermutlich ist die Stabilitätsgrenze der bewegten Suspension gegenüber der der unbewegten und der gerührten Suspension verschoben. Ein Beispiel für einen durch die Flüssigkeitsbewegung hervorgerufenen Agglomerationsmechanismus ist die scherinduzierte oder orthokinetische Agglomeration [Berre et al. 1998]. Dieser Effekt müsste beim Vorliegen von Partikeln mit einer relativ breiten Partikelgrößenverteilung sowie bei der Änderung von Strömungsbedingungen, wie z. B. im Anstrombereich der Sedimentschüttung, begünstigt werden. Um Bedingungen, unter denen die orthokinetische Agglomeration begünstigt werden müsste, zu simulieren, wurden AK-Suspensionen (B_0, $c_{B0} = 100$ mg l^{-1}) durch Kanülen mit unterschiedlichem Innendurchmesser ($0{,}01 \leq d_i \leq 0{,}1$ mm) gepumpt (Pumpgeschwindigkeit: 1 ml min^{-1}) und anschließend das Sedimentationsverhalten der AK-Kolloide charakterisiert. Alle Suspensionen wiesen ein vergleichbares Sedimentationsverhalten wie eine unvorbehandelte Referenzprobe (unbewegte AK-Suspension) auf. Theoretische Abschätzungen zeigten, dass die gewählten Innendurchmesser der Kanülen im gleichen Größenbereich wie die Durchmesser der Strömungskanäle des Sedimentmaterials liegen sollten. Möglicherweise können mit Hilfe der gewählten Versuchsanordnung die komplexen Strömungsbedingungen im Eingangsbereich der Sedimentschüttung nicht abgebildet werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das beobachtete Ablagerungsverhalten der nativen AK-Kolloide B_0 noch nicht befriedigend beschrieben werden kann. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zeigen, dass deren Ablagerung vermutlich infolge eines Agglomerationsprozesses hervorgerufen wird, der erst beim Eintritt in die Sedimentschüttung initiiert wird. Als wahrscheinlichste Ursache dafür sind Strömungseffekte zu betrachten. Ähnliche Befunde wurden unter vergleichbaren Bedingungen beim Einsatz von nasschemisch behandelten ($B_{H2O2,1}$ sowie $B_{H2O2,2}$) und von SDBS-beladenen AK-Kolloiden sowie bei stärker agglomerationsfördernden Bedingungen, d. h. bei höheren Ca^{2+}- und AK-Konzentrationen, auch beim Einsatz von HA-beladenen AK-Kolloiden erhalten.

Einfluss der Partikelgröße

Der Einfluss der Partikelgröße auf die Mobilität der AK-Kolloide wird beim Einsatz von Fraktionen einer AK-Sorte mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen deutlich (Tabelle 25). Entsprechend der Filtrationstheorie werden in diesem Fall die Unterschiede in der Einzelkollektoreffizienz η durch die Unterschiede in dem Transportwiderstand η_0 bestimmt (Haftwahrscheinlichkeit α_D = konstant). Im neutralen pH-Wert-Bereich wurde für alle getesteten AK-Chargen eine vollständige Immobilisierung der Kolloide während des Transports durch die 18 cm lange Säule beobachtet. Bei einem pH-Wert des Fließmittels von 10 wurde folgende Abstufung des mobilen Anteils der AK-Kolloide gefunden: $M_{mobil,B0} > M_{mobil,B1} > M_{mobil,B2}$. Unter den angewendeten Bedingungen sind die Kolloide von B_0 ($d_{50} = 0{,}8$ µm) potenziell mobil. Die geringe Mobilität der AK-Kolloide B_1 und B_2 könnte auf das Vorhandensein von größeren Partikeln zurückgeführt werden. Die Partikelgröße der Aktivkohlen nimmt in der Reihenfolge B_0, B_1 und B_2 zu (Tabelle 25). Auch bei diesen Versuchsreihen wurde qualitativ die Ablagerung von AK bevorzugt im Anfangsbereich der Sedimentschüttung beobachtet. Entsprechend der Filtrationstheorie sowie DLVO-Theorie nehmen mit zunehmendem Partikeldurchmesser die

Agglomerationsrate ab sowie die Ablagerungseffizienz zu [O´Melia und Tiller 1987]. Die Abnahme der Mobilität der AK-Kolloide mit zunehmender Partikelgröße steht sowohl im Einklang mit der Filtrationstheorie als auch mit den Modellen zur orthokinetischen Agglomeration.

Tabelle 25: Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B von der Partikelgröße und dem pH-Wert des Fließmittels sowie die Partikelgrößenverteilung (Mobilität: Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{AK,ein}$ = 25 mg l^{-1}, Aufgabevariante 1, Fließmittel: entionisiertes Wasser; d_{50}- und d_{90}-Werte mittels DLS bestimmt)

Parameter	AK		
	B_2	B_1	B_0
$M_{mobil,pH=10} \pm 2\sigma$ [%]	28 ± 9	50 ± 13	86 ± 5
$M_{mobil,pH=7} \pm 2\sigma$ [%]	< 5	< 5	< 5
d_{50} [µm]	3,2	1,6	0,8
d_{90} [µm]	6,0	3,2	1,6

Die Partikelgrößenverteilung der AK-Kolloide B_0 wurde vor und nach dem Durchgang durch die Säule mit Hilfe von verschiedenen Methoden aufgenommen (Laserbeugung, Coulter-Methode). Entsprechend der Filtrationstheorie würde man bei der Aufgabe einer Kolloidsuspension, die eine breite Partikelgrößenverteilung aufweist, eine Stauchung des Partikelgrößenspektrums erwarten. Bei der Aufgabe einer Suspension von B_0 auf eine mit Sand gefüllte Säule unter unvorteilhaften Bedingungen wurden Hinweise auf eine leichte Verschiebung des Partikelgrößenspektrums hin zu kleineren Partikeldurchmessern für die Kolloide gefunden (Abbildung 25 und

Tabelle **26**). Das heißt, unter den angewendeten Bedingungen wurden Partikel mit einem Durchmesser größer 1 µm bevorzugt abgelagert. Sowohl die Ergebnisse der Coulter-Methode als auch der Laserbeugung sprechen für diesen Trend. In Abschnitt 4.1.3 wurde bereits diskutiert, dass Absolutwerte nur durch mikroskopische Methoden erhalten werden. Die optische Mikroskopie stand aber zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit zur Verfügung. Für detailliertere Aussagen sind weitere Untersuchungen nötig.

Tabelle 26: Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von AK-Kolloiden B_0 vor und nach der Elution mit Hilfe der Laserbeugung (Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 25 mg l^{-1}, Aufgabevariante 1, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 10)

AK-Suspension	d_{50} [µm]	d_{90} [µm]
vor Aufgabe	0,8	1,6
nach Elution	0,5	1,6

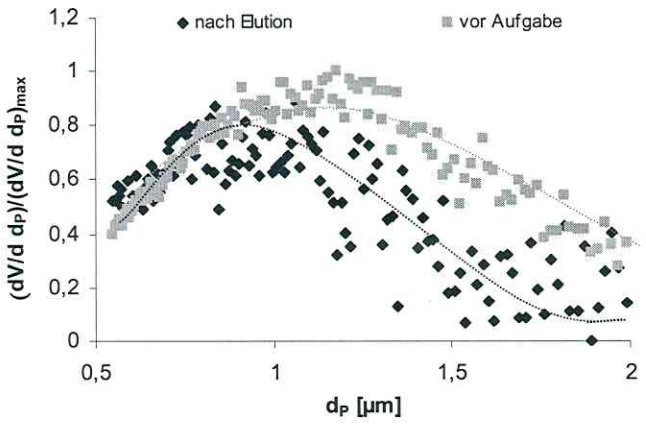


Abbildung 25: Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von AK-Kolloiden B_0 vor und nach der Elution mit Hilfe des Coulter-Counters (Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 25 mg l^{-1}, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 10, $M_{mobil,B0}$ = 86 %, gestrichelte Linie gibt den Trend an)

Die Herstellung von AK-Partikeln mit einem geringeren Partikeldurchmesser (d_{90} < 1 µm) konnte auch durch Variation der Mahlbedingungen mit dem Nassmahlverfahren nicht erreicht werden. Die erreichbare minimale Größe der AK-Partikel ist durch die Mahlbedingungen sowie die Eigenschaften des Materials limitiert. Eine weitere Verlängerung der Mahlzeit bewirkte keine weitere Absenkung der mittleren Partikelgröße. Möglicherweise stellt sich aufgrund der Re-agglomerationserscheinungen nach dem Erreichen einer bestimmten Partikelgröße ein Gleichgewichtszustand zwischen Agglomeration und Zerstörung der AK-Partikel ein, so dass trotz steigenden spezifischen Energieeintrags kein weiterer Zerkleinerungsfortschritt erreicht wird.
Laut Aussagen des Mahlunternehmens (Alpine Hosokawa) stellen die Energiekosten für die erforderliche längere Mahlzeit zur Gewinnung der feineren, aber potenziell mobileren AK-Fraktion (B_0 gegenüber B_1) im Vergleich zum benötigten Arbeitsaufwand (Reinigung, Vorbereitung der AK-Schlämme) keinen wesentlichen Kostenfaktor dar. Die Nassmahlung stellt kein gängiges Verfahren zur Herstellung von Partikeln im Nanometerbereich dar. Deshalb gibt es nur wenige Firmen, die solche Technologien anbieten. Dennoch würden die Kosten für eine großtechnische Mahlung pro Tonne AK wahrscheinlich deutlich unter den Kosten liegen, die sich aus der Mahlung im Technikumsmaßstab (ca. 5 kg AK) hochrechnen lassen.

Einfluss der Ionenstärke des Fließmittels - Elektrolytkonzentration und Art des dominierenden Gegenions

In Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Ionenstärke des Fließmittels als ein Parameter zur Steuerung des Transportverhaltens von AK-Kolloiden durch Sandschüttungen betrachtet werden kann. Um zu untersuchen, ob dieser Effekt gezielt z. B. zur Steuerung der Ablagerung der AK-Kolloide genutzt werden kann, wurde ein erweiteter Versuchsaufbau, in dem zwei Säulen (S1) hintereinander geschaltet wurden, eingesetzt. Die 1. Säule wurde mit entionisiertem Wasser (pH = 10) als Fließmittel betrieben. Vor der 2. Säule wurden Salzlösungen in den Fließmittelstrom injiziert und damit die Ionenstärke des Fließmittels von Säule 2 variiert. Beim Einsatz von entionisiertem Wasser als Fließmittel ohne Salzzugabe vor

der Säule 2 betrug der mobile Anteil der AK-Kolloide B_0 im Eluat nach einer Transportstrecke (Gesamtlänge der Sandschüttung) von 36 cm 83 ± 5 %. Mit zunehmender Ionenstärke des Fließmittels in Säule 2 nimmt der auf der Sedimentschüttung immobilisierte Anteil der AK-Kolloide zu (Tabelle 27). Die Bestimmung der auf dem Packungsmaterial der Säulen 1 und 2 immobilisierten Anteile zeigte, dass auf der mit Salz gespülten Sedimentschüttung deutlich mehr AK ($m_{B0,immobil,2.Säule}$ = 3,4 mg) abgelagert wurde, als auf der mit entionisiertem Wasser gespülten ($m_{B0,immobil,1.Säule}$ = 0,9 mg). Die Wiederfindung der AK betrug 87 %.

Tabelle 27: Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B_0 von der Ionenstärke des Fließmediums (Reihenschaltung von zwei Säulen (S1, l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 25 mg l^{-1}, Aufgabevariante 1, Fließmittel: entionisiertes Wasser, NaCl- sowie $CaCl_2$-Lösungen, die Ionenstärke des Fließmittels wurde erst vor der zweiten Säule erhöht, pH = 10)

Ionenstärke [mM]	c_{NaCl} [mM]	c_{CaCl2} [mM]	$M_{mobil,B0}$ ± 2σ [%]
0,1[1]	0	0	83 ± 1
0,2[1]	0,1	0	74 ± 1
5	5	0	39 ± 6
15	15	0	35 ± 4
0,4[1]	0	0,1	60 ± 4
3	0	1	< 5
15	0	5	< 5
Leitungswasser[2]			< 5

[1] durch die Lauge verursachte Ionenstärke liefert einen signifikanten Beitrag zur Ionenstärke der AK-Suspension

[2] $c_{Ca2+}+c_{Mg2+}$ = 5,4 mM

Im Vergleich zu NaCl als Elektrolyt wurde bei Verwendung von $CaCl_2$ schon bei einer zehnfach geringeren molaren Konzentration eine vollständige Immobilisierung der AK-Kolloide beobachtet (Tabelle 27). Bei gleicher Ionenstärke der Suspensionen wurde ebenfalls ein stärkerer Effekt auf die Ablagerungseffizienz sowie auf die Agglomerationsrate in Gegenwart der zweiwertigen Kalziumionen beobachtet. Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass infolge der Vermischung der injizierten Salzlösung höherer Ionenstärke mit dem Fließmittelstrom geringer Ionenstärke und damit verbunden einer Erhöhung der Ionenstärke des Fließmittels die AK-Kolloide immobilisiert werden.

Gleichzeitig wurde die bevorzugte Ablagerung der Kolloide am Eingang von Säule 1 und 2 beobachtet. Entsprechend der DLVO-Theorie begünstigt eine Erhöhung der Ionenstärke sowohl die Agglomeration von Kolloiden als auch die Ablagerung der Kolloide an den Feststoffoberflächen. Beide Prozesse führen zu einer Abnahme der Mobilität der Kolloide.

Einfluss der Korngröße der Sedimentmatrix

Der Einfluss der Korngröße der Sedimentmatrix auf die Mobilität der AK-Kolloide B_0 bei einem pH-Wert von 10 ist in Tabelle 28 dargestellt. Beim Einsatz von Sedimentmaterialien mit einer relativ engen Korngrößenverteilung ohne Feinkornanteil (Siebfraktionen: 500 - 1000 µm und 250 - 500 µm) sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Die Mobilität der AK-Kolloide nimmt leicht ab, wenn feinkornhaltige sowie stark heterogene Materialien eingebaut werden. Mit

abnehmendem Mineralkorndurchmesser nimmt die Mineralkornoberfläche der in der Sedimentschüttung vorhandenen Sandkörner zu. Denkbar ist, dass die geringe Abnahme der Mobilität auf eine höhere Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Kolloid- und Mineralkornoberfläche zurückzuführen ist. Der Einfluss von feinkornhaltigem Material auf die Mobilität der AK-Kolloide wird in Abschnitt 4.6.2 ausführlich diskutiert.

Tabelle 28: Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide von der Korngröße des Sandmaterials (Säulenapparatur: S1, Säulenmaterial: Quarzwerke Welferlingen Q mit US behandelt, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 20 mg l^{-1}, Aufgabevariante 1, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 10)

Korndurchmesser der Sandfraktion [µm]	$M_{mobil,B0}$ ± 2σ [%]
63 - 1000	78 ± 15
63 - 250	65 ± 10
250 - 500	98 ± 1
500 - 1000	86 ± 7

4.4.2 Transportverhalten von modifizierten Aktivkohlekolloiden in sandigen Sedimenten

In Abschnitt 4.4.1 wurde festgehalten, dass die Zusammensetzung des Fließmittels zur Steuerung der Oberflächenladungsdichte und des Zetapotenzials und damit verbunden zur Steuerung der Mobilität der AK-Kolloide genutzt werden kann. Neben dem diskutierten Agglomerationsphänomen sprechen die Ergebnisse dafür, dass die geringe Mobilität und bevorzugte Immobilisierung der AK-Kolloide im neutralen pH-Wert-Bereich und bei geringen Ionenstärken auf deren geringe negative Oberflächenladung und damit auf das Vorliegen von vermutlich vorteilhaften Bedingungen für die Partikelablagerung zurückgeführt werden kann. Die Einstellung der erforderlichen Bedingungen für eine hohe Mobilität der unbehandelten AK-Kolloide in einem Aquifer ist infolge der z. T. hohen Pufferkapazität von Grundwasser und der Aquifermatrix technisch schwer realisierbar. Ebenso gestaltet sich eine totale Absenkung der Ionenstärke auf nahezu null als schwierig. Die Injektion der AK-Kolloide sollte deshalb möglichst unter realitätsnahen Bedingungen erfolgen.

Entsprechend der Filtrationstheorie ist die Mobilität der Kolloide in porösen Medien beim Vorliegen von unvorteilhaften Bedingungen für eine Ablagerung begünstigt. In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass die Oberflächenladungsdichte der nativen AK-Kolloide B_0 sowohl durch nasschemische Behandlung als auch durch Beladung der AK-Oberfläche mit anionischen organischen Substanzen (SDBS oder kohlenstämmiger HA) erhöht werden kann. Weiterhin wurde bereits festgehalten, dass dadurch die Stabilität von Suspensionen der modifizierten AK-Kolloide infolge der Erhöhung der abstoßenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen positiv beeinflusst wird. Im folgenden Abschnitt sollte das Transportverhalten der modifizierten AK-Kolloide in Sedimenten untersucht werden.

Transportverhalten von nasschemisch behandelten Aktivkohlekolloiden in Sedimenten

In Tabelle 29 ist die Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide $B_{H2O2,1}$ und $B_{H2O2,2}$ vom pH-Wert und der Vorbehandlungsmethode der AK dargestellt. Bei hohen pH-Werten (pH ≥ 10) weisen die unbehandelten (B_0) und die mit H_2O_2 bei pH 7 ($B_{H2O2,1}$) und pH 3 ($B_{H2O2,2}$,) vorbehandelten

AK-Kolloide vergleichbare Mobilitäten auf (Tabelle 29). Beim Übergang in den neutralen bis hin in den sauren pH-Wert-Bereich wird eine Abstufung der Mobilität der AK-Kolloide in Abhängigkeit von der Behandlungsweise erkennbar. Im Vergleich zu den unbehandelten können die behandelten AK-Kolloide im neutralen pH-Wert-Bereich als potenziell mobil eingestuft werden, d. h. bei der Aufgabe von $B_{H2O2,1}$ und $B_{H2O2,2}$ wurde nur eine geringe Abnahme der AK-Konzentration im Fließmittel über die Säulenlänge von 18 cm sichtbar. Weiterhin wird die unterschiedliche Effizienz der beiden Vorbehandlungsmethoden deutlich. Bei einem pH-Wert von 5 konnten keine signifikanten Mengen der AK-Kolloide $B_{H2O2,1}$ im Eluat detektiert werden, während unter vergleichbaren Bedingungen der mobile Anteil der Kolloide $B_{H2O2,2}$ ca. 85 % betrug. Der Übergang von unvorteilhaften zu vorteilhaften Bedingungen für die Ablagerung findet bei der AK $B_{H2O2,1}$ schon im neutralen bis schwach sauren und bei $B_{H2O2,2}$ erst im sauren pH-Wert-Bereich statt.

Tabelle 29: Vergleich der Mobilitäten der AK-Kolloide in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Vorbehandlungsmethode (Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B(H2O2,2/1),ein}$ = 40 mg l^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 25 mg l^{-1}, Fließmittel: entionisiertes Wasser)

pH	$M_{mobil,B0} \pm 2\sigma$ [%]	$M_{mobil,B(H2O2,1)} \pm 2\sigma$ [%]	$M_{mobil,B(H2O2,2)} \pm 2\sigma$ [%]
10	86 ± 5	91 ± 5	100 ± 3
8	18 ± 7	98 ± 8	98 ± 6
7	< 5	76 ± 9	96 ± 9
5	< 5	< 5	88 ± 7
3	< 5	< 5	< 5

Im Vergleich zu B_0 nimmt das Zetapotenzial der AK-Kolloide $B_{H2O2,2}$ mit zunehmendem pH-Wert der Lösung stetig ab und ist im gesamten betrachteten pH-Wert-Bereich negativ (Abbildung 16). Vermutlich kann die geringe Mobilität von $B_{H2O2,2}$ im sauren pH-Wert-Bereich auf die geringe elektrostatische Abstoßung zwischen den AK-Kolloiden selbst sowie zwischen der Mineralkornoberfläche und der AK-Kolloidoberfläche zurückgeführt werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen als ein wichtiges Hilfsmittel zur Steuerung der Kolloidmobilität betrachtet werden können. Darüber hinaus wird qualitativ deutlich, dass die Behandlung der AK mit H_2O_2 unter sauren Bedingungen eine effektive Methode zur Erhöhung der Oberflächenladungsdichte im neutralen pH-Wert-Bereich darstellt. Auf Grund der Instabilität von AK-Suspensionen der nasschemisch behandelten Aktivkohlen in Gegenwart von Kalziumionen wurden keine Säulenversuche unter Variation des Salzgehaltes des Fließmittels durchgeführt.

Transportverhalten von mit Natriumdodecylbenzolsulfonat beladenen Aktivkohlekolloiden in Sedimenten

Einfluss der SDBS-Konzentration

Neben der Fragestellung, ob die Mobilität der AK-Kolloide im neutralen pH-Wert-Bereich durch Adsorption des anionischen Tensids SDBS gesteigert werden kann, stand die Frage, welche SDBS-Beladung der AK-Kolloide für eine hinreichende Mobilität notwendig ist, im Mittelpunkt der durchgeführten Untersuchungen. Vorteilhaft ist, dass die Sorptionsisotherme von SDBS an

AK im Anfangsbereich sehr steil verläuft. Die Konzentration des frei gelösten SDBS-Anteils, der mit dem Fließmittel transportiert wird, ist als sehr gering einzuschätzen. In Gegenwart von 100 mg l^{-1} B_0 und $c_{ges,SDBS} \leq 5$ mg l^{-1} lag die Konzentration des frei gelösten SDBS-Anteils unter der NWG der UV-spektroskopischen Methode (NWG < 1,5 mg l^{-1}). Daraus ergibt sich eine SDBS-Beladung auf der AK (B_0) von > 3,5 Ma%. Entsprechend der ermittelten Freundlich-Parameter (Extrapolation der Isotherme) sollte unter diesen Bedingungen SDBS nahezu vollständig sorbiert vorliegen.

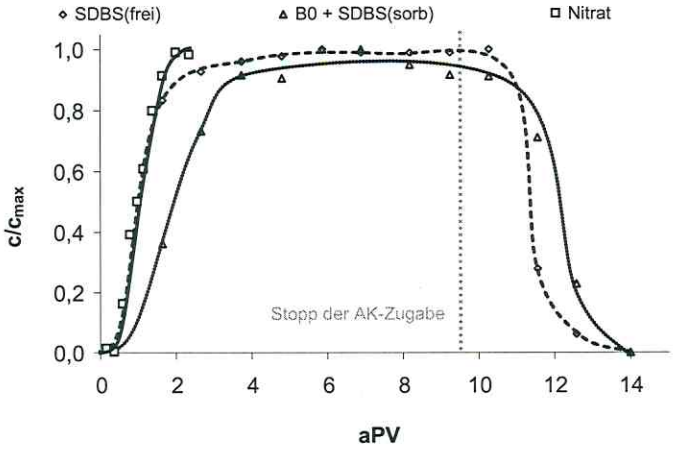


Abbildung 26: Durchbruchskurven von Nitrat und SDBS-beladenen AK-Kolloiden (Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, PV = 9,5 ml, $c_{TC,ein}$ = 23,5 mg l^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 20 mg l^{-1}, $c_{ges,SDBS}$ = 5 mg l^{-1}, Aufgabevariante 1, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 7, Nitrat: kontinuierliche Aufgabe: $c_{NO3-,ein}$ = 2 mg l^{-1})

In Abbildung 26 sind die Durchbruchskurven von Nitrat, den SDBS-beladenen AK-Kolloiden B_0 und des frei gelösten SDBS-Anteils durch eine sandgefüllte Säule dargestellt. Die Konzentration des frei gelösten SDBS-Anteils wurde UV-spektroskopisch nach vollständiger Abtrennung der AK-Kolloide durch Zentrifugation ermittelt. Die AK-Konzentration im Eluat steigt mit zunehmender Injektionszeit an und erreicht nach ca. 3 aPV einen Plateauwert, der einem mobilen Anteil der Kolloide von 89 ± 3 % entspricht. Die Anstiege der Graphen von SDBS und Nitrat sind ähnlich. Das bedeutet, die im Wasser gelösten Verbindungen werden mit einer ähnlichen Geschwindigkeit transportiert. Im Vergleich dazu steigt der Kurvenverlauf der Konzentration der AK-Kolloide flacher an. Dies deutet auf eine bevorzugte Ablagerung der AK-Kolloide im Anfangsstadium hin. Eine mögliche Ursache dafür könnte das Vorliegen von chemischen Heterogenitäten sein, die zu einer begrenzten Anzahl von bevorzugten Ablagerungsplätzen auf der Mineralkornoberfläche führen [Elimelech et al. 2000, Johnson et al. 1996, Liu et al. 1995]. Im Verlauf der Arbeit wird noch gezeigt, dass dieser Effekt beim Einsatz von nativen Sedimentmaterialien noch stärker als für das hier untersuchte vorbehandelte Sandmaterial ausgeprägt ist. Nach der Beendigung der AK-Zugabe wurde für die Kolloide eine im Vergleich zum SDBS längere Ausspülphase (ca. 3 - 4 aPV) beobachtet. Die Zeitspanne der Ausspülphase (t_{Stopp}-$t_{c=0}$) ist mit der Einspülphase (t_{Start}-$t_{Plateau}$) vergleichbar. Neben der irreversiblen Ablagerung könnte auch die reversible Anlagerung einen Beitrag zum Transportverhalten der

Kolloide leisten. Derartige Zustände werden durch das 2. Minimum der Wechselwirkungsenergie, das bei der Annäherung von Partikeln an Feststoff-Oberflächen durchlaufen wird, beschrieben (Abschnitt 2.5). Eine labile und damit verbunden reversible Anlagerung von Kolloiden an der Sandmatrix würde sowohl die Retardierung des Durchbruchs der AK-Kolloide als auch deren verlängerte Ausspülphase erklären.

Die auf dem Sedimentmaterial abgelagerte AK-Menge und damit verbunden die daran sorbierte SDBS-Menge waren gering. Eine signifikante Desorption von SDBS wurde auch innerhalb von 20 aPV nicht beobachtet. Zu bemerken ist, dass bei einer langsamen Desorption von SDBS dessen Konzentration im Eluat wahrscheinlich unterhalb der NWG der UV-Detektion liegen würde und somit nicht sichtbar wird.

Mit zunehmender Beladung der AK mit SDBS nimmt der mobile Anteil der AK-Kolloide zu (Tabelle 30). Bemerkenswert ist, dass bereits geringe Beladungen der AK mit SDBS ($q_{B0,SDBS} \geq 1$ Ma%) für eine Erhöhung des mobilen Anteils der Kolloide ausreichend sind. Optimale Bedingungen, d. h. eine hohe Mobilität der AK-Kolloide bei minimaler Beladung der AK-Oberfläche mit SDBS, sind c_{B0} = 100 mg l^{-1} und $c_{ges,SDBS}$ = 5 mg l^{-1}.

Tabelle 30: Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B_0 von der Konzentration an zugesetztem SDBS (Bestimmung der Mobilität: Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, c_{B0} = 100 mg l^{-1}, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 7; Bestimmung des Zetapotenzials: c_{B0} = 100 mg l^{-1}, c_{KNO3} = 10 mM)

$c_{ges,SDBS}$ [mg l^{-1}]	$q_{B0,SBDS}$ [Ma%]	$M_{mobil,B0}$ ± 2σ [%]	ζ ± 2σ [mV]
0	0	< 5	-26 ± 1,9
1	≈1[1]	53 ± 2	n.b.[2]
2	≈2[1]	66 ± 1	-29 ± 0,5
3	≈3[1]	66 ± 3	-33 ± 1,5
4	≈4[1]	77 ± 5	-33 ± 2,0
5	≈5[1]	86 ± 1	-33 ± 1,1
6	≈6[1]	84 ± 5	-32 ± 1,1
15	14	93 ± 3	-36 ± 1,5
25	20	89 ± 3	-40 ± 2,0

[1] Extrapolation der Isotherme

[2] nicht bestimmt

Es ist bemerkenswert, dass bereits eine geringe Absenkung des Zetapotenzials von -26 auf -29 mV zu einer drastischen Erhöhung der Kolloidmobilität führt. Offenbar bestehen für die Hafteffizienz α kritische Potenzialschwellen. Die Erhöhung der Mobilität der AK-Kolloide kann auf die Erhöhung der elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen Kolloidoberfläche und Mineralkornoberfläche und damit verbunden dem Übergang von vorteilhaften zu unvorteilhaften Bedingungen für die Ablagerung zurückgeführt werden. Dieser Aspekt wird tendenziell durch eine Erhöhung des Absolutbetrags des Zetapotenzials der AK-Kolloide mit zunehmender SDBS-Konzentration deutlich (Tabelle 30). Jedoch wurde auch beim Einsatz von SDBS-beladenen AK-Kolloiden die Bildung und Ablagerung von Agglomeraten im Eingangsbereich der Sedimentschüttung beobachtet. Eine quantitative Bestimmung der abgelagerten AK-Menge in

Abhängigkeit von der Säulenlänge wurde nicht vorgenommen.
Infolge der Instabilität der AK-SDBS-Suspensionen in Gegenwart von Kalziumionen wurde in den dargestellten Versuchen entionisiertes Wasser als Dispersionsmittel und Fließmittel eingesetzt. Bei der Aufgabe einer AK-SDBS-Suspension mit $c_{B0,ein}$ = 20 mg l^{-1} und $c_{SDBS,ein}$ = 5 mg l^{-1} sowie c_{Ca2+} = 0,5 mM wurden ≤ 20 Ma% der aufgegebenen AK-Kolloide von der Säule eluiert. Offensichtlich tritt der Übergang von unvorteilhaften zu vorteilhaften Bedingungen für die Ablagerung für die SDBS-beladenen AK-Kolloide bereits bei sehr niedrigen Ca^{2+}-Konzentrationen ein. Infolge dieses Befundes wurde auf detailliertere Untersuchungen zum Einfluss von Kalziumionen auf deren Transportverhalten verzichtet.

Einfluss der Partikelgröße der Kolloide und der Korngröße der Mineralkörner

Weiterhin wurde der Einfluss der Partikelgröße der AK-Kolloide und des Sedimentmaterials auf die Mobilität von SDBS-beladenen AK-Kolloiden untersucht. Dazu wurden die AK-Fraktionen B_0 und B_1 mit SDBS beladen und auf Sandsäulen, die mit verschiedenen Siebfraktionen eines Sedimentmaterials gefüllt waren, aufgegeben. Unter den getesteten experimentellen Bedingungen ($l_{Säule}$ = 18 cm) wurden keine Effekte der Partikelgröße des Sedimentmaterials sowie der SDBS-Beladung der AK-Kolloide auf deren Mobilität sichtbar, da der mobile Anteil in allen Fällen sehr hoch war ($M_{mobil,B0}$ ≥ 85 %,Tabelle 31).

Tabelle 31: Vergleich der Mobilitäten von AK-Kolloiden mit unterschiedlichem Partikeldurchmesser (B_0 und B_1) in Abhängigkeit von der SDBS-Beladung und der Korngröße des Sedimentmaterials (Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0/B1,ein}$ = 20 mg l^{-1}, $c_{SDBS,ein}$ = 1 und 5 mg l^{-1}, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 7)

Sedimentfraktion [µm]	$q_{AK,SDBS}$ [Ma%]	$M_{mobil,B0}$ ± 2σ [%]	$M_{mobil,B1}$ ± 2σ [%]
63 - 250	5	87 ± 9	21 ± 6
500 - 1000	5	86 ± 1	40 ± 1
63 - 250	21	95 ± 8	44 ± 5
500 - 1000	21	85 ± 2	67 ± 3

Unter vergleichbaren Bedingungen wurde ein Einfluss der Korngröße des Sandmaterials auf das Transportverhalten der AK-Kolloide B_1, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 3 µm aufweisen, sowohl bei niedriger als auch bei höherer SDBS-Beladung gefunden. Entsprechend der Filtrationstheorie nimmt die Ablagerungseffizienz mit abnehmendem Korndurchmesser des Sedimentmaterials zu. Beim Übergang von grobem zu feinerem Sedimentmaterial wird der mobile Anteil der AK-Kolloide B_1 im Eluat ($q_{B1,SDBS}$ ≈ 5 Ma%) nahezu halbiert. Unter optimalen Bedingungen für die Mobilität der unbehandelten AK-Kolloide B_1 (Sedimentmaterial: Q1, Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 10) wurde ein mobiler Anteil von 50 % über eine Transportstrecke von 18 cm bestimmt. Für eine hinreichende Mobilität dieser Partikelgrößenfraktion sind aber vergleichsweise hohe SDBS-Beladungen der AK (≥ 20 Ma%) notwendig.

Transportverhalten von mit Huminsäure beladenen Aktivkohlekolloiden in Sedimenten

Einfluss der Kalziumionenkonzentration und der Huminsäurekonzentration

In Abschnitt 4.3.3 wurde bereits dargestellt, dass die Stabilität des Dreikomponentensystems

von der Konzentration aller Komponenten abhängig ist. Es konnten AK-HA-Suspensionen bis zu einer kritischen Ca^{2+}-Konzentration von $c_{Ca2+} \leq 2$ mM stabilisiert werden. Das Transportverhalten von HA-beladenen AK-Kolloiden B_0 beim Durchgang durch Sedimentmaterialien wurde in Abhängigkeit von der HA-Beladung und der Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels bei neutralen pH-Wert untersucht.

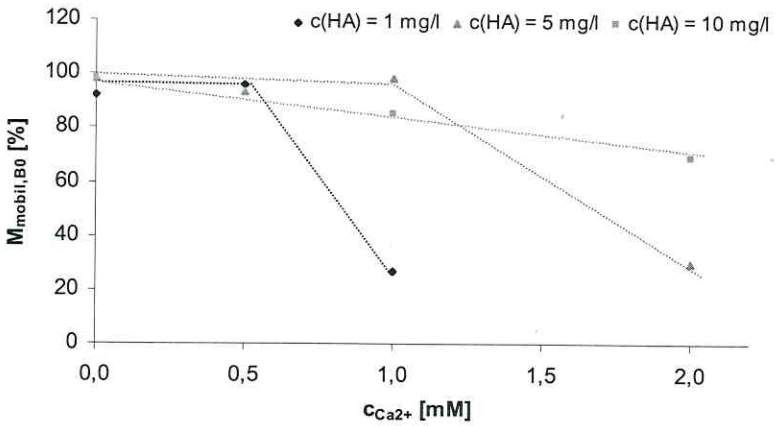


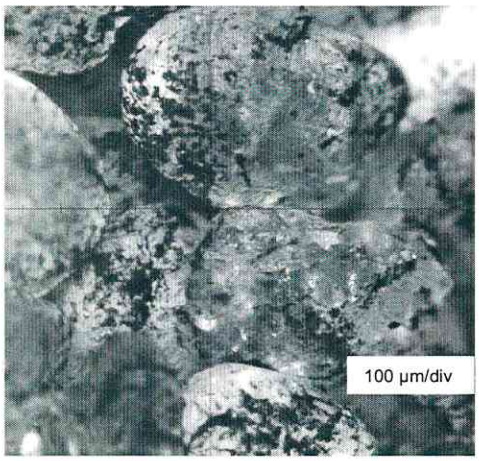
Abbildung 27: Vergleich der Mobilitäten der AK-Kolloide B_0 in Abhängigkeit von der Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels und der zugesetzten HA-Konzentration (Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 30 mg l^{-1}, Aufgabevariante 2, Fließmittel: entionisiertes Wasser sowie $CaCl_2$-Lösungen, pH = 7)

Vergleicht man die Mobilitäten der AK-Kolloide B_0 bei gleicher zugesetzter HA-Konzentration, jedoch variierenden Ca^{2+}-Konzentrationen, so wird die entsprechend der Filtrationstheorie zu erwartende Abhängigkeit der Depositionsrate der Kolloide von der Ionenstärke des Fließmittels deutlich (Abbildung 27). Das bedeutet, mit zunehmender Ionenstärke des Fließmittels nimmt die Mobilität der HA-beladenen AK-Kolloide ab. Mit zunehmender HA-Beladung bleibt die Mobilität der AK-Kolloide bis zu höheren Ca^{2+}-Konzentrationen erhalten. Die Erhöhung der Oberflächenladungsdichte der AK-Kolloide durch Sorption von HA an der AK-Oberfläche wirkt sich positiv auf deren Mobilität im neutralen pH-Wert-Bereich und bei mäßigen Ca^{2+}-Konzentrationen aus. Diese konnte durch Erhöhung der HA-Konzentration bei einer Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels von 2 mM signifikant gesteigert werden. Höhere Ca^{2+}-Konzentrationen wurden auf Grund der Instabilität der AK-HA-Suspensionen nicht in den Säulenversuchen eingesetzt. Die experimentellen Befunde stehen im Einklang mit der DVLO-Theorie. Wahrscheinlich findet der Übergang von unvorteilhaften zu vorteilhaften Bedingungen für die Ablagerung der Kolloide bei einem HA-AK-Verhältnis $c_{HA}:c_{B0}$ = 1:30 bzw. 1:6 zwischen 0 - 1 mM bzw. 1 - 2 mM Kalziumionen statt. Mit zunehmendem AK-HA-Verhältnis wird dieser Übergang zu höheren Ca^{2+}-Konzentrationen verschoben. Die Abnahme der Mobilität der HA-beladenen AK-Kolloide mit zunehmender Ca^{2+}-Konzentration ist vermutlich sowohl auf die Reduzierung der elektrostatischen Abstoßung zwischen Mineralkorn- und Kolloidoberfläche, das heißt, die Kompression der elektrischen Doppelschicht um die geladenen Oberflächen, als auch auf spezifische Wechselwirkungen von Kalziumionen mit den funktionellen Gruppen der HA (zunehmende

Komplexierung) zurückzuführen. Die experimentellen Befunde stehen im Einklang mit den Arbeiten von Kretzschmar und Stichler [1997], die den Einfluss von HA auf die Stabilität von Hämatitsuspensionen und die Mobilität von Hämatitkolloiden in Sedimentmaterialien untersuchten. Mit zunehmender Ca^{2+}-Konzentration nahm die Einzelkollektoreffizienz zu und blieb ab einer Ca^{2+}-Konzentration von ≥ 2 mM konstant [Kretzschmar und Stichler 1997]. Sie führen dies auf den Übergang von reaktions- zu transportkontrollierten Bedingungen für die Ablagerung zurück. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ionenstärke des Fließmediums als ein Mittel zur Transportsteuerung der AK-Kolloide in Gegenwart von HA betrachtet werden kann.

Ablagerungsverhalten von HA-beladenen AK-Kolloiden

Infolge des Zusatzes von HA zum Fließmittel veränderte sich das Ablagerungsverhalten der AK-Kolloide entlang der Säule. Im Vergleich zu den in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Versuchen wurde eine gleichmäßige Grau- bis Schwarzfärbung des Sedimentmaterials über die ganze Säulenlänge beobachtet. Für die Ablagerung von AK-Kolloiden an Sandmaterialien in Gegenwart von HA wurde nur der „gewünschte" Ablagerungsmechanismus beobachtet, d. h. die direkte Anlagerung der AK-Kolloide an die Mineralkornoberflächen (an Kanten und Unebenheiten, Abbildung 28).



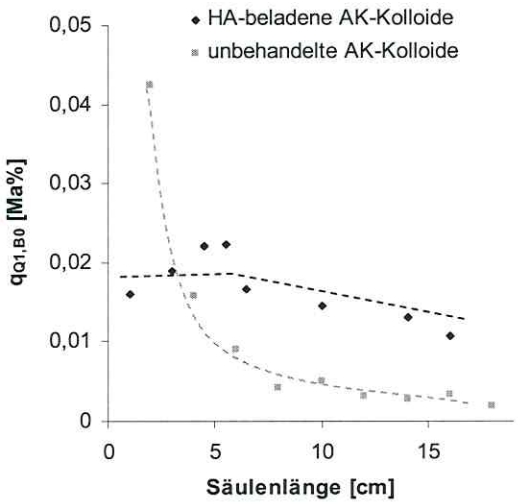


Abbildung 28: Mikroskopische Aufnahme der AK-Ablagerung auf dem Sedimentmaterial (*links:* Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 30 mg l^{-1}, $c_{HA,ein}$ = 5 mg l^{-1}, Aufgabevariante 2, Fließmittel: entionisiertes Wasser sowie $CaCl_2$-Lösungen, c_{Ca2+} = 0 - 2 mM stufenweise erhöht, pH = 7) und Vergleich des Ablagerungsverhaltens von AK-Kolloiden mit und ohne HA-Beladung (*rechts:* Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), Sedimentmaterial: Q1, u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 30 mg l^{-1}, AK-Kolloide: Fließmittel: entionisiertes Wasser, pH = 10, nach der AK-Beladung: $m_{B0,immobil}$ = 4 mg; HA-beladene AK-Kolloide: $c_{HA,ein}$ = 5 mg l^{-1}, Fließmittel: entionisiertes Wasser sowie $CaCl_2$-Lösungen, c_{Ca2+} = 0 - 2 mM stufenweise erhöht, pH = 7, nach der AK-Beladung: $m_{B0,immobil}$ = 6,4 mg)

Die Bildung und Ablagerung von AK-Agglomeraten in den Porenräumen wurde nicht beobachtet, obwohl eine höhere AK-Beladung erzeugt wurde als in den Versuchen, bei denen

dieses Agglomerationsphänomen beobachtet wurde. Diese Beobachtung spricht für die entsprechend der Filtrationstheorie postulierten Ablagerungsmechanismen der AK-Kolloide und deutet möglicherweise auf eine dominante Rolle der Interzeption hin. Bei der mikroskopischen Betrachtung wird dies durch die bevorzugte Ablagerung von AK-Kolloiden an Unebenheiten sowie Kanten der Mineralkornoberflächen und dem Aufwachsen dieser Bereiche sichtbar. Die quantitative Charakterisierung des Ablagerungsverhaltens der AK-Kolloide entlang des Sedimentmaterials zeigte, dass der Kohlenstoffgehalt des Säulenmaterials über die ganze Länge der Sedimentschüttung nahezu konstant ist (Abbildung 28). Unter den angewandten Bedingungen war eine homogene Beladung des Sandmaterials mit AK über die gesamte Säulenlänge von 18 cm möglich. Dieser Befund stimmt optimistisch, da für eine praktische Anwendung eine möglichst gleichmäßige, fein verteilte Ablagerung der AK-Kolloide auf dem Aquifersediment anzustreben ist.

4.5 Sorption von organischen Verbindungen an Aktivkohlekolloiden

4.5.1 Sorption von verschiedenen Modellverbindungen an unbehandelten Aktivkohlekolloiden

In Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Sorptionseigenschaften der ungemahlenen AK (des Rohproduktes SA Super (B)) und der gemahlenen Fraktionen (B_0 und B_2) gegenüber typischen organischen Verbindungen vergleichbar sind (Tabelle 32). Das bedeutet, dass infolge des Mahlvorganges die Textur und das Mikroporensystem der AK nicht signifikant verändert werden.

Tabelle 32: Sorption von Toluol an Aktivkohlen mit unterschiedlicher Partikelgröße - Auswertung nach Freundlich

Aktivkohle	n^{-1}	K_F [(mg kg^{-1})(l mg^{-1})$^{1/n}$]
B_0	0,30	60000
B_2	0,31	70000
B	0,35	55000

Die Einzelstoff-Sorptionsisothermen von typischen Modellschadstoffen (Tetrachlorethan (Tetra), Chloroform (CF), Dichlormethan (DCM), Monochlorbenzol (MCB) und Toluol) an AK (B_0) sind in Abbildung 29 dargestellt. Die Sorptionsisothermen zeigen einen für AK charakteristischen nichtlinearen Kurvenverlauf. Der K_d-Wert nimmt mit zunehmender Beladung der AK ab. Ein Vergleich der relativen Adsorptionsstärke der untersuchten Verbindungen ist deshalb nur durch den Vergleich der K_d-Werte der Modellverbindungen für ein und denselben Beladungszustand möglich. In Übereinstimmung mit der Hydrophobie der Verbindungen wurde folgende Abstufung in der Adsorptionsneigung gegenüber AK gefunden: DCM < CF < Tetra < Toluol < MCB (Tabelle 33). Dies wird durch eine Zunahme des Freundlich-Koeffizienten mit zunehmender Hydrophobie (ausgedrückt durch den $\log K_{OW}$-Wert) der Verbindungen deutlich.

Tabelle 33: Einzelstoff-Sorptionsisothermen von Chloroform, DCM, Tetra, MCB und Toluol an AK B_0 - Auswertung nach Freundlich (c_{B0} = 100 - 1000 mg l^{-1}, $c_{ges,x}$ = 50 mg l^{-1}, pH = 7)

Substanz	n^{-1}	K_F [(mg kg^{-1})(l mg^{-1})$^{1/n}$]	log K_{OW}[1]
DCM	0,69	2000	1,2
CF	0,72	5000	1,97
Tetra	0,65	12000	2,64
Toluol	0,48	25000	2,73
MCB	0,32	100000	2,84

[1] [Datenbank Chemfate 2007]

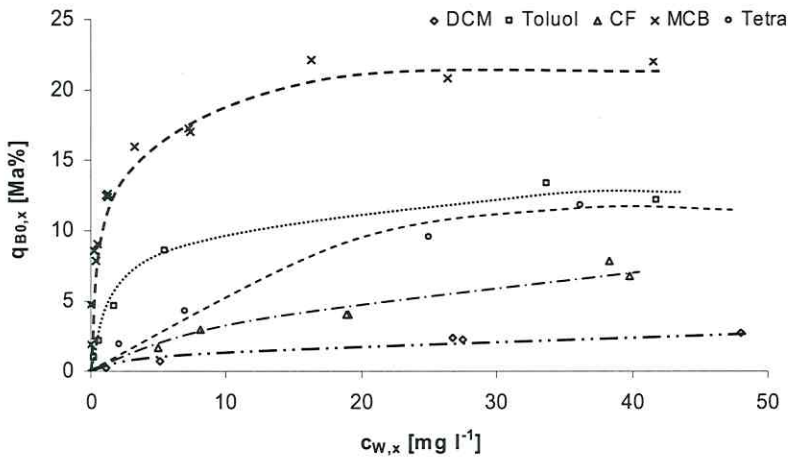


Abbildung 29: Einzelstoff-Sorptionsisothermen von CF, DCM, Tetra, MCB und Toluol an AK B_0 (c_{B0} = 100 - 1000 mg l^{-1}, $c_{ges,x}$ = 50 mg l^{-1}, pH = 7)

4.5.2 Sorption von Monochlorbenzol an modifizierten Aktivkohlekolloiden

Sorption von Monochlorbenzol an nasschemisch behandelten Aktivkohlekolloiden

Die Sorptionsisothermen der unbehandelten und der behandelten Aktivkohlen (A und B) sind am Beispiel der Modellverbindung MCB in Abbildung 30 dargestellt. In Abhängigkeit von der Behandlungsmethode und vom Oxidationsgrad der AK wird eine Abnahme der Steigung im Anfangsbereich der Isothermen sowie eine Abnahme der Sorptionskapazität beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkungen zwischen der AK-Oberfläche und dem hydrophoben Adsorbat infolge der Oxidation ungünstiger werden. Im Vergleich zu A_0 und $A_{HNO3,2}$[12] wurde eine drastische Reduzierung der Sorptionskapazität der Aktivkohlen A_{H2O2} und $A_{HNO3,1}$ beobachtet. Diese experimentellen Befunde sprechen dafür, dass das Intrapartikelporenvolumen der AK $A_{HNO3,2}$ während der Oxidation mit HNO_3 mit Cyclohexan gefüllt war. Die

[12] Bei dieser AK wurde das Intrapartikelporenvolumen während der Oxidation mit HNO_3 durch Füllung mit Cyclohexan vor Oxidation geschützt.

Verschiebung des PZC der AK $A_{HNO3,2}$ gegenüber A_0 ist vermutlich auf eine Erhöhung des Gehaltes an funktionellen Gruppen auf der äußeren Oberfläche zurückzuführen. Das heißt, um die Sorptionseigenschaften der AK gegenüber organischen Verbindungen nicht signifikant zu beeinträchtigen, ist der experimentell aufwendige Schritt, der Schutz des Intrapartikelporenvolumens, notwendig. Die in dieser Arbeit angewendete Methode das Intrapartikelporenvolumen durch Füllung mit einem Kohlenwasserstoff zu schützen, hat sich als brauchbar erwiesen.

Bei den behandelten Aktivkohlen (A und B) wurde auch eine Abstufung im Oxidationsgrad der AK, nachweisbar durch Verschiebung des PZC in den neutralen bis sauren pH-Wert-Bereich, erkennbar. Der Trend in der Abnahme des Sorptionspotenzials gegenüber MCB korreliert gut mit dem Ausmaß der Verschiebung des PZC, d. h. mit der Erhöhung des Gehalts an sauren sauerstoffhaltigen Oberflächenzentren in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad. Das hohe Sorptionspotenzial der AK ist u. a. auf einen hohen Anteil an Mikroporen und damit verbunden auf eine große innere Oberfläche zurückzuführen. Es konnte bereits gezeigt werden, dass das Kohlenstoffgerüst der AK infolge der oxidativen Vorbehandlung nicht signifikant zerstört wird (Abschnitt 4.2.1). Die drastische Erniedrigung des Sorptionspotenzials der AK ist vermutlich auf die Oxidation der Porenoberfläche (der funktionellen Oberflächenzentren) und damit verbunden der Erhöhung der Hydrophilie der inneren AK-Oberfläche zurückzuführen. Infolge dessen werden die Wechselwirkungen mit dem hydrophoben Schadstoff energetisch ungünstiger.

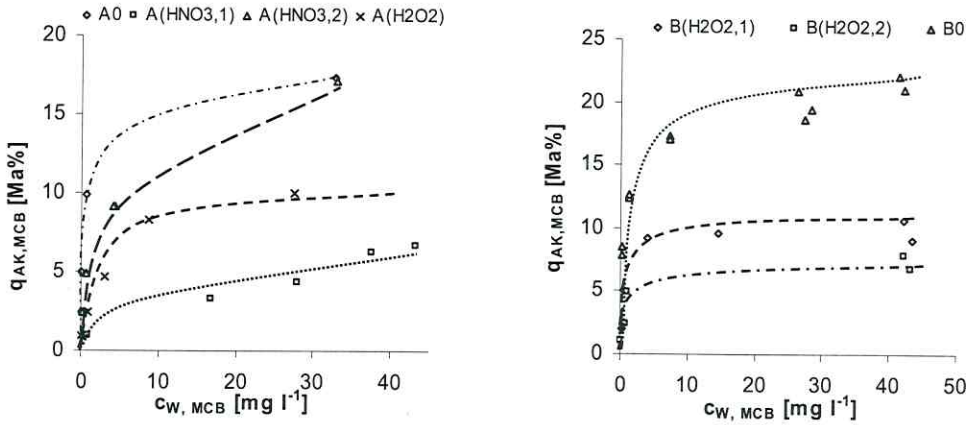


Abbildung 30: Sorptionsisothermen von MCB an unbehandelten und behandelten Aktivkohlen (*links:* AK-Chargen A_0, A_{H2O2}, $A_{HNO3,1}$ sowie $A_{HNO3,2}$, c_{AK} = 100 - 1000 mg l^{-1}, $c_{ges,MCB}$ = 50 mg l^{-1}, pH = 7; *rechts:* AK-Chargen B_0, $B_{H2O2,1}$ und $B_{H2O2,2}$, c_{AK} = 100 - 1000 mg l^{-1}, $c_{ges,MCB}$ = 50 mg l^{-1}, pH = 7)

Sorption von Modellverbindungen an Aktivkohlen in Gegenwart von anionischen organischen Substanzen

Um den Einfluss der Beladung von AK-Kolloiden mit SDBS oder HA auf die Sorptionseigenschaften gegenüber organischen Verbindungen zu untersuchen, sind 2 Strategien denkbar:

1) Beladung der AK mit dem Stabilisator und anschließende Zugabe der organischen

Modellverbindung und

2) Beladung der AK mit der Modellverbindung und danach Zugabe des Stabilisators.

Die erste Variante stellt die technisch relevantere Methode dar, da die AK-HA-Suspension ex-situ hergestellt und anschließend injiziert wird. Das heißt, die AK kommt erst im Grundwasserleiter mit der zu entfernenden Komponente in Kontakt.

Sorption von MCB an AK in Gegenwart von SDBS

In Abbildung 31 sind die Sorptionsisothermen von MCB an der AK B_0 in Abhängigkeit von der SDBS-Beladung der AK dargestellt. Bei diesen Ansätzen wurde die Aktivkohle zuerst mit SDBS beladen. Anschließend wurde die Modellverbindung MCB zugegeben und das System erneut äquilibriert (Strategie 1). Die Zugabe des MCB führte nicht zu einer signifikanten Änderung der Konzentration des frei gelösten SDBS-Anteils. Die Beladung der AK mit SDBS kann deshalb als konstant betrachtet werden.

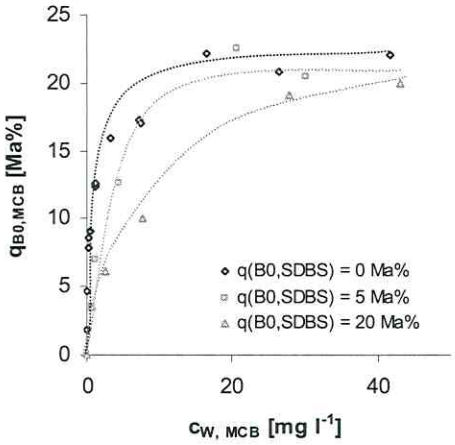


Abbildung 31: Sorptionsisotherme für MCB an SDBS-beladenen Aktivkohlen B_0 (Strategie 1, c_{B0} = 100 mg l^{-1}, $c_{ges,SDBS}$ = 0, 5, 25 mg l^{-1}, $c_{ges,MCB}$ = 10 - 100 mg l^{-1}, pH = 7)

Tabelle 34: Sorption von MCB an SDBS-beladenen AK-Kolloiden B_0 - Auswertung nach Freundlich (Strategie 1, c_{B0} = 100 mg l^{-1}, $c_{ges,SDBS}$ = 0, 5, 25 mg l^{-1}, $c_{ges,MCB}$ = 10 - 100 mg l^{-1}, pH = 7)

$q_{B0,SDBS}$ [Ma%]	$c_{ges,SDBS}$ [mg l^{-1}]	n^{-1}	K_F [1]
0	0	0,32	100000
5	5	0,46	40000
20	25	0,53	50000

[1] K_F [(mg kg^{-1})(l mg^{-1})$^{1/n}$]

In Gegenwart von SDBS verläuft die Sorptionsisotherme für MCB mit zunehmender SDBS-Beladung im Anfangsbereich flacher, während die Sättigungsbeladung der AK mit MCB auch in Gegenwart von SDBS im gleichen Bereich liegt (Abbildung 31). Ein steiler Anstieg der Sorptionsisothermen im Anfangsbereich ist auf spezifische Wechselwirkungen, wie z. B. der Anlagerung an bevorzugten Sorptionsplätzen, zurückzuführen. Vergleicht man die Freundlich-Koeffizienten der AK-Kolloide mit und ohne SDBS-Beladung, so wird eine Abnahme des K_F-Wertes sowie eine Zunahme des Freundlich-Koeffizienten n^{-1} mit zunehmender SDBS-Beladung der AK deutlich (Tabelle 34). Die flacheren Anstiege der Sorptionsisothermen in Gegenwart von SDBS sprechen für Konkurrenzeffekte zwischen den SDBS- und MCB-Molekülen um die bevorzugten Sorptionsplätze der AK.

Die Sorptionskapazität der AK für MCB wird in Gegenwart von SDBS ($q_{B0,SDBS} \leq 20$ Ma%) nur wenig beeinflusst. Für eine technische Anwendung der AK als Sorbens sind die Änderungen der Adsorptionseigenschaften für die Kontaminanten zu berücksichtigen. Welcher Isothermen-

bereich für die Auslegung einer AK-Barriere relevant ist, hängt von den Kontaminantenkonzentrationen im zu behandelnden Grundwasser ab. Die SDBS-beladene AK würde gegenüber der nativen AK demnach eher bei niedrigen Kontaminantenkonzentrationen ein verringertes Sorptionspotenzial aufweisen, während bei hohen Kontaminantenkonzentrationen möglicherweise kein Unterschied besteht.

Sorption von MCB an AK in Gegenwart von HA

Aus der Literatur ist bekannt, dass infolge der Adsorption von NOM die nutzbare Sorptionskapazität der AK für die zu entfernenden Schadstoffe im Vergleich zu den Einzelstoff-Isothermen erheblich verringert werden kann [Kilduff und Karanfil 2002, Quinlivan et al. 2005]. Dieser so genannte Foulingeffekt ist beispielsweise aus der Reinigung von Grundwässern mit AK-Filtern oder aus der Trinkwasserreinigung bekannt. Die hier eingesetzte HA ist ein Produkt, das durch Extraktion von Braunkohle erhalten wird. Im Vergleich zu aquatischen Huminsäuren besitzen kohlestämmige Huminsäuren ein höheres Molekulargewicht. Sie sollten daher weniger gut in das Porensystem der AK eindringen können, so dass der Foulingeffekt für kohlestämmige Huminsäuren möglicherweise weniger stark ausgeprägt ist als für aquatische Huminsäuren und Fulvosäuren [Kilduff und Karanfil 2002, Kilduff et al. 1996, Quinlivan et al. 2005].

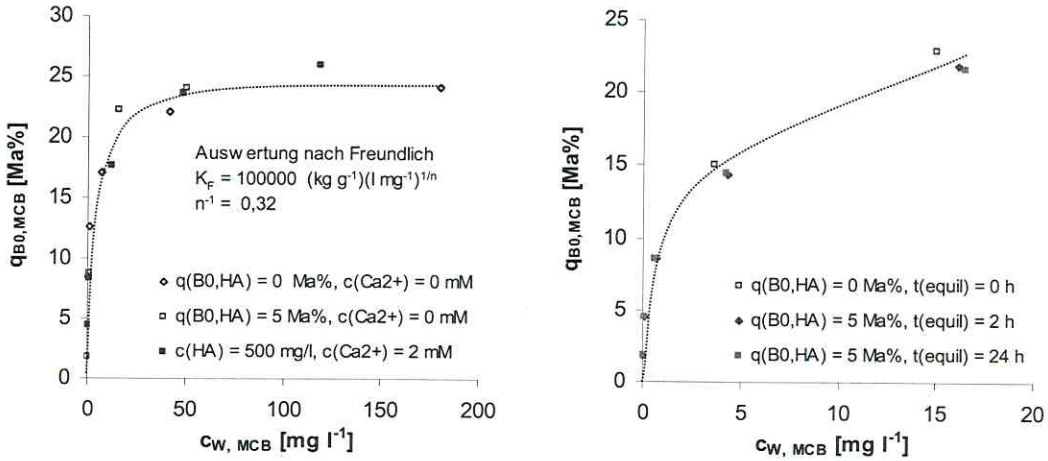


Abbildung 32: Sorptionsisothermen von MCB an AK B_0 in Gegenwart von HA und Kalziumionen (*links:* Strategie 1: Beladung der AK mit HA und nachfolgende Zugabe von MCB, blau: c_{B0} = 100 mg l^{-1}, $c_{ges,MCB}$ = 10 - 100 mg l^{-1}, lila: c_{B0} = 100 mg l^{-1}, c_{HA} = 50 mg l^{-1}, $c_{ges,MCB}$ = 5 - 100 mg l^{-1}, c_{Ca2+} = 0 mM, braun: c_{B0} = 1 g l^{-1}, c_{HA} = 500 mg l^{-1}, $c_{ges,MCB}$ = 50 - 400 mg l^{-1}, c_{Ca2+} = 2 mM, in Gegenwart von 2 mM Kalziumionen konnte die Beladung der AK mit HA nicht bestimmt werden); *rechts:* Strategie 2: Beladung der AK mit MCB und danach Zugabe von HA (c_{B0} = 100 mg l^{-1}, $c_{ges,HA}$ = 50 mg l^{-1}, $c_{ges,MCB}$ = 10 - 100 mg l^{-1}, vor HA-Zugabe: t_{equil} = 0 h, Äquilibrierungszeit nach der HA-Zugabe: t_{equil} = 2 und 24 h)

Es wurden die Sorptionseigenschaften der AK B_0 gegenüber MCB in Abhängigkeit von der HA-Beladung in An- und Abwesenheit von Kalziumionen aufgenommen und miteinander verglichen. Beim Einsatz von entionisiertem Wasser als Disperisonsmittel wurden Sättigungsbeladungen der AK mit HA von 7 - 8 Ma% erreicht. Die Probleme bei der Bestimmung der Sorptions-

isothermen in Gegenwart von Kalziumionen wurden bereits in Abschnitt 4.3.3 diskutiert.
Um die Konkurrenzeffekte zwischen HA und MCB um die Sorptionsplätze der AK zu untersuchen, wurden zu einer mit MCB-beladenen AK HA zugegeben und die Konzentration des frei gelösten MCB-Anteils in Abhängigkeit von der Äquilibrierungszeit verfolgt. Nach der Zugabe von HA zu einer mit MCB beladenen AK wurde kein signifikanter Anstieg der Konzentration des frei gelösten MCB-Anteils bestimmt (Strategie 2, Abbildung 32). Dies spricht dafür, dass die HA nicht in das Porensystem der AK eindringt, d. h. vermutlich nur an der äußeren Oberfläche sorbiert wird.
Bei der Untersuchung des Sorptionspotenzials von MCB an HA-beladenen AK-Kolloiden kann die HA-Beladung der AK-Kolloide als konstant betrachtet werden (Strategie 1). Das MCB-Molekül ist wahrscheinlich nicht in der Lage, die adsorbierte HA von der Oberfläche zu verdrängen. Auf Grund ihrer makromolekularen Struktur können sich HA-Moleküle über mehrere Bindungsstellen an der AK anlagern, so dass die Adsorptionsenergie für die HA-Moleküle höher sein sollte als die für MCB-Moleküle.
Sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Kalziumionen wurde kein signifikanter Einfluss der HA-Beladung auf die Sorptionseigenschaften der AK gegenüber MCB im Vergleich zur nativen AK deutlich (Abbildung 32). Unter den angewendeten Bedingungen ist die Sorptionswirkung der HA gegenüber MCB vernachlässigbar gering. Die experimentellen Befunde liefern keine Hinweise für einen Foulingeffekt infolge der Beladung der AK mit kohlestämmiger HA. Das heißt, die Sorption der Schadstoffe wird durch die adsorbierte HA praktisch nicht behindert. Positiv festzuhalten ist, dass die Adsorption der kohlestämmigen HA auch in Gegenwart von Kalziumionen, wo die Bildung von HA-Agglomeraten beobachtet wurde, nicht zu einer Verstopfung oder Blockierung des Porensystems der AK führt. Ähnliche Befunde wurden von Quinlivan et al. [2005] für die Adsorption von verschiedenen organischen Verbindungen an granulären Aktivkohlen in Gegenwart von höhermolekularen NOM-Fraktionen beschrieben.

4.6 Aufbau von Sorptionsbarrieren durch Einspülung und Immobilisierung von kolloidaler Aktivkohle unter realitätsnahen Bedingungen

Nachdem in vorangegangenen Abschnitten die Steuerungsparameter für den Transport von AK-Kolloiden beim Durchgang durch poröse Materialien unter Modellbedingungen identifiziert wurden, sollte eine mit nativem Sedimentmaterial gefüllte Säule unter Annäherung an realitätsnahe Bedingungen mit AK beladen werden (Simulation der AK-Injektion). Im zweiten Schritt sollte der Nachweis erbracht werden, dass eine auf diese Weise aufgebaute AK-Barriere für die Retardierung der im vorbeiströmenden Wasser gelösten organischen Verbindungen zur Verfügung steht. Um Aussagen darüber zu treffen, sollte das native Sorptionsvermögen des Sedimentmaterials mit dem nach der AK-Beladung verglichen werden. Dazu wurden Säulenversuche mit gesiebtem sowie ungesiebtem Sedimentmaterial durchgeführt.

4.6.1 Auswahl einer injizierbaren Suspension

Auf Grundlage der bisher dargestellten experimentellen Ergebnisse sollte eine stabile und damit injizierbare Suspension für den Übergang zu realitätsnahen Bedingungen ausgewählt werden. Die Stabilität der AK-Suspensionen im neutralen pH-Wert-Bereich und die Transporteigenschaften der Kolloide beim Durchgang durch poröse Medien konnten durch verschiedene

Vorbehandlungsmethoden verbessert werden. Im Hinblick auf die Übertragbarkeit des Systems in den technischen Maßstab ist eine kritische Betrachtung der Methoden bezüglich der Vor- und Nachteile (z. B. technische Umsetzbarkeit, Praktikabilität, Einfluss auf die Sorptionseigenschaften der AK, Umweltverträglichkeit sowie Kosten) unerlässlich.

Im Vergleich zur Imprägnierung der AK-Kolloide mit SDBS oder HA ist eine oxidative Vorbehandlung der Kolloide arbeitsaufwendiger und damit mit höheren Kosten verbunden. Da eine oxidative Vorbehandlung und vor allem deren Aufarbeitung technisch schwierig realisierbar sind, sollten diese Schritte vor dem Mahlvorgang an granulärer AK durchgeführt werden. Bei Einsatz von gröberem Ausgangsmaterial erhöhen sich auch die Mahlkosten.

Die Umweltfreundlichkeit des Verfahrens wird durch den Zusatz von synthetischen Tensiden eingeschränkt. Um diesem Argument entgegenzuwirken, wurde ein anionisches Tensid gewählt, das relativ gut biologisch abbaubar ist.

Von den getesteten Methoden ist die Beladung der AK mit den kohlestämmigen Huminsäuren als aussichtsreichste einzuschätzen. Gegenüber anionischen Tensiden besitzen die getesteten Huminsäuren vor allem den Vorteil, dass sie natürliche, nicht toxische Zusatzstoffe darstellen, eine höhere Toleranz gegenüber Kalziumionen zeigen und damit für einen praktischen In-situ-Einsatz besser geeignet sind. Die Genehmigungsfähigkeit eines In-situ-Verfahrens auf der Basis von AK und HA sollte aus umweltrechtlicher Sicht keine Probleme bereiten. Eine langsame Desorption der HA von der AK dürfte als nicht umweltschädlich einzustufen sein. Eine Remobilisierung der immobilisierten AK-Kolloide infolge der Desorption von HA ist nicht zu erwarten, da dadurch deren Oberflächenladungsdichte erniedrigt und ihre Immobilisierung begünstigt wird. Darüber hinaus sind Huminsäuren auch in großen Mengen technisch gut verfügbar. Die Kostenerhöhung durch den Einsatz von HA im Massenverhältnis AK:HA = 2:1 liegt in einem vertretbaren Rahmen. Dies soll anhand folgender Kostenabschätzung verdeutlicht werden, wobei $x_{Mahlung}$ für die Kosten des Mahlprozesses steht.

eingesetzte AK-Menge: 1 t AK = (2000 + $x_{Mahlung}$) €

benötigte HA-Menge: 0,5 t HA = 500 €

Bei der ökonomischen Betrachtung der Vorbehandlungsmethoden der AK sind auch die Sorptionseigenschaften der verschiedenen vorbehandelten Aktivkohlen gegenüber typischen Grundwasserkontaminanten ein wichtiges Kriterium, da dadurch die Standzeit einer AK-Barriere und die einzubringende AK-Menge bestimmt werden. In Kapitel 4.5.2 wurde deshalb der Einfluss der verschiedenen Behandlungsmethoden auf die Sorptionseigenschaften der AK gegenüber organischen Verbindungen diskutiert. Im Fall der HA-beladenen AK werden die Sorptionseigenschaften der AK gegenüber MCB nicht signifikant beeinflusst. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass in Gegenwart von HA eine homogene Beladung der Sandschüttung in einer Säule mit AK-Kolloiden möglich war (l = 18 cm). Im Gegensatz dazu wurden unter vergleichbaren Bedingungen beim Einsatz von nativen, nasschemisch behandelten oder SDBS-beladenen AK-Kolloiden immer die Bildung von AK-Agglomeraten sowie deren unkontrollierbare Ablagerung am Säulenanfang (ein inhomogenes Ablagerungsprofil) beobachtet. Weiterhin sind in Gegenwart von HA mäßige Ionenstärken tolerierbar, die allerdings geringer sind als sie für bestimmte Grundwässer auftreten können (z. B. Leitungswasser Leipzig: c_{Ca2+} = 4 mM, Grundwasser Bitterfeld: $c_{Ca2+} \geq$ 5,5 mM [Weiß et al. 1997]). Die Ionenstärke des Grundwassers wird maßgeblich durch die härtebildenden Ionen Magnesium und Kalzium bestimmt. Die Verwen-

dung von teilentsalztem Wasser als Dispersionsmittel sowie die Injektion von teilentsalztem Wasser in einen bestimmten Bereich des Aquifers (Vorspülung des Aquifers) stellt eine technisch gut realisierbare Variante dar. Positiv festzuhalten bleibt, dass infolge der Tolerierung von mäßigen Ionenstärken in Gegenwart von HA die Praktikabilität des Verfahrens maßgeblich erhöht werden kann. Damit scheint ein geeignetes System für die Testung des Systems unter realitätsnahen Bedingungen (d. h. Einsatz von realen Sedimentmaterialien) gefunden zu sein.

4.6.2 Säulenversuche unter Einsatz von verschiedenen nativen Sedimentmaterialien

Für die Testung des Systems im halbtechnischen Maßstab sollte ein repräsentatives Sedimentmaterial ausgewählt werden. Unter anderem stand dabei die Fragestellung im Mittelpunkt, ob Vorhersagen der Anwendbarkeit der Methode bei Kenntnis der standortspezifischen (geologischen) Parameter möglich sind. Dafür wurden drei native Sedimentmaterialien von verschiedenen Standorten als Säulenmaterialien eingesetzt und das Transportverhalten von HA-beladenen AK-Kolloiden unter realitätsnahen Bedingungen untersucht. Auf eine breite Variation der experimentellen Bedingungen (z. B. pH-Wert, Ionenstärke, HA-Beladung der AK-Kolloide), d. h. die Suche nach einem spezifischen optimalen System für jedes einzelne Sedimentmaterial, wurde dabei verzichtet. In Untersuchungen zur Stabilität der Suspensionen in Gegenwart von Kalziumionen ($c_{Ca2+} \leq 2$ mM) konnte das AK-HA-System $c_{B0} = 100$ mg l^{-1} und $c_{HA} = 50$ mg l^{-1} als stabil identifiziert werden.

Die Salzgehalte von Grundwässern schwanken z. T. erheblich (betrachtet werden dabei hauptsächlich die Konzentrationen der wasserhärtebildenden Ionen) und liegen für Grundwässer typischerweise im Bereich von einigen Millimol pro Liter ([Freeze und Cherry 1979], z. B. Grundwasser Bitterfeld: $c_{Ca2+} \geq 5{,}5$ mM [Weiß et al. 1997]). Auf Grund der Instabilität der AK-HA-Suspensionen bei einer Ca^{2+}-Konzentration ≥ 2 mM ist die Verwendung von teilentsalztem Wasser als Dispersionsmittel sowie ein Vorspülen des zu behandelnden Bereichs erforderlich. Die Absenkung der Ionenstärke des Fließmittels kann zwei Effekte hervorrufen:

- Ablösung des anhaftenden nativen Feinkornanteils vom Sedimentmaterial (Remobilisierung von natürlichen Kolloiden) [Hofmann 2004] und
- Rücklösung von Salzen und Mineralien aus der Gesteinsmatrix [Hölting und Coldewey 1996].

Um Aussagen über mögliche Auswirkungen der Ionenstärkeabsenkung auf die hydraulischen Parameter, z. B. durch Verklebungen von Porenräumen infolge der Verlagerung des Feinkornanteils, abzuschätzen, wurden in den Säulenversuchen die Leitfähigkeit des Eluats sowie der remobilisierbare Anteil der Feinkornfraktion im Eluat in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Fließmittels verfolgt. Unter den in den Säulenversuchen angewandten Bedingungen ($c_{Ca2+} \geq 1$ mM und pH = 7) betrug der Anteil an ablösbarem Feinkorn für die eingebauten Sedimentmaterialien $\leq 0{,}05$ Ma%. Auch beim Einbau des Sedimentmaterials Wallendorf W2, das den höchsten Gehalt an Feinkorn enthielt, wurde kein signifikanter Austrag der Feinkornfraktion durch Variation des Salzgehaltes des Fließmittels in den Säulenversuchen beobachtet. Darüber hinaus wurden keine signifikanten Änderungen der Leitfähigkeit des Fließmittels am Säulenausgang im Vergleich zum Säuleneingang detektiert. Das heißt, die nativen Sedimentmaterialien sind prinzipiell für die Untersuchungen geeignet. Bei den getesteten Sedimentmaterialien handelt es sich um sandig-kiesige Materialien mit relativ geringen Feinkornanteilen.

Um den Einfluss der chemischen und morphologischen Heterogenität des Sedimentmaterials auf die Mobilität der AK-Kolloide zu untersuchen, wurden als Säulenmaterialien gesiebte Sedimentfraktionen (d ≤ 2 mm (Q5, W1, Z1) und d = 250 - 1000 µm (Q6, W2, Z2)) eingesetzt. Die experimentellen Befunde zeigen, dass der mobile Anteil der AK-Kolloide unter den angewendeten Bedingungen von der Art des Sedimentmaterials abhängig ist (
Tabelle 35). Unter vergleichbaren Bedingungen nimmt der mobile Anteil der AK-Kolloide für die verschiedenen Sedimentmaterialien in folgender Reihenfolge ab: Q5 > Z1 >> W1 sowie Q6 > Z2 >> W2. Entsprechend der Ergebnisse der Siebanalysen (Tabelle 36) müsste der Einfluss der Korngröße des Sedimentmaterials auf die Mobilität der AK-Kolloide bei Einsatz der fraktionierten und unfraktionierten Siebfraktionen des Sedimentmaterials Zeitz am deutlichsten werden, da dieses den höchsten Feinkornanteil aufweist. Für dieses Material wurde allerdings kein signifikanter Effekt beobachtet. Im Gegensatz dazu wird für das Sediment aus Wallendorf (W) eine Abnahme der AK-Konzentration im Fließmittel über die Säulenlänge von 18 cm sichtbar, wenn anstelle der gesiebten Fraktion W1 die stark heterogene Siebfraktion W2 eingebaut wurde.

Tabelle 35: Vergleich der Mobilitäten der AK-Kolloide B_0 in Abhängigkeit von der Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels und dem verwendeten Sedimentmaterial (Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), u = 2,8 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 25 mg l^{-1}, $c_{HA,ein}$ = 5 mg l^{-1}, Aufgabevariante 1, Fließmittel: $CaCl_2$-Lösungen, pH = 7), Werte aus dem Plateaubereich ermittelt ($c_{B0,aus}$ = konstant, $q_{Sed,B0}$ > 0,01 Ma%))

	c_{Ca2+} = 1 mM	c_{Ca2+} = 2 mM
Sedimentmaterial	**$M_{mobil,B0}$ ± 2σ [%]**	**$M_{mobil,B0}$ ± 2σ [%]**
Q5	80 ± 2	70 ± 3
Q6	82 ± 4	70 ± 5
Z1	76 ± 2	65 ± 5
Z2	74 ± 6	78 ± 6
W1	25 ± 7	< 5
W2	48 ± 3	10 ± 8

Der Anteil der Feinkornfraktion setzt sich aus einer absiebbaren und einer am Sedimentmaterial anhaftenden Fraktion zusammen. Die getesteten Sedimentfraktionen wurden mittels Trockensiebung gewonnen. Dabei wird die anhaftende Feinkornfraktion nicht entfernt. Die Siebanalyse sowie die Bestimmung des Gehaltes an dispergierbarem Feinkorn der nativen Sedimentmaterialien zeigten, dass für das Sedimentmaterial W der Feinkornanteil überwiegend an die Mineralkornoberfläche gebunden ist und somit nur in einem geringen Umfang durch Siebung entfernt werden kann. Im Vergleich dazu kann der Anteil an Feinkorn für die Materialien Z und Q durch Siebung fast vollständig entfernt werden. Anhand der durchgeführten Untersuchungen können keine Aussagen über die Verteilung des Feinkornanteils in den verschiedenen Siebfraktionen getroffen werden. Die Reihenfolge in der Abstufung der Mobilität der AK-Kolloide für die nach oben abgesiebten Sedimentfraktionen (Q5, Z1 und W1) korreliert gut mit der Abstufung in den Gehalten an dispergierbarem Feinkorn, die für die nativen Sedimentmaterialien im Batchversuch bestimmt wurden. Das heißt, je höher der Gehalt an

dispergierbarem Feinkorn in dem Sedimentmaterial ist, umso geringer ist die Mobilität der AK-Kolloide.

Tabelle 36: Siebanalyse der Sedimentmaterialien Zeitz, Wallendorf und Welferlingen für die Fraktion mit d ≤ 2 mm

	Anteile [Ma%]		
Siebfraktion [mm]	**Z1**	**W1**	**Q5**
0,62 - 2	58,8	33,2	9,3
0,25 - 0,62	29,3	61,8	74,2
0,063 - 0,25	9,8	4,7	16,5
< 0,0063	2,1	0,3	< 0,1

Bei geringen Ionenstärken wird die Depositionsrate für die Anlagerung der negativ geladenen Kolloide an Mineralkornoberflächen, die eine negative Brutto-Oberflächenladung aufweisen, maßgeblich durch das Ausmaß der chemischen Mikroheterogenitäten bestimmt [Liu et al. 1995, Song et al. 1994]. Bei neutralem pH-Wert sind Fe-, Al- und Mn-Oxide positiv geladen. Diese Oxide sind überwiegend in der Feinkornfraktion zu finden. Mit Hilfe einer geeigneten Untersuchungsmethode (ESCA) zur Charakterisierung von Feststoffoberflächen wurde die Elementzusammensetzung der Oberflächen der eingesetzten fraktionierten Sedimentmaterialien charakterisiert. Tendenziell stimmt die beobachtete Abstufung der Mobilität der AK-Kolloide für die fraktionierten Sedimentmaterialien (d = 250 - 1000 µm) mit der Abstufung in den Gehalten an Eisen, Mangan und Aluminium auf den Sedimentoberflächen überein (ESCA-Ergebnisse, Tabelle 37). Vermutlich kann die geringe Mobilität der AK-Kolloide beim Durchgang durch das Sedimentmaterial W auf das Vorliegen von elektrostatischen Anziehungskräften zwischen den negativ geladenen AK-Oberflächen und den positiv geladenen Eisen-, Aluminium- und Manganoxiden in der Feinkornfraktion zurückgeführt werden. In Abschnitt 4.4.1 wurde bereits gezeigt, dass der Einfluss der Partikelgröße der Mineralkörner auf die Mobilität der AK-Kolloide gering ist. Darüber hinaus konnten auch die morphologischen Eigenschaften von Feinkornanhaftungen auf den Mineralkörnern (z. B. Ausbildung von Külfen und Kanten) die Ablagerung der AK-Kolloide begünstigen.

Tabelle 37: Elementzusammensetzung der Oberflächen der Sedimente nach ESCA (Angaben in Atom%)

	Element		
Sedimentmaterial	**Al [Atom%]**	**Mn [Atom%]**	**Fe [Atom%]**
Q6	5,9	0,1	0,4
Z2	9,5	0,1	0,1
W2	10,9	0,9	0,8

Darüber hinaus wurde beim Einsatz der unbehandelten Sedimentmaterialien eine Zunahme des mobilen Anteils der Kolloide mit zunehmender AK-Beladung des Sedimentmaterials beobachtet. Dieser in der Literatur als Blocking-Effekt beschriebene Effekt ist in Abhängigkeit vom eingesetzten Sedimentmaterial und den Fließbedingungen mehr oder weniger stark ausgeprägt

[Schrick et al. 2004, Johnson et al. 1996]. Beispielsweise zeigten Johnson et al. [1996], dass die Depositionsrate von Silikatkolloiden (d_P = 0,3 µm) beim Durchgang durch Quarzsandschüttungen mit zunehmender Eisenoxidbedeckung der Quarzsandoberflächen steigt. Weiterhin wurde bei konstanter Eisenoxidbeladung des Quarzsandes eine anfängliche Zunahme des mobilen Anteils der Silikatkolloide im Eluat mit zunehmender Betriebszeit beobachtet [Johnson et al. 1996].

In Abbildung 33 soll der für die AK-Kolloide beobachtete Blocking-Effekt am Beispiel des Sedimentmaterials Q5 verdeutlicht werden. Bei der 1. AK-Aufgabe erreicht der mobile Anteil erst nach ca. 6 aPV einen konstanten Wert, während bei der 2. AK-Aufgabe auf die „AK-vorbeladene" Säule der Plateaubereich bereits nach 2 aPV ausgebildet wird. Bei der 1. AK-Aufgabe auf ein frisches Sedimentmaterial wird ein geringer Anteil der AK-Kolloide an bevorzugten Anlagerungsstellen abgelagert. Die experimentellen Ergebnisse sprechen dafür, dass deren Anzahl ist gering, da für alle getesteten Sedimentmaterialien bereits bei niedrigen AK-Beladungen ($q_{Sed,B0}$ < 0,01 Ma% entsprechend einem Bedeckungsgrad von < 7 %, Annahmen: $d_{B0,Partikel}$ = 1 µm und eine homogene Verteilung der AK entlang der Sedimentschüttung) eine Zunahme des mobilen Anteils der AK-Kolloide sowie das Erreichen eines Plateaus beobachtet wurde. Damit spielt die Anlagerung an diesen bevorzugten Stellen für das Erreichen einer praktisch relevanten Beladung von Sediment mit AK keine entscheidende Rolle. Es ist nicht auszuschließen, dass auch die Adsorption von HA an Sedimentmaterialien zur Absättigung der bevorzugten Ablagerungsstellen beiträgt [Tipping 1981].

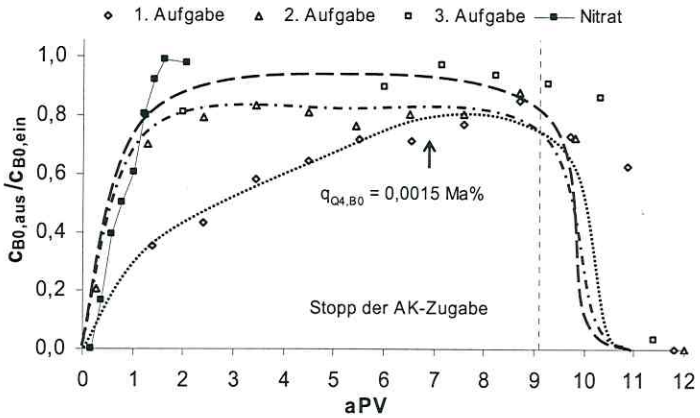


Abbildung 33: Beladung des Sedimentmaterials Q5 mit HA-beladenen AK-Kolloiden (Säulenapparatur: S1 (l = 18 cm), u = 2,8 cm min^{-1}, PV = 9,5 ml, $c_{B0,ein}$ = 20 mg l^{-1}, Aufgabevariante 1, $c_{HA,ein}$ = 10 mg l^{-1}, Fließmittel: $CaCl_2$-Lösung, c_{Ca2+} = 2 mM, pH = 7)

Die dargestellten experimentellen Befunde zeigen deutlich, dass Säulenversuche mit dem Standortmaterial für eine Vorhersage der Mobilität der AK-Kolloide unter den standortspezifischen Bedingungen notwendig sind. Auf Grundlage der experimentell bestimmten Mobilitäten für die HA-beladenen AK-Kolloide wurde das Zeitzer Sedimentmaterial als Säulenmaterial für den Aufbau einer AK-Barriere und zur Überprüfung der Retardierungswirkung der eingespülten AK-Barriere unter realitätsnahen Bedingungen ausgewählt.

4.6.3 Säulenversuche mit gesiebtem Zeitzer Sedimentmaterial

Säulenversuche zur Einspülung und Immobilisierung von mit Huminsäure beladenen Aktivkohlekolloiden

Um den Aufbau einer AK-Barriere zu simulieren, wurde eine mit fraktioniertem Zeitzer Sedimentmaterial (Z2) gefüllte Glassäule mit einer Länge von 100 cm bei einem pH-Wert des Fließmittels von 7 und unter Variation der Ca^{2+}-Konzentration mit HA-beladenen AK-Kolloiden imprägniert. Es wurde bei einem konstanten AK-HA-Verhältnis ($c_{B0,ein}$:$c_{HA,ein}$) von 2:1 gearbeitet und die Eingangskonzentration $c_{B0,ein}$ (und damit verbunden $c_{HA,ein}$) stufenweise erhöht. Die experimentell bestimmten Mobilitäten der AK-Kolloide sind in Abhängigkeit von den Filterstrecken und den Fließbedingungen in Tabelle 38 zusammengestellt. Die angegebenen Werte für den mobilen Anteil der AK-Kolloide wurden aus dem unter den jeweiligen Fließbedingungen sich einstellenden Plateaubereich des Graphen $c_{B0,aus}/c_{B0,ein}$ gegen aPV entnommen.

Tabelle 38: Beladung einer mit Zeitzer Sedimentmaterial gefüllten Säule mit HA-beladenen AK-Kolloiden unter Variation der Ca^{2+}-Konzentration sowie der AK-Eingangskonzentration $c_{B0,ein}$ (Säulenapparatur: S3 (mit Probenahmestellen in verschiedenen Höhen: l = 65 und 100 cm), Sedimentmaterial: Z2, u = 2,3 cm min^{-1}, PV = 225 ml, ε_G = 0,35, Fließmittel: $CaCl_2$-Lösungen, pH = 7)

Phase	c_{Ca2+} [mM]	$c_{B0,ein}$ [mg l^{-1}]	$c_{HA,ein}$ [mg l^{-1}]	aPV[1]	$q_{Z2,B0}$ [Ma%][2]	l = 65 cm M_{mobil} ± 2σ [%]	l = 100 cm M_{mobil} ± 2σ [%]
I	2	25	12,5	12	0,003	[3]	[3]
II	1	25	12,5	56	0,017	86 ± 6	[3]
III	1	50	25	71	0,021	94 ± 9	70 ± 9
IV	1	100	50	104	0,033	93 ± 3	78 ± 8
V	2	100	50	136	0,046	84 ± 5	75 ± 8
VI	2	200	100	143	0,050	85 ± 8	49 ± 25
VII	1	200	100	158	0,061	84 ± 2	78 ± 1
VIII	1,5	200	100	163	0,064	73 ± 11	83 ± 7
IX	2	200	100	200	0,094	70 ± 3	46 ± 7

[1] bis zum Ende der jeweiligen Versuchsphase aPV

[2] bis zum Ende der jeweiligen Versuchsphase erzielte mittlere AK-Beladung des Sedimentmaterials

[3] Plateauphasen waren nach Beendigung der AK-Aufgabe unter diesen Fließbedingungen noch nicht erreicht

Bei einer Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels von $c_{Ca2+} \leq 1$ mM wurden bei der Aufgabe einer HA-haltigen Lösung (ohne AK) ≥ 85 % der aufgegebenen HA von der Säule eluiert. Für die Gesamtkohlenstoffbilanz unter diesen Bedingungen wurde deshalb die Näherung $c_{HA,ein} = c_{HA,aus}$ zu Grunde gelegt. Bei einer Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels von c_{Ca2+} = 2 mM wurde die Bildung von HA-Agglomeraten beobachtet. In Voruntersuchungen wurde bestimmt, dass bei einer Ca^{2+}-Konzentration von 2 mM nur 20 % der aufgegebenen HA-Menge im Eluat wiedergefunden wurden (Abschnitt 4.6.4). Für die Gesamtkohlenstoffbilanzierung unter diesen

Bedingungen gilt: $c_{HA,aus} = 0{,}2 \cdot c_{HA,ein}$.
Während der Beladungsphasen wurden folgende bereits diskutierte Effekte beobachtet:
- Einfluss der Ionenstärke auf die Mobilität der AK-Kolloide,
- kontinuierliche Abnahme der AK-Konzentration im Fließmittel mit zunehmender Transportstrecke,
- Blocking-Effekt bzw. Sättigungsphänomen und
- gleichmäßige Schwarzfärbung des Sedimentmaterials entlang des Packungsbettes.

Die Bildung und Ablagerung von AK-Agglomeraten wurde nicht beobachtet.
Mit Hilfe der Filtrationstheorie können Aussagen über die möglichen Transportstrecken von Kolloiden in porösen Medien getroffen werden. Deshalb sollte überprüft werden, ob das Ablagerungsverhalten der HA-beladenen AK-Kolloide mit Hilfe der Filtrationstheorie beschreibbar ist. Bei allen getesteten Bedingungen wurde ein Trend zur verstärkten Abnahme des mobilen Anteils der AK-Kolloide mit zunehmender Transportstrecke beobachtet (Abbildung 34 und Abbildung 35).

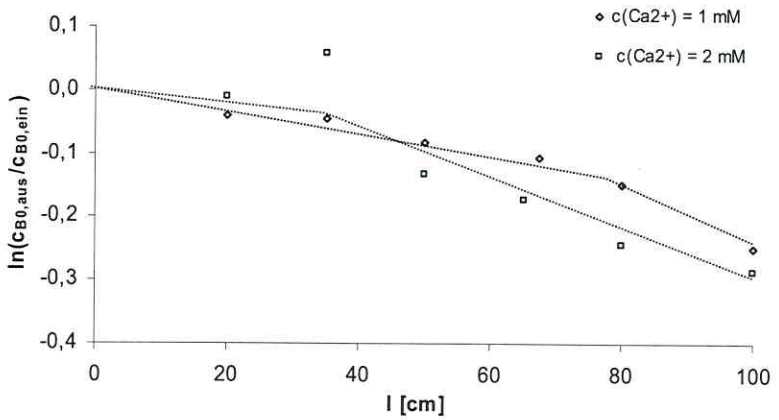


Abbildung 34: Abhängigkeit des mobilen Anteils der AK-Kolloide von der Filterstrecke (Säulenapparatur: S3 (l_{ges} = 100 cm), Sedimentmaterial: Z2, u = 2,3 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 100 mg l^{-1}, $c_{HA,ein}$ = 50 mg l^{-1}, Aufgabevariante 2, Fließmittel: $CaCl_2$-Lösungen, pH = 7)

Das heißt, es kann kein einheitlicher, von der Transportstrecke unabhängiger Filterkoeffizient λ_F angegeben werden. Entsprechend Gl. 43 müsste der mobile Anteil der AK-Kolloide nahezu unabhängig von der Eingangskonzentration der AK ($c_{B0,ein}$) sein. Beim Vergleich der Mobilitäten der AK-Kolloide nach einer Transportstrecke von 100 cm, ist der mobile Anteil von der Eingangskonzentration $c_{B0,ein}$ unabhängig, während bei einer Ca^{2+}-Konzentration von c_{Ca2+} = 2 mM eine stärkere Abnahme der Kohlenstoffkonzentration im Fließmittel über die Säulenlänge bei höheren AK-Eingangskonzentrationen sichtbar wurde (Tabelle 38).

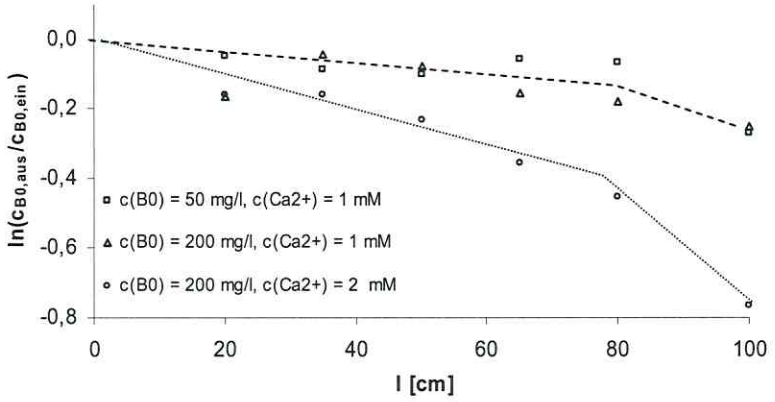


Abbildung 35: Abhängigkeit des mobilen Anteils der AK-Kolloide von der Filterstrecke (Säulenapparatur: S3 (l_{ges} = 100 cm), Sedimentmaterial: Z2, u = 2,3 cm min^{-1}, c_{B0}:c_{HA} = 2:1, Aufgabevariante 2, Fließmittel: $CaCl_2$-Lösungen, pH = 7)

Dies deutet auf zusätzliche Effekte, vermutlich eine zunehmende Agglomeration der Kolloide hin. Eine Beschreibung des Ablagerungsverhaltens der Kolloide entlang der Sedimentschüttung, d. h. über eine Länge von 100 cm, mit Hilfe der Filtrationstheorie ist nicht möglich. Eine mögliche Erklärung dafür kann die Partikelgrößenheterogenität der eingesetzten AK-Kolloide sein. Weiterhin können Agglomerationseffekte, die zu einer Verschiebung des Partikelgrößenspektrums führen, oder Blocking-Effekte eine Rolle spielen. Unter den angewendeten Bedingungen wird bei niedrigen AK-Konzentrationen ($c_{B0,ein}$ ≤ 100 mg l^{-1}) nur ein geringer Einfluss der Ca^{2+}-Konzentration auf die Mobilität der Kolloide sichtbar. Sowohl die Erhöhung der Ca^{2+}- als auch der AK-Konzentration der Suspensionen können die Agglomeration von Kolloiden begünstigen. Die in Abschnitt 4.4.1 beschriebene Anreicherung oder Ablagerung von AK-Agglomeraten in den Porenräumen wurde aber nicht beobachtet. Positiv festzuhalten ist, dass die mobilen Anteile der AK-Kolloide nach einer Transportstrecke von 100 cm bei c_{Ca2+} = 2 mM und 1 mM noch ≥ 50 % bzw. ≥ 70 % betragen. Praktisch bedeutet dies, dass Transportstrecken von einigen Metern erreicht werden können.

Die AK-Aufgabe wurde bei einer Gesamtbeladung des Sedimentmaterials mit AK von ca. 0,1 Ma% beendet. Anhand der Bestimmung des mobilen Anteils der Kolloide über die verschiedenen Probenahmestellen kann qualitativ abgeleitet werden, dass die AK nahezu gleichmäßig entlang der Säulenschüttung abgelagert wurde.

Im Gegensatz zu den vorherigen Säulenversuchen wurde der Fluss durch die Säule nicht durch Pumpen, sondern infolge eines hydraulischen Gefälles realisiert. Dadurch war es möglich, Veränderungen der hydraulischen Eigenschaften der Sedimentschüttung vor und nach der AK-Beladung abzulesen. Durch Variation des Niveauunterschiedes zwischen dem Wasserspiegel im Vorratsgefäß und dem Auslauf der Säule (Schlauchende) konnte ein konstanter Fluss über den gesamten Versuchszeitraum gewährleistet werden. Um einen Fluss von 4 ml min^{-1} über die gesamte Versuchsdauer zu gewährleisten, war vor der AK-Aufgabe ein Niveauunterschied von Δh_{Start} = 6 cm und nach Beendigung der AK-Aufgabe (bei $q_{Z2,B0}$ = 0,1 Ma%) von Δh_{Ende} = 13 cm notwendig. Daraus können entsprechend des Darcy-Gesetzes [Hölting und Coldewey 1996]

folgende k_f-Werte berechnet werden: $k_{f,Z2} = 1 \cdot 10^{-3}$ m s^{-1} (vor der AK-Beladung) und $k_{f,Z2+B0} = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ m s^{-1} (nach Beendigung der AK-Beladung). Nach Hölting und Coldewey [1996] kann das Material als stark durchlässig eingestuft werden. Eine Absenkung des k_f-Wertes um den Faktor 2 bei nur 0,1 Ma% AK-Eintrag muss als bedenklich eingeschätzt werden. Diese Veränderung könnte ein Hinweis auf Verstopfungen des Porensystems infolge der Ablagerung von AK in engen Bereichen des Poreninnenraums (Flaschenhälse) sein. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Effekt auch ohne AK-Aufgabe z. B. infolge von Kornumlagerungen des Packungsmaterials (Konditionierung der Säule) hervorgerufen wird. Um für die Praxis relevante allgemeingültige Aussagen treffen zu können, müssen Vergleichsexperimente ohne AK-Aufgabe durchgeführt werden.

Vor und nach der AK-Beladung des Sedimentmaterials ($q_{Z2,B0}$ = 0 und 0,1 Ma%) wurden Durchbruchsversuche mit einem inerten Tracer (Nitrat, Pulsaufgabe) durchgeführt. Die Durchbruchskurven von Nitrat vor und nach der AK-Beladung des Sedimentmaterials stimmen in Form und Lage für alle Probenahmestellen hinreichend genau überein. Aus diesen Befunden kann abgeleitet werden, dass die Beladung des Sedimentmaterials mit AK nicht zu einer signifikanten Reduzierung der Porosität führte. Realistisch betrachtet, sind für eine praktische Anwendung AK-Beladungen des Sedimentmaterials von bis zu 1 Ma% anzustreben. Aussagen über mögliche Auswirkungen auf die hydraulischen Parameter unter diesen Bedingungen können zum derzeitigen Zeitpunkt nicht getroffen werden.

Aus Zeitgründen konnten keine weiterführenden Untersuchungen zur Langzeitstabilität des Systems durchgeführt werden, sondern es wurde mit dem Durchbruchsversuch mit sorptionsaktiven Tracern begonnen. Während der Beladungsphase mit AK wurden aber Hinweise dafür erhalten, dass die AK-Kolloide bei Einstellung von mobilitätsfördernden Bedingungen, wie z. B. der Verringerung der Ionenstärke des Fließmittels, teilweise remobilisiert werden können. Für die praktische Anwendung ist davon auszugehen, dass sich die Ionenstärke der Wasserphase auf den Wert des nativen Grundwassers erhöht. Eine Remobilisierung der immobilisierten AK unter realitätsnahen Bedingungen kann nahezu ausgeschlossen werden. Um die Frage zu beantworten, ob eine gezielte Remobilisierung von beladenen AK-Kolloiden zum Zweck ihrer Entfernung aus dem Aquifer möglich ist, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Retardierung von organischen Substanzen an gesiebtem Zeitzer Sedimentmaterial

Um das natürliche Rückhaltevermögen des fraktionierten Zeitzer Sedimentmaterials Z2 zu charakterisieren, wurde die Sorptionsisotherme für Toluol an Z2 aufgenommen. Die Abnahme der Konzentration des frei gelösten Toluol-Anteils wurde mittels Headspace-GC verfolgt. In Vorversuchen unter Einsatz des nativen Sedimentmaterials konnte gezeigt werden, dass kein mikrobieller Abbau von Toluol stattfindet. Die gemessene Abnahme der Konzentration des frei gelösten Toluol-Anteils wird nur durch Sorption verursacht.

Das Sorptionsverhalten des Sedimentmaterials gegenüber Toluol wird durch eine nichtlineare Isotherme beschrieben (Abbildung 36). Zur Auswertung wurden die Freundlich-Parameter bestimmt (K_F = 0,56 (mg kg^{-1})(l mg^{-1})$^{1/n}$ und n^{-1} = 0,7). Das Sorptionspotenzial des Sediments Z2 ist auf Grund des niedrigen OC-Gehaltes (0,1 Ma%) gering. In OC-armen Grundwasserleitern (OC-Gehalte < 0,2 Ma% [Schwarzenbach et al. 1993]) kann neben der Sorption einer organischen Verbindung am SOM auch die Sorption an der Gesteinsmatrix einen signifikanten

Beitrag zum K_d-Wert liefern.

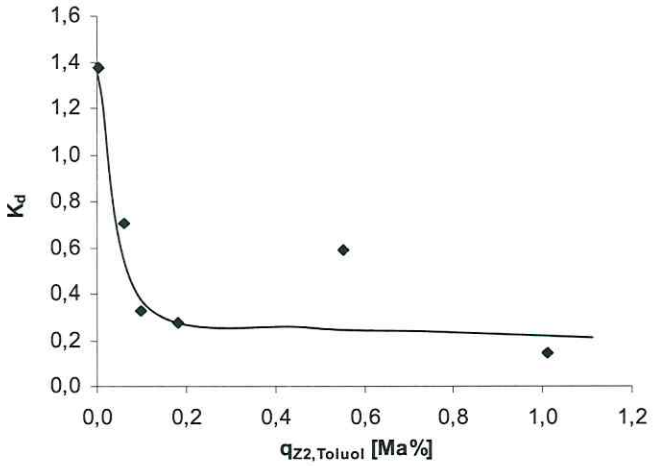


Abbildung 36: Sorption von Toluol an Zeitzer Sedimentmaterial (Z2) (c_{Z2} = 1,9 g l^{-1}, $c_{ges,Toluol}$ = 10 - 90 mg l^{-1}, t_{equil} ≥ 12 h)

Weiterhin wurde die retardierende Wirkung des Sedimentmaterials Z2 auf die Modellverbindungen Toluol und CF im Durchbruchsversuch untersucht. Dabei wurden die Verbindungen als Puls aufgegeben. Beide Substanzen werden, wenn auch nur in einem geringen Ausmaß, retardiert (Abbildung 37).

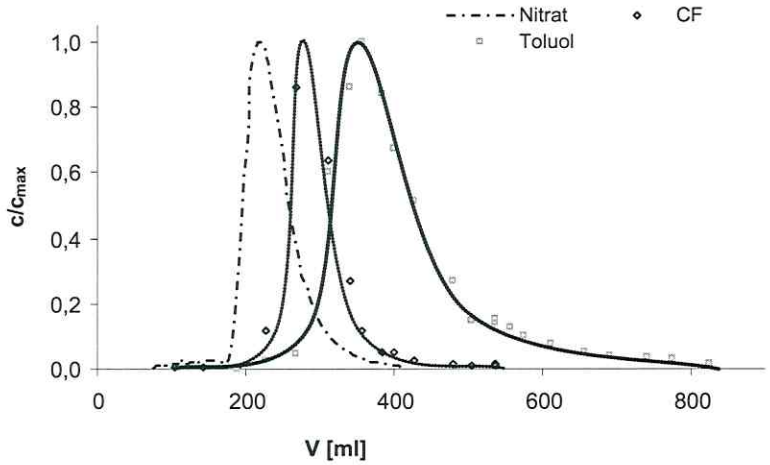


Abbildung 37: Durchbruchskurven eines inerten (Nitrat) und der sorptionsaktiven Tracer (Toluol und CF) durch eine mit Zeitzer Sedimentmaterial gefüllte Säule (Säulenapparatur: S3 (l = 100 cm), Sedimentmaterial: Z2, u = 2,3 cm min^{-1}, Fließmittel: 1 mM $CaCl_2$, pH = 7, Nitrataufgabe: 5 ml 10 mM KNO_3 innerhalb von 1 min in den Fließmittelstrom, Aufgabe von Toluol und CF: 5 ml jeweils 100 mg l^{-1} je Komponente innerhalb von 1 min in den Fließmittelstrom)

Wie zu erwarten war, wurde qualitativ eine Abstufung der Retardierung für CF und Toluol entsprechend der Hydrophobie der Verbindungen beobachtet (K_{OW}-Werte: Tabelle 33). Die Peakformen des CF- und des Nitratpeaks sind vergleichbar, während der Toluolpeak breiter läuft und ein ausgeprägteres Tailing aufweist. Die aus den Peaks der sorbierenden Verbindungen berechneten Trennstufenzahlen N (Gl. 49) liegen im gleichen Bereich (N_{Toluol} = 53 und N_{CF} = 64).

$$N = 5{,}54 \cdot \left(\frac{V_i^{max}}{b_{0,5}} \right)^2 \qquad \text{Gl. 49}$$

V_i^{max} Elutionsvolumen des Peakmaximums der Verbindung i

$b_{0,5}$ Peakbreite in halber Höhe

Während des Versuches war die Fließgeschwindigkeit annähernd konstant. Zur Berechnung des Retardierungsfaktors $R_{exp,i}^{SP}$ können die Elutionsvolumina des Peakzentrums der Durchbruchskurven (1. Moment oder Schwerpunkt) des inerten Tracers (V_{Tracer}^{SP}) und der Modellverbindung i (V_i^{SP}) herangezogen werden [Vanderborght und Vereecken 2001]:

$$R_{exp,i}^{SP} = \frac{V_i^{SP}}{V_{Tracer}^{SP}} \qquad \text{Gl. 50}$$

Die Ermittlung des Schwerpunktes der Kurve ist nur dann möglich, wenn der gesamte Peak einschließlich des Tailings hinreichend genau beschrieben werden kann. Wenn letzteres nicht zugänglich ist, wird in der Literatur das Elutionsvolumen, bis zu dem 50 % der aufgegebenen Tracermenge im Eluat wiedergefunden werden, zur Bestimmung des Retardierungsfaktors herangezogen [Schulz 1992, Rügge et al. 1999]. Dieser Punkt wird als Konzentrationsschwerpunkt (KSP) bezeichnet und kann direkt aus der Durchbruchskurve abgelesen werden [Schulz 1992].

Die Wiederfindung der organischen Verbindungen im Säulenversuch wurde durch Integration der Fläche unter der Konzentrations-Volumen-Kurve bestimmt. Für Toluol und CF wurden ≥ 90 % der aufgegebenen Menge im Eluat wiedergefunden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Durchbruchskurven nahezu vollständig erfasst wurden. Unter Anwendung von Gl. 50 ergibt sich für CF ein experimentell bestimmter Retardierungsfaktor am Sedimentmaterial Z2 von $R_{exp,CF}^{SP}$ = 1,2 und für Toluol von $R_{exp,Toluol}^{SP}$ = 1,5.

Das Sorptionsverhalten von Z2 sowie von Aktivkohlen gegenüber organischen Verbindungen wird durch nichtlineare Isothermen beschrieben, so dass Gl. 10 nicht zur Berechnung des theoretisch erwarteten Retardierungsfaktors herangezogen werden kann, da K_d vom Beladungszustand des Sorbens und damit von der lokalen Konzentration des Sorptivs abhängig ist [Worch 2004]. Im Allgemeinen sind Transportmodelle mit nichtlinearen Isothermen nur numerisch lösbar [Worch 2004]. Die Akzeptanz der Anwendung von vereinfachten Modellen ist von der jeweiligen Frage- und Zielstellung abhängig.

Zur Bewertung der in den Säulenversuchen bestimmten Retardierungsfaktoren wurden zwei Grenzfälle für den Eingangs- und den Ausgangsbereich der Sedimentschüttung betrachtet.

Am Säulenanfang liegt die höchste lokale Gesamtkonzentration des Sorptivs vor. Sie entspricht der Konzentration im Aufgabepuls. Anhand der Sorptionsisothermen und des Phasen-

verhältnisses (Sediment/Porenwasser) können die Konzentration des sorbierten und des frei gelösten Anteils des Sorptivs sowie der entsprechende K_d-Wert berechnet werden. Im Anfangsbereich werden die höchsten Beladungen des Sorbens mit Sorptiv und damit der niedrigste K_d-Wert ($K_{d,min}$) erreicht. Mit zunehmender Transportstrecke wird die lokale Gesamtkonzentration des Sorptivs infolge der Peakverbreiterung geringer. Die mittlere Konzentration des Sorptivs im eluierenden Peak kann näherungsweise der Konzentration des frei gelösten Anteils des Sorptivs im letzten Säulenabschnitt gleichgesetzt werden. Damit kann ein maximaler K_d-Wert ($K_{d,max}$) berechnet werden. Wie stark sich $K_{d,min}$ und $K_{d,max}$ unterscheiden, hängt vom Ausmaß der Krümmung der Sorptionsisothermen in dem für den Säulenversuch relevanten Beladungsbereich ab. Anhand der Werte für $K_{d,min}$ und $K_{d,max}$ kann abgeschätzt werden, in welchem Bereich der Retardierungsfaktor des Sorptivs bei der Elution über die Sedimentschüttung zu erwarten ist.

Tabelle 39: Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und den theoretisch abgeschätzten Retardierungsfaktoren und K_d-Werten für Toluol an Z2 (ρ_{roh} = 1,5 g cm^{-3}, ε_G = 0,35, f_{OC} = 0,001)

Bestimmungsart	R_{Toluol}	K_d [l kg^{-1}]
experimentell	1,5[1]	0,12[2]
nach Isotherme, minimal	2,0[2]	0,2
nach Isotherme, maximal	3,7[2]	0,6

[1] nach Gl. 50 berechnet

[2] nach Gl. 10 berechnet

Da die Sorptionsisotherme von CF an Z2 nicht bestimmt wurde, kann eine semi-quantitative Auswertung nur für Toluol vorgenommen werden. Der experimentell ermittelte und die theoretisch abgeschätzten Retardierungsfaktoren sowie die K_d-Werte für Toluol sind in Tabelle 39 gegenübergestellt. Dabei wurde folgende Abstufung gefunden $R^{SP}_{exp,Toluol} < R_{min,Toluol} < R_{max,Toluol}$. Der im Säulenversuch bestimmte K_d-Wert ist um den Faktor 2 - 6 geringer als die anhand der Sorptionsisotherme berechneten Werte. Das bedeutet, unter den hier eingesetzten experimentellen Bedingungen ist die Retardierung geringer als man unter Gleichgewichtsbedingungen erwarten würde. Eine mögliche Ursache dafür kann durch relativ hohe Abstandsgeschwindigkeit (u = 2,3 cm min^{-1}) bedingte unvollständige Einstellung des Sorptionsgleichgewichts für Toluol zwischen Kornoberfläche und Eluat sein. Die Geschwindigkeit der Sorptions-Desorptions-Prozesse ist von der Geschwindigkeit des Transports des Sorptivs an die und von der Kornoberfläche (durch Konvektion und Diffusion) sowie der intrinsischen Geschwindigkeit der Sorptions-Desorptions-Prozesse abhängig. Welcher der Teilprozesse geschwindigkeitsbestimmend ist, kann aus den vorliegenden Daten nicht festgestellt werden.

Die Charakterisierung der Siebfraktionen von Sedimentmaterialien vom gleichen Standort ergab, dass der größte Teil des SOM in der Feinkornfraktion vorliegt. Bei dem eingesetzten Säulenmaterial handelt es sich um eine klassierte Fraktion, so dass eine annähernd gleichmäßige Durchströmung des Packungsbettes angenommen werden kann. Beim Einsatz von inhomogenerem Material würde man eine ungleichmäßigere Durchströmung erwarten. In diesem Fall spielt der diffusive Transport des Sorptivs an die Mineralkornoberfläche eine

wesentliche Rolle und kann geschwindigkeitsbestimmend sein. In Durchbruchsversuchen unter Einsatz des unfraktionierten Zeitzer Sedimentmaterials sowie in Feldtracerexperimenten am gleichen Standort wurden wesentlich geringere Retardierungsfaktoren für Toluol und Toluol-d_8 bestimmt als man entsprechend des in Batchexperimenten bestimmten K_d-Wertes erwarten würde [Gödeke et al. 2006, Fischer et al. 2006], wobei die Abweichungen größer waren als in dem hier dargestellten Versuch. Vergleichbare Befunde sind in der Literatur auch für andere Aquifersedimente dokumentiert [Holmen und Gschwend 1997, Larsen et al. 1992a und b]. Holmen und Gschwend [1997] fanden, dass K_d-Werte, die aus den in Säulenversuchen beobachteten Retardierungsfaktoren von drei nativen Sanden ermittelt wurden, um den Faktor 2 - 20 geringer waren als die in Batchexperimenten bestimmten. Sie interpretieren diese Befunde mit einer unvollständigen Zugänglichkeit des SOMs in der Säule unter den gewählten experimentellen Bedingungen.
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das getestete Sedimentmaterial (Z2) nur eine geringe Retardierungswirkung für (mäßig) hydrophobe Verbindungen besitzt.

Retardierung von organischen Verbindungen an mit Aktivkohle beladenem Zeitzer Sedimentmaterial

Neben dem Aufbau der AK-Barriere sollte deren Wirksamkeit, d. h. die Frage, ob die immobilisierte AK für die Sorption der im Wasser gelösten Verbindungen zur Verfügung steht, überprüft werden. Dazu wurden als Modellverbindungen CF und DCM ausgewählt. Diese wenig hydrophoben Verbindungen wurden aus experimentellen Gründen eingesetzt, um die Zeitdauer bis zur Elution der sorbierenden Verbindungen zu begrenzen. Theoretische Abschätzungen der Retardierungsfaktoren für stärker hydrophobe Verbindungen, wie z. B. PAKs oder BTEX[13], ergaben, dass Säulenversuche mit diesen Verbindungen Versuchszeiten erfordern, die im Rahmen der Arbeit nicht realisierbar waren.
Im Durchbruchsversuch wurde eine pulsförmige Aufgabe der Verbindungen CF und DCM durchgeführt. Das Durchbruchsverhalten der beiden Verbindungen wurde in Abhängigkeit von der Fließstrecke verfolgt (Abbildung 38). Wie erwartet, werden die Peaks der sorptionsaktiven Verbindungen mit zunehmender Transportstrecke breiter und flacher. Die Durchbruchskurven von CF weisen mit zunehmender Transportstrecke ein stärkeres Tailing auf. Auf Grund des hydrophoberen Charakters von CF im Vergleich zu DCM und damit verbunden der größeren Sorptionsneigung von CF an AK ist der Effekt der Peakverbreiterung für CF stärker ausgeprägt (vor allem bei l = 100 cm sichtbar). Die Wiederfindungen von DCM und CF nach einer Fließstrecke von 80 cm betrugen ≥ 90 % und ≥ 85 %. Nach einer Fließstrecke von 100 cm wurden ≥ 90 % sowie ≥ 75 % der aufgegebenen DCM- bzw. CF-Menge im Eluat wiedergefunden. Wahrscheinlich kann die geringere Wiederfindung von CF gegenüber DCM auf eine unvollständige Erfassung des CF-Peaks zurückgeführt werden. Die experimentellen Befunde sprechen für eine reversible Sorption der organischen Verbindungen an der AK.

[13] Benzol, Toluol, Ethylbenzole und Xylole

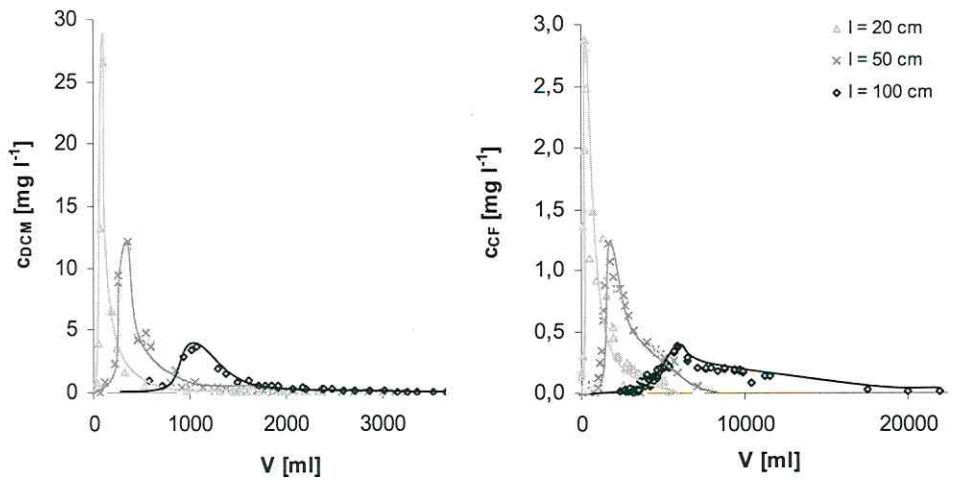


Abbildung 38: Durchbruchskurven von DCM (*links*) und CF (*rechts*) an AK-beladenem Sedimentmaterial in Abhängigkeit von der Fließstrecke (Säulenapparatur: S3 (l_{ges} = 100 cm), Sedimentmaterial: Z2 mit $q_{Z2,B0}$ = 0,1 Ma%, u = 2,3 cm min^{-1}, Aufgabe von CF und DCM als Puls: 5 ml $c_{x,Aufgabe}$ = 500 mg l^{-1} je Komponente innerhalb von 1 min)

Aus experimentellen Gründen wurde der Fluss am Ende des ersten Versuchstages (V = 2150 ml) und des zweiten Versuchstages (V = 4620 ml) für ca. 10 h gestoppt. Innerhalb des ersten Versuchstages war der DCM-Peak vollständig von der Säule eluiert, während der CF-Peak eine Strecke von ca. 50 cm zurückgelegt hatte. Nach Wiederinbetriebnahme des Flusses wurde keine signifikante Abnahme der CF-Konzentration im Eluat gefunden (Abbildung 39). Dies spricht dafür, dass unter den angewendeten Fließbedingungen der Gleichgewichtszustand für die Adsorption von CF an der immobilisierten AK annähernd erreicht wird, obwohl die im Versuch eingesetzte Abstandstandsgeschwindigkeit von u = 2,3 cm min^{-1} relativ hoch ist.

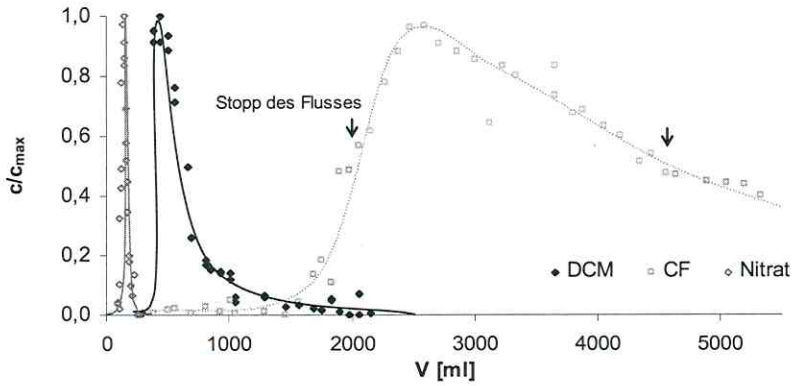


Abbildung 39: Durchbruchskurven von Nitrat, DCM und CF an AK-beladenem Sedimentmaterial (Säulenapparatur: S3 (l = 65 cm), Sedimentmaterial: Z2, $q_{Z2,B0}$ = 0,1 Ma%, u = 2,3 cm min^{-1}, Aufgabe von CF und DCM als Puls: 5 ml $c_{x,Aufgabe}$ = 500 mg l^{-1} je Komponente innerhalb von 1 min)

In Tabelle 40 sind die experimentell bestimmten Retardierungsfaktoren für CF und DCM in Abhängigkeit von der Fließstrecke zusammengestellt. Diese wurden für CF und DCM nach Gl. 50 berechnet. Für beide Verbindungen wurde folgender Trend beobachtet: $R_{l=20cm} > R_{l=35cm} > R_{l=50cm} > R_{l=65cm} < R_{l=80cm} < R_{l=100cm}$. Die Retardierungsfaktoren für CF und DCM nehmen bis zu einer Transportstrecke von 65 cm (Port 4) ab und danach wieder zu. Mögliche Ursachen dafür können die Abnahme der lokalen Konzentration des Sorptivs (Zunahme von K_d) sowie die Abnahme der AK-Beladung des Sediments mit zunehmender Filterstrecke sein. Die Wirkung beider Effekte auf die Retardierung der Schadstoffe ist gegenläufig.

Tabelle 40: Experimentell bestimmte Retardierungsfaktoren für CF und DCM an AK-beladenem Sedimentmaterial in Abhängigkeit von der Transportstrecke (Säulenapparatur: S3 (l_{ges} = 100 cm), Sedimentmaterial: Z2 mit $q_{Z2,B0}$ = 0,1 Ma%, u = 2,3 cm min^{-1}, Aufgabe von CF und DCM als Puls: 5 ml 500 mg l^{-1} je Komponente innerhalb von 1 min)

l [cm]	$R^{SP}_{exp,CF}$	$R^{SP}_{exp,DCM}$
20	46	8,3
35	39	5,1
50	32	5,1
65	27	4,2
80	40	5,4
100	41	6,0

Zur Bewertung des Retardierungsvermögens der eingebrachten AK wurden für beide Verbindungen CF und DCM die theoretisch erwarteten Retardierungsfaktoren sowie die K_d-Werte bestimmt und mit den experimentell bestimmten Werten verglichen (Tabelle 41). Hierfür wurden die nach einer Fließstrecke von 100 cm ermittelten experimentellen Daten zu Grunde gelegt. Nach der AK-Beladung des Sedimentmaterials muss der theoretisch abgeschätzte Retardierungsfaktor nach folgender Gleichung (Gl. 51) berechnet werden.

$$R = 1 + \frac{\rho_{Roh}}{\varepsilon_G} \cdot (K_{d,AK} \cdot f_{AK} + K_{d,Sed}) \qquad \text{Gl. 51}$$

Dabei gilt $f_{AK} \cdot K_{d,AK} >> K_{d,Sed}$, so dass der Beitrag des nativen Sediments zur Retardierung vernachlässigbar gering ist. Damit kann Gl. 51 reduziert werden zu:

$$R = 1 + \frac{\rho_{Roh}}{\varepsilon_G} \cdot K_{d,AK} \cdot f_{AK} \qquad \text{Gl. 52}$$

Die Vorgehensweise zur Abschätzung der zu erwartenden Bereiche für den K_d-Wert und den Retardierungsfaktor anhand der Sorptionsisothermen wurde bereits in Abschnitt 4.6.3 erläutert. Ein Vergleich der theoretisch abgeschätzten und experimentell bestimmten K_d-Werte für die Sorption von DCM und CF an AK im Säulenversuch zeigt, dass das unter Durchflussbedingungen erzielte Sorptionsvermögen der AK in der gleichen Größenordnung liegt wie das unter Gleichgewichtsbedingungen erreichbare (Tabelle 41).

Tabelle 41: Vergleich der experimentell bestimmten und theoretisch abgeschätzten Retardierungsfaktoren für die Modellverbindungen DCM und CF an AK-beladenem Sedimentmaterial (Säulenapparatur: S3 (l = 100 cm), Sedimentmaterial: Z2, $q_{Z2,B0}$ = 0,1 Ma%, u = 2,3 cm min^{-1}, ε_G = 0,35; f_{B0} = 0,001, ρ_{roh} = 1,5 g l^{-1}, Aufgabe von CF und DCM als Puls: 5 ml 500 mg l^{-1} je Komponente innerhalb von 1 min)

Verbindung	R^{SP}_{exp}	R_{max}	R_{min}	$K^{SP}_{d,exp}$ [l kg^{-1}] [1]	$K_{d,max}$ [l kg^{-1}] [2]	$K_{d,min}$ [l kg^{-1}] [2]
CF	41	44	9,5	9400	10070	2030
DCM	6,0	8,3	3,5	1160	1700	580

[1] nach Gl. 52 berechnet

[2] Berechnung siehe Abschnitt 4.6.3

Die experimentell ermittelten Retardierungsfaktoren für CF und DCM wurden nach Gl. 50 bestimmt. Nach einer Fließstrecke von 100 cm ergibt sich für DCM ein Retardierungsfaktor von $R^{SP}_{exp,DCM}$ = 6. Dieser Wert liegt zwischen den theoretisch abgeschätzten Werten für R_{min} und R_{max} (Tabelle 41). Für CF liegt der experimentell bestimmte Retardierungsfaktor R^{SP}_{exp} sehr nahe an R_{max}. Offensichtlich wird eine derart hohe Sorptivkonzentration, wie sie für den Säuleneingang abgeschätzt wurde, nur in einem sehr begrenzten Bereich wirksam. Das heißt, die Peakverbreiterung führt schnell zu niedrigeren lokalen Sorptivkonzentrationen und damit höheren lokalen K_d-Werten. Für DCM ist der unter Annahme von Gleichgewichtsbedingungen abgeschätzte $K_{d,max}$-Wert um den Faktor 1,5 größer als der experimentell bestimmte Wert, während sich diese Werte für CF nur um den Faktor 1,2 unterscheiden. Da beide Verbindungen gemeinsam als Puls aufgegeben wurden, sind wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von DCM und CF im Anfangsbereich der Säule Konkurrenzeffekte bei der Adsorption nicht auszuschließen. Erst nach einer Fließstrecke von 50 cm wurde eine nahezu vollständige Trennung des DCM- und CF-Peaks beobachtet. Die Konkurrenzeffekte könnten bewirken, dass die Retardierung geringer ausfällt als entsprechend der Einzelstoff-Isothermen zu erwarten ist.

Die dargestellten Ergebnisse sprechen für eine gute Ausnutzung des Sorptionsvermögens der auf dem Sedimentmaterial immobilisierten AK. Das bedeutet, unter den angewandten Bedingungen ist die immobilisierte AK für die im Wasser gelösten Verbindungen gut zugänglich. Dies spricht für die postulierte Ablagerung von AK in den Fließwegen, in denen auch die Schadstoffe transportiert werden.

Beim Vergleich der experimentell bestimmten Retardierungsfaktoren für CF vor und nach der AK-Beladung des Sedimentmaterials (l = 100 cm: $R^{SP}_{exp,Sed}$ = 1,2 und $R^{SP}_{exp,Sed+AK}$ = 41) wird die unterschiedliche Effizienz der Sorbenzien, d. h. von SOM und AK, deutlich. Obwohl der Gehalt an immobilisierter AK (0,1 Ma%) mit dem Gehalt an SOM (0,1 Ma%) vergleichbar ist, bewirkt er eine drastische Erhöhung des Retardierungsvermögens. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die K_d-Werte für die Sorption von organischen Verbindungen an AK um mehrere Größenordnungen höher sind als die K_d-Werte für die Sorption von organischen Verbindungen an SOM. Bei gleicher Ausgangskonzentration des Sorptivs im Wasser liegt die Gleichgewichtsbeladung an SOM im Allgemeinen um weit mehr als eine Größenordnung niedriger als für AK.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unter den angewendeten Bedingungen im Säulenversuch die Errichtung einer AK-angereicherten Zone möglich war. Dabei wurde die

Beladung des Sedimentmaterials mit AK infolge der direkten Anlagerung von Kolloiden an die Mineralkornoberflächen erreicht. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass diese AK-angereicherte Zone selbst für wenig hydrophobe Verbindungen, wie DCM und CF, eine deutliche Retardierungswirkung aufweist. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Retardierungswirkung für stärker hydrophobe Verbindungen weitaus stärker ist.

4.6.4 Säulenversuche mit nativem Zeitzer Sedimentmaterial

Im vorangegangen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass der Aufbau einer sorptionsaktiven Barriere durch Einspülung und Immobilisierung von kolloidaler AK beim Einsatz von fraktionierten Sedimentmaterialien möglich ist. Da das „Scale-up" von technischen Prozessen meist mit unvorhersehbaren Problemen verbunden ist, bestand die Herausforderung nun darin, die Ergebnisse dieser Versuche unter Annäherung an realitätsnahe Bedingungen, d. h. unter Einsatz eines unfraktionierten (inhomogenen) Sedimentmaterials, zu übertragen. Als Säule wurde ein Glaskörper mit den Abmessungen $l = 60$ cm und $d_i = 12{,}5$ cm gewählt. Um eine möglichst gleichmäßige Durchströmung der Säule zu erreichen, wurde der Mittelkiesanteil ($d > 2$ cm) des Zeitzer Sedimentmaterials entfernt. Obwohl beim Aufbau der Säule die Hinweise zur Säulenpackung nach DIN V 19736 beachtet wurden, konnten mit Hilfe von Farbstofftracern eine gewisse Randgängigkeit und das Vorliegen von bevorzugten Fließwegen (preferential flow) nachgewiesen werden. Diese Effekte können beim Einbau von sandig-kiesigem Material nicht vollständig verhindert werden.

Alternativ zu dem in Abschnitt 4.6.3 beschriebenen Versuch wurde hier die Beladung des Sedimentmaterials mit AK unter konstanten Beladungsbedingungen durchgeführt. Das notwendige Injektionsvolumen für den Aufbau der Barriere im Aquifer wird durch die AK-Konzentration der eingesetzten Suspension bestimmt. Für den Säulenversuch wurden praktisch relevante Bedingungen, d. h. AK-HA-Suspensionen mit hohen AK-Konzentrationen ($c_{B0,ein} = 200$ mg l^{-1} bei $c_{HA,ein} = 100$ mg l^{-1}) und eine Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels von $c_{Ca2+} = 2$ mM eingesetzt.

<u>*Säulenversuche zur Einspülung und Immobilisierung von mit Huminsäure beladenen Aktivkohlekolloiden*</u>

Im Rahmen der Arbeit wurde ein zweistufiges Verfahrenskonzept zum Aufbau der Sorptionsbarriere entwickelt:

- ***Vorkonditionierungsphase,*** d. h. die Spülung des zu behandelnden Bereichs des Aquifers mit teilentsalztem Wasser und
- ***Injektionsphase,*** d. h. die Einspülung der AK-Suspension sowie Transport und Ablagerung der Kolloide auf den Mineralkornoberflächen.

Nach einer Vorkonditionierungsphase der Säule mit Leitungswasser (ca. 10 - 15 aPV) wurde das Fließmittel auf $CaCl_2$-Lösung ($c_{Ca2+} = 2$ mM) umgestellt. Eine Überprüfung der Leitfähigkeit nach einer Spülphase von 15 - 20 aPV zeigte, dass die Leitfähigkeiten des Eluats und des Fließmittels annähernd gleich waren. Darüber hinaus wurde während der Vorkonditionierungsphase kein signifikanter Austrag der Feinkornfraktion beobachtet. Dieser Versuch mit gestörtem nativem Sedimentmaterial lieferte keine Hinweise darauf, dass die Vorspülung von Sediment mit salzarmem Wasser zu einer Mobilisierung von Feinkorn und den damit verbundenen

hydraulischen Problemen führt. Diese Fragestellung sollte jedoch vor einer praktischen Anwendung mit Sedimentproben des konkreten Standorts abgeklärt werden.
Zur Bilanzierung der auf dem Packungsmaterial abgelagerten AK-Menge wurden in verschiedenen Zeitintervallen Proben aus dem Zulauf und dem Ablauf der Säule entnommen und die TC-Gehalte analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass unter den getesteten Bedingungen nur 20 Ma% der aufgegebenen HA die Säule wieder verlassen. Dieser Anteil wurde durch basische Rückextraktion der Eluatproben bestimmt. Dabei sollten sowohl der frei gelöste Anteil als auch der überwiegende Anteil der an der AK adsorbierten HA-Fraktion erfasst werden. Balcke [2003] konnte zeigen, dass Quarzsandoberflächen bei mäßigen Ionenstärken ein sehr geringes Retardierungsvermögen für gelöste Huminsäuren besitzen ($c_{K+}+c_{Na+}$ = 25 mM). Eine signifikante Retardierung der HA wurde nur an Fe-beladenen Sedimentmaterialien beobachtet [Balcke 2003]. Der Fe-Gehalt des hier eingebauten Sedimentmaterials ist jedoch sehr gering, so dass nicht mit einer signifikanten Retardierung der HA zu rechnen ist. Es wurde bereits diskutiert, dass zum einen die Lage des Adsorptionsgleichgewichtes von HA an AK in Gegenwart von Kalziumionen verändert wird sowie die Bildung von HA-Agglomeraten in der AK-HA-Suspension beobachtet wurde. Denkbar ist, dass diese HA-Agglomerate auf dem Sediment immobilisiert werden (Filtereffekt). Anhand der vorliegenden Ergebnisse (siehe auch Abschnitt 4.2.2) können keine Rückschlüsse darauf gezogen werden, in welcher Form der zurückgehaltene Anteil auf dem Sediment vorliegt.

Tabelle 42: Beladung der Sedimentsäule mit HA-beladenen AK-Kolloiden (Säulenapparatur: S4 (l = 60 cm), Sedimentmaterial: Z3, u = 2,1 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 200 mg l^{-1}, $c_{HA,ein}$ = 100 mg l^{-1}, Aufgabevariante 2, Fließmittel: $CaCl_2$-Lösung c_{Ca2+} = 2 mM)

Injektionsphase	$m_{B0,ein}$ [mg]	$m_{B0,aus}$ [mg]	$M_{B0,mobil}$ [%]	$q_{Z3,B0}$ [Ma%][1]
1	4400	830	19	0,03
2	3200	850	26	0,05
3	5600	1100	19	0,08
4	3900	300	7[2]	0,11
5	800	140	17	0,11

[1] bis zum Ende der jeweiligen Injektionsphase erreichte AK-Beladung des Sedimentmaterials

[2] Probleme mit der Beladung, da zu hoch konzentrierte AK-HA-Suspensionen eingesetzt wurden (instabile Suspensionen)

Zur Beladung des Sedimentmaterials mit AK wurden fünf Injektionsphasen durchgeführt (Tabelle 42). Auf diese Weise wurde eine Gesamtbeladung des Sedimentmaterials mit AK von 0,11 Ma% erreicht. Für die Ablagerung der Kolloide wurden die bereits in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Ablagerungsmechanismen, die direkte Anlagerung und die Bildung von Agglomeraten, nebeneinander beobachtet. Die in den Porenräumen sowie auf den Mineralkornoberflächen abgelagerten Agglomerate waren schwarz gefärbt und wurden deshalb als aus AK bestehend identifiziert. Eine visuelle Einschätzung, bei der nur der Randbereich der Sedimentschüttung betrachtet werden kann, zeigte, dass die erreichte AK-Beladung vorwiegend durch Filtration von Agglomeraten hervorgerufen wird. Im Vergleich dazu wurde in dem in Abschnitt 4.6.3 beschriebenen Säulenversuch im Labormaßstab unter Einsatz einer gesiebten Fraktion des Sedimentmaterials (Z2) und Variation der Fließbedingungen eine

gleichmäßige Schwarzfärbung des Sedimentmaterials entlang des Packungsbettes und nicht primär diese Agglomeratbildung beobachtet. Der größte Teil der Beladung des Sedimentmaterials Z2 mit AK wurde allerdings unter Verhältnissen erzielt, bei denen die AK-Suspensionen eine höhere Stabilität aufweisen sollten. Erst in der letzten Phase lagen vergleichbare Bedingungen wie in dem hier beschriebenen Versuch mit ungesiebtem Material vor. Während dieser Phase wies die Sedimentschüttung schon eine gleichmäßige Schwarzfärbung auf. Dadurch war die visuelle Erkennung der Agglomeratbildung erschwert und nicht unbedingt mehr möglich.

Die unter den hier beschriebenen Bedingungen beobachteten Befunde deuten darauf hin, dass das bereits beschriebene Phänomen der Agglomeration bei Eintritt in die Sedimentschüttung durch die HA-Beladung der AK-Kolloide nicht vollständig verhindert werden kann. Im Vergleich zu nativen AK-Kolloiden tritt dieser Effekt bei HA-beladenen AK-Kolloiden jedoch erst bei stärker agglomerationsfördernden Bedingungen (höhere Ca^{2+}- und AK-Konzentration) auf. Für eine praktische Anwendung birgt die Ablagerung von Agglomeraten in den Porenräumen die Gefahr einer verringerten Durchlässigkeit der AK-angereicherten Zone und damit verbunden einer Umströmung des AK-beladenen Bereichs. Im ungünstigsten Fall kann dies zu einer Änderung der Grundwasserfließrichtung führen. Auf Grund des gewählten Versuchsaufbaus wären Veränderungen des k_f-Wertes erst im Fall einer drastischen Abnahme sichtbar gewesen. Diese wurde jedoch nicht beobachtet. Anhand der Durchbruchskurven vor und nach der Beladung des Sedimentmaterials mit AK wurden Dispersivitäten von $\alpha_{Z3} = 4$ cm sowie $\alpha_{Z3+AK} = 5$ cm bestimmt (Best-Fit-Verfahren, nach Gl. 7). Das bedeutet, es wurde keine signifikante Veränderung der Dispersivität des Packungsmaterials durch die Beladung mit AK verursacht. Detaillierte Aussagen über mögliche Veränderungen der hydraulischen Parameter sind auf Basis der vorliegenden Daten jedoch nicht möglich.

Nach jeder Injektionsphase wurde die Säule solange mit 2 mM $CaCl_2$-Lösung gespült, bis kein Kohlenstoff im Eluat mehr nachweisbar war. Unter den angewendeten konstanten Fließbedingungen wurde keine Remobilisierung der abgelagerten AK-Kolloide beobachtet.

Retardierung von organischen Substanzen an nativem und mit Aktivkohle beladenem Zeitzer Sedimentmaterial

Vor der AK-Beladung des Sedimentmaterials wurde die Retardierungswirkung des gestört gelagerten, nativen Zeitzer Sedimentmaterials Z3 im Durchbruchsversuch untersucht. Dazu wurden die Modellverbindungen Nitrat, Toluol und Naphthalin als Puls aufgegeben. Die Durchbruchskurve von Toluol stimmt in Form und Verlauf des Tailings mit der des inerten Tracers überein, während die Durchbruchskurve von Naphthalin erwartungsgemäß breiter verläuft (Abbildung 40). Qualitativ spiegelt die beobachtete Abstufung in der Retardierung beider Substanzen die entsprechend ihrer Hydrophobie erwartete Sorptionsneigung der Verbindungen an SOM wider.

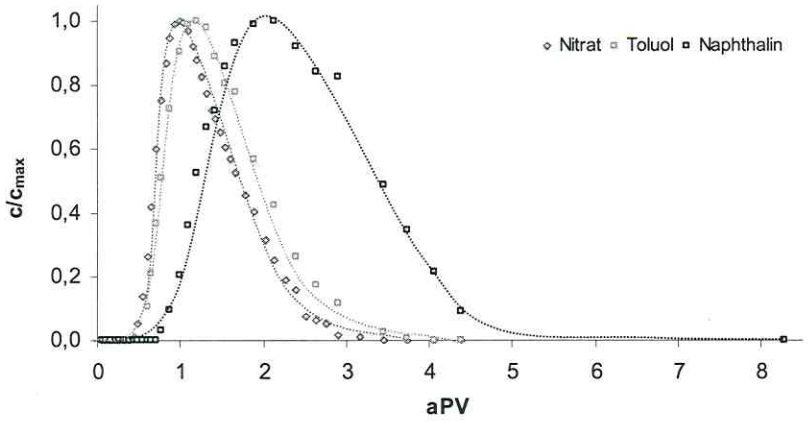


Abbildung 40: Durchbruchskurven von Nitrat, Toluol und Naphthalin durch eine mit Zeitzer Sedimentmaterial gefüllte Säule (Säulenapparatur: S4 (l = 60 cm), Sedimentmaterial: Z3, u = 0,5 ml min^{-1}, PV = 1875 ml, ε_G = 0,22; Aufgabe der Verbindungen als Puls: 30 ml KNO_3-Lösung (c_{KNO3} = 6,7 mM und c_x = 20 mg l^{-1} je Komponente Toluol und Naphthalin innerhalb von 3 min))

Die Sorptionsisothermen von Toluol und Naphthalin an Z3 wurden nicht aufgenommen. In Abschnitt 4.6.3 wurde bereits diskutiert, dass die Sorption von Toluol an dem fraktionierten Sedimentmaterial Z2 durch eine nichtlineare Isotherme beschrieben wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Sorption von organischen Verbindungen an Z3 ebenfalls durch einen nichtlinearen Isothermenverlauf charakterisiert ist.

Kritisch zu bemerken ist, dass die Wiederfindungen bei Mehrfachaufgaben von Toluol 40 - 60 % sowie für Naphthalin 30 - 60 % betrugen. Demgegenüber stehen die Ergebnisse des in Abschnitt 4.6.3 beschriebenen Säulenversuches mit klassiertem Sedimentmaterial (Z2), bei dem keine Probleme bei der Wiederfindung der Substanzen Toluol und CF auftraten. Eine mögliche Hypothese für die unvollständige Wiederfindung der aufgegebenen Toluol- und Naphthalin-Menge ist, dass unter den angewendeten Fließbedingungen nur eine unvollständige Einstellung der Sorptions-Desorptions-Gleichgewichte möglich ist, was zu einem ausgedehnten und analytisch nicht erfassbaren Tailing führt. Die Ausbildung von bevorzugten Fließwegen sowie die Anwesenheit von Feinkornmaterial in strömungsberuhigten Bereichen führen wahrscheinlich dazu, dass der diffusive Transport der organischen Verbindungen an die sorptionsaktiven Feinkornanteile geschwindigkeitsbestimmend für die Sorptions-Desorptions-Prozesse ist. Da das Tailing der Durchbruchskurven analytisch nicht hinreichend genau verfolgt werden kann, können aus den Durchbruchskurven nur scheinbare Werte für R_{exp}^{SP} ermittelt werden. Diese können wie auch R_{exp}^{KSP} die Retardierungswirkung des Sedimentmaterials nicht richtig widerspiegeln. Auf die Ermittlung sowie die Darstellung dieser Werte wurde deshalb verzichtet. Der OC-Gehalt des unfraktionierten Sedimentmaterials liegt bei 0,05 Ma% und ist damit um den Faktor 2 geringer als für das fraktionierte Sedimentmaterial (Z2). Selbst unter optimalen Bedingungen, d. h. bei Flussraten, die eine vollständige Einstellung der Sorptions-Desorptions-Gleichgewichte erlauben, sollte die Retardierungswirkung des Sediments gegenüber hydrophoben organischen Verbindungen damit sehr gering sein.

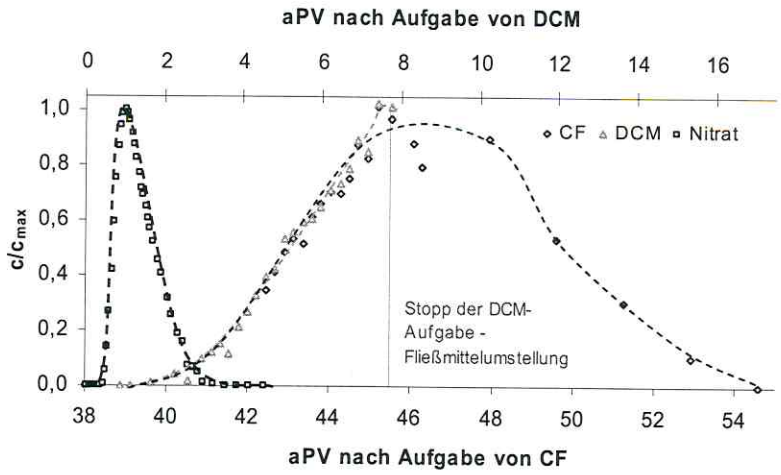


Abbildung 41: Durchbruchskurven von Nitrat, DCM und CF an AK-beladenem Sedimentmaterial (Säulenapparatur: S4 (l = 60 cm), Sedimentmaterial: Z3, u = 0,5 cm min^{-1}, aPV = 0: Aufgabe des CF-Pulses (30 ml einer wässrigen CF-Lösung (c_{CF} = 1 g l^{-1}) innerhalb von 3 min); Fließmittel: aPV = 0 - 38: $CaCl_2$-Lösung, c_{Ca2+} = 2 mM; aPV = 38 - 45,5: wässrige DCM-Lösung, c_{DCM} = 50 mg l^{-1}, c_{Ca2+} = 2 mM; aPV = 45,5 - 60: $CaCl_2$-Lösung, c_{Ca2+} = 2 mM). Auf der primären x-Achse sind die aPV nach Aufgabe des CF-Pulses und auf der sekundären x-Achse die aPV nach Start der kontinuierlichen Aufgabe von DCM dargestellt. Zum Vergleich wurde der Nitrat-Puls eingezeichnet, der sich auf die sekundäre x-Achse bezieht (Nitrat-Aufgabe als Puls: 30 ml KNO_3-Lösung c_{KNO3} = 6,7 mM innerhalb von 3 min).

Darüber hinaus sollte nach der Beladung des Sedimentmaterials Z3 mit AK B_0 das Retardierungsvermögen der eingebrachten AK nachgewiesen werden ($q_{Z3,B0}$ = 0,11 Ma%). Dazu wurde im Durchbruchsversuch CF als Puls aufgegeben (Abbildung 41). Über 38 aPV wurde kein CF im Auslauf der Säule nachgewiesen. Danach wurde mit einer kontinuierlichen Aufgabe von DCM begonnen (Start der Aufgabe 38 aPV). Der Retardierungsfaktor wird bei einer Frontaufgabe aus den Elutionsvolumina für den 50 %igen Durchbruch ($c/c_{0,ein}$ = 0,5) des inerten Tracers und der sorptionsaktiven Verbindung berechnet [Schulz 1992]. Damit ergab sich für DCM ein experimentell bestimmter Retardierungsfaktor von 5. Auf Grundlage der Sorptionsisothermen für DCM an der AK B_0 (Abschnitt 4.5.1) wurden für den im Gleichgewicht vorliegenden Beladungszustand bei $c_{DCM,ein}$ ein theoretischer K_d-Wert von 570 l kg^{-1} sowie ein theoretischer Retardierungsfaktor von R_{theor} = 6,7 berechnet. Der nach Gl. 52 aus dem experimentell bestimmten Retardierungsfaktor berechnete K_d-Wert von 440 l kg^{-1} liegt in der gleichen Größenordnung wie der theoretisch vorhergesagte. Dies spricht für eine gute Ausnutzung des Sorptionspotenzials der eingebrachten AK.

Parallel zur Elution von DCM wurde nach 42 durchströmten Porenvolumina ein Anstieg der CF-Konzentration im Eluat detektiert. Die Anstiege der Durchbruchskurven von CF und DCM sind nur scheinbar gleich (Abbildung 41). Die Konzentration von CF fällt sofort nach Umschalten des Fließmittels von wässriger DCM-haltiger $CaCl_2$-Lösung auf eine wässrige $CaCl_2$-Lösung wieder ab. Daraus ergibt sich, dass der eluierende Peak von CF sehr schmal ist ($b_{1/2}$ = 6 PV, im Vergleich, Säulenversuch mit gesiebtem Material: $b_{1/2} \approx$ 13 PV (Port 4, Abbildung 39)) und ein geringes Tailing aufweist. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass CF infolge der gleichzeitigen Anwesenheit von DCM durch Konkurrenzeffekte um die Sorptionsplätze der AK von der Säule

„gewaschen" wird. Der Abbruch der DCM-Aufgabe führt dazu, dass noch nicht eluiertes CF weiterhin zurückgehalten wird. Möglicherweise wurde dadurch eine Fokussierung des CF-Peaks erreicht. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die unvollständige Wiederfindung der aufgegebenen CF-Menge (Wiederfindung: 30 %) sein.

Der anhand des beschriebenen Säulenversuchs zu ermittelnde Retardierungsfaktor stellt für die Betrachtung der Retardierung der Einzelverbindung CF eine Untergrenze dar. Anhand des Konzentrationsmaximums des CF-Peaks wird ein Wert von $R_{exp,min}$ = 46 ermittelt. Entsprechend der Einzelstoff-Sorptionsisotherme von CF an der AK B_0 wäre ein Retardierungsfaktor im Bereich von $R_{theor,min}$ = 22 bis $R_{theor,max}$ = 71 zu erwarten. Der experimentell bestimmte Wert liegt innerhalb dieses Bereichs. Das heißt, selbst unter den relativ ungünstigen Bedingungen des Säulenversuchs (Konkurrenzeffekte) wird die erwartete Retardierung bereits annähernd erreicht.

Beim Einsatz von unfraktioniertem Sedimentmaterial, hohen AK-Konzentrationen und mäßigen Ca^{2+}-Konzentrationen traten einige nicht vorherzusehende Probleme auf. Die ungenügende Stabilität der AK-Suspension unter Durchflussbedingungen führte zu einem unerwünschten Ablagerungsverhalten, d. h. zur Aggregation und Ablagerung von AK in den Porenräumen. Weiterhin betrug der mobile Anteil der AK-Kolloide nach einer Transportstrecke von 60 cm nur ca. 20 %. Es ist davon auszugehen, dass in diesem Versuch keine gleichmäßige Beladung des Sedimentmaterials über die Säulenlänge erreicht wurde. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die in den Porenräumen der Sedimentschüttung abgelagerten AK-Agglomerate den erwarteten Retardierungseffekt gegenüber organischen Verbindungen bewirken. Gleichzeitig wurden keine Hinweise auf eine signifikante Veränderung der Porosität gefunden. Realistisch betrachtet, kann eine Verlagerung der AK-Agglomerate in den Porenräumen und damit verbunden eine Verblockung aber nicht ausgeschlossen werden. Unter den angewandten Bedingungen war der Aufbau einer AK-Barriere zwar möglich, dennoch scheint der Einsatz von HA als Stabilisator noch nicht die „optimale" Lösung darzustellen. Bei einer technischen Umsetzung wird das notwendige Injektionsvolumen über die Eingangskonzentration der AK bestimmt. Für eine praktische Anwendung sind AK-Konzentrationen der Suspensionen im Gramm-pro-Liter-Bereich anzustreben. Nach dem Stand der Technik werden Suspensionen von z. T. stabilisierten Nano-Eisenpartikeln mit einer Konzentration zwischen 1 und 30 g l^{-1} mit Hilfe von verschiedenen Injektionstechniken in den Aquifer eingebracht [Müller et al. 2006a]. Der Suche nach geeigneten Möglichkeiten, um Suspensionen mit höheren AK-Konzentrationen und höheren Ca^{2+}-Konzentrationen zu stabilisieren, kommt deshalb nach wie vor Bedeutung zu.

4.7 Untersuchungen mit Carboxymethylcellulose als Stabilisator

In Abschnitt 4.4.2 wurde dargelegt, dass die ersten Untersuchungen unter Modellbedingungen mit dem AK-HA-System Erfolg versprechend verliefen. Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, traten erst bei Annäherung an realitätsnahe Bedingungen unerwünschte Effekte auf (Abschnitt 4.6.4). Im letzten Teil der Arbeit sollten deshalb alternative Stabilisatoren getestet werden.

In aktuellen Forschungsarbeiten wird der Zusatz von Carboxymethylcellulose (CMC) als Stabilisator für Nano-Eisenpartikel beschrieben [He und Zhao 2006, He et al. 2007]. Carboxymethylcellulose ist ein ungiftiges anionisches Polymer (Abbildung 42) und wird u. a. in der

Lebensmittelindustrie zur Verdickung von Nahrungsmitteln eingesetzt (Zusatzstoff E466, [Römpp online 2007]). Die Kosten für das hier eingesetzte technische CMC-Produkt (ANTISOL FL 30/ Wolff Cellulosics) liegen mit 2000 € pro Tonne innerhalb eines vertretbaren Rahmens. Prinzipiell erfüllt CMC die Anforderungen an ein in-situ-anwendbares Agenz für die Grundwasserbehandlung (Umweltverträglichkeit, Kosten sowie Verfügbarkeit). He et al. [2007] konnten zeigen, dass in Gegenwart von CMC nicht nur die Stabilität der Eisenpartikel-Suspensionen erhöht wird, sondern auch die Mobilität der Nano-Eisenpartikel in porösen Medien sowie die Aktivität von Palladium-dotierten Nano-Eisenpartikeln bei der reduktiven Dechlorierung von ungesättigten (olefinischen) Chlorkohlenwasserstoffen drastisch gesteigert werden. Bemerkenswert ist dabei, dass die CMC-stabilisierten Palladium-dotierten Nano-Eisenpartikel eine lehmige Sedimentschüttung mit einer Länge von 3 cm nahezu ungehindert passierten, während die unstabilisierten Palladium-dotierten Nano-Eisenpartikel auf den ersten Millimetern der Sandschüttung immobilisiert wurden.

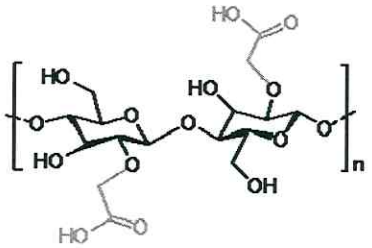


Abbildung 42: Strukturformel von Carboxymethylcellulose

In Anlehnung an diese Arbeiten sollte die Wirkung von CMC auf die Stabilität von AK-Suspensionen sowie die Mobilität der Kolloide in porösen Medien unter realitätsnahen Bedingungen getestet werden. Die Zielstellung bestand darin, die Grenzen, die sich beim Einsatz von HA-beladenen AK-Kolloiden unter realitätsnahen Bedingungen ergaben, zu überwinden. Das heißt, es wurden Suspensionen mit hohen AK-Konzentrationen im g l^{-1}-Bereich und mittleren Ca^{2+}-Konzentrationen (Dispersionsmittel: Leitungswasser) getestet. Da diese ersten Tests mit CMC als Stabilisator sehr Erfolg versprechend verliefen, sollen die Ergebnisse im Folgenden dargelegt werden. Die dargestellten Ergebnisse zeigen einen allgemeinen Trend, lassen jedoch noch einige Fragen offen, die Gegenstand weiterer Untersuchungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Kopinke am UFZ sind.

Sorption von Carboxymethylcellulose an Aktivkohle

Zur Bestimmung der Konzentration des frei gelösten CMC-Anteils in Gegenwart von AK-Kolloiden wurden letztere durch Zentrifugation abgetrennt und der TC-Gehalt des Überstandes bestimmt. Die Sorptionsisotherme von CMC an der AK B_0 ist in Abbildung 43 dargestellt. Diese zeigt den für Aktivkohlen typischen Verlauf, so dass die Abnahme der Konzentration des frei gelösten Anteils auf Sorption von CMC an AK zurückzuführen ist. Anhand der Sorptionsisothermen kann eine Sättigungsbeladung für CMC an der AK B_0 von ca. 6 Ma% ermittelt werden. Zur Auswertung wurden die Freundlich-Parameter abgeschätzt:

K_f = 1100 (mg kg^{-1})(l mg^{-1})$^{1/n}$ und n^{-1} = 0,27.

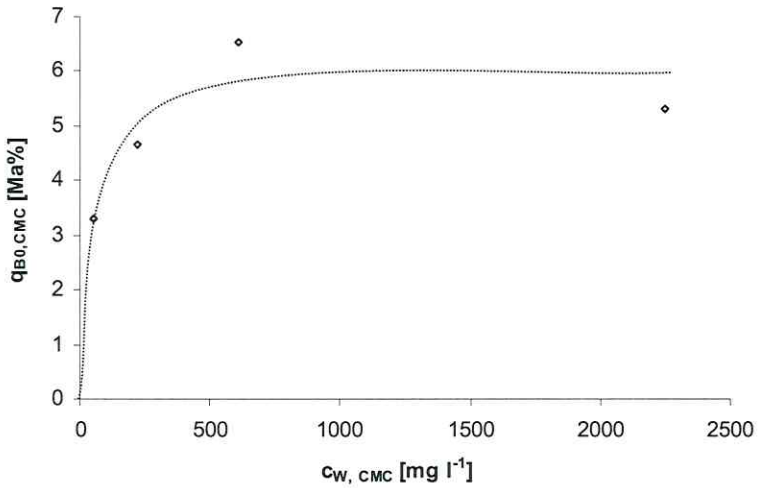


Abbildung 43: Sorptionsisotherme von CMC an AK (c_{B0} = 6 und 9,4 g l^{-1}, $c_{ges,CMC}$ = 0,25 - 2,5 g l^{-1}, Dispersionsmittel: Leitungswasser, pH = 7)

CMC ist ein langkettiges polyanionisches Makromolekül, das überwiegend hydrophilen Charakter aufweist (Substitutionsgrad: 0,85[14]). Daraus ergibt sich mit 3,7 mval Carboxylgruppen pro Gramm eine ähnliche Ladungsdichte wie in der verwendeten kohlestämmigen Huminsäure (3,4 mval g^{-1} [Georgi 1997]). Das eingesetzte CMC-Polymer hat eine Molmasse von M = 70000 g mol^{-1} [15]. Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse können keine Aussagen darüber getroffen werden, wie sich die CMC an die AK-Oberfläche anlagert. Die Bestimmung des Zetapotenzials der CMC-beladenen AK-Kolloide steht noch aus.
Das Eindringen von CMC in das Porensystem der AK kann auf Grund der Struktur sowie der Konformation des CMC-Moleküls nahezu ausgeschlossen werden. He et al. [2007] fanden Hinwiese dafür, dass die Bindung von CMC an Fe-Kolloide über die Komplexierung des Metalls durch die Carboxylgruppen der CMC verläuft. Sie postulieren, dass die Adsorption von CMC an der Partikeloberfläche zu einer vollständigen Umhüllung der Nano-Eisenpartikel ($d_p \approx$ 17 nm) mit einer dünnen, an der äußeren Oberfläche negativ geladenen Schicht führt.

Stabilität von Aktivkohlesuspensionen in Gegenwart von Carboxymethylcellulose

Für diese Untersuchungen wurden die AK-CMC-Suspensionen sowohl in $CaCl_2$-Lösungen als auch in Leitungswasser als Dispersionsmittel hergestellt. Die Bestimmung der Ionenzusammensetzung des Leitungswassers ergab, dass dessen Salzgehalt maßgeblich durch den Gehalt an härtebildenden Ionen bestimmt wird (c_{Mg2+}+c_{Ca2+} = 3,4 mM, c_{Na+} = 0,5 mM). Weiterhin konnte bereits gezeigt werden, dass die Stabilität von Suspensionen sowie das Transportverhalten von Kolloiden maßgeblich durch die Konzentration von mehrwertigen Ionen beeinflusst wird. Im

[14] Der Substitutionsgrad gibt die durchschnittliche Anzahl der veretherten Hydroxylgruppen an einer Glucoseeinheit an.
[15] Herstellerangabe

Folgenden wird deshalb bei der Angabe des Salzgehaltes des Leitungswassers nur die Konzentration der härtebildenden Ionen angegeben.

Tabelle 43: Stabilität von AK-Suspensionen in Gegenwart von CMC bei Variation der Parameter (pH = 7)

c_{B0} [g l^{-1}]	c_{Ca2+} [mM]	$c_{ges,CMC}$ [g l^{-1}]	Stabilität der Suspension
0,1	0	0	+
6,4	3,4[1]	3	++
7,5	3,4[1]	1	++
11	3,4[1]	2,5	++
11	5,4[2]	2,5	++
15	4[3]	5	++
20	5[3]	1	-
24	5[3]	4	-

[1] Dispersionsmittel: Leitungswasser (c_{Ca2+}+c_{Mg2+} = 3,4 mM)

[2] Dispersionsmittel: Leitungswasser zusätzlich mit $CaCl_2$ (c = 2 mM) versetzt

[3] Dispersionsmittel: $CaCl_2$-Lösung

Die experimentellen Befunde zeigen, dass die Stabilität von AK-Suspensionen durch Zusatz von CMC signifikant erhöht werden kann (Tabelle 43). In Gegenwart von CMC können Suspensionen mit AK-Konzentrationen im g l^{-1}-Bereich sowie bei moderaten Ionenstärken (c_{Ca2+} > 2 mM), d. h. bei der Verwendung von Leitungswasser als Dispersionsmittel, stabilisiert werden. Im Gegensatz dazu konnten Suspensionen von HA-beladenen Kolloiden selbst bei niedrigen AK-Konzentrationen im mg l^{-1}-Bereich in Gegenwart von Kalziumionen nur bis zu einer Ca^{2+}-Konzentration von $c_{Ca2+} \leq 2$ mM stabilisiert werden. Eine Optimierung des Systems im Hinblick auf die CMC-Konzentration, die minimal zugesetzt werden muss, um Suspensionen mit höheren AK-Konzentrationen sowie mäßigen Ionenstärken zu stabilisieren, steht noch aus. Die Ergebnisse stimmen aber optimistisch dafür, dass die CMC-Konzentration noch reduziert werden kann.

Die dynamische Viskosität einer AK-Suspension (c_{B0} = 10 g l^{-1}) wird in Gegenwart von CMC ($c_{ges,CMC}$ = 3 g l^{-1}) um den Faktor 3 erhöht ($\eta_{B0} = 0{,}93 \cdot 10^{-6}$ Pa s und $\eta_{B0+CMC} = 2{,}8 \cdot 10^{-6}$ Pa s (T = 25 °C)). Um abzuschätzen, ob die Viskositätsänderung zu Veränderungen der Stabilität der Suspensionen führt, muss der Einfluss der dynamischen Viskosität zum einen auf die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel (Gl. 31) und zum anderen auf die Geschwindigkeit der perikinetischen Agglomeration (Gl. 36). Aus Gl. 31 und Gl. 36 kann abgeleitet werden, dass die geringe Erhöhung der dynamischen Viskosität um den Faktor 3 nicht die alleinige Ursache für die dramatische Erhöhung der kritischen Flockulationskonzentration ($f \geq 50$ bezogen auf c_{AK}) sein kann. In der Literatur wird diskutiert, dass CMC sowohl als elektrostatischer oder/und als sterischer Stabilisator wirken kann [He et al. 2007]. Es ist bekannt, dass CMC als Chelatisierungsmittel wirken kann [Elsaied et al. 1994]. Zurzeit sind keine Aussagen darüber möglich, ob die Komplexierung von Kalziumionen und damit verbunden eine Verringerung der Konzentration an frei gelösten Kalziumionen zur Stabilisierungswirkung beitragen. Anhand der durchgeführten Experimente können keine Rückschlüsse auf die Art der Stabilisierung von AK-Kolloiden

durch CMC gezogen werden. Dazu müssten weitere Untersuchungen z. B. unter Variation der Salzkonzentration des Dispergierungsmittels durchgeführt werden.

Sorption von Monochlorbenzol an Aktivkohle in Gegenwart von Carboxymethylcellulose

Es wurden die Sorptionseigenschaften der AK B_0 gegenüber MCB in Anwesenheit von CMC und Kalziumionen aufgenommen. Dazu wurden die AK-Kolloide mit CMC beladen und anschließend MCB ($c_{ges,MCB}$ = 50 - 400 mg l^{-1}) zugegeben. Anhand der ermittelten Sorptionsisotherme für CMC an AK kann abgeschätzt werden, dass die CMC-Beladung der AK ≤ 6,5 Ma% beträgt.

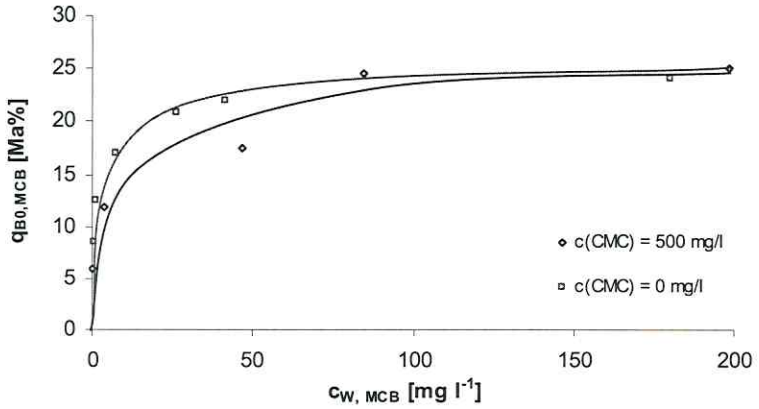


Abbildung 44: Sorptionsisotherme von MCB an nativen sowie CMC-beladenen AK-Kolloiden (c_{B0} = 1 g l^{-1}, $c_{ges,MCB}$ = 50 - 400 mg l^{-1}, pH = 7, c_{Ca2+} = 2 mM, t_{equil} ≥ 24 h)

Die Sorptionsisothermen von MCB an nativen und CMC-beladenen AK-Kolloiden sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Isotherme kann durch folgende Freundlich-Parameter beschrieben werden: K_F = 91000 (mg kg^{-1})(l mg^{-1})$^{1/n}$ und n^{-1} = 0,2. Positiv festzuhalten ist, dass in Gegenwart von CMC keine deutlichen Veränderungen der Sorptionseigenschaften der AK gegenüber MCB zu beobachten sind. Offensichtlich führt die Adsorption von CMC nicht zu einer verminderten Zugänglichkeit der inneren AK-Oberfläche für die organischen Verbindungen.

Säulenversuche zur Einspülung und Immobilisierung von mit Carboxymethylcellulose beladenen Aktivkohlekolloiden

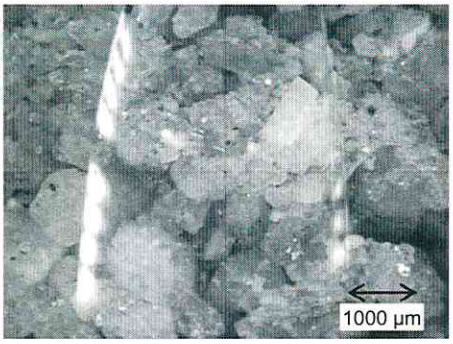
Es sollte eine mit nativem Zeitzer Sedimentmaterial (Z4, d ≤ 0,5 cm) gefüllte Säule unter realitätsnahen Bedingungen mit AK beladen werden. Gleichzeitig wurden das Ablagerungsverhalten der CMC-beladenen AK-Kolloide auf dem Sedimentmaterial beobachtet und der k_f-Wert des Packungsmaterials in Abhängigkeit vom Beladungszustand der Sedimentschüttung verfolgt. Im Vergleich zu dem im Abschnitt 4.6.4 beschriebenen Versuch mit HA-beladenen AK-Kolloiden sowie unfraktioniertem Sedimentmaterial wurden in diesem Säulenversuch deutlich praktikablere Beladungsbedingungen angewendet. Die AK-Konzentration der Suspension lag hier im Gramm-pro-Liter-Bereich und nicht mehr im Milligramm-pro-Liter-Bereich. Während des gesamten Versuchs wurde als Fließmittel Leitungswasser eingesetzt. In den Sedimentations-

versuchen wurde das AK-CMC-System mit c_{B0} = 11 g l^{-1} und $c_{ges,CMC}$ = 2,5 g l^{-1} bei einer Salzkonzentration von $c_{Ca2+}+c_{Mg2+}$ = 5,4 mM als stabil identifiziert.
Carboxymethylcellulose ist sehr gut in Wasser löslich und kann als Polyelektrolyt durch Zusatz von Säuren, Salzen oder mehrwertigen Metallionen ausgefällt werden [Römpp online 2007]. Unter den angewendeten experimentellen Bedingungen wurde aber keine Ausfällung von CMC beobachtet. Bei der Aufgabe einer wässrigen CMC-Lösung auf die mit Zeitzer Sedimentmaterial gefüllte Säule wurden ≥ 90 % der aufgegebenen CMC-Menge von der Säule eluiert. Die Sättigungsbeladung der AK mit CMC ist gering, so dass für die Gesamtkohlenstoffbilanzierung im Säulenversuch gilt: $c_{CMC,ein} = c_{CMC,aus}$.

Tabelle 44: Beladung einer mit nativem Zeitzer Sedimentmaterial gefüllten Säule mit CMC-beladenen AK-Kolloiden (Säulenapparatur: S5 (l = 100 cm), Sedimentmaterial: Z4, u = 1,3 cm min^{-1}, Fließmittel: Leitungswasser (in Phase 3 und 4 zusätzlich mit $CaCl_2$ versetzt), pH = 7)

Phase	$c_{B0,ein}$ [g l^{-1}]	$c_{ges,CMC}$ [g l^{-1}]	$c_{Ca2+}+c_{Mg2+}$ [mM]	$M_{mobil,B0} \pm 2\sigma$ [%]
1	9,4	2,5	3,4	91 ± 7
2	11	2,5	3,4	98 ± 6
3	11	2,5	5,4	75 ± 5
4	9,8	2,5	5,4	98 ± 3

Aus Zeitgründen konnten nur 4 Beladungsphasen mit AK durchgeführt werden (Tabelle 44). Dabei waren die AK- und die CMC-Konzentration nahezu konstant, während die Ionenstärke des Fließmittels variiert wurde. Beim Einsatz von Leitungswasser als Fließ- sowie Dispersionsmittel lag der mobile Anteil der AK-Kolloide nach einer Fließstrecke von 100 cm bei ≥ 90 % (Phase 1 und 2, Tabelle 44). In den Beladungsphasen 3 und 4 wurde der Salzgehalt des Fließmittels durch Zugabe von $CaCl_2$ auf 5,4 mM erhöht. Auch unter diesen Bedingungen wurde nur eine geringe Abnahme der AK-Konzentration im Fließmittel über die Säulenlänge von 18 cm sichtbar. Darüber hinaus wurde unter den getesteten Bedingungen kein signifikanter Effekt der Ionenstärke auf die Mobilität der CMC-beladenen AK-Kolloide deutlich. Weitere Untersuchungen mit originalem Grundwasser als Fließmittel sowie die stufenweise Erhöhung der Salzkonzentration des Fließmittels in der Säule (Simulierung der Rückvermischung in den Randzonen) stellen weitere notwendige Schritte zur Erprobung des Konzepts dar. Diese konnten im Zeitrahmen der Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, sind jedoch geplant.
Weiterhin wurde das Ablagerungsverhalten der Kolloide über die Säulenlänge betrachtet. Dabei wurde die Anlagerung von AK direkt an den Mineralkornoberflächen sowie die Bildung von AK-angereicherten Bereichen beobachtet (Abbildung 45). Es trat jedoch keine Bildung und Ablagerung von Agglomeraten in den Porenräumen auf. Positiv festzuhalten ist, dass unter den angewendeten Bedingungen eine über die Säulenlänge annähernd homogene Beladung des Sedimentmaterials mit AK erreicht wurde.



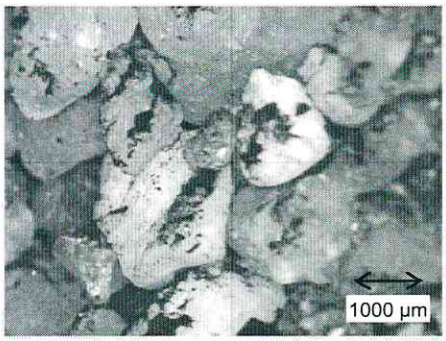


Abbildung 45: Mikroskopische Aufnahme des Sedimentmaterials vor (*links*) und nach der AK-Beladung (*rechts*, Säulenapparatur: S5 (l = 100 cm), Sedimentmaterial: Z4, u = 1,3 cm min^{-1}, $c_{B0,ein}$ = 9,5 - 11 g l^{-1}, $c_{ges,CMC}$ = 2,5 g l^{-1}, Fließmittel: Leitungswasser, c_{Ca2+} = 3,4 und 5,4 mM, pH = 7)

Wenn die Immobilisierungsrate unabhängig von der Filterstrecke ist (λ_F = konstant, Gl. 43), kann aus der beobachteten Abnahme der AK-Konzentration im Fließmittel über eine Filterstrecke von 100 cm von ca. 10 % ein Filterkoeffizient von λ_F = 0,1 m^{-1} abgeschätzt werden. Daraus kann eine Transportstrecke, innerhalb der eine Abnahme der AK-Konzentration im Fließmittel von 90 % eintritt, von ca. 20 m hochgerechnet werden. Die erreichten Transportstrecken liegen in einem für den Aufbau einer in-situ-AK-Barriere durchaus sinnvollen Rahmen.

In den Plateauphasen der Beladungsphasen 1, 2 und 4 war der Unterschied in der AK-Konzentration von Eluat und der aufgegebenen Suspension sehr gering bzw. nicht signifikant. Zur Abschätzung der Beladung des Sedimentmaterials mit AK wurden folgende Annahmen getroffen. Als Grenzfälle wurde angenommen, dass in diesen Phasen 90 % bzw. 100 % der aufgegebenen AK-Menge von der Säule eluieren. Die erreichte Gesamtbeladung des Sedimentmaterials mit AK sollte damit im Bereich von 0,1 - 0,35 Ma% liegen. Nach der Beendigung der AK-Aufgabe wurden keine Hinweise auf deutliche Veränderungen (> 30 %) des k_f-Wertes des Sedimentmaterials erhalten. Anhand der Durchbruchskurven von Nitrat vor und nach der Beladung des Sedimentmaterials mit AK wurden Dispersivitäten von α = 4,0 ± 0,5 cm bestimmt (Best-Fit-Verfahren, nach Gl. 7) sowie geringe Veränderungen der Porosität (ε_{Z4} = 0,29 und ε_{Z4+B0} = 0,27) beobachtet. Auf Basis der vorhandenen Daten kann nicht abgeschätzt werden, ob diese Veränderung signifikant ist.

Beim Einsatz von unfraktioniertem Sedimentmaterial, hohen AK-Konzentrationen sowie realitätsnahen Bedingungen (pH = 7 und für Grundwasser übliche Salzgehalte) konnte eine homogene Beladung des Sedimentmaterials mit AK über eine Filterstrecke von 100 cm erreicht werden. Es wurde dabei nur das gewünschte Ablagerungsverhalten der AK-Kolloide, d. h. die direkte Anlagerung der AK-Kolloide an die Mineralkörner, beobachtet. Weiterhin betrug der mobile Anteil der AK-Kolloide nach einer Transportstrecke von 100 cm ≥ 90 %. Die erzielten Ergebnisse können als Erfolg versprechend dafür bewertet werden, dass es gelingt, AK-Kolloide über die für den Aufbau einer In-situ-Barriere notwendigen Transportstrecken von einigen Metern im Aquifer mobil zu halten. Im Hinblick auf eine technische Anwendung des Verfahrens sind die mit dem AK-CMC-System erzielten Ergebnisse als Durchbruch zu bewerten. Die Möglichkeit, stabile Suspensionen mit AK-Konzentrationen im Gramm-pro-Liter-Bereich in Wasser mit moderaten Ionenstärken herstellen zu können, erhöht die Praktikabilität des

Verfahrens deutlich. Zum einen kann dadurch das benötigte Injektionsvolumen und damit verbunden die Injektionszeit deutlich reduziert werden. Zum anderen entfallen die zusätzlichen Kosten zur Herstellung von teilentsalztem Wasser. Weiterhin wird dadurch die Vorkonditionierungsphase des zu behandelnden Aquiferbereichs mit Wasser geringer Ionenstärke überflüssig. Möglicherweise wurde damit ein System gefunden, dass direkt mit Hilfe der verschiedenen Injektionstechniken in den Aquifer appliziert werden kann.

4.8 Theoretische Betrachtungen zur Standzeit einer In-situ-Aktivkohlebarriere

Um Vorstellungen über die Anwendbarkeit und die Dimensionierung einer In-situ-AK-Barriere zur Behandlung von verschiedenen Kontaminationen zu erhalten, soll die Standzeit einer In-situ-AK-Barriere unter Aquiferbedingungen für hydrophobe organische Verbindungen (BTEX-Aromaten sowie PAKs) abgeschätzt werden.

Für diese Modellrechnungen wurden folgende Annahmen getroffen: Für die Berechnung von R_{theor} wurden die Rohdichte des Sedimentmaterials mit 1,75 g cm^{-3} sowie eine Porosität von 30 % (mittlerer Wert für einen sandigen Aquifer) abgeschätzt [Schwarzenbach et al. 1993, Hölting 1996]. Weiterhin wurden für die Berechnung der Standzeit eine mittlere Grundwasserfließgeschwindigkeit von u = 0,5 m d^{-1} sowie eine Ausdehnung der Barriere in Grundwasserfließrichtung von 10 m zu Grunde gelegt. Die Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser ($c_{W,x}$) wurden unter Berücksichtigung der Wasserlöslichkeit der Verbindungen abgeschätzt und sind damit relativ hoch (Tabelle 45). Auf Grund der vorliegenden Nichtlinearität der Sorptionsisothermen an AK ist davon auszugehen, dass die AK-Barriere umso effektiver ist, je geringer die Schadstoffkonzentration im Wasser ist.

Tabelle 45: Abschätzung der Standzeit einer AK-Barriere für verschiedene Modellschadstoffe

Substanzklasse	Modellverbindung	$q_{Sed,AK}$ [Ma%]	$c_{W,x}$ [mg l^{-1}]	$q_{AK,x}$ [Ma%]	Standzeit [a]	$R_{theor,x}$ [1]
BTEX	Toluol	0,1	100	18[2]	0,6	12
		1	100	18[2]	5,8	106
2-Ring-PAKs	Naphthalin	0,1	25	51[2]	7	120
		0,5	25	51[2]	32	600
3-Ring-PAKs	Phenanthren	0,1	0,5	57[3]	370	6700

[1] nach Gl. 10 berechnet
[2] [Sontheimer et al. 1985]
[3] [Baldauf 1978]

Die theoretisch vorausberechneten Standzeiten einer solchen AK-Barriere sind für verschiedene Modellverbindungen sowie unterschiedliche AK-Beladungen des Sedimentmaterials in Tabelle 45 gegenübergestellt. Die Gleichwichtsbeladung der AK mit der Modellverbindung beim Durchbruch der Kontaminanten sowie der vorliegende K_d-Wert wurden anhand von Literaturdaten zu Einzelstoff-Sorptionsisothermen der Verbindungen an AK ermittelt [Sontheimer et al. 1985, Baldauf 1978]. Für die Berechung der Standzeit wurde davon ausgegangen, dass der Durchbruch der Kontaminanten erstmals und abrupt mit Erreichen dieser Gleichgewichtsbeladung auftritt. Dieses vereinfachte Konzept berücksichtigt nicht die Spreizung der

Konzentrationsfront durch Dispersion- und Diffusionsprozesse. Darüber hinaus sind die hier getroffenen Abschätzungen auf Grund der möglichen Konkurrenzeffekte nicht ohne weiteres auf Mischkontaminationen übertragbar.

Trotzdem können mit Hilfe dieser einfachen Modellrechnung die Anwendbarkeit und die Grenzen des Verfahrens für verschiedene Schadstoffklassen verdeutlicht werden. Für Toluol als Vertreter der BTEX-Aromaten können selbst bei AK-Beladungen des Sedimentmaterials von 1 Ma% nur relativ kurze Standzeiten erreicht werden. Für die Auslegung einer In-situ-AK-Barriere zur Behandlung von mäßig hydrophoben Verbindungen, wie z. B. 2-Ring-PAKs, sind Beladungen des Sedimentmaterials mit AK von mindestens 0,5 Ma% anzustreben. Für stark hydrophobe Verbindungen, wie z. B. 3-Ring-PAKs, würde eine AK-Beladung des Sedimentmaterials von 0,1 Ma% ausreichen, um eine signifikante Erhöhung der Verweilzeit zu erreichen. Denkbar ist auch, dass die Sorptionskapazität einer solchen In-situ-AK-Barriere durch weitere Injektionen gesteigert und so z. B. an schwankende Kontaminantenkonzentrationen im Grundwasser oder längere Standzeiten angepasst werden kann.

Realistisch betrachtet, stellt die Sorption der Schadstoffe an der immobilisierten AK vordergründig nur eine Möglichkeit zur Erhöhung der Verweilzeit der Schadstoffe in einem bestimmten Aquiferabschnitt und damit verbunden einem Stopp ihrer Ausbreitung dar. In Fällen, bei denen von der Ausbreitung der Schadstofffahne eine direkte und akute Gefährdung für den Menschen und für die angrenzenden Ökosysteme ausgeht, stellen solche Barriereverfahren eine sinnvolle und schnell realisierbare Lösung zur Gefahrenabwehr dar.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, die beladenen AK-Kolloide durch Einstellung von Parametern, die eine Remobilisierung der Kolloide begünstigen, wieder aus dem Aquifer zu entfernen. Dies könnte beispielsweise so realisiert werden, dass das entsprechende Aquifersegment zwischen einem Injektions- und einem Entnahmebrunnen mit hoher Flussrate mit einer Spüllösung (geringe Ionenstärke, leicht alkalischer pH-Wert) durchspült wird, um die beladenen AK-Kolloide zu remobilisieren und mit der Spüllösung an die Oberfläche zu pumpen. Durch Destabilisierung der abgepumpten Suspension (z. B. durch Erhöhung der Ionenstärke) kann die AK nach Absetzen abgetrennt und einer Regenerierung oder Entsorgung zugeführt werden. Zur Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Konzeptes wurden bisher noch keine Untersuchungen durchgeführt.

Verschiedene Autoren konnten zeigen, dass AK sehr gut von Bakterien besiedelt wird, so dass ein mikrobieller Abbau der sorbierten bzw. langsam desorbierenden Schadstoffe möglich ist [Böckle et al. 1998, Lorbeer et al. 2004]. Ein positiver Faktor für die mikrobielle Aktivität ist dabei die Absenkung der Schadstoffkonzentration in der Wasserphase, da hohe Konzentrationen oftmals toxisch für Mikroorganismen wirken. Die Erzielung von Verweilzeiten in der Größenordnung von Jahrzehnten in der mit AK angereicherten Behandlungszone könnte damit einen Beitrag zu einem ‚Natural Attenuation'-Konzept darstellen. Dabei ist auch die Unterstützung des mikrobiellen Abbaus durch gezielte Dosierung von Nähr- oder Hilfsstoffen möglich.

Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung sollten alternativ dazu auch Konzepte und Lösungsansätze entwickelt werden, um die Sorptionsbarriere in Richtung einer Reaktionsbarriere zu erweitern. In der Literatur wurde von verschiedenen Autoren dokumentiert, dass Aktivkohle über ihr universelles Sorptionspotenzial hinaus verschiedene chemische Reaktionen katalysieren kann, z. B. die Hydrolyse von chlorierten organischen Verbindungen [Kopinke et al. 2003b]

sowie Oxidationsreaktionen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, [Lücking et al. 1998, Georgi und Kopinke 2005]. Ein möglicher Ansatzpunkt besteht deshalb darin, die katalytischen Eigenschaften der AK gezielt zu nutzen (Abschnitt 2.4.1), um gegebenenfalls durch Einspülung von geeigneten Reagenzien (z. B. H_2O_2) eine Abreaktion der sorbierten Schadstoffe zu ungefährlichen und/oder biologisch leichter abbaubaren Produkten zu erreichen. Infolge der Aufkonzentrierung der Schadstoffe in einem Volumenelement des Aquifers sowie der vorteilhaften Zersetzung von H_2O_2 an AK unter Bildung von Hydroxylradikalen könnte im Vergleich zu den beschriebenen herkömmlichen ISCO-Verfahren (Abschnitt 2.1.2) dadurch eine effektivere Ausnutzung des Oxidationsmittels erreicht werden.

Ein weiterer viel versprechender Ansatz stellt die Dotierung von AK-Kolloiden mit Reagenzien dar, d. h. diese werden als Träger für chemische Reaktivität benutzt. In der Literatur wird der Einsatz von AK als Trägermaterial für Katalysatoren in vielfältiger Weise beschrieben [Rodriguez - Reinoso 1998]. Die Entwicklung eines reaktiven Fe-AK-Systems „Carbo-Iron" zur reduktiven Dechlorierung von CKWs ist einer der Forschungschwerpunkte in der Arbeitsgruppe von Prof. Kopinke am UFZ [Mackenzie et al. 2007]. Die Grundidee dieses Konzeptes wurde in einem Patent vom UFZ geschützt [Kopinke et al. 2005]. Auf die herausragende Bedeutung von Eisen(0) für die Grundwasserreinigung wurde bereits in den Abschnitten 2.1.4 und 2.1.5 hingewiesen. In den USA und in Deutschland sind CKW als die bedeutendsten Grundwasserschadstoffe aus punktuellen Quellen zu betrachten [Teutsch et al. 1997].

Das Carbo-Iron-System erfüllt alle Anforderungen an ein In-situ-Agenz. In Batchexperimenten sowie in einem Säulenversuch konnte die Aktivität von Carbo-Iron bei der reduktiven Dechlorierung von aliphatischen CKW bereits nachgewiesen werden [Mackenzie et al. 2007]. Dabei zeigte sich, dass die im Säulenversuch ermittelte Aktivität des Carbo-Iron mit den in den Batchversuchen beobachteten Werten vergleichbar war. Diese ersten Ergebnisse sprechen dafür, dass sich die Kombination von Sorption und Reaktion, also die Aufkonzentrierung der Schadstoffe in der Nähe des Reduktionsmittels, positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Dechlorierung auswirkt. Durch die adsorptive Bindung steht eine hinreichend lange Reaktionszeit zur Verfügung. Das Fe/C-System verbindet somit die hervorragenden Adsorptionseigenschaften der AK und die reduzierende Wirkung von Eisen(0). Weiterhin konnte in ersten Voruntersuchungen demonstriert werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zur Stabilität von AK-Suspensionen sowie zur Mobilität von Kolloiden in porösen Medien auf das Carbo-Iron-System übertragen werden können.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten Beiträge zur Entwicklung eines neuen Verfahrenskonzeptes zur Grundwasserreinigung erarbeitet werden. Der Kerngedanke des Konzeptes besteht darin, durch Einspülung von kolloidaler AK in den Aquifer eine In-situ-Sorptionsbarriere für organische Schadstoffe zu errichten. Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war die Idee, AK durch Mahlen in eine feinstkörnige, kolloidale Form ($d \leq 2$ µm) zu überführen. Dadurch wird der AK eine neue Eigenschaft verliehen: Sie wird „quasi-wasserlöslich". Eine wesentliche Voraussetzung für die Injektion einer Kolloidsuspension in den Untergrund ist deren Stabilität. Gleichzeitig müssen die Kolloide eine gewisse Mobilität aufweisen, um ausgehend von einem Injektionsort ein ausreichend großes Volumenelement des Aquifers mit AK beladen zu können. Dabei ist eine möglichst gleichmäßige, fein verteilte Ablagerung der Kolloide auf dem Aquifersediment anzustreben. Im Mittelpunkt der Untersuchungen in dieser Arbeit standen die Stabilisierung von wässrigen Suspensionen der AK-Kolloide sowie die Steuerung ihres Transportverhaltens.

Die Transportstrecken von natürlichen Kolloiden in Aquiferen sind auf einige wenige Meter beschränkt. Das Problem besteht also weniger in der Immobilisierung der Kolloide, sondern vielmehr darin, die Kolloide über die benötigten Transportstrecken von mehreren Metern mobil zu halten. Für Kolloide mit einem geringen Dichteunterschied gegenüber Wasser ist bekannt, dass die Größenfraktion mit einem Durchmesser zwischen 0,5 und 1 µm die höchste Mobilität in porösen Medien aufweist.

Neben der Partikelgröße können die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der Mineralkornoberfläche und dem sich annähernden Kolloid als ein wichtiger Parameter zur Steuerung der Kolloidmobilität betrachtet werden. Die Oberflächenladung von Sediment und Kolloid kann durch Variation der Lösungschemie des Fließmittels, d. h. des pH-Wertes und der Ionenzusammensetzung, beeinflusst werden. Unter den für Aquifere typischen Bedingungen (pH = 5,5 - 7,5) weisen die meisten Mineralkornoberflächen eine negative Oberflächenladung auf. In den im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung der Oberflächenladung von Aktivkohlen in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde festgestellt, dass die Mehrzahl der getesteten kommerziell verfügbaren Aktivkohlen im neutralen pH-Wert-Bereich eine geringe (positive oder negative) Oberflächenladung besitzt.

Die Ergebnisse aus Säulenexperimenten unter Einsatz von Modellsanden (Quarzsand, Siebfraktion: d = 500 - 1000 µm, Feinkornfraktion durch Waschung entfernt) zeigten, dass unbehandelte AK-Kolloide (d_{50} = 0,8 µm, d_{90} = 1,6 µm) nur dann eine ausreichende Mobilität ($M_{mobil} \geq 85$ % über 75 cm) besitzen, wenn das Fließmittel eine niedrige Ionenstärke und pH-Werte ≥ 10 aufweist. Im neutralen pH-Wert-Bereich und/oder bei hohen Ionenstärken ist die elektrostatische Abstoßung zwischen der Mineralkornoberfläche und dem sich annähernden AK-Kolloid sowie zwischen den AK-Kolloiden zu gering. Dies führt zu einer Destabilisierung der Suspensionen. Gleichzeitig werden nur geringe Mobilitäten beobachtet ($M_{mobil} \leq 15$ % bei pH = 7 über 18 cm).

Darüber hinaus wurde in den Säulenversuchen selbst unter optimalen Bedingungen für die Stabilität der Suspensionen sowie die Mobilität der Kolloide, d. h. bei geringen Ionenstärken und hohen pH-Werten sowie niedrigen AK-Konzentrationen (pH ≥ 10, $c_{AK} \leq 40$ mg l^{-1}, $c_{Ca2+} = 0$ mM), die Bildung von Agglomeraten und damit verbunden eine inhomogene, bevorzugte Ablagerung der AK im Anfangsbereich der Sandschüttung beobachtet. Unter diesen Bedingungen konnte keine gleichmäßige Beladung des Sedimentmaterials mit AK über eine Filterstrecke von 75 cm erreicht werden. Verschiedene Untersuchungen lieferten Hinweise darauf, dass diese starke Tendenz zur Agglomeration auf Strömungseffekte zurückzuführen ist. Dieses Ablagerungsverhalten kann noch nicht befriedigend beschrieben werden. Vorhersagen über mögliche Auswirkungen der Ablagerung von AK-Agglomeraten in Porenräumen auf die hydraulischen Parameter im Aquifer können nicht getroffen werden. Die Ablagerung von Agglomeraten birgt vermutlich ein größeres Risiko hinsichtlich einer Verstopfung von Fließwegen als die eigentlich angestrebte direkte Anlagerung der Kolloide an die Mineralkornoberfläche.

Unter praktischen Gesichtspunkten ist die Einstellung der mobilitätsfördernden Bedingungen für die unbehandelten AK-Kolloide, wie z. B. das Vorspülen der Behandlungszone mit entionisiertem Wasser oder die Anhebung des pH-Wertes des Fließmittels, über weite Bereiche im Aquifer praktisch kaum realisierbar. Als alternative Herangehensweise wurde die Modifizierung der AK-Oberfläche mit dem Ziel der Erhöhung der elektrostatischen Abstoßung zwischen Kolloid und Mineralkornoberfläche unter realitätsnahen Bedingungen (annähernd neutraler pH-Wert) untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Strategien erprobt:
- die nasschemische Vorbehandlung der AK mit Oxidationsmitteln und
- der Zusatz von anionischen organischen Stabilisatoren.

Als Stabilisatoren wurden das Tensid Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS), kohlestämmige Huminsäure (HA) sowie ein technisches Carboxymethylcellulosepolymer (CMC) getestet. Diese Verbindungen erfüllen weitgehend die Anforderungen an in-situ anwendbare Agenzien für die Grundwasserbehandlung.

Im Vergleich zu der unbehandelten AK weisen die modifizierten Aktivkohlen im neutralen pH-Wert-Bereich eine stärker negative Oberflächenladung auf. Für die nasschemisch behandelten Aktivkohlen konnte dies anhand einer Verschiebung des PZC sowie des IEP in den sauren pH-Wert-Bereich sowie für die HA- oder SDBS-beladenen AK-Kolloide anhand der Verschiebung des Zetapotenzials zu stärker negativen Werten nachgewiesen werden.

Im neutralen pH-Wert-Bereich und bei geringen Ionenstärken erwiesen sich Suspensionen der nasschemisch behandelten Kolloide bis zu einer AK-Konzentration von ≤ 200 mg l^{-1} als stabil. Geringe Konzentrationen an Kalziumionen ($c_{Ca2+} \geq 0{,}5$ mM) führten jedoch bereits zu einer Destabilisierung des Systems. Weiterhin konnte in Säulenversuchen unter Einsatz von Modellsanden gezeigt werden, dass die nasschemisch behandelten AK-Kolloide im neutralen pH-Wert-Bereich und in Abwesenheit von Kalziumionen eine höhere Mobilität ($M_{mobil} \geq 85$ % über 18 cm) als die nativen AK-Kolloide aufweisen. Allerdings wurde auch hier das unerwünschte Ablagerungsverhalten, die Ablagerung von Agglomeraten im Eingangsbereich der Sedimentschüttung, sichtbar. Nachteilig ist weiterhin, dass die Sorptionseigenschaften der AK gegenüber organischen Verbindungen infolge der Verringerung der Hydrophobie der AK-Oberfläche signifikant verschlechtert werden. Um diesen Effekt zu verhindern, muss das

Intrapartikelporenvolumen während der nasschemischen Behandlung geschützt werden (z. B. durch Füllung mit einem organischen Lösungsmittel). Diese Prozedur ist jedoch als sehr aufwendig und technisch wenig praktikabel einzuschätzen.

Eine Alternative zur nasschemischen Behandlung von AK-Kolloiden ist der Zusatz von anionischen organischen Substanzen. Die Sorptionseigenschaften der AK gegenüber organischen Verbindungen werden infolge der Beladung mit SDBS nur wenig beeinflusst. Bemerkenswert ist, dass eine SDBS-Beladung der AK von 5 Ma% bereits ausreichend ist, um im neutralen pH-Wert-Bereich und bei geringen Ionenstärken die Suspensionsstabilität ($c_{AK} \leq 100$ mg l^{-1}) sowie die Mobilität der Kolloide ($M_{mobil} \geq 85$ Ma% über 18 cm) signifikant zu erhöhen. Die Suspensionen der SDBS-beladenen AK-Kolloide erwiesen sich jedoch in Gegenwart von Kalziumionen ($c_{Ca2+} \geq 0{,}5$ mM) oder bei Anhebung der AK-Konzentration auf ≥ 200 mg l^{-1} selbst bei hohen SDBS-Beladungen der AK als instabil. Das Ablagerungsverhalten der Kolloide während des Transports durch die mit Modellsand gefüllten Säulen konnte in Gegenwart von SDBS ebenfalls nicht verbessert werden.

Im Vergleich dazu konnten in Gegenwart von HA Suspensionen mit höheren AK-Konzentrationen ($c_{AK} = 1000$ mg l^{-1} bei $c_{HA} = 400$ mg l^{-1}) auch in Gegenwart von Kalziumionen bis zu einer Konzentration von ≤ 2 mM stabilisiert werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass bei der Aufgabe von AK-HA-Suspensionen ($c_{AK} \leq 100$ mg l^{-1} bei $c_{HA} \leq 50$ mg l^{-1} sowie $c_{Ca2+} \leq 2$ mM) eine homogene Beladung einer mit fraktioniertem Sedimentmaterial gefüllten Säule über eine Filterstrecke von 100 cm erreicht werden kann. Dabei betrugen die mobilen Anteile bei $c_{Ca2+} = 1$ mM sowie bei $c_{Ca2+} = 2$ mM ≥ 70 % bzw. ≥ 50 %. Die Beladung des Sedimentmaterials mit AK wurde dabei infolge der direkten Anlagerung von Kolloiden an die Mineralkornoberflächen erzielt. Eine strömungsinduzierte Agglomeration der Kolloide wurde nicht beobachtet.

In den Säulenversuchen wurde erst beim Übergang zu stärker agglomerationsfördernden Bedingungen, d. h. bei höheren AK-Konzentrationen ($c_{AK} = 200$ mg l^{-1} bei $c_{HA} = 100$ mg l^{-1}) und mäßigen Ionenstärken ($c_{Ca2+} = 2$ mM) eine Agglomeration und Ablagerung von AK in den Porenräumen der Sedimentschüttung sichtbar. Dieses Verhalten ist auf die ungenügende Stabilität der Suspension unter Durchflussbedingungen zurückzuführen. Unter diesen Bedingungen betrug der mobile Anteil nach einer Transportstrecke von 60 cm nur 20 %. Positiv festzuhalten ist, dass bei AK-Beladungen des Sedimentmaterials von bis zu 0,1 Ma% keine Hinweise auf signifikante Veränderungen der Porosität und der Dispersivität des Sedimentmaterials gefunden wurden. Realistisch betrachtet, kann eine Verlagerung der AK-Agglomerate in enge Passagen des Porenraums und damit verbunden eine Verblockung aber nicht ausgeschlossen werden. Zur Untersuchung dieses Aspektes sind Langzeitversuche erforderlich.

An den mit AK beladenen Sedimentsäulen wurden Untersuchungen zur Retardierung von organischen Verbindungen durchgeführt. In Durchbruchsversuchen mit inerten und sorptionsaktiven Tracern konnte gezeigt werden, dass die AK-angereicherte Zone selbst für wenig hydrophobe Verbindungen, wie CF und DCM, eine deutliche Retardierungswirkung aufweist, während für das native Sedimentmaterial nur eine sehr geringe Retardierungswirkung gegenüber mäßig hydrophoben Verbindungen (Toluol und Naphthalin) beobachtet wurde. Ein Vergleich der anhand der Sorptionsisothermen abgeschätzten und der im Säulenversuch

($q_{Sed,AK} \approx 0,1$ Ma%) bestimmten K_d-Werte für die Sorption von CF und DCM an AK zeigte, dass das unter Durchflussbedingungen erzielte Sorptionsvermögen der AK in der gleichen Größenordnung liegt wie das unter Gleichgewichtsbedingungen erreichbare.

Selbst im Fall der Ablagerung von AK-Agglomeraten in den Porenräumen der Sedimentschüttung wurde der erwartete Retardierungseffekt beobachtet. Offensichtlich ist die immobilisierte AK selbst bei den in den Säulenversuchen eingesetzten hohen Abstandsgeschwindigkeiten ($u = 0,5 - 2,3$ cm min^{-1}) für die im Wasser gelösten Verbindungen gut zugänglich. Dies spricht für die Ablagerung von AK in den Fließwegen, in denen auch die Schadstoffe transportiert werden.

Theoretische Betrachtungen sprechen dafür, dass eine In-situ-AK-Barriere bei einer Beladung des Sedimentmaterials mit 0,5 Ma% für mäßig bis stark hydrophobe Verbindungen ($\log K_{OW} \geq 3,0$) eine starke Retardierung ($R \geq 500$) bewirken sollte. Für diese Schadstoffe stellt der technisch einfach zu realisierende Aufbau einer In-situ-AK-Barriere eine effektive Möglichkeit zur Gefahrenabwehr, d. h. zum Stopp ihrer Ausbreitung mit dem Grundwasser, dar.

Für den Aufbau einer In-situ-Sorptionsbarriere durch Einspülung und Immobilisierung von kolloidaler AK wurde mit der Kombination von AK und HA ein praktisch relevantes System gefunden, um bei mittleren AK-Konzentrationen und mäßigen Ionenstärken zu arbeiten. Da über die Eingangskonzentration der AK das für den Aufbau der Barriere notwendige Injektionsvolumen bestimmt wird, sind Konzentrationen im Gramm-pro-Liter-Bereich anzustreben. In diesem Konzentrationsbereich und bei mäßigen Ionenstärken kann mit Hilfe von HA allerdings keine ausreichende Stabilisierung der Suspension erreicht werden.

Auf der Suche nach alternativen Stabilisatoren wurde CMC getestet. Im Hinblick auf eine technische Anwendung sind die mit dem AK-CMC-System erzielten Ergebnisse als Durchbruch zu bewerten. Mit CMC wurde ein Mittel gefunden, um hochkonzentrierte AK-Suspensionen bei mäßigen Ionenstärken zu stabilisieren und die gewünschte Mobilität der Kolloide unter realitätsnahen Bedingungen zu erzielen. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse können noch keine Rückschlüsse auf die Art der Stabilisierung von AK-Kolloiden durch CMC (elektrostatische und/oder sterische Stabilisierung) gezogen werden. Diese Frage sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Die Sorptionseigenschaften der AK gegenüber organischen Verbindungen werden infolge der CMC-Beladung ($q_{CMC} \leq 7$ Ma%) nicht signifikant beeinflusst. In einem Säulenversuch unter Einsatz von unfraktioniertem Sedimentmaterial wurde bei der Aufgabe von CMC-beladenen AK-Kolloiden ($c_{AK} = 10$ g l^{-1} bei $c_{CMC} = 2,5$ g l^{-1} und $c_{Ca2+} \leq 5,4$ mM) eine hohe Mobilität über eine Säulenlänge von 100 cm ($M_{mobil} = 78 - 98$ %) gefunden. Der mobile Anteil der AK lag dabei zwischen 78 und 98 %. Bei einer AK-Beladung des Sedimentmaterials von $\geq 0,1$ Ma% wurde in diesem Säulenversuch keine signifikante Erhöhung des k_f-Wertes festgestellt. Um Vorhersagen über die Transportstrecken treffen zu können, sind weitere detaillierte Untersuchungen (z. B. Säulenversuche mit längeren Filterstrecken) notwendig. Die erzielten Ergebnisse können als Erfolg versprechend dafür bewertet werden, dass es gelingt, AK-Kolloide über die für den Aufbau einer In-situ-AK-Barriere notwendigen Transportstrecken von mehreren Metern im Aquifer mobil zu halten.

Für den Aufbau der In-situ-Barriere unter Einsatz einer AK-CMC-Suspension, die eine hohe Mobilität der AK-Kolloide gewährleistet, sind zwei Einspülkonzepte denkbar:
I) Die Injektion der AK-Kolloide erfolgt über einen Injektionsbrunnen unter mobilitätsfördernden Bedingungen. Die Kolloide werden mit dem Grundwasserfluss transportiert. Infolge der in den Randbereichen eintretenden Vermischung mit dem salzhaltigen Grundwasser werden Bedingungen geschaffen, die die Ablagerung der Kolloide auf dem Sedimentmaterial begünstigen. So entsteht eine mit AK angereicherte Zone im Aquifer, die als effektive Sorptionsbarriere wirkt. Neben der Ionenstärke des Fließmittels kann auch die Konzentration des Stabilisators als ein Instrument zur Steuerung des Transportverhaltens der Kolloide betrachtet werden.
II) Eine zweite Möglichkeit stellt die Anwendung von paarweisen Rezirkulationsbrunnen dar. Dieses Konzept ist technisch aufwändiger, bietet allerdings den Vorteil, das die Ausbreitung der Kolloide besser kontrolliert werden kann.

Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung sollte das Konzept der In-situ-Sorptionsbarriere in Richtung einer Reaktionsbarriere erweitert werden. Hierzu werden im Rahmen der Arbeit verschiedene Lösungsansätze diskutiert. Als aussichtsreichstes Konzept ist sicherlich die Dotierung der AK-Kolloide mit Fe(0) zur reduktiven Dechlorierung von halogenierten Kohlenwasserstoffen zu betrachten. Diese bilden die Hauptschadstoffklasse bei Grundwasserkontaminationen. Das Fe/C-System (Carbo-Iron) verbindet die hervorragenden Sorptionseigenschaften der AK und die reduzierende Wirkung von Fe(0) und könnte damit eine vielversprechende Alternative zu bereits kommerziell verfügbaren sowie im technischen Maßstab eingesetzten Nano-Eisenkolloiden darstellen. Die Ergebnisse erster Untersuchungen stimmen optimistisch, dass die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zur Suspensionsstabilität sowie zur Mobilität der AK-Kolloide in Sedimenten auf die reaktiven Carbo-Iron-Kolloide übertragbar sind. Damit sollte ein schneller Übergang in den halbtechnischen Maßstab möglich sein.

6 Literaturverzeichnis

Ackermann, G. (1988): Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie Lehrbuch 5, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

Abuzald, N. S. und Nakhla, G. F. (1994): Dissolved oxygen effects on equilibrium and kinetics of phenolics adsorption by activated carbon, Environmental Science and Technology, 28, 2, 216 - 221.

Adamczyk, Z., Siwek, B., Musial, E. (2001): Kinetics of colloid particle adsorption at heterogeneous surfaces, Langmuir, 17, 15, 4529 - 4533.

Albers, A. (2002): Entwicklung und Charakterisierung einer Methode zum direkten ballistischen Transfer von Genen in Tumorzellen zur Herstellung von autologen Anti-Tumorvakzinen, FU Berlin.

Al Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N. (2000): Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, Water Research, 34, 3, 927 - 935.

Autorenkollektiv (1976): Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.

Balcke, G. U. (2000): Anthropogene Huminstoffe als Sorbenzien und Reagenzien zur Immobilisierung von organischen Schadstoffen in Grundwässern, Universität Leipzig.

Baldauf, G. (1978): Untersuchungen über die konkurrierende Adsorption an Zweistoffgemischen an Aktivkohlen, Universität Karlsruhe.

Ball, W. P. und Roberts, P. V. (1991): Long - term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material: 1. Equilibrium, Environmental Science and Technology, 25, 7, 1223 - 1237.

Bedbur, E. (1989): Laboruntersuchungen zum Einfluß sedimentologischer und hydraulischer Parameter auf die Filterwirkung gleichförmiger Sande, Christian - Albrechts - Universität Kiel.

Behrens, S. H., Borkovec, M., Schurtenberger, P. (1998): Aggregation in charge - stabilized colloidal suspensions, Langmuir, 14, 8, 1951 - 1954.

Berre, F. L., Chauveteau, G., und Pefferkorn, E. (1998): Perikinetic and orthokinetic aggregation of hydrated colloids, Journal of Colloid and Interface Science, 199, 1, 1 - 12.

Bhattacharjee, S., Ko, C. H., Elimelech, M. (1998): DLVO interaction between rough surfaces, Langmuir, 14, 12, 3365 - 3375.

Bjelopavlic, M., Newcombe, G., Hayes, R. (1999): Adsorption of NOM onto activated carbon: Effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution, Journal of Colloid and Interface Science, 210, 2, 271 - 280.

Böckle, K. (1998): Praxisorientierte Untersuchungen zur reduktiven mikrobiellen Dechlorierung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW), Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, 7, Karlsruhe.

Böhm, H. - P., Diehl, E., Heck, W., Sappok, R. (1964): Oberflächenoxide des Kohlenstoffs, Angewandte Chemie, 76, 17, 742 - 751.

Böhm, H. - P. (1994): Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32, 5, 759 - 769.

Bourikas, K., Vakros, J., Kordulis, C., Lycourghiotis, A. (2003): Potentiometric mass titrations: Experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides, Journal of Physical Chemistry B, 107, 35, 9441 - 9451.

Buffle, J. und Leppard, G. G. (1995): Characterization of aquatic colloids and macromolecules: 1. Structure and behavior of colloidal material, Environmental Science and Technology, 29, 9, 2169 - 2175.

Buffle, J., Wilkinson, K. J., Stoll, S., Filella, M., Zhang, J. (1998): A generalized description of aquatic colloidal interactions: The three - colloidal component approach, Environmental Science and Technology, 32, 19, 2887 - 2899.

Burris, D. R. und Antworth, C. P. (1992): In - situ modification of an aquifer material by a cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants, Journal of Contaminant Hydrology, 10, 325 - 337.

Campinas, M. und Rosa, M. J. (2006): The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC, Journal of Colloid and Interface Science, 299, 2, 520 - 529.

Cantrell, K. J. und Kaplan, D. I. (1997): Zero - valent iron colloid emplacement in sand columns, Journal of Environmental Engineering - Asce, 123, 5, 499 - 505.

Charbeneau, R. J., Bedient, P. B., Loehr, R. C. (1992): Water quality management library - Groundwater remediation, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania.

Chemfate - Datenbank (2007): http://www.syrres.com/esc/chemfate.htm.

Chen, J. P. und Lin, M. (2001): Surface charge and metal ion adsorption on an H - type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, Carbon, 39, 10, 1491 - 1504.

Chen, J. P., Wu, S., Chong, K. H. (2003): Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, Carbon, 41, 10, 1979 - 1986.

Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R. J. (2005): Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, Carbon, 43, 15, 3132-3143.

Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R. J. (2006): Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons, Journal of Colloid and Interface Science, 302, 2, 408 - 416.

Corapcioglu, M. O. und Huang, C. P. (1987): The surface acidity and characterization of some commercial activated carbons, Carbon, 25, 4, 569 - 578.

Cornel, P. K., Summers, R. S., Roberts, P. V. (1986): Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution, Journal of Colloid and Interface Science, 110, 1, 149 - 164.

Cornell, R. und Schwertmann, U. (2003): The iron oxide, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Cumbie, D. H. und McKay, L. D. (1999): Influence of diameter on particle transport in a fractured shale saprolite, Journal of contaminant hydrology, 37, 1, 139 - 158.

Dahmke, A. (1997): Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände", Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung, 33, 1 - 72.

Dai, M. (1994): The effect of zeta potential of activated carbon on the adsorption of dyes from aqueous solution: I. The adsorption of cationic dyes: Methyl green and methyl violet, Journal of Colloid and Interface Science, 164, 1, 223 - 228.

Danzer, H. und Grathwohl, P. (1997): Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer, DECHEMA, Frankfurt.

Davis, J. A., James, R. O., Leckie, J. O. (1978): Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes, Journal of Colloid and Interface Science, 63, 3, 480 - 499.

Derjaguin, B. V. und Landau, L. D. (1941): Theory of stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, Acta Physicochimica URSS, 14, 733 - 762.

Dörfler, H. - D. (1994): Grenzflächen - und Kolloidchemie, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Dries, J., Bastiaens, L., Springael, D., Agathos, S. N., Diels, L. (2005): Combined removal of chlorinated ethenes and heavy metals by zerovalent iron in batch and continuous flow column systems, Environmental Science and Technology, 39, 21, 8460 - 8465.

Elimelech, M. (1994): Effect of particle size on the kinetics of particle deposition under attractive double layer interactions, Journal of Colloid and Interface Science, 164, 1, 190 - 199.

Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R. A. (1998): Particle deposition and aggregation: Measurement, modelling and simulation, Butterworth-Heinemann, USA.

Elimelech, M., Nagai, M., Ko, C. H., Ryan, J. N. (2000): Relative insignificance of mineral grain zeta potential to colloid transport in geochemically heterogeneous porous media, Environmental Science and Technology, 34, 11, 2143 - 2148.

Elimelech, M. und O´Melia, C. R. (1990): Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media, Environmental Science and Technology, 24, 10, 1528 - 1536.

Elimelech, M. und Ryan, J. N. (2002): Interactions between soil particles and microorganisms, John Wiley and Sons, New York.

Elliott, D. W. und Zhang, W. X. (2001): Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, Environmental Science and Technology, 35, 24, 4922 - 4926.

Elsaied, H., Basta, A. H., Abdelhadi, A. K., Hosny, W. M. (1994): Metal-chelates with some cellulose derivatives: 1. Preparation and characterization of cromium(III)-carboxymethyl cellulose complexes, Polymer International, 35, 1, 27 - 33.

Fairey, J. L., Speitel, G. E., Katz, L. E. (2006): Impact of natural organic matter on monochloramine reduction by granular activated carbon: The role of porosity and electrostatic surface properties, Environmental Science and Technology, 40, 13, 4268 - 4273.

Faria, P. C. C., Orfao, J. J. M., Pereira, M. F. R. (2004): Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, Water Research, 38, 8, 2043 - 2052.

Feltes, T. und Timmons, M. (2002): http://www.uic.edu/labs/AMReL/NSFREU02/Final%20Reports%202002/TFeltesMTimmons.htm.

Ferro - Garcia, M. A., Rivera - Utrilla, J., Bautista - Toledo, I., Moreno - Castilla, C. (1998): Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions, Langmuir, 14, 7, 1880 - 1886.

Fettig, J. (1999): Removal of humic substances by adsorption/ion exchange, Water Science and Technology, 40, 9, 173 - 182.

Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Orfao, J. J. M. (1999): Modification of the surface chemistry of activated carbons, Carbon, 37, 9, 1379 - 1389.

Filella, M. und Buffle, J. (1993): Factors controlling the stability of submicron colloids in natural waters, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 73, 255 - 273.

Finkel, M. (1999): Quantitative Beschreibung des Transportes von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Tensiden in porösen Medien, Universität Tübingen.

Fischer, A., Bauer, J., Meckenstock, R. U., Stichler, W., Griebler, C., Maloszewski, P., Kästner, M., Richnow, H. H. (2006): A multitracer test proving the reliability of rayleigh equation - based approach for assessing biodegradation in a BTEX contaminated aquifer, Environmental Science and Technology, 40, 13, 4245 - 4252.

Freeze, R. A. und Cherry, J. A. (1979): Groundwater, Carty Benn/Kim McNeily, New Jersey.

Förstner, U. (1998): Altlasten und Grundwasser - Naturwissenschaftliche Forschung für künftige Problemlösungen, Vom Wasser, 91, 325-334.

Gallardo - Moreno, A. M., Gonzalez - Garcia, C. M., Gonzalez - Martin, M. L., Bruque, J. M. (2004): Arrangement of SDS adsorbed layer on carbonaceous particles by zeta potential determinations, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 249, 1 - 3, 57 - 62.

Georgi, A. (1997): Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen, Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie.

Georgi, A. und Kopinke, F. - D. (2005): Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon, Applied Catalysis B: Environmental, 58, 1 - 2, 9 - 18.

Gillham, R. W. und O´Hannesin, S. F. (1994). Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, Ground Water, 32, 6, 958 - 967.

Glazier, R., Venkatakrishnan, R., Gheorghiu, F., Walata, L., Nash, R., Zhang, W. - X. (2006): Nanotechnology takes root, Civil Engineering, 73, 5, 64 - 69.

Gödeke, S., Richnow, H. H., Wei, H., Fischer, A., Vogt, C., Borsdorf, H., Schirmer, M. (2006): Multi tracer test for the implementation of enhanced in - situ bioremediation at a BTEX - contaminated megasite, Journal of Contaminant Hydrology, 87, 3 - 4, 211 - 236.

Grandel, S. und Dahmke, A. (2006): Ein Review zur Effektivität und Effizienz von (partiellen) In-situ - Technologien zur Quellensanierung von DNAPL/CKW Standorten, Symposium In-situ-Sanierung, Frankfurt.

Grasso, D., Surbramanian, K., Butkus, M., Strevett, K., Bergendahl, J. (2002): A review on non - DLVO interactions in environmental colloidal systems, Environmental Science and Bio/Technology, 1, 17 - 38.

Grathwohl, P. (1992): Die molekulare Diffusion als limitierender Faktor, Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, 4, 4, 231 - 236.

Grathwohl, P. (1998): Diffusion in nautral porous media: Contaminant transport, sorption/desorption kinetics, Kluwer Acadamic Publisher, Boston.

Grathwohl, P. und Reinhard, M. (1993): Desorption of trichlorethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale, Environmental Science and Technology, 27, 12, 2360 - 2366.

He, F. und Zhao, D. (2006): Effect of stabilizers and synthesizing conditions on the reactivity and transportability of Fe - Pd nanoparticles and declorination of trichloroethene, The 232nd ACS National Meeting, San Francisco.

He, F., Zhao, D. Y., Liu, J. C., und Roberts, C. B. (2007): Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater, Industrial and Engineering Chemistry Research, 46, 1, 29 - 34.

Henning, K. D. und Kienle von, H. (2006): Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Wiley and Sons, Berlin.

Hiemenz, P. C. und Rajagopalan, R. (1997): Principles of the colloid and surface chemistry, Dekker Inc., New York.

Hoek, E. M. V., Bhattacharjee, S., Elimelech, M. (2003): Effect of membrane surface roughness on colloid - membrane DLVO interactions, Langmuir, 19, 11, 4836 - 4847.

Hofmann, T., Baumann, T., Bundschuh, T., Kammer, F., Leis, A., Schmitt, D., Schäfer, T., Thieme, J., Totsche, K. - U., Zänker, H. (2003a): Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz, Grundwasser, V8, 4, 203 - 212.

Hofmann, T., Baumann, T., Bundschuh, T., Kammer, F., Leis, A., Schmitt, D., Schäfer, T., Thieme, J., Totsche, K. - U., Zänker, H. (2003b): Aquatische Kolloide II: Eine Übersichtsarbeit zur Probennahme, Probenaufbereitung und Charakterisierung, Grundwasser, V8, 4, 213 - 223.

Hofmann, T. (2004): Kolloide, Chemie in unserer Zeit, 38, 24 - 35.

Holmen, B. A. und Gschwend, P. M. (1997): Estimating sorption rates of hydrophobic organic compounds in iron oxide - and aluminosilicate clay - coated aquifer sands, Environmental Science and Technology, 31, 1, 105 - 113.

Hölting, B. und Coldewey, W. G. (1996): Hydrogeologie, Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, München.

Huang, H. H., Lu, M. - C., Chen, J. - N., Lee, C. - T. (2003): Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4 - chlorophenol in the presence of modified activated carbons, Chemosphere, 51, 935 - 943.

Huber, N., Baumann, T., Niessner, R. (2000): Assessment of colloid filtration in natural porous media by filtration theory, Environmental Science and Technology, 34, 17, 3774 - 3779.

Huling, S. G., Arnold, R. G., Jones, P. K., Fine, D. D. (2000): Contaminant adsorption and oxidation via fenton reaction, Journal of Environmental Engineering, 595 - 600.

Hyung, H., Fortner, J. D., Hughes, J. B., Kim, J. H. (2007): Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase, Environmental Science and Technology, 41, 1, 179 - 184.

Illes, E. und Tombacz, E. (2006): The effect of humic acid adsorption on pH - dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles, Journal of Colloid and Interface Science, 295, 1, 115 - 123.

Islam, M. F., Rojas, E., Bergey, D. M., Johnson, A. T., Yodh, A. G. (2003): High weight fraction surfactant solubilization of single - wall carbon nanotubes in water, Nano Letters, 3, 2, 269 - 273.

Johnson, P. R., Sun, N., Elimelech, M. (1996): Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modeling and measurements, Environmental Science and Technology, 30, 11, 3284 - 3293.

Julien, F., Baudu, M., Mazet, M. (1998): Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon, Water Research, 32, 11, 3414 - 3424.

Kaplan, D. I., Cantrell, K. J., Wietsma, T. W., Potter, M. A. (1996): Retention of zero - valent iron colloids by sand columns: Application to chemical barrier formation, Journal of Environmental Quality, 25, 5, 1086 - 1094.

Khalil, L. B., Girgis, B. S., Tawfik, T. A. M. (2001): Decomposition of H_2O_2 on activated carbon obtained from olive stones, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76, 11, 1132 - 1140.

Khan, F.I., Husain, T., Hejazi, R. (2004): An overview and analysis of site remediation technologies, Journal of Environmental Management, 71, 95 - 122.

Kienle, H. und Bäder, E. (1980): Aktivkohle und ihr industrielle Anwendung, Enke Verlag, Stuttgart.

Kilduff, J. E. und Karanfil, T. (2002): Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: Effects of solution chemistry, Water Research, 36, 7, 1685 - 1698.

Kilduff, J. E., Karanfil, T., Weber, W. J. (1996): Competitive interactions among components of humic acids in granular activated carbon adsorption systems: Effects of solution chemistry, Environmental Science and Technology, 30, 4, 1344 - 1351.

Kim, S. J. und Benefield, L. D. (1996): Physicochemical factors influencing colloidal particle transport in porous media, Separation Science and Technology, 31, 19, 2621 - 2653.

Klose, W. und Rincon, S. (2007): Adsorption und Reaktion von NO an unterschiedlichen Aktivkohlen und -koksen, Chemie Ingenieur Technik, 79, 4, 403 - 408.

Klotz, D., Seiler, K., Moser, H., Neumaier, F. (1980): Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments, Journal of Hydrology, 40, 169 - 184.

Ko, C. H. und Elimelech, M. (2000): The "shadow effect" in colloid transport and deposition dynamics in granular porous media: Measurements and mechanisms, Environmental Science and Technology, 34, 17, 3681 - 3689.

Köber, R., Heegn, H., Kopinke, F. - D., Vigelahn, L. (2006): Nanopartikel zur in - situ Herd - und Fahnensanierung bei Grundwasserschäden - Ein kritisches Review, Symposium In-situ-Sanierung, Frankfurt.

Kobus, H., Barczewski, B., Koschitzky, H. - P. (1996): Groundwater and subsurface remediation, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg.

Kopinke, F. - D., Mackenzie, K., Köhler, R., Georgi, A., Weiß, H., Roland, U. (2003a): Concepts for groundwater purification, Chemie - Ingenieur - Technik, 75, 4, 329 - 339.

Kopinke, F. - D., Mackenzie, K., Köhler, R. (2003b): Catalytic hydrodechlorination of groundwater contaminants in water and in the gas phase using Pd/[gamma] - Al_2O_3, Applied Catalysis B: Environmental, 44, 1, 15 - 24.

Kopinke, F. - D., Georgi, A., Weiss, H. (2004): Letter to the Editor - Nanoscale iron for environmental remediation: An overview, Journal of Nanoparticle Research, 6, 1, 123.

Kopinke, F. - D., Schierz, A., Georgi, A., Leibold, M., Roland, U., Mackenzie, K., Köhler, R. (2005): Verfahren zur In-situ-Grundwasserreinigung in schadstoffbelasteten Aquiferen und wässrige Suspension zum Einspülen in den Aquifer, Patent, internes Aktz.: P367305DE-Zie/Fi, Anmelder: UFZ.

Kopinke, F.-D., Georgi, A., Woszidlo, S. (2006): Verfahren zur In-situ-Dekontamination schadstoffbelasteter Aquifere, Patent: DE 103 14 489.9.

Kowalzik, A. und Pilchowski, K. (1999): Adsorberpolymere und Aktivkohlen: Teil 1, Acta Hydrochimica Hydrobiologica, 27, 79 - 86.

Kretzschmar, R., Barmettler, K., Grolimund, D., Yan, Y. D., Borkovec, M., Sticher, H. (1997): Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media, Water Resources Research, 33, 5, 1129 - 1137.

Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D., Elimelech, M. (1999): Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport, Advances in Agronomy, 66, 121-193.

Kretzschmar, R. und Sticher, H. (1997): Transport of humic - coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of Ca^{2+} and trace metals, Environmental Science and Technology, 31, 12, 3497 - 3504.

Larsen, T., Kjeldsen, P., Christensen, T. H. (1992): Sorption of hydrophobic hydrocarbons on three aquifer materials in a flow through system, Chemosphere, 24, 4, 439 - 451.

Larsen, T., Kjeldsen, P., Christensen, T. H. (1992): Correlation of benzene, 1,1,1 - trichloroethane, and naphthalene distribution coefficients to the characteristics of aquifer materials with low organic carbon content, Chemosphere, 24, 8, 979 - 991.

Leon, C. A. L., Solar, J. M., Calemma, V., Radovic, L. R. (1992): Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, Carbon, 30, 5, 797 - 811.

Leon, C. A. L. und Radovic, L. R. (1994): Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces, Chemistry and Physics of Carbon, 24.

Liu, D. L., Johnson, P. R., Elimelech, M. (1995): Colloid deposition dynamics in flow - through porous - media - Role of electrolyte concentration, Environmental Science and Technology, 29, 12, 2963 - 2973.

Lorbeer, H., Müller A., Tiehm A., Werner P. (2004): Eliminierung von leichtflüchtigen chlorierten, aromatischen und chloraromatischen Kohlenwasserstoffen durch Adsorption und Abbau bei der *in-situ* Sanierung durch passive Systeme, *In*: Weiss H., Teutsch G., Daus B. (Hrsg.) SAFIRA Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen, UFZ-Band 13/2004, ISSN 0948-9452: 41 - 65.

Lücking, F., Koser, H., Jank, M., Ritter, A. (1998): Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4 - chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution, Water Research, 32, 9, 2607 - 2614.

Luthy, R. G., Aiken, G. R., Brusseau, M. L., Cunningham, S. D., Gschwend, P. M., Pignatello, J. J., Reinhard, M., Traina, S. J., Weber, W. J., Westall, J. C. (1997): Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents, Environmental Science and Technology, 31, 12, 3341 - 3347.

Mackenzie, K., Hildebrand, H., Kopinke, F. - D. (2007): Nano-Catalysts and Colloidal Suspensions of Carbo-Iron for Environmental Application, International Conference NSTI Nanotech 2007, Santa Clara.

Matarredona, O., Rhoads, H., Li, Z., Harwell, J. H., Balzano, L., Resasco, D. E. (2003): Dispersion of single - walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS, Journal of Physical Chemistry B, 107, 48, 13357 - 13367.

Matheson, L. J. und Tratnyek, P. G. (1994): Reductive dehalogenation of chlorinated methans by iron metals, Environmental Science and Technology, 28, 2045 - 2053.

McDowell - Boyer, L. (1992): Chemical mobilization of micron - sized particles in saturated porous media under steady flow conditions, Environmental Science and Technology, 26, 3, 586 - 594.

McDowell - Boyer, L., Hunt, J., und Sitar, N. (1986): Particle transport though porous media, Water Resources Research, 22, 13, 1901 - 1922.

Menendez, J. A., Illan - Gomez, M. J., Leon, C. A. L., Radovic, L. R. (1995): On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons, Carbon, 33, 11, 1655 - 1657.

Moreno - Castilla, C., Carrasco - Marin, F., Maldonado - Hodar, F. J., Rivera - Utrilla, J. (1998): Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content, Carbon, 36, 1 - 2, 145 - 151.

Müller, C., Löbel, E., Rissing, P. (2006a): Sanierung mit Nano-Eisen - Stand der Technik, Altlasten Spektrum, 2, 75 - 82.

Müller, C., Rissing, P., Widmayer, F., Wischott, M. (2006b): Nano-Eisen Feldversuch: Strategie, Durchführung, Ergebnisse und Auswertung, Altlasten Spektrum, 3, 137, 147.

Newcombe, G. (1994): Activated carbon and soluble humic substances: Adsorption, desorption, and surface charge effects, Journal of Colloid and Interface Science, 164, 2, 452 - 462.

Newcombe, G. (1999): Charge vs. porosity - some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon, Water Science and Technology, 40, 9, 191 - 198.

Noh, J. S. und Schwarz, J. A. (1989): Estimation of the point of zero charge of simple oxide by mass titration, Journal of Colloid and Interface Science, 130, 1, 157 - 164.

Noh, J. S. und Schwarz, J. A. (1990): Effect of HNO_3 treatment on the surface acidity of activated carbons, Carbon, 28, 5, 675 - 682.

Nouri, S. (2002): Effect of Treatment on the adsorption capacity of activated carbon, Adsorption Science and Technology, 20, 9, 917 - 925.

Nouri, S. und Haghseresht, F. (2004): Adsorption of p - nitrophenol in untreated and treated activated carbon, Adsorption - Journal of the International Adsorption Society, 10, 1, 79 - 86.

Nutt, M. O., Hughes, J. B., Wong, M. S. (2005): Designing Pd - on - Au bimetallic nanoparticle catalysts for trichloroethene hydrodechlorination, Environmental Science and Technology, 39, 5, 1346 - 1353.

O´Melia, C. R. (1989): Particle - particle interactions in aquatic systems, Colloids and Surfaces, 39, 1, 255 - 271.

O´Melia, C. R. und Stumm, W. (1967): Theory of Water Filtration, Journal American Water Works Association, 59, 11, 1393 - 1412.

O´Melia, C. R. und Tiller, C. L. (1987): Particle-particle interaction, John Wiley and Sons, New York.

Oeste, F. D. und Kempfert, J. (1995): Huminstoffbarriere und Verfahren zu ihrer Herstellung, Patent: DE 4443828 A1.

Parks, G. A. (1965): The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous complex systems, Chemical Review, 65, 177, 197.

Paul, C. J., McNeil, M. S., Beck. F. P., Clark, P. J., Wilkin, R. T., Puls, R. W. (2003): Capstone report on the application, monitoring, and performance of reactive barriers for ground-water remediation, EPA/600/R-03/045b.

Perigault, J. G. und Leckie, J. O. (2002): Surface complexation modeling for the description of solution chemistry, adsorption, and colloidal aggregation, Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 15A, A591.

Perigault, J. G., Leckie, J. O., Kitanidis, P. K. (2000): Modeling particle transport and aggregation in a quiescent aqueous environment using the residence - time scheme, Water Resources Research, 36, 8, 2249 - 2261.

Puente, G. d. l. und Menendez, J. A. (1998): On the distribution of oxygen-containing surface groups in carbons and their influence on the preparation of carbon-supported molybdenum catalysts, Solid State Ionics, 112, 1 - 2, 103 - 111.

Quinlivan, P. A., Li, L., Knappe, D. R. U. (2005): Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, Water Research, 39, 8, 1663 - 1673.

Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K., Coon, C., O'Hara, S., Krug, T., Major, D., Yoon, W. S., Gavaskar, A., Holdsworth, T. (2005): Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero - valent iron, Environmental Science and Technology, 39, 5, 1309 - 1318.

Randtke, S. J. und Jepsen, C. P. (1982): Effects of salts on activated carbon adsorption of fulvic - acids, Journal American Water Works Association, 74, 2, 84 - 93.

Richardson, J. P. und Nicklow, J. W. (2002): In - situ permeable reactive barriers for groundwater contamination, Soil Sediment Contamination, 11, 214 - 268.

Rodriguez - Reinoso, F. (1998): The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, Carbon, 36, 3, 159 - 175.

Römpp online (2007): http://www.roempp.com/prod/index1.html

Rügge, K., Bjerg, P. L., Pedersen, J. K., Mosbaek, H., Christensen, T. H. (1999): An anaerobic field injection experiment in a landfill leachate plume, Grindsted, Denmark 1. Experimental setup, tracer movement, and fate of aromatic and chlorinated compounds, Water Resources Research, 35, 4, 1231 - 1246.

Ryan, J. N. und Elimelech, M. (1996): Colloid mobilization and transport in groundwater, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 107, 1 - 56.

Ryan, J. N. und Gschwend, P. M. (1994): Effects of ionic strength and flow rate on colloid release: Relating kinetics to intersurface potential energy, Journal of Colloid and Interface Science, 164, 1, 21 - 34.

Scheffer, F. und Schachtschnabel, P. (2002): Lehrbuch der Bodenkunde, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg.

Scherer, M. M., Richter, S., Valentine, R. L., Alvare, P. J. J. (2000): Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 30, 3, 363 - 411.

Schrick, B., Hydutsky, B. W., Blough, J. L., Mallouk, T. E. (2004): Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater, Chemistry of Materials, 16, 11, 2187 - 2193.

Schuhmann, R. und Müller, R. H. (1995): Analytik disperser Systeme mit Streulichtverfahren, Die pharmazeutische Industrie, 57, 7, 2 - 7.

Schulz, H. D. (1992): Lehrbuch der Hydrogeologie Band 9 Geohydrologische Markierungstechnik, Gebrüder Bornträger, Berlin und Stuttgart.

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden, D. M. (1993): Environmental organic chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York.

Shellenberger, K. und Logan, B. E. (2002): Effect of molecular scale roughness of glass beads on colloidal and bacterial deposition, Environmental Science and Technology, 36, 2, 184 - 189.

Song, L., Johnson, P. R., Elimelech, M. (1994): Kinetics of colloid deposition onto heterogeneously charged surfaces in porous media, Environmental Science and Technology, 28, 1164 - 1171.

Sontheimer, H., Frick, B. R., Fettig, J, Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, ZfGW-Verlag, Frankfurt.

Spark, K. M., Wells, J. D., Johnson, B. B. (1997): Charakteristics of the sorption of humic acid by soil minerals, Australian Journal of Soil Research, 35, 1, 103 - 112.

Spitzer, J. J. (2003): Colloidal interactions: Contact limiting laws, double - layer dissociation, and "non - DLVO" (Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek) forces, Colloid and Polymer Science, 281, 6, 589 - 592.

Sposito, G. (1987): Fixed charge and variable charge components in soil, Nutrient Cycling in Agreocosystems, 14, 1, 49 - 53.

Sposito, G. (1992): Characterization of particle surface charge, in „Environmental Particles I", Buffle, J. und Van Leeuven, H. P. (Hrsg.), Lewis Publishers, New York.

Sposito, G. (1998): On points of zero charge, Environmental Science and Technology, 32, 19, 2815 - 2819.

Stumm, W. (1993): Aquatic colloids as chemical reactants: Surface structure and reactivity, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 73, 1 - 18.

Stumm, W. und Morgan, J. (1996): Aquatic colloids, John Wiley and Sons, New York.

Summers, R. S. und Roberts, P. V. (1988): Activated carbon adsorption of humic substances : II. Size exclusion and electrostatic interactions, Journal of Colloid and Interface Science, 122, 2, 382 - 397.

Teutsch, G., Grathwohl, P., Schad, H., Werner, P. (1996): In - situ - Reaktionswände - ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Böden - und Grundwasserverunreingungen, Grundwasser, 1, 1 - 20.

Teutsch, G., Grathwohl, P., Schiedeck, T. (1997): Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt, Eberhardt-Karls-Universität Tübingen, Geologisches Insitut, 1 - 51.

Tewari, P. H. und Campbell, A. B. (1976): Temperatur dependence of point of zero charge of cobalt and nickel oxides and hydroxides, Journal of Colloid and Interface Science, 55, 3, 531 - 539.

Tien, C. und Payatakes, A. C. (1979): Advances in deep bed filtration, American Institute of Chemical Engineering Journal, 25, 5, 737 - 759.

Tipping, E. (1981): Adsorption by goethite (alpha - FeOOH) of humic substances from 3 different lakes, Chemical Geology, 33, 1 - 2, 81 - 89.

Tratnyek, P. G. und Johnson, R. L. (2006): Nanotechnologies for environmental cleanup, Nano Today, 1, 2, 44 - 48.

Tufenkji, N. und Elimelech, M. (2004): Correlation equation for predicting single - collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media, Environmental Science and Technology, 38, 2, 529 - 536.

Tungittiplakorn, W., Lion, L. W., Cohen, C., Kim, J. Y. (2004): Engineered polymeric nanoparticles for soil remediation, Environmental Science and Technology, 38, 5, 1605 - 1610.

Umweltbundesamt (2006): http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/grundwasser.htm.

U.S. Environmental Protection Agency (2003): Treatment technologies for site cleanup: annual status report www.clu-in.org/asr/

Vakros, J., Kordulis, C., Lycourghiotis, A. (2002): Potentiometric mass titration: A quick scan for determining the point of zero charge, Chemical Communication, 1980 - 1981.

Valdes, H., Sanchez - Polo, M., Rivera - Utrilla, J., Zaror, C. A. (2002): Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon, Langmuir, 18, 6, 2111 - 2116.

Vanderborght, J. und Vereecken, H. (2001): Analyses of locally measured bromide breakthrough curves from a natural gradient tracer experiment at Krauthausen, Journal of Contaminated Hydrology, 48, 1 - 2, 23 - 43.

Varadhi, S. N., Jarch, G., Apoldo, L. J., Liao, K. L., Blackmann, R. A., Wittman, W. K. (2005): Full - scale nanoiron injection for treatment of groundwater contaminated with chlorinated hydrocarbons, Natural Gas Technology Konferenz 2005 (http://www.parsenviro.com/reference/klockner-NGT-III-2005.pdf).

VEGAS (1998): Statuskolloquium 1998, Institut für Wasserbau, Stuttgart.

Vermeer, A. W. P. und Koopal, L. K. (1999): Charge adjustments upon adsorption of a weak polyelectrolyte to a mineral oxide: The hematite - humic acid system, Journal of Colloid and Interface Science, 212, 1, 176 - 185.

Verwey, E. J. W. und Overbeek, J. T. G. (1948): Theory of the stability of lyophobic colloids, Amsterdam, New York.

Wagner, J. H., Chen, H., Brownawell, B. J., Westall, J. C. (1994): Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds, Environmental Science and Technology, 28, 1, 231 - 238.

Wang, C. B. und Zhang, W. X. (1997): Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, Environmental Science and Technology, 31, 7, 2154 - 2156.

Weiß, H., Teutsch, G., Dauß, B. (1997): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld", UFZ-Bericht, 27.

Wilkinson, K. J., Negre, J. - C., Buffle, J. (1997): Coagulation of colloidal material in surface waters: The role of natural organic matter, Journal of Contaminant Hydrology, 26, 1 - 4, 229 - 243.

Worch, E. (2004): Sickerwasserprognose: Sorptionsbeeinflusster Transport organischer Schadstoffe - Modellansätze und offene Fragen., Altlasten Spektrum, 13, 23 - 30.

Wu, S. H. und Pendleton, P. (2001): Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: Effect of surface chemistry, ionic strength, and hydrophobicity, Journal of Colloid and Interface Science, 243, 2, 306 - 315.

Xiao, J. X., Zhang, Y., Wang, C., Zhang, J., Wang, Ch. M., Bao, Y. X., Zhao, Z. G. (2005): Adsorption of cationic - anionic surfactant mixtures on activated carbon, Carbon, 43, 5, 1032 - 1038.

Yang, Y. N., Chun, Y., Sheng, G. Y., Huang, M. S. (2004): pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon, Langmuir, 20, 16, 6736 - 6741.

Yao, K. - M., Habbibian, M. T., und O´Melia, C. R. (1971): Water and waste water filtration: Concepts and application, Environmental Science and Technology, 5, 11, 1105 - 1112.

Zhang, J., Huguenard, C., Scarnecchia, C., Menghetti, R., Buffle, J. (1999): Stabilization and destabilization of hematite suspensions by neutral and anionic polyacrylamide, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 151, 1 - 2, 49 - 63.

Zhang, W. - X. (2003): Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, Journal of Nanoparticle Research, 5, 323 - 332.

Zuyi, T. und Taiwei, C. (2003): Points of zero charge and potentiometric titrations, Adsorption science and Technology, 21, 6, 607 - 616.

Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

AF^4	Asymetrische Fluss-Feldflussfraktionierung
AK	Aktivkohle
aPV	ausgetauschte Porenvolumina (= V_{Ges}/V_{Poren})
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzole und Xylole
CF	Chloroform
CKW	chlorierte Kohlenwasserstoffe
CMC	Carboxymethylcellulose
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
ENA	Enhanced Natural Attenuation
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
EZVI	emulsified zero valent iron
HA	Huminsäure (Humic Acid)
IEP	Isoelektrischer Punkt
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KSP	Konzentrationsschwerpunkt
LHKW	Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe
MCB	Monochlorbenzol
MNA	Monitored Natural Attenuation
NA	Natural Attenuation
NOM	natürliche organische Substanz (Natural Organic Matter)
NWG	Nachweisgrenze
PAK	Polyzyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PV	Porenvolumen (V_{Poren})
PZC	Point of Zero Charge - Ladungsnullpunkt
PZNC	Point of Zero Net Charge
PZNPC	Point of Zero Net Proton Charge
PZSE	Point of Zero Salt Effect
SDBS	Natriumdodecybenzolsulfonat
SOM	organische Bodensubstanz (Soil Organic Matter)
SP	Schwerpunkt
TC	gesamter Kohlenstoff (Total Carbon)
Tetra	Tetrachlormethan
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff (Total Inorganic Carbon)
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (Total Organic Carbon)
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
WK	Wachskugeln

B Formelverzeichnis

a	Abstand zwischen den sich annähernden Kolloiden oder zwischen dem Kolloid und der Oberfläche
a_x	Radius des Partikels x
A	durchströmte Querschnittsfläche
A_H	Hamaker-Konstante
A_x	Aktivkohle SX1 (Tabelle 2 und 3)
A_{BET}	BET-Oberfläche
$b_{0,5}$	Peakbreite in halber Höhe
B_x	Aktivkohle SA Super (Tabelle 2, 3 und 4)
c	Konzentration
c_A	Konzentration an zugegebener Säure
c_B	Konzentration an zugegebener Base
$c_{ges,x}$	Gesamtkonzentration des Stoffes x
c_{max}	Maximalkonzentration der Tracerwolke
$c_{n,m}$	Konzentration des Stoffes m in/an Phase n [mg l^{-1} oder mg g^{-1}]
c_P	Partikelkonzentration in einer Suspension [Anzahl/l]
$c_{S,P}$	Konzentration der abgelagerten Partikel auf dem Kollektor [Anzahl/kg Feststoff]
$c_{x,Aufgabe}$	Konzentration des Stoffes x in der Aufgabelösung
$c_{x,aus}$	Konzentration des Stoffes x im Fließmittel am Ausgang der Säule
$c_{x,ein}$	Konzentration des Stoffes x im Fließmittel im Eingang der Säule
C_0	Aktivkohle PWA (Tabelle 2 und 3)
C^+	geladenen Ionen an der Feststoffoberfläche
C^+_{Bulk}	positiv geladenen Ionen in der Bulkphase
d_C	Kollektordurchmesser
d_i	Innendurchmesser
d_{Korn}	Korndurchmesser
d_P	Partikeldurchmesser
d_x	Korngröße, bei der in der Summenkurve x Ma% erreicht werden
D	hydrodynamischer Dispersionskoeffizient
D_l	longitudinaler Dispersionskoeffizient
D_P	Dispersionskoeffizient der kolloidalen Partikel
D^*	Diffusionskoeffizient
D_0	Aktivkohle PAK 1220 (Tabelle 2 und 3)
e	Elementarladung
f_{AK}	Massenanteil der Aktivkohle an der Masse eines Feststoffs
$f_{Mineral}$	Massenanteil der mineralischen sorptionsaktiven Matrix an der Masse eines Feststoffs
f_{OC}	Massenanteil des organischen Kohlenstoffs an der Masse eines Feststoffs
f_{SOM}	Massenanteil der organischen Bodensubstanz an der Masse eines Feststoffs
F	Faraday-Konstante

g	Erdbeschleunigung
h	Fallstrecke der Partikel
$h_{Schicht}$	Schichthöhe
H^+_{Bulk}	Proton in der Bulkphase
H^+_S	an der Feststoffoberfläche assoziiertes Proton
I	Ionenstärke
$I_{Ablagerung}$	Geschwindigkeit, mit der Partikel an eine Feststoffoberfläche abgelagert werden
k_f	hydraulische Leitfähigkeit
k_{ij}	Geschwindigkeitskonstante der perikinetischen Agglomeration
k_r	Partikelabgabekoeffizient
k_B	Boltzmann-Konstante
K_a^{int}	intrinsische Säurekonstante
K_d	Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen dem Sorbens und der Lösungsphase
K_F	Freundlich-Koeffizient
K_{OC}	Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen Sorbens und der Lösungsphase, bezogen auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff im Sorbens
K_{OW}	Verteilungskoeffizient einer Verbindung x zwischen Wasser und Oktanol
l	Filterstrecke
m	Masse
M	Molmasse
M_{mobil}	Mobilität (operationelle Größe), Verhältnis der Kohlenstoffkonzentrationen im Ablauf und Zulauf der Säule in Prozent
N	Anzahl der Partikel
N_x	Trennstufenzahl
n^{-1}	Freundlich-Parameter
pH_{Start}	pH-Wert einer wässrigen Lösung (vor der AK-Zugabe)
pH_{Ggw}	pH-Wert einer AK-Suspension im Gleichgwichtszustand
$q_{n,m}$	Beladung des Sorbens n mit der Komponente m [Ma%]
Q	Volumenstrom
Q_{ges}	Gesamtvolumenstrom
Q_{Inj}	Volumenstrom bei der Injektion
Qx	Fraktion des Sedimentmaterials Welferlingen (Tabelle 5)
R	universelle Gaskonstante
$R^{SP}_{exp,i}$	Retardierungsfaktor, der aus dem Schwerpunkt der Durchbruchskurven des inerten Tracers und der Modellverbindung i ermittelt wird
R_i	Retardierungsfaktor der Kompente i
u	Abstandsgeschwindigkeit
u_x	mittlere Abstandsgeschwindigkeit der Komponente x
Sx	Säulenapparatur (Tabelle 7)
t	Zeit
t_{Sed}	Fallzeit der Partikel

t_{equil}	Äquilibrierungszeit
T	Temperatur
x	Strecke
V	Volumen
V_i^{SP}	Elutionsvolumen des Schwerpunkts der Durchbruchskurve der Verbindung i
V_i^{max}	Elutionsvolumen des Peakmaximums der Verbindung i
V_x	Wechselwirkungspotenzial bei der Annäherung eines Kolloids an eine Feststoffoberfläche
W	Stabilitätsverhältnis, Stabilitätsfaktor nach Fuchs
Wx	Fraktion des Sedimentmaterials Wallendorf (Tabelle 5)
z	Ionenwertigkeit des Hintergrundelektrolyten
Zx	Fraktion des Sedimentmaterials Zeitz (Tabelle 5)
α	Dispersivität
α_D	Kollisionsfaktor, Haftwahrscheinlichkeit
ΔV_D	Höhe der Energiebarriere
ε	Dielektrizitätskonstante von Wasser
ε_0	elektrische Feldkonstante
ε_{eff}	effektive Porosität
ε_G	Gesamtporosität
ε_0	absolute Dielektrizitätskonstante
φ_0	Oberflächenpotenzial
η	Netto-Einzelkollektoreffizienz
η_0	Einzelkollektoreffizienz
η_F	Viskosität der dispergierenden Flüssigkeit
$\eta_{Diffusion}$	Einzelkollektoreffizienz durch Diffusion
$\eta_{Interzeption}$	Einzelkollektoreffizienz durch Interzeption
$\eta_{Sedimentation}$	Einzelkollektoreffizienz durch Sedimentation
Γ_{H+}	molare Menge an adsorbierten Protonen
Γ_{OH-}	molare Menge an adsorbierten Hydroxylionen
κ	reziproke Dicke der elektrischen Doppelschicht
λ	Wellenlänge
λ_F	Filterfaktor
ρ_F	Dichte der fluiden Phase
ρ_{roh}	Rohdichte des Sediments (Trockendichte), Dichte eines porösen Mediums basierend auf dem Volumen einschließlich der Porenräume
ρ_{rein}	Reindichte des Sediments (Bulkphasendichte), Dichte des feststofflichen Teils des porösen Körpers
ρ_P	Dichte des Partikels
σ	Oberflächenladung
ζ	Zetapotenzial

ω	Massenanteil

C Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung des Aufbaus einer In-situ-Barriere aus kolloidaler AK	10
Abbildung 2:	Gegenüberstellung von ex-situ und in-situ Verfahren zur Grundwassereinigung	13
Abbildung 3:	Oberflächenladungsdichte verschiedener Modellmineralien	24
Abbildung 4:	Chromen- und Pyronartige basische Oberflächenfunktionen der AK	27
Abbildung 5:	Schematischer Aufbau des Coulter-Counters	31
Abbildung 6:	Partikeldeposition bei gleichsinniger Ladung von Kolloid und Feststoffoberfläche	33
Abbildung 7:	Transport von Kolloiden an die Kollektoroberflächen des Filtermediums	38
Abbildung 8:	Theoretische Abschätzung der Einzelkollektoreffizienz η_0 in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser	41
Abbildung 9:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	56
Abbildung 10:	Bestimmung des PZC für die AK C_0 mittels Immersionsmethode (*links*) sowie mittels Massenmethode (*rechts*)	69
Abbildung 11:	Bestimmung des PZC für die AK C_0 mittels potentiometrischer Titration	71
Abbildung 12:	Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte (*links*) und des Zetapotenzials (*rechts*) vom Gleichgewichts-pH-Wert der AK-Suspension C_0	72
Abbildung 13:	Mikroskopische Aufnahme der AK-Kolloide B_0	75
Abbildung 14:	Thermogramm für die Aktivkohlen A_0, A_{H2O2} und $A_{HNO3,1}$	79
Abbildung 15:	Thermogramm für die Aktivkohlen B_0 und $B_{H2O2,2}$	81
Abbildung 16:	Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte sowie des Zetapotenzials vom Gleichgewichts-pH-Wert der AK-Suspensionen von B_0 und $B_{H2O2,2}$	82
Abbildung 17:	Strukturformel von Natriumdodecylbenzolsulfonat	84
Abbildung 18:	Sorptionsisotherme von SDBS an B_0 und Zetapotenzial von AK-Suspensionen B_0 in Gegenwart von SDBS	84
Abbildung 19:	Sorptionsisotherme von HA an B_0	85
Abbildung 20:	Ablagerungsprofil der AK-Kolloide entlang der Säule mit zunehmendem Beladungsgrad	95

Abbildung 21:	Beladung einer mit Sedimentmaterial gefüllten Säule (S1-B) und Ausdehnung der sichtbaren AK-Zone in Abhängigkeit von aPV	96
Abbildung 22:	Mikroskopische Betrachtung des Sedimentmaterials einer Säule nach der AK-Beladung	97
Abbildung 23:	Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B_0 vom Säulenmaterial	99
Abbildung 24:	Mikroskopische Betrachtung der Glaskugelschüttung nach der AK-Beladung	100
Abbildung 25:	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von AK-Kolloiden B_0 vor und nach der Elution mit Hilfe des Coulter-Counters	103
Abbildung 26:	Durchbruchskurven von Nitrat und SDBS-beladenen AK-Kolloiden	107
Abbildung 27:	Vergleich der Mobilitäten der AK-Kolloide B_0 in Abhängigkeit von der Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels und der zugesetzten HA-Konzentration	110
Abbildung 28:	Mikroskopische Aufnahme der AK-Ablagerung auf dem Sedimentmaterial (*links*) Vergleich des Ablagerungsverhaltens von AK-Kolloiden mit und ohne HA-Beladung (*rechts*)	111
Abbildung 29:	Einzelstoff-Sorptionsisothermen von CF, DCM, Tetra, MCB und Toluol an AK B_0	113
Abbildung 30:	Sorptionsisothermen von MCB an unbehandelten und behandelten Aktivkohlen	114
Abbildung 31:	Sorptionsisotherme für MCB an SDBS-beladenen Aktivkohlen B_0	115
Abbildung 32:	Sorptionsisothermen von MCB an AK B0 in Gegenwart von HA und Kalziumionen	116
Abbildung 33:	Beladung des Sedimentmaterials Q5 mit HA-beladenen AK-Kolloiden	122
Abbildung 34:	Abhängigkeit des mobilen Anteils der AK-Kolloide B_0 von der Filterstrecke	124
Abbildung 35:	Abhängigkeit des mobilen Anteils der AK-Kolloide B_0 von der Filterstrecke	125
Abbildung 36:	Sorption von Toluol an Zeitzer Sedimentmaterial (Z2)	127
Abbildung 37:	Durchbruchskurven eines inerten (Nitrat) und der sorptionsaktiven Tracer	127
Abbildung 38:	Durchbruchskurven von DCM (*links*) und CF (*rechts*) an AK-beladenem Sedimentmaterial in Abhängigkeit von der Fließstrecke	131

Abbildung 39	Durchbruchskurven von Nitrat, DCM und CF an AK-beladenem Sedimentmaterial (l = 65 cm)	131
Abbildung 40:	Durchbruchskurven von Nitrat, Toluol und Naphthalin durch eine mit Zeitzer Sedimentmaterial gefüllte Säule	137
Abbildung 41	Durchbruchskurven von Nitrat, DCM und CF an AK-beladenem Sedimentmaterial	138
Abbildung 42	Strukturformel von Carboxymethylcellulose	140
Abbildung 43	Sorptionsisotherme von CMC an AK	141
Abbildung 44	Sorptionsisotherme von MCB an nativen sowie CMC-beladenen AK-Kolloiden	143
Abbildung 45	Mikroskopische Aufnahme des Sedimentmaterials vor und nach der AK-Beladung	145

D Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Definition des PZC	23
Tabelle 2:	Übersicht über die im Rahmen der Arbeit eingesetzten Aktivkohlen	45
Tabelle 3:	Übersicht über die eingesetzten gemahlenen AK-Chargen	47
Tabelle 4:	Übersicht über die eingesetzten nasschemisch behandelten AK-Chargen	49
Tabelle 5:	Charakterisierung der eingesetzten Sedimentmaterialien	53
Tabelle 6:	Bestimmung der Korngrößenverteilung der nativen Sedimentmaterialien mit Hilfe von Siebanalysen	54
Tabelle 7:	Übersicht über die verwendeten Glassäulen	55
Tabelle 8:	Experimentelle Bedingungen der Versuche S1-A, S1-B, S1-HA und S2-C	59
Tabelle 9:	Bezeichnung der Probenahmeports der Säulenapparatur S3	63
Tabelle 10:	Bedingungen für die Beladung einer mit Sediment gefüllten Säule mit HA-beladener AK	64
Tabelle 11:	Bedingungen für die Beladung einer mit Zeitzer Sediment gefüllten Säule mit CMC-beladenen AK-Kolloiden	68
Tabelle 12:	Bestimmung des PZC für die AK C_0 mittels verschiedener Methoden	70
Tabelle 13:	AK-Screening: Aschegehalt und PZC verschiedener Aktivkohlen	73
Tabelle 14:	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der AK-Kolloide B_0, B_2 sowie C_0 mit verschiedenen Methoden	75
Tabelle 15:	Stabilität von AK-Suspensionen bei pH = 7,5	77
Tabelle 16:	PZC-Werte der unbehandelten und der nasschemisch behandelten AK-Charge A sowie Ergebnisse der TGA-Analysen	79
Tabelle 17:	IEP-Werte und PZC-Werte für die unbehandelte und behandelten AK-Proben B	81
Tabelle 18:	Vergleich der Stabilität von Suspensionen von unbehandelten und nasschemisch behandelten Aktivkohlen	87
Tabelle 19:	Stabilität der Suspensionen von B_0 in Gegenwart von SDBS in Abhängigkeit von der Ca^{2+}-Konzentration	88
Tabelle 20:	Stabilität von Suspensionen von B_0 in Gegenwart von HA	89
Tabelle 21:	Zetapotenziale von ausgewählten AK-HA-Suspensionen in Abhängigkeit von c_{HA} und c_{Ca2+}	90

Tabelle 22:	Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide von verschiedenen AK-Chargen (B_2, C_0 und D_0) vom pH-Wert und Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften der AK-Chargen	93
Tabelle 23:	Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide vom pH-Wert des Fließmittels sowie der AK-Suspension	94
Tabelle 24:	Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B_0 von der Filterstrecke und vom pH-Wert des Fließmittels	95
Tabelle 25:	Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B von der Partikelgröße und dem pH-Wert des Fließmittels sowie die Partikelgrößenverteilung	102
Tabelle 26:	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von AK-Kolloiden B_0 vor und nach der Elution mit Hilfe der Laserbeugung	102
Tabelle 27:	Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B_0 von der Ionenstärke des Fließmediums	104
Tabelle 28:	Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide von der Korngröße des Sandmaterials	105
Tabelle 29:	Vergleich der Mobilitäten der AK-Kolloide in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Vorbehandlungsmethode	106
Tabelle 30:	Abhängigkeit der Mobilität der AK-Kolloide B_0 von der Konzentration an zugesetztem SDBS	108
Tabelle 31:	Vergleich der Mobilitäten von AK-Kolloiden mit unterschiedlichem Partikeldurchmesser (B_0 und B_1) in Abhängigkeit von der SDBS-Beladung und der Korngröße des Sedimentmaterials	109
Tabelle 32:	Sorption von Toluol an Aktivkohlen mit unterschiedlicher Partikelgröße - Auswertung nach Freundlich	112
Tabelle 33:	Einzelstoff-Sorptionsisothermen von Chloroform, DCM, Tetra, MCB und Toluol an AK B_0 - Auswertung nach Freundlich	113
Tabelle 34:	Sorption von MCB an SDBS-beladenen AK-Kolloiden B_0 - Auswertung nach Freundlich	115
Tabelle 35:	Vergleich der Mobilitäten der AK-Kolloide B_0 in Abhängigkeit von der Ca^{2+}-Konzentration des Fließmittels und dem verwendeten Sedimentmaterial	120
Tabelle 36:	Siebanalyse der Sedimentmaterialien Zeitz, Wallendorf und Welferlingen für die Fraktion mit $d \leq 2$ mm	121
Tabelle 37:	Elementzusammensetzung der Oberflächen der Sedimente nach ESCA	121
Tabelle 38:	Beladung einer mit Zeitzer Sedimentmaterial gefüllten Säule mit HA-beladenen AK-Kolloiden unter Variation der Ca^{2+}-Konzentration sowie der AK-Eingangskonzentration $c_{B0,ein}$	123

Tabelle 39: Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und den theoretisch abgeschätzten Retardierungsfaktoren und K_d-Werten für Toluol an Z2 129

Tabelle 40: Experimentell bestimmte Retardierungsfaktoren für CF und DCM an AK-beladenem Sedimentmaterial in Abhängigkeit von der Transportstrecke 132

Tabelle 41: Vergleich der experimentell bestimmten und theoretisch abgeschätzten Retardierungsfaktoren für die Modellverbindungen DCM und CF an AK-beladenem Sedimentmaterial 133

Tabelle 42: Beladung der Sedimentsäule mit HA-beladenen AK-Kolloiden 135

Tabelle 43: Stabilität von AK-Suspensionen in Gegenwart von CMC bei Variation der Parameter (pH = 7) 142

Tabelle 44: Beladung einer mit nativem Zeitzer Sedimentmaterial gefüllten Säule mit CMC-beladenen AK-Kolloiden 144

Tabelle 45: Abschätzung der Standzeit einer AK-Barriere für verschiedene Modellschadstoffe 146

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke für die intensive Betreuung und die ständige Bereitschaft zur förderlichen Diskussion während der Anfertigung dieser Arbeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau Dr. Anett Georgi für die intensive Betreuung, die vielen wertvollen Tipps und interessanten Diskussionen sowie die Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Prof. H. Papp und Herrn Prof. P. Grathwohl danke ich für die Anfertigung der Gutachten.

Des Weiteren danke ich allen Mitgliedern des Departments Umwelttechnologie von Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ für die wertvollen Anregungen, das gute Arbeitsklima und die immer gewährte Hilfe. Herrn Dr. Robert Köhler, Frau Silke Woszidlo und Frau Kerstin Lehmann danke ich vor allem für die tätkräftige Hilfe im Labor sowie die Ratschläge zur Meisterung des Laboralltags. Frau Dr. Katrin Mackenzie und Frau Heike Hildebrand danke ich für die wertvollen Hinweise bei der Erstellung von englischen Texten. Ein großes Dankeschön geht auch an Herrn Dr. Ulf Trommler für die schnelle Hilfe bei Computerproblemen.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) bedanken.

Meinen Eltern Briska und Dr. Volkmar Schierz sowie meinem Partner Herrn Dr. Jörg Fröhlich danke ich für ihre Geduld und ihre Unterstützung in allen Lebenslagen.

Lebenslauf

Name:	Ariette Schierz
Geburtsdatum:	26.12.1979
Geburtsort:	Nauen
Familienstand:	ledig

Schulausbildung

09/1986 - 07/1992	Karl-Jungbluth-Schule Leipzig
09/1992 - 07/1998	Gymnasium Theodor Mommsen Leipzig - Abitur

Beruflicher Werdegang

10/1998	Beginn des Chemiestudiums (Fachrichtung Umweltchemie) an der Universität Leipzig
07/2000	Diplom-Vorprüfung
09/2002	Diplom-Hauptprüfung
10/2002 - 05/2003	Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema „*Oxidation von organischen Verbindungen in wässriger Lösung mit modifizierten Fenton Reagenzien*" unter der Leitung von Prof. Dr. Wendt (Universität Leipzig) und Prof. Dr. Kopinke (Helmholtz- Zentrum für Umweltforschung, Leipzig) DECHEMA-Studentenpreis 2004 für Technische Chemie
06/2003 - 12/2003	wissenschaftliche Hilfskraft am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
01/2004 - 04/2007	Anfertigung der vorliegenden Dissertation zum Thema „*Anwendung von kolloidaler Aktivkohle zur In-situ-Grundwasserreinigung*" unter Leitung von Prof. Dr. Kopinke (Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Leipzig) und Prof. Dr. Papp (Universität Leipzig), Stipendiat der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)
seit 05/2007	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Radiochemie

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse zur Dissertation

Anwendung von kolloidaler Aktivkohle zur In-situ-Grundwaserreinigung

Der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig
eingereicht von
Diplom-Chemikerin
Ariette Schierz
Im Mai, 2007

Angefertigt im Department für Umwelttechnologie am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ und am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig

---

Einleitung und Zielsetzung

Grundwasser stellt für den Menschen wie auch für die gesamte belebte Umwelt eine essenzielle Ressource dar. Nach Angaben des Umweltbundesamtes werden ca. 75 % der jährlich in Deutschland bereitgestellten Trinkwassermenge aus Grundwasser gewonnen. Neben dem flächenhaften Eintrag von Kontaminationen (z. B. durch die Landwirtschaft) stellen in den Industrienationen historisch bedingte, großflächige Grundwasserverunreinigungen durch punktuellen Eintrag von umweltgefährdenden organischen und anorganischen Chemikalien ein ernstzunehmendes Problem dar. Vorsorgender Grundwasserschutz besitzt eine hohe Priorität, kann jedoch bestehende Grundwasserschäden nicht ungeschehen machen. Auch das Entstehen zukünftiger Belastungen kann - realistisch betrachtet - nicht ausgeschlossen werden.

Als eine neue, aussichtsreiche Technologie zur Sanierung von kontaminierten Aquiferen wird die direkte Injektion von Sorbenzien und Reagenzien in Form von kolloidalen Suspensionen betrachtet. Der Aufbau von In-situ-Behandlungszonen mit Hilfe von einspülbaren Sorbenzien und Reagenzien kann kostengünstig über Injektionsbrunnen oder -lanzen erfolgen. In der einschlägigen Fachliteratur wird derzeit der Einsatz von nanoskaligen Eisenpartikeln zur Quellen- sowie Fahnensanierung

intensiv diskutiert. Die Anwendbarkeit dieser Verfahren ist jedoch auf ein enges Schadstoffspektrum begrenzt.

Alternativ dazu werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Beiträge für ein Verfahrenskonzept basierend auf der Einspülung und Immobilisierung von kolloidaler Aktivkohle zum Aufbau von In-situ-Sorptionsbarrieren erarbeitet (Abbildung 1). Neben dem biologischen oder chemischen Abbau kann die Ausbreitung von hydrophoben organischen Verbindungen mit dem Grundwasserfluss durch Sorption unterbunden werden. Wenn von der Ausbreitung der Schadstoffe mit dem Grundwasser eine akute Gefahr für den Menschen und die angrenzenden Ökosysteme ausgeht, stellen diese Verfahren eine effektive Möglichkeit zu Gefahrenabwehr dar. In der Umwelttechnik ist Aktivkohle ein weit verbreitetes, kostengünstiges und effizientes Adsorptionsmittel und ist ökotoxikologisch als unbedenklich einzustufen. In den bekannten Verfahrensansätzen zur Grundwasserreinigung wird granulierte Aktivkohle als Adsorberschüttung in Reaktoren oder permeablen Barrieren eingesetzt.

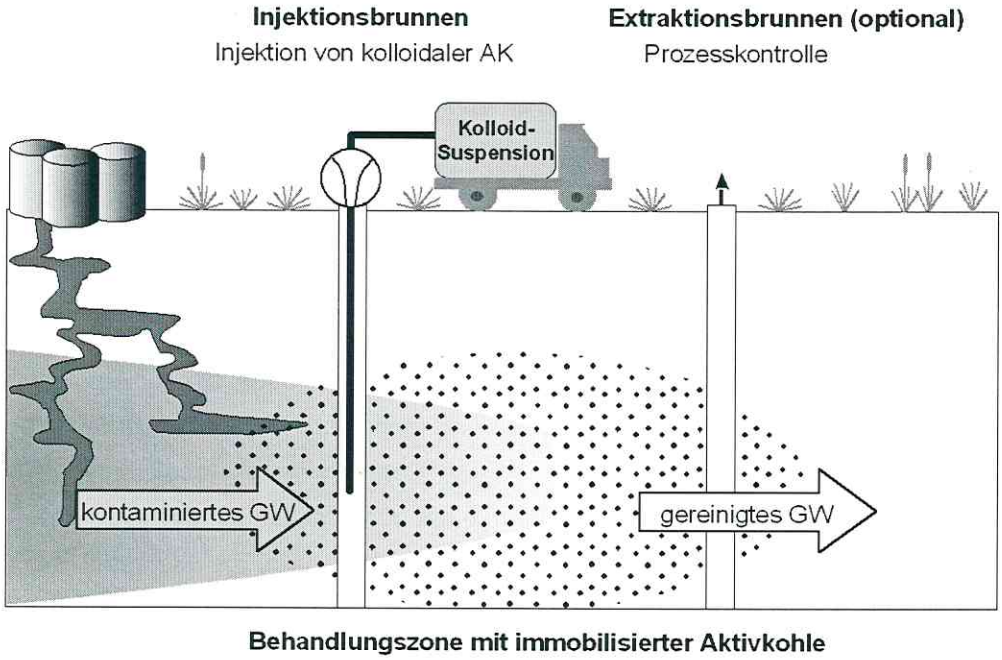


Abbildung 46: Schematische Darstellung des Aufbaus einer In-situ-Barriere aus kolloidaler Aktivkohle (GW Grundwasser)

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war die Idee, Aktivkohle durch Mahlen in eine feinstkörnige, kolloidale Form ($d \leq 2$ µm) zu überführen. Dadurch wird ihr eine

neue Eigenschaft verliehen: Sie wird „quasi-wasserlöslich". Eine wesentliche Voraussetzung für die Injektion einer Kolloidsuspension in den Untergrund ist deren Stabilität. Gleichzeitig müssen die Kolloide eine gewisse Mobilität aufweisen, um ausgehend von einem Injektionsort ein ausreichend großes Volumenelement des Aquifers mit Aktivkohle beladen zu können. Dabei ist eine möglichst gleichmäßige, fein verteilte Ablagerung der Aktivkohlekolloide auf dem Aquifersediment anzustreben. Im Mittelpunkt der Untersuchungen in dieser Arbeit standen die Stabilisierung von wässrigen Suspensionen der Aktivkohlekolloide sowie die Steuerung ihres Transportverhaltens in Sedimenten. Weiterhin wurde das Retardierungsverhalten von mit Aktivkohle beladenen Sedimentmaterialien gegenüber organischen Verbindungen charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

1. Untersuchungen zur Suspensionsstabilität und zum Transportverhalten von nativen Aktivkohlekolloiden

Die Transportstrecken von natürlichen Kolloiden in Aquiferen sind auf einige wenige Meter beschränkt. Das Problem besteht also weniger in der Immobilisierung der Kolloide, sondern vielmehr darin, die Kolloide über die benötigten Transportstrecken von mehreren Metern mobil zu halten. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Mobilität von Kolloiden in Sedimenten u. a. von der Partikelgröße und den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Kolloid und der Sedimentoberfläche sowie zwischen den Kolloiden abhängig ist. Die Oberflächenladung von Sediment und Kolloid kann durch Variation der Lösungschemie des Fließmittels, d. h. des pH-Wertes und der Ionenzusammensetzung, beeinflusst werden. Unter den für Aquifere typischen Bedingungen (pH = 5,5 - 7,5) weisen die meisten Mineralkornoberflächen eine negative Oberflächenladung auf. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung der Oberflächenladung von Aktivkohlen in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde festgestellt, dass die Mehrzahl der getesteten kommerziell verfügbaren Produkte im neutralen pH-Wert-Bereich eine geringe (positive oder negative) Oberflächenladung besitzt.

Die Ergebnisse aus Säulenexperimenten unter Einsatz von Modellsanden (Quarzsand, Siebfraktion: d = 500 - 1000 µm, Feinkornfraktion durch Waschung entfernt) zeigten, dass unbehandelte Aktivkohlekolloide (d_{50} = 0,8 µm, d_{90} = 1,6 µm) nur dann eine ausreichende Mobilität besitzen, wenn das Fließmittel eine niedrige Ionenstärke

und pH-Werte ≥ 10 aufweist. Unter diesen Bedingungen wurde nur eine geringe Abnahme der Aktivkohlekonzentration im Fließmittel über eine Filterstrecke von 18 cm beobachtet. Im neutralen pH-Wert-Bereich und/oder bei hohen Ionenstärken ist die elektrostatische Abstoßung zwischen der Mineralkornoberfläche und dem sich annähernden Aktivkohlekolloid sowie zwischen den Kolloiden zu gering. Dies führt zu einer Destabilisierung der Suspensionen und zu einer geringen Mobilität der Aktivkohlekolloide.

Darüber hinaus wurde in den Säulenversuchen selbst unter optimalen Bedingungen für die Stabilität der Suspensionen sowie die Mobilität der Kolloide, d. h. bei geringen Ionenstärken und hohen pH-Werten sowie niedrigen Aktivkohlekonzentrationen, die Bildung von Agglomeraten und damit verbunden eine inhomogene, bevorzugte Ablagerung der Aktivkohle im Anfangsbereich der Sandschüttung beobachtet. Unter diesen Bedingungen konnte keine gleichmäßige Beladung des Sedimentmaterials über eine Filterstrecke von 75 cm erreicht werden. Verschiedene Untersuchungen lieferten Hinweise darauf, dass diese starke Tendenz zur Agglomeration auf Strömungseffekte (orthokinetische Agglomeration) zurückzuführen ist. Dieses Ablagerungsverhalten kann noch nicht befriedigend beschrieben werden. Vorhersagen über mögliche Auswirkungen der Ablagerung von Aktivkohleagglomeraten in Porenzwischenräumen auf die hydraulischen Parameter im Aquifer können nicht getroffen werden. Die Ablagerung von Agglomeraten birgt vermutlich ein größeres Risiko hinsichtlich einer Verstopfung von Fließwegen als die eigentlich angestrebte direkte Anlagerung der Kolloide an die Mineralkornoberfläche.

2. Strategien zur Modifizierung der Oberflächenladung von nativen Aktivkohlekolloiden

Unter praktischen Gesichtspunkten ist die Einstellung der mobilitätsfördernden Bedingungen für die unbehandelten Aktivkohlekolloide, wie z. B. das Vorspülen der Behandlungszone mit entionisiertem Wasser oder die Anhebung des pH-Wertes des Fließmittels, über weite Bereiche im Aquifer praktisch kaum realisierbar. Als alternative Herangehensweise wurde die Modifizierung der Aktivkohleoberfläche mit dem Ziel der Erhöhung der elektrostatischen Abstoßung zwischen Kolloid und Mineralkornoberfläche unter realitätsnahen Bedingungen (annähernd neutraler pH-Wert) untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Strategien erprobt:

- die nasschemische Vorbehandlung der Aktivkohle mit Oxidationsmitteln und
- der Zusatz von anionischen organischen Stabilisatoren.

Als Stabilisatoren wurden das Tensid Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS), kohlestämmige Huminsäure sowie ein technisches Carboxymethylcellulosepolymer getestet. Diese Verbindungen erfüllen weitgehend die Anforderungen an in-situ anwendbare Agenzien für die Grundwasserbehandlung.

Im Vergleich zu der unbehandelten Aktivkohle weisen die modifizierten Aktivkohlen im neutralen pH-Wert-Bereich eine stärker negative Oberflächenladung auf. Für die nasschemisch behandelten Aktivkohlen konnte dies anhand einer Verschiebung des Ladungsnullpunkts (Point of Zero Charge (PZC)) sowie des Isoelektrischen Punkts (IEP) in den sauren pH-Wert-Bereich sowie für die mit Huminsäure oder mit SDBS beladenen Aktivkohlekolloide anhand der Verschiebung des Zetapotenzials zu stärker negativen Werten nachgewiesen werden.

3. Einfluss der nasschemischen Vorbehandlung der Aktivkohlekolloide auf das Transportverhalten und die Suspensionsstabilität

Im neutralen pH-Wert-Bereich und bei geringen Ionenstärken erwiesen sich Suspensionen der nasschemisch behandelten Aktivkohlekolloide bis zu einer Konzentration von ≤ 200 mg l^{-1} als stabil. Geringe Konzentrationen an Kalziumionen (c_{Ca2+} ≥ 0,5 mM) führten jedoch bereits zu einer Destabilisierung des Systems.

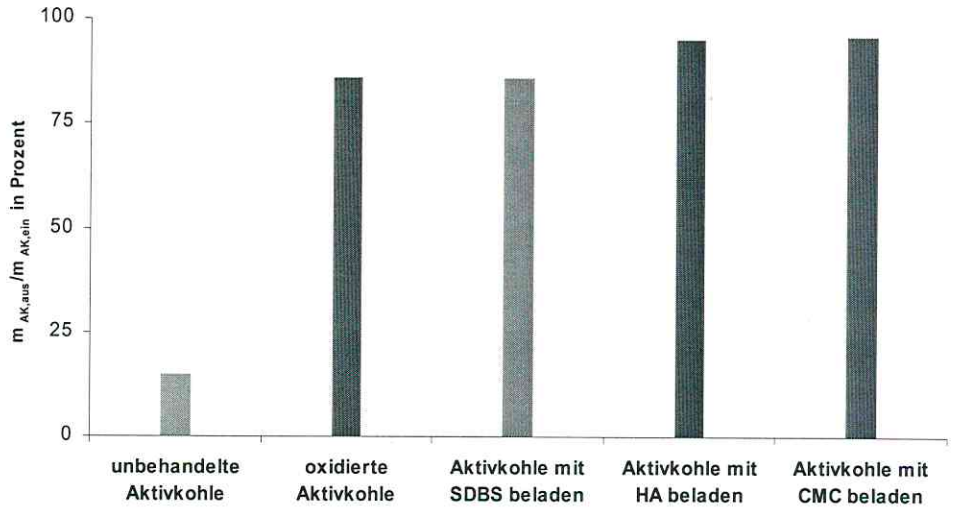


Abbildung 2: Mobilität von unbehandelten und modifizierten Aktivkohlekolloiden in sandigem Sediment (Säulenversuch, $l_{Säule}$ = 18 cm, pH = 7, entionisiertes Wasser, Aktivkohle mit jeweils 5 Ma% Stabilisator beladen (HA Huminsäure und CMC Carboxymethylcellulose))

Weiterhin konnte in Säulenversuchen unter Einsatz von Modellsanden gezeigt werden, dass die nasschemisch behandelten Aktivkohlekolloide im neutralen pH-Wert-Bereich und in Abwesenheit von Kalziumionen eine höhere Mobilität als die nativen Kolloide aufweisen (Abbildung 2).

Allerdings wurde auch hier das unerwünschte Ablagerungsverhalten der Aktivkohlekolloide, die Ablagerung von Agglomeraten im Eingangsbereich der Sedimentschüttung, sichtbar. Nachteilig ist weiterhin, dass die Sorptionseigenschaften der Aktivkohle gegenüber organischen Verbindungen infolge der Verringerung der Hydrophobie der Aktivkohleoberfläche signifikant verschlechtert werden (Abbildung 3). Um diesen Effekt zu verhindern, muss das Intrapartikelporenvolumen während der nasschemischen Behandlung geschützt werden (z. B. durch Füllung mit einem organischen Lösungsmittel). Diese Prozedur ist jedoch als sehr aufwendig und technisch wenig praktikabel einzuschätzen.

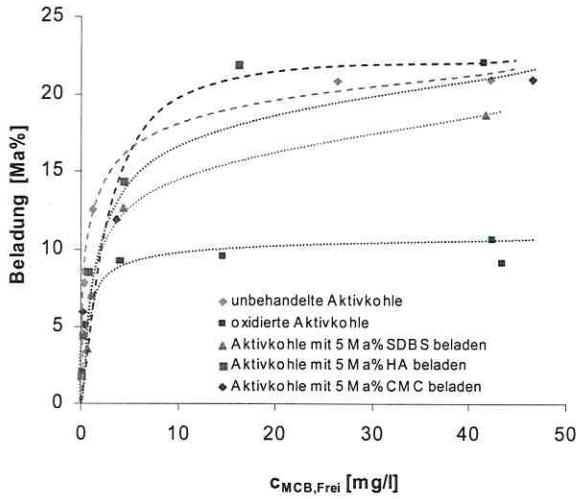


Abbildung 3: Sorptionsisotherme von Monochlorbenzol an unbehandelten und modifizierten Aktivkohlekolloiden

4. Stabilisierung von AK-Kolloiden durch Natriumdodecylbenzolsulfonat

Eine Alternative zur nasschemischen Behandlung von Aktivkohlekolloiden ist der Zusatz von anionischen organischen Substanzen, wie zum Beispiel synthetischen Tensiden. Das Sorptionspotenzial der Aktivkohle gegenüber organischen Verbindungen wird infolge der Beladung mit SDBS nur wenig verringert (Abbildung 3). Bemerkenswert ist, dass eine Beladung der Aktivkohle von 5 Ma% bereits ausreichend ist, um im neutralen pH-Wert-Bereich und bei geringen Ionenstärken die Suspensionsstabilität sowie die Mobilität der Aktivkohlekolloide signifikant zu erhöhen (Abbildung 2). Die Suspensionen der SDBS-beladenen Kolloide erwiesen sich jedoch in Gegenwart von Kalziumionen ($c_{Ca2+} \geq 0{,}5$ mM) oder bei Anhebung der Aktivkohlekonzentration auf ≥ 200 mg l^{-1} selbst bei hohen SDBS-Beladungen (bis zu 20 Ma%) der Aktivkohle als instabil. Das Ablagerungsverhalten der Kolloide während

des Transports durch die mit Modellsand gefüllten Säulen konnte in Gegenwart von SDBS ebenfalls nicht verbessert werden.

5. Stabilisierung von AK-Kolloiden durch kohlestämmige Huminsäure

Im Vergleich dazu konnten in Gegenwart von Huminsäure Suspensionen mit höheren Aktivkohlekonzentrationen ($c = 1000$ mg l^{-1} bei $c_{HA} = 400$ mg l^{-1}) auch in Gegenwart von Kalziumionen bis zu einer Konzentration von ≤ 2 mM stabilisiert werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass bei der Aufgabe von Aktivkohle-Huminsäure-Suspensionen ($c \leq 100$ mg l^{-1} bei $c_{HA} \leq 50$ mg l^{-1} sowie $c_{Ca2+} \leq 2$ mM) eine homogene Beladung einer mit fraktioniertem Sedimentmaterial gefüllten Säule über eine Filterstrecke von 100 cm erreicht werden kann. Dabei betrugen die mobilen Anteile der Aktivkohle bei $c_{Ca2+} = 1$ mM sowie bei $c_{Ca2+} = 2$ mM ≥ 70 % bzw. ≥ 50 %. Die Beladung des Sedimentmaterials mit Aktivkohle wurde dabei infolge der direkten Anlagerung von Kolloiden an die Mineralkornoberflächen erzielt. Eine strömungsinduzierte Agglomeration der Kolloide wurde nicht beobachtet.

In den Säulenversuchen wurde erst beim Übergang zu stärker agglomerationsfördernden Bedingungen, d. h. bei höheren Aktivkohlekonzentrationen ($c = 200$ mg l^{-1} bei $c_{HA} = 100$ mg l^{-1}) und mäßigen Ionenstärken ($c_{Ca2+} = 2$ mM), eine Agglomeration und Ablagerung von Aktivkohle in den Porenzwischenräumen der Sedimentschüttung sichtbar. Dieses Verhalten ist auf eine ungenügende Stabilität der Suspension unter Durchflussbedingungen zurückzuführen. Weiterhin betrug der mobile Anteil der Aktivkohle nach einer Transportstrecke von 60 cm nur 20 %. Positiv festzuhalten ist, dass bei Aktivkohlebeladungen des Sedimentmaterials von bis zu 0,1 Ma% keine Hinweise auf signifikante Veränderungen der Porosität und der Dispersivität des Sedimentmaterials gefunden wurden. Realistisch betrachtet, kann eine Verlagerung der Aktivkohleagglomerate in enge Passagen des Porenraums und damit verbunden eine Verblockung aber nicht ausgeschlossen werden. Zur Untersuchung dieses Aspektes sind Langzeitversuche erforderlich. Bemerkenswert ist, dass die Sorptionseigenschaften der Aktivkohle gegenüber organischen Verbindungen in Gegenwart von kohlestämmiger Huminsäure nur geringfügig verändert werden (Abbildung 3).

6. Retardierung von organischen Verbindungen an mit Aktivkohle beladenem Sedimentmaterial

An den mit Aktivkohle beladenen Sedimentsäulen wurden Untersuchungen zur Retardierung von organischen Verbindungen durchgeführt. In Durchbruchsversuchen

mit inerten und sorptionsaktiven Tracern konnte gezeigt werden, dass die mit Aktivkohle angereicherte Zone selbst für wenig hydrophobe Verbindungen, wie Chloroform und Dichlormethan, eine deutliche Retardierungswirkung aufweist, während für das native Sedimentmaterial nur eine sehr geringe Retardierungswirkung gegenüber mäßig hydrophoben Verbindungen (Toluol und Naphthalin) beobachtet wurde. Ein Vergleich der anhand der Sorptionsisothermen abgeschätzten und der im Säulenversuch (Aktivkohlebeladung des Sedimentmaterials ≈ 0,1 Ma%) bestimmten K_d-Werte für die Sorption von Chloroform und Dichlormethan an Aktivkohle zeigte, dass das unter Durchflussbedingungen erzielte Sorptionsvermögen der Aktivkohle in der gleichen Größenordnung liegt wie das unter Gleichgewichtsbedingungen erreichbare.

Selbst im Fall der Ablagerung von Aktivkohleagglomeraten in den Porenzwischenräumen der Sedimentschüttung wurde der erwartete Retardierungseffekt beobachtet. Offensichtlich ist die immobilisierte Aktivkohle selbst bei den in den Säulenversuchen eingesetzten hohen Abstandsgeschwindigkeiten ($u = 0{,}5 - 2{,}3$ cm min^{-1}) für die im Wasser gelösten Verbindungen gut zugänglich. Dies spricht für die Ablagerung von Aktivkohle in den Fließwegen, in denen auch die Schadstoffe transportiert werden.

Theoretische Betrachtungen sprechen dafür, dass eine In-situ-Aktivkohlebarriere bei einer Beladung des Sedimentmaterials mit 0,5 Ma% für mäßig bis stark hydrophobe Verbindungen ($\log K_{OW} \geq 3{,}0$) eine starke Retardierung ($R \geq 500$) bewirken sollte. Für diese Schadstoffe stellt der technisch einfach zu realisierende Aufbau einer In-situ-Aktivkohlebarriere eine effektive Möglichkeit zur Gefahrenabwehr, d. h. zum Stopp ihrer Ausbreitung mit dem Grundwasser, dar.

Für den Aufbau einer In-situ-Sorptionsbarriere durch Einspülung und Immobilisierung von kolloidaler Aktivkohle wurde mit der Kombination von Aktivkohle und Huminsäure ein praktisch relevantes System gefunden, um bei mittleren Aktivkohlekonzentrationen und mäßigen Ionenstärken zu arbeiten. Da über die Eingangs-Konzentration der Aktivkohle das für den Aufbau der Barriere notwendige Injektionsvolumen bestimmt wird, sind Konzentrationen im Gramm-pro-Liter-Bereich anzustreben. In diesem Konzentrationsbereich und bei mäßigen Ionenstärken kann mit Hilfe von Huminsäure allerdings keine ausreichende Stabilisierung der Suspension erreicht werden.

7. Stabilisierung von AK-Kolloiden durch Carboxymethylcellulose

Auf der Suche nach alternativen Stabilisatoren wurde ein technisches Carboxymethylcellulosepolymer getestet. Im Hinblick auf eine technische Anwendung sind die mit dem Aktivkohle-Carboxymethylcellulose-System erzielten Ergebnisse als Durchbruch zu bewerten. Mit Carboxymethylcellulose wurde ein Mittel gefunden, um hochkonzentrierte Aktivkohlesuspensionen bei mäßigen Ionenstärken zu stabilisieren und die gewünschte Mobilität der Kolloide unter realitätsnahen Bedingungen zu erzielen. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse können noch keine Rückschlüsse auf die Art der Stabilisierung von Aktivkohlekolloiden durch Carboxymethylcellulose (elektrostatische und/oder sterische Stabilisierung) gezogen werden. Diese Frage sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Die Sorptionseigenschaften der Aktivkohle gegenüber organischen Verbindungen werden infolge der Beladung mit Carboxymethylcellulose (bis zu 7 Ma%) nicht signifikant beeinflusst (Abbildung 3). In einem Säulenversuch unter Einsatz von unfraktioniertem Sedimentmaterial wurde bei der Aufgabe von mit Carboxymethylcellulose beladenen Aktivkohlekolloiden ($c = 10\ g\ l^{-1}$ bei $c_{CMC} = 2{,}5\ g\ l^{-1}$ und $c_{Ca2+} \leq 5{,}4$ mM) eine hohe Mobilität der Kolloide über eine Säulenlänge von 100 cm gefunden. Der mobile Anteil der Aktivkohle lag dabei zwischen 78 und 98 %. Bei einer Beladung des Sedimentmaterials mit Aktivkohle von ≥ 0,1 Ma% wurde in diesem Säulenversuch keine signifikante Erhöhung des k_f-Wertes festgestellt. Um Vorhersagen über die Transportstrecken treffen zu können, sind weitere detaillierte Untersuchungen (z. B. Säulenversuche mit längeren Filterstrecken) notwendig. Die erzielten Ergebnisse können als Erfolg versprechend dafür bewertet werden, dass es gelingt, Aktivkohlekolloide über die für den Aufbau einer In-situ-Barriere notwendigen Transportstrecken von mehreren Metern im Aquifer mobil zu halten.

Für den Aufbau der In-situ-Barriere unter Einsatz einer Aktivkohle-Carboxymethylcellulose-Suspension, die eine hohe Mobilität der Aktivkohlekolloide gewährleistet, sind zwei Einspülkonzepte denkbar:

I) Die Injektion der Aktivkohlekolloide erfolgt über einen Injektionsbrunnen unter mobilitätsfördernden Bedingungen. Die Kolloide werden mit dem Grundwasserfluss transportiert. Infolge der in den Randbereichen eintretenden Vermischung mit dem salzhaltigen Grundwasser werden Bedingungen geschaffen, die die Ablagerung der Kolloide auf dem Sedimentmaterial begünstigen. So entsteht eine mit Aktivkohle angereicherte Zone im Aquifer, die als effektive Sorptionsbarriere wirkt. Neben der

Ionenstärke des Fließmittels kann auch die Konzentration des Stabilisators als ein Instrument zur Steuerung des Transportverhaltens der Aktivkohlekolloide betrachtet werden.

II) Eine zweite Möglichkeit stellt die Anwendung von paarweisen Rezirkulationsbrunnen dar. Dieses Konzept ist technisch aufwändiger, bietet allerdings den Vorteil, dass die Ausbreitung der Kolloide besser kontrolliert werden kann.

8. Erweiterung einer Sorptionsbarriere in Richtung einer reaktiven Barriere

Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung sollte das Konzept der In-situ-Sorptionsbarriere in Richtung einer Reaktionsbarriere erweitert werden. Hierzu werden im Rahmen der Arbeit verschiedene Lösungsansätze diskutiert. Als aussichtsreichstes Konzept ist sicherlich die Dotierung der Aktivkohlekolloide mit Fe(0) zur reduktiven Dechlorierung von halogenierten Kohlenwasserstoffen zu betrachten. In Deutschland zählen diese zu den am häufigsten vorkommenden organischen Schadstoffen im Grundwasserabstrom von Schadensfällen. Das Fe/C-System (Carbo-Iron) verbindet die hervorragenden Sorptionseigenschaften der Aktivkohle und die reduzierende Wirkung von Fe(0) und könnte damit eine vielversprechende Alternative zu bereits kommerziell verfügbaren sowie im technischen Maßstab eingesetzten Nano-Eisenkolloiden darstellen. Die Ergebnisse erster Untersuchungen stimmen optimistisch, dass die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zur Suspensionsstabilität sowie zur Mobilität der Aktivkohlekolloide in Sedimenten auf die reaktiven Carbo-Iron-Kolloide übertragbar sind. Damit sollte ein schneller Übergang in den halbtechnischen Maßstab möglich sein.

Helmholtz-Zentrum
für Umweltforschung GmbH – UFZ
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig
Internet: www.ufz.de