

**Neue Sorptionsmedien für die Grundwassersanierung mit  
Reaktiven Wänden**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
an der Fakultät für Bio- und Geowissenschaften  
der  
Universität Karlsruhe  
genehmigte  
DISSERTATION

von  
**Petra Huttenloch**  
aus Pforzheim

Karlsruhe 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 15.05.2002  
Referent: Prof. Dr. Dr. K. A. Czurda  
Korreferent: Prof. Dr. R. Nüesch



## KURZFASSUNG

Reaktionswände sind ein innovativer Ansatz zur passiven in situ-Sanierung kontaminierter Grundwässer. In Sorptionswänden erfolgt die Festlegung von Schadstoffen am reaktiven Material durch Adsorption oder Ionenaustausch. In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Sorptionsmedien, welche teilweise neu entwickelt wurden, für die Sanierung von organischen Schadstoffen und Schwermetallen vorgestellt. Die Untersuchung der sorptiven Eigenschaften der reaktiven Materialien ist Grundlage für eine erfolgreiche Anwendung von Sorptionswänden in der passiven Grundwassersanierung. Die ausgewählten Sorptionsmedien – Zeolith, elementares Kupfer, oberflächenmodifizierte Materialien – wurden in Batch- und Durchströmungsversuchen auf ihre Sorptivität hin untersucht und bewertet.

Ein **Zeolith (Klinoptilolith)** und dessen Na-Form wurden auf die Sorption von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Hg}^{2+}$  untersucht. Der Retentionsmechanismus beruht auf Kationenaustausch. Aus den erstellten Adsorptionsisothermen und den Durchströmungsversuchen konnte die Sorptionsreihe  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \gg \text{Hg}^{2+}$  abgeleitet werden, wobei der Na-Klinoptilolith eine höhere Sorptivität und bessere kinetische Eigenschaften aufwies. Das Sorptionsverhalten der Zeolithe hing von der Korngröße, der Reaktionszeit, der Schadstoffkonzentration sowie von der Konzentration an Konkurrenzionen ab.

**Elementares Kupfer ( $\text{Cu}^0$ )** stellt ein neues reaktives Medium für die Sanierung quecksilberkontaminierter Grundwässer dar und wurde in Form von  $\text{Cu}^0$ -Spänen auf das Retentionsvermögen für  $\text{Hg}^{2+}$  hin untersucht. Der Reaktionsmechanismus beruht auf der Bildung einer stabilen Kupfer-Quecksilber-Legierung (Amalgam). Die  $\text{Cu}^0$ -Späne erwiesen sich aufgrund ihrer hohen Retardationsfaktoren und schnellen Reaktionskinetik als effektives Sorptionsmedium. In Säulenversuchen konnte während der Durchströmung eines Gemisches aus Sand und 10 Gew.-%  $\text{Cu}^0$ -Späne bei einer Schadstoffkonzentration von 1000  $\mu\text{g/l}$  Hg nach 2300 Porenvolumen kein Durchbruch für  $\text{Hg}^{2+}$  erzielt werden.

Für die Sorption unpolarer aromatischer Schadstoffe konnte erfolgreich eine neue Methode zur **Oberflächenmodifizierung mit Chlorsilanen** entwickelt werden. Als Ausgangsmaterialien wurden ein Zeolith (Klinoptilolith) und ein Diatomit eingesetzt. Die Chlorsilane können durch chemische Modifizierung

von Silanolgruppen kovalent an die Mineraloberfläche gebunden werden. Versuche mit verschiedenen Chlorsilanen unterschiedlicher Struktur und chemischen Eigenschaften zeigten, daß die sorptiven Eigenschaften des oberflächenmodifizierten Materials sowohl vom organischen Kohlenstoffgehalt als auch entscheidend von der Struktur des Organosilans abhängt. Der Nachweis über die gelungene Oberflächenbehandlung erfolgte über den Vergleich der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Materialien vor und nach der Organophilierung.

Die Organo-Materialien zeigten eine große Stabilität gegenüber sauren und basischen pH-Werten, hohen Ionenstärken und organischen Lösungsmitteln. Zudem kann das Material bei Erhalt der Sorptivität mehrfach regeneriert werden.

Die sorptiven Eigenschaften des **Organo-Diatomites** bzw. **Organo-Klinoptilolithes** für Naphthalin, o-Xylol und Toluol konnten im Vergleich zum unbehandelten Material, welches keine meßbare Sorptivität für die ausgewählten Schadstoffe aufwies, stark verbessert werden. Der Retentionsmechanismus erfolgt über Physisorption. Aus einer 1 mg/l Naphthalinlösung wurden vom Organo-Diatomit 84 % und durch den Organo-Klinoptilolith 62 % aus der Ausgangslösung sorbiert. Aus den Isothermen wurde die Sorptionsreihe, entsprechend dem Prinzip der hydrophoben Sorption, Naphthalin > o-Xylol > Toluol abgeleitet.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien stellen insgesamt potentielle Sorbenten für den Einsatz in Reaktiven Wänden dar. Insbesondere das elementare Kupfer ( $\text{Cu}^0$ ) zeigte eine große Effizienz für die Sanierung quecksilberkontaminierter Wässer. Die Oberflächenmodifizierung natürlicher Minerale mit Chlorsilanen bietet einen neuen Ansatz zur Sorption organischer aromatischer Schadstoffe aus kontaminiertem Grundwasser.

## VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität (TH) Karlsruhe im Rahmen des Graduiertenkollegs *Ökologische Wasserwirtschaft und Kulturtechnik* der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Dr. K. Czurda bedanke ich mich für die Vergabe dieses interessanten Themas und für die mir gewährte Freiheit bei dessen Bearbeitung. Herrn Prof. Dr. R. Nüesch danke ich für die Übernahme des Korreferats und das Interesse an meiner Arbeit.

Allen Kollegen und Kolleginnen am Lehrstuhls für Angewandte Geologie danke ich herzlich für das stets angenehme Arbeitsklima. Für ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bedanke ich mich insbesondere bei Dr. Karl Ernst Roehl, Roman Zorn und Hagen Steger. Chris Buschhaus verdanke ich die TOC-Messungen und Hendrik Krauss die Porosimeter-Messungen. Bei Dr. Annette Wefer-Roehl möchte ich mich herzlich für die Durchsicht des Manuskriptes und für die wertvolle Kritik bedanken.

Bei Herrn PD Dr. Reiner Haus bedanke ich mich für die kostenlose Sandlieferung der *Dorfner Firmengruppe, Hirschau*, sowie den wertvollen Anregungen zu Beginn meiner Arbeit.

Herrn Dr. Martin Upmeier der *Greentrade Zeolith Handelsgesellschaft* verdanke ich die kostenlose Bereitstellung des Klinoptiloliths.

Der Fa. *United Minerals* danke ich für die kostenlose Zusendung des Diatoms.

Frau Krebs vom Zentrallabor der Universität Karlsruhe danke ich für die Anfertigung der REM-Aufnahmen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich während der gesamten Studien- und Promotionszeit unterstützt und mit Verständnis zur Seite gestanden haben.

Zuletzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Mann und besten Freund Oliver bedanken. Sein Verständnis und seine Unterstützung, nicht nur bei chemischen Fragen, hat zum wesentlichen Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

---

## INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG .....	I
VORWORT .....	III
INHALTSVERZEICHNIS .....	V
ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	IX
TABELLENVERZEICHNIS .....	XV
SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	XIX
<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
1.1 GRUNDWASSERSANIERUNG MIT REAKTIVEN WÄNDEN .....	1
1.2 SCHADSTOFFE IM GRUNDWASSER .....	3
1.3 ZIELSETZUNG .....	4
<b>2 GRUNDLAGEN .....</b>	<b>6</b>
2.1 PERMEABLE REAKTIVE WÄNDE .....	6
2.1.1 Klassifizierung Reaktiver Wände .....	6
2.1.2 Anforderungen an das reaktive Material.....	6
2.1.3 Wandtypen.....	8
2.2 MEDIEN FÜR SORPTIONSWÄNDE.....	10
2.2.1 Überblick .....	10
2.2.2 Zeolithe.....	12
2.2.3 Diatomite .....	16
2.2.4 Oxide und Hydroxide.....	18
2.2.5 Apatit .....	20
2.2.6 Kalkstein und gelöschter Kalk .....	21
2.2.7 Tonminerale.....	23
2.2.8 Oberflächenmodifizierte Minerale.....	23
2.2.8.1 Elektrostatische Bindung (Ionenaustausch) .....	24
2.2.8.2 Kovalentbindung.....	27
2.2.9 Torf.....	29
2.2.10 Aktivkohle .....	30
2.2.11 Organische Abfallprodukte.....	32
2.2.12 Mineralische Abfallprodukte .....	34
2.2.13 Synthetische Polymere.....	37

---

2.3	STOFFTRANSPORT UND -RETARDATION IN REAKTIVEN WÄNDEN.....	39
2.3.1	Advektion.....	40
2.3.2	Hydrodynamische Dispersion.....	40
2.3.3	Sorption.....	42
2.3.3.1	Sorptionsmodelle.....	43
2.3.3.2	Das $K_{OC}$ -Konzept.....	45
2.3.3.3	Sorptionskinetik.....	46
2.3.4	Transportmodelle.....	47
2.3.4.1	Gleichgewichtsmodelle.....	47
2.3.4.2	Gleichgewichts-Kinetik-Modelle.....	48
<b>3</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN.....</b>	<b>50</b>
3.1	AUSWAHL DER UNTERSUCHUNGSMATERIALIEN.....	50
3.1.1	Charakterisierungsmethodik.....	50
3.1.1.1	Mineralogische Untersuchungen.....	50
3.1.1.2	Bodenchemische und -physikalische Untersuchungen.....	50
3.1.2	Klinoptilolith.....	52
3.1.3	Diatomit.....	55
3.1.4	Elementares Kupfer ( $Cu^0$ ).....	56
3.2	OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG EINES DIATOMITES UND ZEOLITHES MIT CHLORSILANEN.....	57
3.3	DURCHFÜHRUNG DER BATCHVERSUCHE.....	61
3.3.1	Adsorptionsisothermen.....	62
3.3.2	Reaktionskinetik.....	62
3.3.3	Stabilität.....	63
3.4	DURCHFÜHRUNG DER SÄULENVERSUCHE.....	63
3.4.1	Versuchsaufbau.....	63
3.4.2	Versuchsdurchführung und Auswertung.....	66
3.5	ANALYTIK.....	68
3.5.1	Organik.....	68
3.5.2	Anorganik.....	68
3.5.2.1	Atomabsorptionsspektrometrie.....	68
3.5.2.2	Photometrie.....	69
3.5.3	pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit.....	69
3.6	MODELLIERUNG DER DURCHBRUCHSKURVEN (CFITIM).....	69
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE DER OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG.....</b>	<b>73</b>

---

<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE DER SORPTIONSVERSUCHE .....</b>	<b>82</b>
5.1	KLINOPTILOLITH .....	82
5.1.1	Batchversuche.....	82
5.1.1.1	Adsorptionsisothermen .....	82
5.1.1.1.1	Zink (Zn).....	82
5.1.1.1.2	Kupfer (Cu).....	85
5.1.1.1.3	Quecksilber (Hg).....	87
5.1.1.2	Retardationsfaktoren und Selektivität.....	89
5.1.1.3	Kinetik .....	91
5.1.1.4	Stabilität.....	95
5.1.2	Ergebnisse der Säulenversuche.....	97
5.1.2.1	Tracer.....	98
5.1.2.2	Durchbruchskurven für Zn, Cu und Hg .....	100
5.1.2.3	Upscaling .....	109
5.1.2.4	pH-Werte und elektrische Leitfähigkeit.....	111
5.1.2.5	Vergleich der Retardationsfaktoren aus Batch- und Säulenversuchen .....	112
5.1.3	Modellierung der Durchbruchskurven .....	113
5.1.3.1	Modellierung der Tracerversuche .....	114
5.1.3.2	Modellauswahl für retardierende Verbindungen .....	115
5.1.3.3	Einfluß der Länge des Tailings auf modellierte Werte .....	119
5.1.3.4	Modellierung der Durchbruchskurven für Zn, Cu und Hg 120	
5.1.3.5	Vergleich der Ergebnisse aus Klein- und Großsäulenversuchen.....	127
5.2	ELEMENTARES KUPFER (Cu <sup>0</sup> ) .....	128
5.2.1	Ergebnisse der Batchversuche .....	128
5.2.1.1	Sorptionsisothermen.....	128
5.2.1.2	Kinetik .....	130
5.2.1.3	Stabilität.....	131
5.2.2	Ergebnisse der Säulenversuche.....	132
5.2.2.1	Tracer.....	132
5.2.2.2	Quecksilber .....	133
5.2.2.3	pH-Werte und elektrische Leitfähigkeit.....	135
5.2.3	Vergleich der Sorptionskapazität von Cu <sup>0</sup> und Klinoptilolith für Hg.....	135
5.3	OBERFLÄCHENMODIFIZIERTER DIATOMIT UND KLINOPTILOLITH..	136
5.3.1	Ergebnisse der Batchversuche .....	137

---

5.3.1.1	Adsorptionsisothermen.....	137
5.3.1.2	Kinetik.....	142
5.3.1.3	Stabilität.....	144
5.3.2	Ergebnisse der Säulenversuche.....	145
5.3.2.1	Tracer.....	145
5.3.2.2	Naphthalin.....	146
5.3.3	Modellierung der Durchbruchskurven.....	148
5.3.3.1	Tracerversuche.....	148
5.3.3.2	Naphthalin.....	149
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG.....</b>	<b>154</b>
<b>7</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>163</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>187</b>

**ABBILDUNGSVERZEICHNIS**

Abb. 1:	Prinzip einer Permeablen Reaktiven Wand. ....	1
Abb. 2:	Prinzip einer a) kontinuierlichen Wand und b) eines „funnel-and-gate“-Systems. ....	9
Abb. 3:	Darstellung der aus sekundären Baueinheiten zusammengesetzten Käfigstrukturen der Zeolithe.....	12
Abb. 4:	a) Hohlraumsystem und b) Durchmesser der Kanäle des Klinoptilolithes. ....	14
Abb. 5:	Kondensation von Orthokieselsäure. ....	17
Abb. 6:	Bildung von a) Hemizellen und b) Admizellen durch kationische Tenside an Mineraloberflächen. ....	25
Abb. 7:	Reaktionsschema für die Oberflächenmodifizierung von Mineraloberflächen mit Chlorsilanen. ....	28
Abb. 8:	Funktionelle Gruppen von Huminstoffen, Lignin, Tannin und Zellulose. ....	29
Abb. 9:	Schematischer Verlauf von <i>Henry</i> - und <i>Freundlich</i> - Adsorptionsisothermen.....	44
Abb. 10:	Röntgendiffraktogramm des eingesetzten Klinoptilolithes. ....	53
Abb. 11:	REM-Aufnahmen des Diatomites. ....	55
Abb. 12:	Aufnahme der Cu <sup>0</sup> -Späne (rein) von <i>Fluka</i> und der Recycling-Cu <sup>0</sup> -Späne. ....	57
Abb. 13:	Aufbau der Apparatur für die Oberflächenmodifizierung.....	58
Abb. 14:	Überführung des Klinoptiloliths in seine H-Form mit 2 M HCl. ....	61
Abb. 15:	Versuchsaufbau der kleindimensionierten Säulen. ....	64
Abb. 16:	Versuchsaufbau der großen Säule. ....	66
Abb. 17:	Reaktionsschema für die Oberflächenmodifizierung einer Mineraloberfläche mit DPDSCI. ....	75
Abb. 18:	Graphische Darstellung der thermoanalytischen Daten a) des natürlichen und b) des organophilen Diatomites.....	78
Abb. 19:	Verknüpfungsmöglichkeiten des DPDSCI mit der Mineraloberfläche: a) Doppelverknüpfung mit zwei Silanolgruppen und b1) einfache Bindung an die	

	Mineraloberfläche und b2) möglicher Weiterverknüpfung mit DPDSCl bei Doppelorganophilierung. ....	79
Abb. 20:	Graphische Darstellung der thermoanalytischen Daten a) des natürlichen und b) des organophilen Klinoptilolithes. ....	81
Abb. 21:	Adsorptionsisothermen für Zn (in entionisiertem Wasser) und Zn in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith. ....	83
Abb. 22:	pH-Werte der Batchversuche mit Zn (in entionisiertem Wasser) und Zn in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung für den Klinoptilolith und den Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit der Konzentration der Gleichgewichtslösung. ....	85
Abb. 23:	Adsorptionsisothermen für Cu (in entionisiertem Wasser) und Cu in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith. ....	86
Abb. 24:	pH-Werte der Batchversuche mit Cu (in entionisiertem Wasser) und Cu in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung für den Klinoptilolith und den Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit der Konzentration der Gleichgewichtslösung. ....	87
Abb. 25:	Adsorptionsisothermen für Hg (in entionisiertem Wasser) und Hg in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith. ....	88
Abb. 26:	Reaktionskinetik mit Zn (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung) für den Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und Schadstoffkonzentration. ....	93
Abb. 27:	Reaktionskinetik mit Cu (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung) für den Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und Schadstoffkonzentration. ....	94
Abb. 28:	Reaktionskinetik mit Hg (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung) für den Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und Schadstoffkonzentration. ....	95
Abb. 29:	pH-abhängige Batchversuche mit Zn für den Klinoptilolith. ....	96
Abb. 30:	Chlorid-Durchbruchskurven für Sand-Zeolithgemische (10 Gew.-% Klinoptilolithanteil) der Korngröße 0,2 – 0,6 mm	

---

	bzw. 1 – 3 mm mit jeweils $v_a = 0,25$ m/d und $v_a = 0,50$ m/d.....	99
Abb. 31:	Durchbruchskurven für 10 mg/l Zn (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung) an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und der Abstandsgeschwindigkeit.....	102
Abb. 32:	Durchbruchskurven für 100 mg/l Zn (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung) an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und der Abstandsgeschwindigkeit.....	103
Abb. 33:	Durchbruchskurven für 10 mg/l Cu (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung) an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und der Abstandsgeschwindigkeit.....	104
Abb. 34:	Durchbruchskurven für 100 mg/l Cu (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung) an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und der Abstandsgeschwindigkeit.....	105
Abb. 35:	Vergleich der Durchbruchskurven für Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith (10 Gew.-% Zeolithanteil im Sandgemisch, 0,2 – 0,6 mm, $v_a = 0,25$ m/d) für jeweils 10 mg/l Zn, Cu und Hg (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung).....	107
Abb. 36:	Einfluß des Klinoptilolithanteils auf das Retardationsvermögen für 100 mg/l Zn (0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung, Körnung 0,2 – 0,6 mm, $v_a = 0,25$ m/d).....	108
Abb. 37:	Vergleich der Ergebnisse aus Klein- und Großsäulenversuchen für ein Sand-Klinoptilolith-Gemisch (10 % Klinoptilolithanteil, Korngröße 0,2 – 0,6 mm) für 100 mg/l Zn (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung) und die Abstandsgeschwindigkeiten $v_a = 0,25$ m/d und $v_a = 0,50$ m/d.....	110
Abb. 38:	Graphische Darstellung einer Kurvenanpassung mit verschiedenen Modellen und Randbedingungen, sowie variablen und konstanten Eingabeparametern für	

---

	100 mg/l Zn ( $v_a = 0,25$ m/d) an Klinoptilolith (0,2 – 0,6 mm).....	118
Abb. 39:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 100 mg/l Zn an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 – 0,6 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für $v_a = 0,25$ m/d und $v_a = 0,50$ m/d. ....	122
Abb. 40:	Sorptionsisothermen der $\text{Cu}^0$ -Arten $\text{Cu}^0$ -rein und $\text{Cu}^0$ -Späne für Hg (in entionisiertem Wasser) und Hg in 0,01 M $\text{CaCl}_2$ -Lösung. ....	129
Abb. 41:	Reaktionskinetik für Hg (in 0,01 M $\text{CaCl}_2$ -Lösung) an $\text{Cu}^0$ -Spänen in Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration.....	131
Abb. 42:	Ergebnisse der Tracerversuche in Abhängigkeit der Zeit und der Porenvolumen für ein Sand- $\text{Cu}^0$ -Gemisch mit 10 Gew.-% $\text{Cu}^0$ -Spänen ( $v_a = 0,50$ m/d). ....	133
Abb. 43:	Vergleich der Isothermen für den Klinoptilolith, Na-Klinoptilolith, $\text{Cu}^0$ -rein und der $\text{Cu}^0$ -Späne für Hg (reine Schadstofflösung) und Hg in 0,01 M $\text{CaCl}_2$ -Lösung. ....	136
Abb. 44:	Adsorptionsisothermen für o-Xylol, Toluol und Naphthalin an a) Organo-Diatomit und b) Organo-Klinoptilolith.....	138
Abb. 45:	Abhängigkeit der $K_{OC}$ -Werte des Organo-Diatomites bzw. Klinoptilolithes vom $K_{OW}$ -Wert der verwendeten Schadstoffe.....	142
Abb. 46:	Reaktionskinetik des mit DPDSCI oberflächenmodifizierten Diatomites und Klinoptilolithes für Xylol in Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration. ....	143
Abb. 47:	Reaktionskinetik des mit DPDSCI oberflächenmodifizierten Diatomites und Klinoptilolithes für Naphthalin in Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration. ....	144
Abb. 48:	Durchbruchskurven für Naphthalin an den mit Diphenyldichlorsilan (DPDSCI) modifizierten Materialien Diatomit und Klinoptilolith ( $v_a = 0,25$ m/d).....	147

---

Abb. 49:	Durchbruchskurven für Naphthalin am Organo-Diatomit für $v_a = 0,25$ und $v_a = 0,50$ m/d. ....	148
Abb. 50:	Kurvenanpassung der Tracerversuche mit Modell A (variabler Peclet-Zahl, Randbedingung 1) für den Organo-Diatomit und den Organo-Klinoptilolith bei $v_a = 0,25$ m/d. ....	149
Abb. 51:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für Naphthalin an organophilem Diatomit (DPDSCI) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl ( $v_a = 0,25$ m/d). ....	150
Abb. 52:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für Naphthalin an organophilem Klinoptilolith (DPDSCI) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl ( $v_a = 0,25$ m/d). ....	152
Abb. 53:	Vorliegende Quecksilberspezies in Abhängigkeit der Chloridkonzentration in Mol. ....	187
Abb. 54:	Texturpräparat zur tonmineralogischen Auswertung des Klinoptilolithes. ....	189
Abb. 55:	Tracerdurchgangskurven in Abhängigkeit der Zeit für ein Sand-Zeolithgemisch (10 %) der Körnung 0,2 – 0,6 mm bzw. 1 – 3 mm und zwei Abstandsgeschwindigkeiten. ....	191
Abb. 56:	Kurvenanpassung der Tracer-Versuche mit Klinoptilolith (1 – 3 mm) für unterschiedliche Abstandsgeschwindigkeiten. ....	192
Abb. 57:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 10 mg/l Zn an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 – 0,6 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für $v_a = 0,25$ m/d und $v_a = 0,50$ m/d. ....	193
Abb. 58:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 10 mg/l Zn an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 1 – 3 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für $v_a = 0,25$ m/d und $v_a = 0,50$ m/d. ....	194
Abb. 59:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 100 mg/l Zn an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 1 – 3 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für $v_a = 0,25$ m/d und $v_a = 0,50$ m/d. ....	195
Abb. 60:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 10 mg/l Cu an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 –	

---

	0,6 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für $v_a = 0,25$ m/d und $v_a = 0,50$ m/d. ....	196
Abb. 61:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 10 mg/l Cu an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 1 – 3 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für $v_a = 0,25$ m/d und $v_a = 0,50$ m/d. ....	197
Abb. 62:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 100 mg/l Cu an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 – 0,6 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für $v_a = 0,25$ m/d und $v_a = 0,50$ m/d. ....	198
Abb. 63:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 100 mg/l Cu an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 1 – 3 mm mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für $v_a = 0,25$ m/d und $v_a = 0,50$ m/d. ....	199
Abb. 64:	Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 1000 $\mu\text{g/l}$ Hg an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 – 0,6 mm, $v_a = 0,25$ m/d) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl. ....	200
Abb. 65:	Ergebnisse der Tracerversuche in Abhängigkeit der Zeit und der Porenvolumen für ein Sand-Gemisch mit 10 Gew.-% Organo-Diatomit ( $v_a = 0,25$ m/d). ....	201
Abb. 66:	Ergebnisse der Tracerversuche in Abhängigkeit der Zeit und der Porenvolumen für ein Sand-Gemisch mit 10 Gew.-% Organo-Klinoptilolith ( $v_a = 0,25$ m/d). ....	201

---

**TABELLENVERZEICHNIS**

Tab. 1:	Übersicht über die verwendeten Materialien und Schadstoffe.....	5
Tab. 2:	Überblick über potentielle oder bereits im Einsatz befindliche Sorptionsmedien für Reaktive Wände.....	11
Tab. 3:	Einsatzmöglichkeiten von Klinoptilolith zur Schadstoffsorption.....	15
Tab. 4:	Apatit als Sorptionsmedium für Schwermetalle.....	21
Tab. 5:	Sorptionsmedium Kalk bzw. gelöschter Kalk für anorganische und organische Schadstoffe.....	22
Tab. 6:	Tensidbelegte Tonminerale zur Sorption organischer und anorganischer Schadstoffe.....	26
Tab. 7:	Modifizierung von Klinoptilolith mit kationischen Tensiden zur Sorption organischer und anorganischer Schadstoffe.....	27
Tab. 8:	Sorptionsmedium Torf für organische und anorganische Schadstoffe.....	30
Tab. 9:	Überblick über den Einsatz von Aktivkohle in Reaktiven Wänden.....	32
Tab. 10:	Sägespäne, Kompost, Baumrinde und -häcksel, Nußschalen sowie Chitin/Chitosan als Sorptionsmedien für Schwermetalle.....	34
Tab. 11:	Flugasche, Rotschlamm und Schlacken als potentielle Sorbenten für organische und anorganische Schadstoffe.....	36
Tab. 12:	Altreifen als Sorbenten für organische und anorganische Stoffe.....	39
Tab. 13:	Kationenaustauschkapazitäten und primäre Kationen des natürlichen und des Na-ausgetauschten Klinoptilolithes.....	54
Tab. 14:	KAK und primär ausgetauschte Kationen des Diatomites.....	55
Tab. 15:	Struktur- und Summenformel der verwendeten Chlorsilane und entsprechende Reaktionsbedingungen für einen Reaktionsansatz.....	59

---

Tab. 16:	Verwendete Säulenmaterialien für verschiedene Schadstoffe.....	64
Tab. 17:	Definition der dimensionslosen Parameter ( $P$ , $R_d$ , $\beta$ , $\omega$ ) in Abhängigkeit des verwendeten Modells. ....	72
Tab. 18:	Eigenschaften des natürlichen und der mit unterschiedlichen Chlorsilanen oberflächenbehandelten Diatomite. ....	74
Tab. 19:	Optimierung der Versuchsbedingungen zur Verbesserung der Sorptionseigenschaften des organophilen Diatomites bzw. Klinoptilolithes.....	76
Tab. 20:	Thermoanalytische Daten für den natürlichen und organophilen Diatomit (2 x DPDSCI).....	80
Tab. 21:	Thermoanalytische Daten für den natürlichen und organophilen Klinoptilolith (dealuminiert, 2 x DPDSCI). ....	80
Tab. 22:	<i>Freundlich</i> -Parameter für Zn (in entionisiertem Wasser) und Zn in 0,01 M $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith.....	84
Tab. 23:	<i>Freundlich</i> -Parameter für Cu (in entionisiertem Wasser) und Cu in 0,01 M $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith.....	86
Tab. 24:	<i>Freundlich</i> -Parameter für Hg (in entionisiertem Wasser) und Hg in 0,01 M $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith.....	89
Tab. 25:	Retardationsfaktoren für den Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith für Zn, Cu und Hg (jeweils auch in $\text{CaCl}_2$ ). ....	90
Tab. 26:	Effektive Porositäten und Abstandsgeschwindigkeiten errechnet aus Chlorid-Tracerversuchen für Sand-Zeolithgemische (10 Gew.-% Klinoptilolith) unterschiedlicher Korngröße.....	100
Tab. 27:	Longitudinale Dispersionskoeffizienten und Peclet-Zahlen errechnet aus den Chlorid-Tracerversuchen mit Zeolith-Sandgemischen (10 Gew.-% Klinoptilolithanteil). ....	100
Tab. 28:	Retardationsfaktoren für den Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith (Sandgemisch mit 10 Gew.-% Zeolith; Schadstoffdurchbruch bei $C/C_0 = 0,5$ ) für Zn, Cu und Hg	

	(jeweils in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung) aus Durchströmungsversuchen in Abhängigkeit von der Korngröße, Abstandsgeschwindigkeit und der Eingangskonzentration. ....	106
Tab. 29:	Vergleich der Retardationsfaktoren aus den Adsorptionsisothermen und den Säulenversuchen des Klinoptiloliths Zn (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung). ....	112
Tab. 30:	Ermittlung der Peclet-Zahl durch Modellierung der Tracer-Durchbruchskurven für unterschiedliche Körnungen (Klinoptilolith) und Abstandsgeschwindigkeiten. ....	115
Tab. 31:	Modellierung einer Durchbruchskurve (100 mg/l Zn, $v_a = 0,25$ m/d, Klinoptilolith: 0,2 – 0,6 mm) mit verschiedenen Modellen bei unterschiedlichen Randbedingungen, sowie variabler und konstanter Peclet-Zahl P bzw. Retardationsfaktor $R_d$ . ....	116
Tab. 32:	Einfluß der Länge des Tailings auf die modellierten Parameter (100 mg/l Zn, $v_a = 0,25$ m/d, Klinoptilolith: 0,2 – 0,6 mm). ....	119
Tab. 33:	Ergebnisse der Modellierung für Zn an Klinoptilolith. ....	123
Tab. 34:	Ergebnisse der Modellierung für Zn an Na-Klinoptilolith. ....	124
Tab. 35:	Ergebnisse der Modellierung für Cu an Klinoptilolith. ....	125
Tab. 36:	Ergebnisse der Modellierung für Cu an Na-Klinoptilolith. ....	126
Tab. 37:	Ergebnisse der Modellierung für Hg an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith. ....	127
Tab. 38:	Vergleich der Ergebnisse der Modellierung von Klein- und Großsäulenversuchen für 100 mg/l Zn an Klinoptilolith (0,2 – 0,6 mm) für unterschiedliche Abstandsgeschwindigkeiten. ....	128
Tab. 39:	<i>Freundlich</i> -Parameter und Retardationsfaktoren $R_d$ der Cu <sup>0</sup> -Arten Cu <sup>0</sup> -rein und Cu <sup>0</sup> -Späne für Hg und Hg in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> -Lösung. ....	130
Tab. 40:	Vergleich der Retardationsfaktoren $R_d$ für Hg und Hg in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> der Cu <sup>0</sup> -Späne, Cu <sup>0</sup> -rein sowie der Zeolithe. ....	135

Tab. 41:	<i>Freundlich</i> -Parameter der organophilierten Materialien für Toluol, o-Xylol und Naphthalin sowie die Wasserlöslichkeit des betreffenden Schadstoffes.....	137
Tab. 42:	Retardationsfaktoren $R_d$ des Organo-Diatomites und des Organo-Klinoptilolithes (DPDSCI) für je 1 mg/l und 10 mg/l Toluol, o-Xylol und Naphthalin.....	139
Tab. 43:	$K_{OC}$ -Werte des Organo-Diatomites bzw. Klinoptilolithes für 1 mg/l und 10 mg/l Toluol, Xylol und Naphthalin, errechnet aus dem $K_d$ -Wert und dem TOC-Gehalt. ....	141
Tab. 44:	$K_{OW}$ - $K_{OC}$ -Korrelation des Organo-Diatomites bzw. Klinoptilolithes für unterschiedliche Schadstoffkonzentrationen.....	142
Tab. 45:	Dispersionskoeffizient und Peclet-Zahl aus den Tracerversuchen der Säulenpackungen mit organophilem Material.....	146
Tab. 46:	Ergebnisse der Modellierung für Naphthalin an Organo-Diatomit mit konstanter und variabler Peclet-Zahl P.....	151
Tab. 47:	Ergebnisse der Modellierung für Naphthalin an Organo-Klinoptilolith mit konstanter und variabler Peclet-Zahl P. ....	152
Tab. 48:	Chemisch-physikalische Daten und Grenzwerte der Schadstoffmenge im Grundwasser der verwendeten Schwermetalle.....	187
Tab. 49:	Chemisch-physikalische Daten der eingesetzten organischen Schadstoffe und Grenzwerte im Grundwasser. ....	188
Tab. 50:	Durchschnittliche chemische Zusammensetzung des Zeolithes bei einem Klinoptilolithgehalt von > 65%. ....	189
Tab. 51:	Gaschromatographie: Geräteparameter, Meßprogramm und Retentionszeiten für die verwendeten organischen Stoffe.....	190
Tab. 52:	Atomabsorptionsspektrometrie: Meßmethodik, verwendete Geräte und Nachweisgrenzen der gemessenen Alkali-, Erdalkali- und Schwermetalle.....	190

---

**SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**
**Symbole**

L	Längeneinheit	
M	Masseneinheit	
T	Zeiteinheit	
A	Querschnittsfläche	[L <sup>2</sup> ]
C	Konzentration in der Porenlösung	[ML <sup>-3</sup> ]
C <sub>0</sub>	Ausgangskonzentration	[ML <sup>-3</sup> ]
C <sub>S</sub>	Sorbierte Stoffmenge	[MM <sup>-1</sup> ]
C <sub>W</sub>	Konzentration der Gleichgewichtslösung	[ML <sup>-3</sup> ]
D <sub>0</sub>	Molekularer Diffusionskoeffizient	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
D <sub>a</sub>	Apparenter Diffusionskoeffizient	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
D <sub>eff</sub>	Effektiver Diffusionskoeffizient	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
D <sub>h</sub>	Hydrodynamischer Dispersionskoeffizient	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
D <sub>L</sub>	longitudinaler Dispersionskoeffizient	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
D <sub>m</sub>	Mechanischer Dispersionskoeffizient	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
F <sub>OC</sub>	Organikgehalt des Bodens	[-]
h	Probenhöhe	[L]
i	Hydraulischer Gradient	[-]
k <sub>f</sub>	Durchlässigkeitsbeiwert	[LT <sup>-1</sup> ]
K <sub>d</sub>	Verteilungskoeffizient	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
K <sub>F</sub>	<i>Freundlich</i> -Parameter	[M <sup>1-N</sup> L <sup>N</sup> M <sup>-1</sup> ]
K <sub>OC</sub>	Normalisierter Verteilungskoeffizient	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
K <sub>OW</sub>	Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizient	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
L	Wegstrecke	[L]
L <sub>e</sub>	Effektive Wegstrecke	[L]
M	Molar	[ML <sup>-3</sup> ]
n	Porosität	[-]
n <sub>e</sub>	Effektive Porosität	[-]
N	<i>Freundlich</i> -Exponent	[-]
P	Peclet-Zahl	[-]
Q, q	Durchflußmenge	[L <sup>3</sup> T <sup>-1</sup> ]
R <sub>d</sub>	Retardationsfaktor	[-]
R <sub>F</sub>	<i>Freundlich</i> -Retardationsfaktor	[-]
R <sup>2</sup>	Korrelationskoeffizient	[-]
S	Gesamtmenge sorbiert	[ML <sup>-3</sup> ]

---

$S_1$	Kinetischer Sorptionsanteil	$[ML^{-3}]$
$S_2$	Sorptionsanteil im Gleichgewicht	$[ML^{-3}]$
$t$	Zeit	$[T]$
$T$	Durchströmte Porenvolumen	$[-]$
$v_a$	Abstandsgeschwindigkeit	$[LT^{-1}]$
$v_s$	Filtergeschwindigkeit	$[LT^{-1}]$
$V$	Volumen	$[L^3]$
$x$	Transportweg	$[L]$
$\alpha$	Dispersivität	$[L]$
$\beta$	Anteil spontaner Retardation	$[-]$
$\rho$	Dichte	$[ML^{-3}]$
$\rho_d$	Trockendichte	$[ML^{-3}]$
$\rho_s$	Korndichte	$[ML^{-3}]$
$\theta$	Volumetrischer Wassergehalt	$[L^3L^{-3}]$
$\omega$	Dahmköhler-Nummer	$[-]$
$\tau$	Tortuosität	$[-]$

### Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
BTX(E)	Benzol, Toluol, Xylol (Ethylbenzol)
CMC	Kritische Mizellenkonzentration
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DMODSCI	Dimethyloctadecylchlorsilan
DPDSCI	Diphenyldichlorsilan
DTA	Differenzialthermoanalyse
DTG	Differenzialthermogravimetrie
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
HDTMA	Hexadecyltrimethylammonium
KAK	Kationenaustauschkapazität
Kap.	Kapitel
KW	Kohlenwasserstoffe
LCKW	Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe
meq	Moläquivalente
Min	Minimum

---

Max	Maximum
n.b.	Nicht bestimmt
n.n.	Nicht nachweisbar
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PV	Porenvolumen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
STA	Simultanthermoanalyse
Tab.	Tabelle
TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyldimethylchlorsilan
TG	Thermogravimetrie
TM	Tonmineral
TMSCl	Trimethylchlorsilan
TOC	Organischer Kohlenstoffgehalt ( <i>total organic carbon</i> )
VC	Vinylchlorid
UV	Ultraviolett



## 1 EINLEITUNG

### 1.1 Grundwassersanierung mit Reaktiven Wänden

Industriell und gewerblich genutzte Flächen sind häufig mit verschiedenen Schadstoffen belastet und beinhalten somit ein Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt. Laut Umweltbundesamt lag die Zahl altlastenverdächtiger Altablagerungen und Altstandorte in Deutschland im Jahr 2000 bei 362.689 (jährlich aktualisierte Daten unter: [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)). Die Belastung von Luft und Boden und insbesondere die Kontamination des Grundwassers erweisen sich als problematisch. Letzteres stellt ein begrenztes und wertvolles Trinkwasserreservoir dar, welches es zu schützen gilt. Die rechtlichen Grundlagen für die Sanierung von Grundwasserkontaminationen und grundwassergefährdenden Altlasten bilden das Wasserhaushalts- und das Bodenschutzgesetz.

Eine Möglichkeit zur Sanierung kontaminierter Grundwässer bietet bei entsprechenden Standortgegebenheiten der Einsatz von Reaktionswänden (Abb. 1).

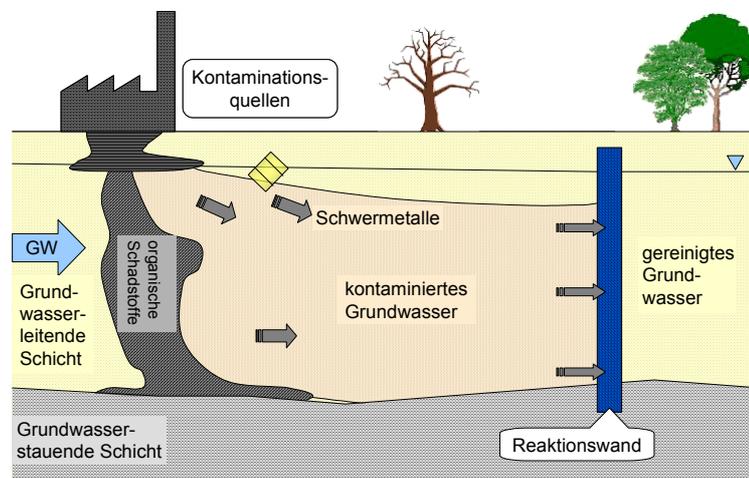


Abb. 1: Prinzip einer Permeablen Reaktiven Wand (aus ROEHL et al. 2000, verändert).

Reaktive Wände sind durchlässige Bauwerke, welche quer zum Grundwasserabstrom eines Schadensherdes in den Untergrund eingebaut werden (MEGGYES et al. 2001). Das kontaminierte Grundwasser fließt infolge des natürlichen hydraulischen Gradienten, d. h. ohne äußere Energiezufuhr, durch das reaktive Material der Wand, welches die Schadstoffe aus dem Grundwasser entfernt (TEUTSCH et al. 1996, EPA 1998). Diese in situ-Methode wird als passives Sanierungsverfahren bezeichnet und steht im Gegensatz zu den aktiven Sanierungsverfahren wie z.B. „pump-and-treat“, bei welchem das schadstoffbelastete Grundwasser abgepumpt und in oberirdischen Anlagen gereinigt wird. Der Einsatz von passiven Sanierungsverfahren zeigt vor allem bei schwierigen Sanierungsverhältnissen, in denen herkömmliche aktive Verfahren nur unzureichende Effektivität zeigen, z.B. bei geringlöslichen Kontaminanten, einem heterogenen Untergrund oder bei großflächigen Schadensherden, eine größere Sanierungseffizienz. Insbesondere bei langen Sanierungszeiträumen, welche durch die langsame Rückdiffusion der über lange Zeiträume in den Untergrund eingedrungenen Schadstoffe entstehen können, bieten passive Systeme aufgrund der geringeren Betriebskosten erhebliche Kostenvorteile (DAHMKKE et al. 1996, MITCHELL 1997, SCHAD & TEUTSCH 1998, BRUX 1998, EDEL & VOIGT 2001).

Die Grundwassersanierung mittels Reaktiver Wände ist eine junge und innovative Technologie. Das Konzept für Reaktive Wände wurde erstmals von MC MURTY & ELTON (1985) erwähnt. Die ersten großmaßstäblichen Pilotversuche wurden 1993 in Kanada erfolgversprechend abgeschlossen (O'HANNESIN & GILHAM 1993). Die erste kommerzielle Wand wurde 1994 in Kalifornien errichtet (EPA 1998). Diese Sanierungstechnologie stößt zunehmend auf ein breites Interesse. Ein Überblick über Pilot- und vollinstallierte Anlagen geben VIDIC & POHLAND (1996), EPA (1999 und 1999a) und RADISAV & VIDIC (2001). Von BIRKE et al. (2001) werden die in Deutschland gebauten Anlagen und Pilotprojekte zusammenfassend betrachtet. In einem aktuellen EU-Projekt „Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers Used for the Remediation of Contaminated Groundwater“ wird das Langzeitverhalten von reaktiven Materialien untersucht (ROEHL et al. 2000).

Die vielversprechenden Aspekte dieser innovativen Technologie initiierten intensive Forschungsaktivitäten, welche auch heute noch zum Ausbau der Wissensbasis fortgeführt werden müssen. Insbesondere trifft dies für die Erforschung des Langzeitverhaltens solcher Systeme sowie für hydraulische

Fragestellungen zu. Ein weiterer zentraler Punkt betrifft die Entwicklung und Bewertung neuer sorptiver Materialien für organische und anorganische Schadstoffe für den Einsatz in Reaktiven Wänden (ROEHL et al. 2000a).

## 1.2 Schadstoffe im Grundwasser

Die überwiegende Zahl der Grundwasserkontaminationen werden durch organische Schadstoffe verursacht. Zu dieser Gruppe gehören die am häufigsten vorkommenden chlorierten Kohlenwasserstoffe (z.B. Tri- und Perchlorethylen, Tetrachlorethan, Vinylchlorid), die aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol und Xylol (BTX)) sowie die polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), wie z.B. Naphthalin. Nach SCHERER et al. (2000) dienen von insgesamt 124 betrachteten Reaktionswand-Projekten über 50 % der eingesetzten Reaktiven Wände zur Entfernung organischer Schadstoffe aus dem Grundwasserstrom.

Die anorganischen Schadstoffe können in Schwermetalle, Radionuklide Halb- und Nichtmetalle eingeteilt werden. Zu den am häufigsten in kontaminierten Böden und Grundwässern auftretenden Schwermetallen gehören Blei (Pb), Chrom (Cr), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Kupfer (Cu) und Quecksilber (Hg) (EVANKO & DZOMBAK 1997, MULLIGAN et al. 2001). Daneben können untergeordnet Nickel (Ni), Molybdän (Mo) und Vanadium (V) vorkommen (OTT 2000). Schwermetalle sind mit über 30 % (aus 124 Einzelprojekten) die zweitgrößte Schadstoffgruppe, die bisher mit der Methode der Reaktiven Wände saniert wird (SCHERER et al. 2000). Arsen (As) gehört zur Gruppe der Halbmetalle. Radionuklide sind mit einem Anteil von über 10 % beteiligt. Zu ihnen gehören Uran (U), Strontium (Sr) und Technetium (Tc) (OTT 2000, VIDIC 2001). Zu den nichtmetallischen Schadstoffen sind Nitrat, Phosphat und Sulfat zu zählen (VIDIC 2001).

Für die vorliegende Arbeit wurden aufgrund ihres häufigen Auftretens bei Grundwasserkontaminationen und ihrer Umweltrelevanz (Toxizität, Mobilität) die Schwermetalle Zink, Kupfer und Quecksilber ausgewählt, wobei Quecksilber aufgrund seiner von anderen Schwermetallen abweichenden chemisch-physikalischen Eigenschaften eine Sonderstellung einnimmt. Aus dem Bereich der organischen Schadstoffe wurden Xylol und Toluol (BTX) sowie Naphthalin, ein Vertreter der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), gewählt.

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der ausgewählten Schadstoffe befinden sich im Anhang in Tab. 48 für die Schwermetalle und Tab. 49 für die organischen Stoffe. Die Daten sind aus Standardwerken der chemischen Fachliteratur entnommen. Die Tabellen beinhalten ebenfalls die entsprechenden Grenzwerte der Schadstoffe im Grundwasser, nach welchen bei Überschreitung dieser Werte Sanierungsmaßnahmen getroffen werden müssen (LAWA 1994).

### 1.3 Zielsetzung

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit lag in der Auswahl, Neuentwicklung, Untersuchung und Bewertung von potentiellen Materialien für die Grundwassersanierung mit Reaktiven Wänden. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Entfernung von Schwermetallen und (poly)aromatischen Kohlenwasserstoffen aus dem Grundwasser mit Sorptionswänden gelegt.

Im Vorfeld des Einsatzes von Sorptionsmedien in Reaktiven Wänden ist die Untersuchung ihrer sorptiven Eigenschaften grundlegend. Die Kenntnis folgender Kriterien ist entscheidend für eine erfolgreiche Anwendung von Sorptionswänden:

- Die *Sorptionskapazität* eines Materials bezüglich eines ausgewählten Schadstoffes, welche für einen effizienten Einsatz möglichst hoch sein sollte.
- Die *Reaktionskinetik*, da die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Schadstoff und Sorbent die Basis für die Dimensionierung einer Reaktiven Wand ist.
- Die *Stabilität* des zu verwendenden Materials im vorherrschenden Grundwassermilieu sollte für eine gleichbleibende Sorptivität gewährleistet sein. Zudem darf vom Sorbenten selbst keine Gefährdung für das Grundwasser ausgehen.

Die Wahl eines geeigneten reaktiven Mediums hängt in jedem Einzelfall von der Art der zu sorbierenden Schadstoffe ab. Zur Schwermetallsorption aus wäßriger Lösung wurden ein Zeolith und elementares Kupfer ( $\text{Cu}^0$ ) ausgetestet. Zur Behandlung organischer Schadstoffe wurden oberflächenmodifizierte Materialien eingesetzt, welche durch die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens ausgehend von einem Zeolith bzw. Diatomit hergestellt werden sollten. Grundlegende Voraussetzung für den Einsatz von Sorptionsmedien in

Reaktiven Wänden ist eine ausreichende hydraulische Durchlässigkeit, die durch die Verwendung grobkörniger Materialien gewährleistet wird.

Das Sorptionsverhalten der verwendeten Materialien wurde in Batch- und Säulenversuchen untersucht. Als Parameter für das Schadstoffrückhaltevermögen wurde der Retardationsfaktor gewählt. Zur mathematischen Beschreibung und Ermittlung der Retardationsfaktoren aus den Durchströmungsversuchen dient die Transportmodellierung der erstellten Durchbruchkurven.

Ein Überblick über die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Materialien, deren vorherrschenden Retentionsmechanismen und die ausgewählten zu sorbierenden Schadstoffe gibt Tab. 1 (die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Schadstoffe befinden sich im Anhang in Tab. 48 für die Schwermetalle und Tab. 49 der organischen Stoffe).

Tab. 1: Übersicht über die verwendeten Materialien und Schadstoffe.

Sorptionsmedium	Sorptionsmechanismus	Schadstoff(e)
Klinoptilolith	Kationenaustausch	$Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Hg^{2+}$
Elementares Kupfer $Cu^0$	Amalgamierung	$Hg^{2+}$
Organo-Diatomit, Organo-Klinoptilolith	Physisorption	Naphthalin (PAK), Xylol und Toluol (BTX)

## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1 Permeable Reaktive Wände

#### 2.1.1 Klassifizierung Reaktiver Wände

Nach DAHMKE (1997) können Reaktive Wände nach der Art der Reaktion, die im reaktiven Material abläuft, klassifiziert werden:

- *Sorptionswände*: Die Schadstoffe werden durch Sorption (Festlegung) aus dem kontaminierten Grundwasser entfernt. Zu den wichtigsten Sorptionsmechanismen gehören Adsorption und Ionenaustausch.
- *pH-Redox-Wände*: Innerhalb der Reaktiven Wand werden die Eh-pH-Verhältnisse so verändert, daß die Löslichkeit von Eh-pH-sensitiven Schadstoffen und der Abbau organischer Stoffe beeinflußt wird.
- *Fällungswände*: Das reaktive Material bewirkt eine Fällung der Schadstoffe in unlösliche Komponenten.
- *Nährstoff freisetzende Wände*: In der Reaktiven Wand werden zur Förderung des mikrobiellen Abbaus von Schadstoffen Nährstoffe zugeetzt.
- *Physikalische Wände*: Die Schadstoffe werden physikalisch fixiert bzw. entfernt, z.B. durch in situ-„air sparging“ (MEGGYES et al. 2001).

#### 2.1.2 Anforderungen an das reaktive Material

Der Sanierungserfolg von kontaminiertem Grundwasser mit Reaktiven Wänden hängt entscheidend von der Auswahl des geeigneten reaktiven Materials ab, welches folgenden Anforderungen entsprechen sollte (DAHMKE et al. 1996, ROEHL & CZURDA 2001):

- Hohe Schadstoffretention
- Hohe Selektivität für die entsprechenden Schadstoffe
- Schnelle Reaktionskinetik
- Ausreichend hohe hydraulische Durchlässigkeit
- Langzeitstabilität
- Gute Umweltverträglichkeit
- Kostengünstig bei guter Verfügbarkeit mit homogener Qualität

Um das Prinzip der Reaktiven Wände erfolgreich anwenden zu können, müssen gegenläufige Aspekte wie eine ausreichend hohe hydraulische Durchlässigkeit (grobkörniges Material mit kleinerer spezifischer Oberfläche) und hohe Sorptivität des Mediums (feinkörniges Material mit größerer spezifischer Oberfläche) in Einklang gebracht werden.

Die Sorptionsfähigkeit des reaktiven Materials wird durch das Auftreten folgender Effekte negativ beeinflusst (MORRISON & SPANGLER 1993, TEUTSCH et al. 1996, ROEHL & CZURDA 2001):

- *Bildung von Belägen* (Coating): Aufgrund von sekundären Mineralausfällungen (z.B. in Form von Karbonaten oder Hydroxiden) bilden sich Beläge auf der Oberfläche des reaktiven Materials. Dadurch wird der Kontakt der Schadstoffe mit dem reaktiven Material gehemmt.
- *Blockierung des Porenraumes* (Clogging): Durch die Bildung von Mineralausfällung oder Ansammlung von Biomasse wird der Porenraum zugesetzt und vermindert die hydraulische Leitfähigkeit des reaktiven Materials.
- *Verbrauch des Materials* (Consumption): Die Sorptionskapazität des Materials ist ausgeschöpft oder das Material unterliegt der chemischen Auflösung.

Die Schadstoffretention durch das reaktive Material sollte auch bei wechselnden Milieubedingungen erhalten bleiben. Ein wichtiger Parameter ist der Erhalt der hydraulischen Leitfähigkeit des Materials über die gesamte Standzeit der Reaktiven Wand, da die Verminderung der Durchlässigkeit zu einer Veränderung des Fließsystems und damit zur Umströmung der permeablen Wand führen kann. Zudem ist ein homogener Einbau des reaktiven Materials notwendig, da es durch bevorzugte Strömungskanäle zu einer punktuellen Erschöpfung der Sorptionskapazität des Materials kommen kann.

Das Langzeitverhalten ist für die Standzeit von Reaktiven Wänden und damit für die Kosteneffizienz von entscheidender Bedeutung, da bei Verlust der Sorptionskapazität oder der hydraulischen Leitfähigkeit das Material ausgetauscht oder der Bau einer neuen Wand erforderlich wird. Das Langzeitverhalten wird von folgenden Faktoren beeinflusst (ROEHL & CZURDA 2001):

- Art der Schadstoffe und deren Konzentration
- Kinetik der Festlegungs- und Abbauprozesse
- Art und Menge des eingesetzten reaktiven Materials
- Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers
- Chemisches Milieu (Eh- und pH-Bedingungen)

Der Einsatz von Reaktiven Wänden zur Grundwassersanierung ist eine relativ neue Technologie. Mehrjährige Erfahrungen und erste Untersuchungen zur Langzeitstabilität von vollinstallierten Wänden im Gelände liegen hauptsächlich für die zur Dehalogenierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen und zur Chromatreduktion häufig eingesetzten  $\text{Fe}^0$ -Wände vor (O'HANNESIN et al. 1998, MC MAHON et al. 1999, PULS et al. 1999, VOGAN et al. 1999, BLOWES et al. 2000, PHILLIPS et al. 2000). MACKENZIE et al. (1999) beschreiben Mineralausfällungen und Porositätsverluste von  $\text{Fe}^0$ -Spänen in Säulenversuchen. Biochemische Prozesse in Säulenversuchen mit  $\text{Fe}^0$ -Reaktoren werden bei GU et al. (1999) beschrieben. Bei ROBERTSON et al. (2000) wird das Langzeitverhalten eines reaktiven Materials in Form von organischen Abfallstoffen (z.B. Sägespäne) zur Nitratbehandlung beschrieben.

### 2.1.3 Wandtypen

Reaktive Wände werden nach ihrem Konstruktionsprinzip in zwei Gruppen unterteilt (STARR & CHERRY 1994):

- kontinuierliche Reaktionswände
- „funnel-and-gate“-Konstruktionen („funnel“ = Trichter, „gate“ = Tor)

Bei kontinuierlichen Wänden wird das reaktive Material über die gesamte Länge der Wand eingebaut (Abb. 2a). Die kontinuierliche Wand wird nach unten in einen Grundwassernichtleiter eingebunden. Ist dies nicht möglich oder notwendig, z.B. wenn organische Schadstoffe obenauf schwimmen, wird eine sogenannte hängende Wand eingesetzt, die nur einen Teil der Mächtigkeit des Grundwasserleiters abdeckt (STARR & CHERRY 1994).

Das Prinzip des „funnel-and-gate“-Systems besteht darin, das kontaminierte Grundwasser mittels undurchlässiger Leitwände („funnel“) den durchlässigen Zonen („gate“), welche mit reaktivem Material gefüllt sind, zuzuführen (Abb. 2b).

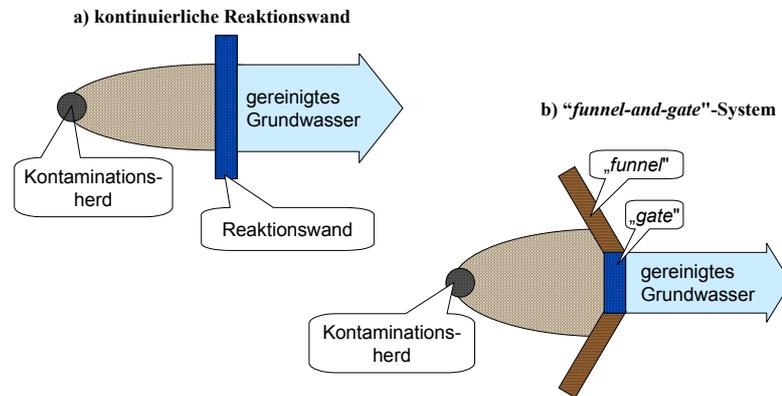


Abb. 2: Prinzip einer a) kontinuierlichen Wand und b) eines „funnel-and-gate“-Systems.

Für die „funnel-and-gate“-Systeme werden nach STARR & CHERRY (1994) mehrere Anordnungen unterschieden:

- *„Single-gate“-Konfiguration:* Das System besteht aus einem „Gate“, welches zu beiden Seiten von undurchlässigen Leitwänden begrenzt ist. Die Leitwände können dabei unterschiedliche Längen besitzen und verschiedene Öffnungswinkel zum „Gate“ annehmen. Mehrere Möglichkeiten werden bei STARR & CHERRY (1994) und SEDIVY et al. (1999) im Hinblick auf die Hydraulik dieses Systems diskutiert.
- *„Multiple-gates“-Konfiguration mit parallel geschalteten „gates“:* Das System besteht aus mehreren „gates“, zwischen denen sich undurchlässige Leitwände befinden. Den äußeren Abschluß bilden ebenfalls undurchlässige Leitwände.
- *„Multiple-gates“-Konfiguration mit in Reihe geschalteten „gates“:* Die Bauart ist gleich einer „single-gate“- oder „multiple-gate“-Konfiguration, mit dem Unterschied, daß mehrere Reaktoren hintereinander angeordnet sind, die jeweils für unterschiedliche Schadstoffgruppen bestimmt sind.

Ein Vorteil von „funnel-and-gate“-Systemen ist die Austauschbarkeit des Reaktormaterials (MC MURTY & ELTON 1985). Somit bietet sich diese Konstruktion besonders für Sorptionswände an, da nach Beladung des reaktiven

Materials dieses ausgetauscht und/oder regeneriert werden kann. Eine größere Effizienz bietet dieses System auch bei stark heterogenen Aquiferen. Nachteilig ist, daß besonders bei Tiefen > 10 m teure Spezial-Tiefbaumaßnahmen erforderlich sind (TEUTSCH et al. 1996), während kontinuierliche Reaktionswände mit üblichen Tiefbauverfahren errichtet werden können.

Einen Überblick über verschiedene Baumethoden und Anforderungen von Reaktiven Wänden bzw. „funnel-and-gate“-Systemen geben BEITINGER & BÜTOW (1997), EPA (1998), PEARLMAN (1999), DAY et al. (1999), GAVASKAR (1999), GAVASKAR et al. (2000) und MEGGYES & SIMON (2000).

## 2.2 Medien für Sorptionswände

### 2.2.1 Überblick

Die Auswahl reaktiver Medien für den Einsatz in Sorptionswänden hängt von den vorherrschenden Kontaminanten bzw. den angestrebten geochemischen Sanierungsprozessen ab (VIDIC & POHLAND 1996, GAVASKAR 1999). Die Schadstoffe unterliegen während des Kontakts mit dem reaktiven Material physikalischen, chemischen und/oder biologischen Prozessen welche Fällung, Sorption (Adsorption und Ionenaustausch) oder Abbau beinhalten (VIDIC & POHLAND 1996). Die ablaufenden Reaktionen hängen von mehreren Parametern wie pH-Wert, Schadstoffkonzentration und Kinetik ab. Für eine erfolgreiche Anwendung von Sorptionswänden sind ausreichende Kenntnisse des Grundwasserfließregimes und der Geologie im Untergrund Voraussetzung.

Einige Materialien, die bereits im Hinblick auf die Trink- und Abwasseraufbereitung für die Sorption organischer und anorganischer Schadstoffe untersucht und bewertet wurden, werden als potentielle Sorbenten für Reaktive Wände angesehen oder sind bereits im Einsatz, z.B. Aktivkohle. Durch aktuelle Forschungen stehen eine Vielzahl neuer möglicher Sorptionsmaterialien zur Verfügung (VIDIC & POHLAND 1996, OTT 2000). Eine Übersicht über potentielle und bereits eingesetzte Sorptionsmedien für Reaktive Wände gibt Tab. 2.

Darüberhinaus wird nullwertiges Eisen ( $\text{Fe}^0$ ) zur reduktiven Dechlorierung von LCKW in Reaktiven Wänden eingesetzt (GILLHAM & O'HANNESIN 1994, SCHAD 1998). Weitere Anwendungsmöglichkeiten bestehen in der Reduktion

und Fällung von  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{TcO}_4^-$  (CANTRELL et al. 1995, PULS & POWELL 1997, MORRISON et al. 2001). Nach SCHERER et al. (2000) sind  $\text{Fe}^0$ -Späne das bisher am häufigsten eingesetzte reaktive Material. Da der Festlegungsmechanismus nicht auf Sorption sondern auf der Redoxaktivität des  $\text{Fe}^0$  beruht, wird im Folgenden nicht näher auf  $\text{Fe}^0$ -Wände eingegangen. Ein Überblick über bisher eingesetzte  $\text{Fe}^0$ -Wände geben GILLHAM (1998), GAVASKAR et al. (2000) und VIDIC (2001).

Tab. 2: Überblick über potentielle oder bereits im Einsatz befindliche Sorptionsmedien für Reaktive Wände (L = Laborversuche, P = Pilotanlage, F = voll installierte Anlage (full-scale)).

Sorbent	Organische Schadstoffe	Anorganische Schadstoffe
Zeolithe (nat., synth.)	L	F
Oxide, Hydroxide	L	P
Phosphat		P
Kalkstein		F
Tonminerale		L
Diatomite		L
Oberflächenmodifizierte Materialien		
Zeolithe	P	P
Tonminerale	L	L
Torf	L	L
Aktivkohle	F	L
Sägespäne		F
Kompostierte Materialien		F
Chitosan		L
Flugasche	L	L
Rotschlamm		L
Synthetische Polymere	L	L

Im Folgenden werden Struktur, Festlegungsmechanismus und Verwendung von Sorptionsmedien vorgestellt. In der vorliegenden Arbeit wurde einen Zeolith (Klinoptilolith), ein Diatomit sowie elementares Kupfer verwendet.

### 2.2.2 Zeolithe

Zeolithe sind wasserhaltige Alumosilikate natürlichen oder synthetischen Ursprungs mit dreidimensionaler Netzwerkstruktur (GOTTARDI & GALLI 1985). Zeolithe werden zur Gruppe der Gerüstsilikate gezählt.

#### Struktur

Die Grundeinheit des Zeolithgerüsts bilden  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, welche je nach Art der Verknüpfung verschiedene, sogenannte sekundäre Baueinheiten (z.B. 4er-, 5er-, 6er- und 8er-Ringe) bilden (MEIER 1968, LIEBAU 1985). Durch Kombination der Baueinheiten entstehen zusammengesetzte Polyeder bzw. Käfigstrukturen, welche den strukturellen dreidimensionalen Aufbau der Zeolithe beschreiben. Die Aneinanderreihung dieser Käfigstrukturen (Abb. 3) ergeben die für Zeolithe charakteristischen Kanäle. Die Kanalöffnungen können unterschiedliche Größen und Öffnungen besitzen (TSITSISHVILI et al. 1992). Die Durchmesser dieser Kanäle sind für die Einlagerung oder den Ausschluß von Ionen oder Molekülen von Bedeutung (Molekularsieb).

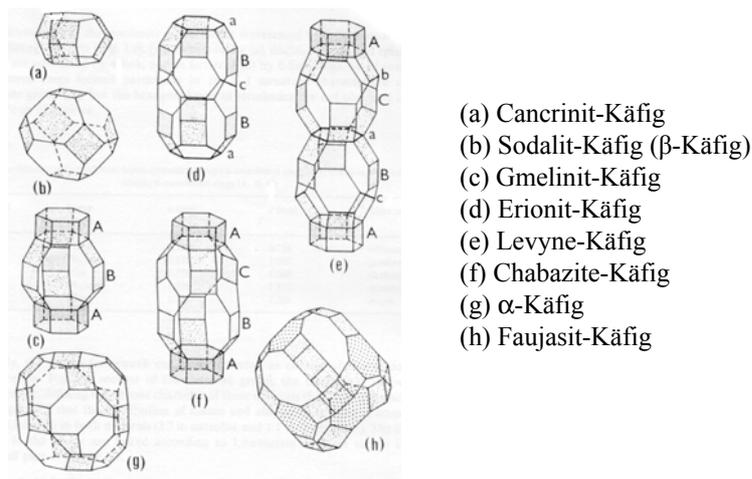


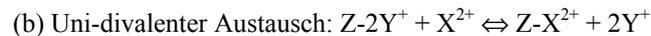
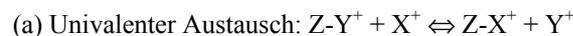
Abb. 3: Darstellung der aus sekundären Baueinheiten zusammengesetzten Käfigstrukturen der Zeolithe (aus TSITSISHVILI et al. 1992).

Detaillierte strukturelle Daten und Zusammensetzung bekannter natürlicher Zeolithe sind in GOTTARDI & GALLI (1985) und bei SMITH (1988) auch für

synthetische Zeolithe aufgeführt. Die Entstehung und Vorkommen von Zeolithen werden bei HAY (1976), BARRER (1982) und TSITSISHVILI et al. (1992) ausführlich behandelt.

#### Sorptionseigenschaften

Die adsorptiven Eigenschaften der Zeolithe beruhen auf der negativen Überschubladung, welche aus der Substitution von  $\text{Si}^{4+}$ - durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen im Kristallgitter resultieren. Diese negative Überschubladung wird durch die Anlagerung von Kationen (häufig Alkali- und Erdalkaliionen) kompensiert. Charakteristisch für Zeolithe ist, daß angelagerte Kationen und Wassermoleküle reversibel austauschbar sind und die Struktur dabei erhalten bleibt (HAUFFE & MORRISON 1974). Die Kationenaustauschkapazität (KAK) ist eine Funktion des  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses, da für jedes substituierte Siliziumatom ein Kationenaustauschplatz entsteht. Zudem hängt die KAK davon ab, in welcher Ionenform der Zeolith vorliegt (SHERMAN 1978). So ist der Austausch zweier einwertiger Kationen durch ein zweiwertiges Kation (Uni-divalenter Austausch, z.B. bei einem  $\text{Na}^+$ -Zeolith) energetisch begünstigt (HAUFFE & MORRISON 1974):



Die Adsorptionsfähigkeit und Ionenselektivität (Molekularsieb) von Zeolithen ist von folgenden Faktoren abhängig (BARRER 1984, BAKKE & KISS 1990):

- Größe und Form der Kanalöffnungen
- Größe, Form und Ladung der Fremdmoleküle
- Existenz von Gitterfehlern
- Ionenkonzentration
- Reaktionszeit
- Anzahl, Aufenthaltsort (innere und äußere Oberfläche) und Größe der austauschbaren Kationen
- Anwesenheit von stark gebundenen Kationen

#### Klinoptilolith

Der Klinoptilolith besitzt zwei Kanalsysteme (Abb. 4a) parallel zur c-Achse, welche aus zehn ( $C_1$ ) und acht ( $C_2$ ) Tetraedern bestehenden Ringen zusammengesetzt sind und einem Kanalsystem aus 8er-Ringen parallel zur a-Achse

(TSITSISHVILI et al. 1992). Die Durchmesser der Kanäle betragen nach MEIER & OLSEN (1992) für den 10er-Ring 3,0 Å und 7,6 Å und für den 8er-Ring 3,3 Å und 4,6 Å (Abb. 4b). Diese Kanalöffnungen sind für die Sorption von Schwermetallkationen hervorragend geeignet. So hat zum Vergleich das  $Zn^{2+}$ -Ion einen Ionenradius von 0,74 Å.

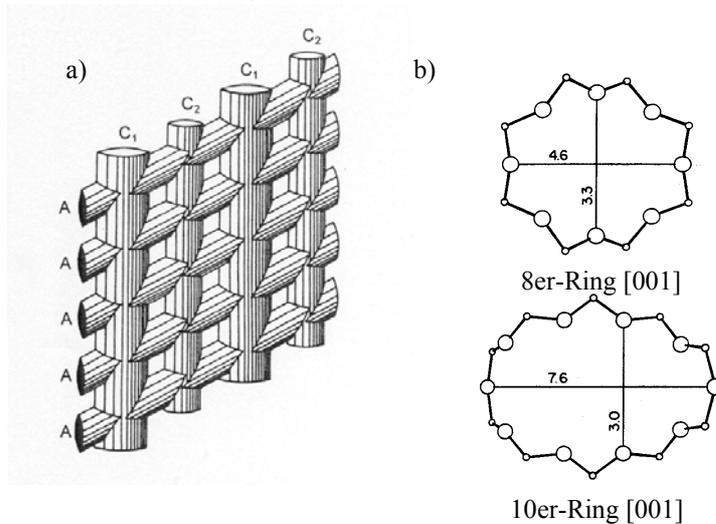
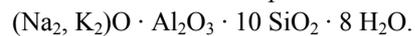


Abb. 4: a) Hohlraumsystem (aus UPMEIER 1996) und b) Durchmesser [Å] der Kanäle (aus MEIER & OLSEN 1992) des Klinoptilolithes.

Die allgemeine chemische Formel des Klinoptilolithes lautet:



Klinoptilithe können eine maximale Kationenaustauschkapazität von 2,22 meq/g erreichen und besitzen ein  $SiO_2/Al_2O_3$ -Verhältnis von 2,92 - 5,04 (COLLELA 1996).

#### Einsatzmöglichkeiten

Zeolithe, und insbesondere der Klinoptilolith als das am häufigsten vorkommende natürliche Zeolithmineral, werden aufgrund ihrer besonderen charakteristischen Eigenschaften als kostengünstige Sorbenten für Schwermetalle, Ammonium und Radionuklide in der Sanierung kontaminierter Wässer und Abwässer eingesetzt. Die Sorptionseigenschaften von Klinoptilolith hinsicht-

lich dieser Kontaminanten aus wäßriger Lösung wurde von zahlreichen Autoren untersucht (Tab. 3). Der Festlegungsmechanismus an Zeolithen erfolgt über den Kationenaustausch.

Tab. 3: Einsatzmöglichkeiten von Klinoptilolith zur Schadstoffsorption.

Anwendung	Schadstoffe	Autor(en)
Reaktive Wände	$\text{Sr}^{2+}$	CANTRELL et al. (1994), VIDIC (2001)
Abwasserreinigung (Trinkwasseraufbe- reitung, Industrie- und Deponie- wässer, radioaktiv verseuchte Wässer)	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$	BLANCHARD et al. (1984)*
	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$	KANG & WADA (1988)
	$\text{Cu}^{2+}$	PANAYOTOVA (2001)*
	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$	MALLIOU et al. (1994)
	$\text{Hg}^{2+}$	MISAEILIDES & GODELITSAS (1995)*
	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	ZAMZOW et al. (1990)
Saure Minenwässer ( $2 < \text{pH} < 3$ )	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	PANSINI (1996)
Kontaminierte Bö- den und Grundwäs- ser	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cs}^+$	LEPPERT (1990)
	U(VI)	PRIKRYL et al. (2001)
	$\text{Sr}^{2+}$	MARININ & BROWN (2000)
Deponieabdichtung	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Th}^{2+}$	UPMEIER (1996)
Allgemeine Sorptivität	$\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$	GRADEV et al. (1978)
	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$	
	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	LANGELLA et al. (2000)*
	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$	KESRAOUI-OUKL et al. (1993)*
	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ ,	SEMMENS & MARTIN (1988)*,
	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ ,	SEMMENS & SEYFARTH (1976)*

\* Einsatz von Na-ausgetauschem Klinoptilolith mit resultierender größerer KAK.

Der Einsatz von Flugaschezeolithen in Reaktiven Wänden wird bei CZURDA (1999) diskutiert. Durch Aktivierung einer Flugasche mit Natronlauge bei erhöhter Temperatur bilden sich zeolithische Phasen. Welche Art von Zeo-

lithen entstehen, hängt von der Konzentration der Natronlauge, der Reaktionszeit und der gewählten Temperatur ab. Die auf diese Weise erzeugten Zeolithe können eine Kationenaustauschkapazität von 160 – 210 meq/100 g erreichen. MORENO et al. (2001) untersuchten die Sorptivität von Flugaschezeolithen für verschiedene Schwermetalle wie As, Cr, Mo, U, V, Ni, Co und Sr aus sauren Minenwässern. Dabei gehen die Autoren davon aus, daß aufgrund der leicht basischen Flugaschezeolithe neben dem Kationenaustauschprozeß auch die Fällung unlöslicher Schwermetallspezies eine große Rolle bei der Schadstoffretention spielt.

ANDERSON (2000) zeigt, daß natürliche und synthetische Zeolithe mit hohen  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen wie z.B. der Mordenit, der ZSM-5 und der Zeolith Y, gute Sorptionseigenschaften für Methyl-tert-Butyl-Ether (MTBE), Chloroform und Trichlorethylen (TCE) besitzen, welche zum Teil besser als Aktivkohle sind.

Für den Einsatz in Reaktiven Wänden wurde ein Klinoptilolith von CANTRELL et al. (1994) als potentieller Sorbent für Sr untersucht. Seit 1998 sind zwei Reaktive Wände mit Klinoptilolith für die Sorption von Sr-90 gebaut worden (VIDIC 2001):

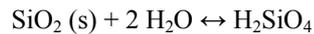
- Chalk River, Ontario, Kanada, 1998: Die reaktive Zone wurde in Form einer durchgehenden Wand (voll installierte Anlage) erstellt. Die Entfernung von 0,1 – 100 Bequerel/l Sr durch den Klinoptilolith erfolgt derzeit zu 100 %.
- West Valley Demonstration Project, NY, USA, 1999: Durch den Bau dieser Pilotanlage konnte nach einer 14 monatigen Sanierungszeit das kontaminierte Grundwasser (Sr) erfolgreich saniert werden. Nähere Angaben stehen nicht zur Verfügung.

### 2.2.3 Diatomite

Diatomite, auch Kieselgur genannt, sind sedimentäre, überwiegend aus Schalen einzelliger Kieselalgen (Diatomeen) zusammengesetzte Sedimente. Sie bestehen zu 70 – 90 % aus opalartiger, amorpher Kieselsäure, 3 – 12 % Wasser und in geringen Mengen aus fettähnlichen Beimengungen. Zusätzlich treten Nebengemengteile wie Aluminium-, Eisen-, Magnesium- und Titanoxide auf (BENDA 1981, ENGEL 1985, SCHULZ et al. 1978).

Struktur und Entstehung

Die zum Aufbau der Diatomeenschalen benötigte Orthokieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ist in großer Verdünnung stabil, und bildet sich in der Natur aus  $\text{SiO}_2$ :



Das Si-Atom ist als zentrales Kation eines regelmäßigen Tetraeders von vier Sauerstoffatomen umgeben. Durch die Abspaltung von Wasser (Kondensation) kommt es zur räumlichen Vernetzung (Polymerisation) der Siliziumtetraeder (Abb. 5), wodurch Si-O-Si-Bindungen entstehen. Das Endprodukt der dreidimensionalen Kondensation von Kieselsäure ist Quarz. Eine hochkondensierte wasserreiche Polykieselsäure wird als Kieselgel bezeichnet.

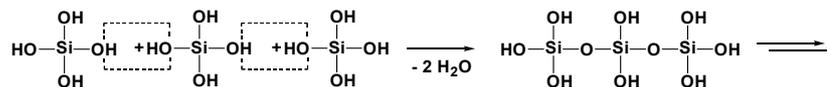


Abb. 5: Kondensation von Orthokieselsäure.

Durch den natürlichen Alterungsprozeß geht das Kieselgel infolge weiteren Wasseraustrittes und zunehmender räumlicher Vernetzung der Siliziumtetraeder in einen Festkörper über (ENGEL 1985).

Einsatzmöglichkeiten

Diatomite werden aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften (große Porosität, chemische und mechanische Stabilität) vor allem in der Getränkeindustrie zu Filtrationszwecken sowie zur Entkeimung von Trinkwasser verwendet (SCHULZ et. al. 1978, HARRIES-REES 1994). In der Umwelttechnik finden Diatomite als Adsorbentien zur Verdickung von Flüssigabfällen, sowie für die Öl- und Gasadsorption ihren Einsatz (HARRIES-REES 1994).

Die Sorption von Schadstoffen an Diatomiten aus kontaminierten Wässern wurde bisher nur in geringem Umfang untersucht. Die sorptiven Eigenschaften erhält der Diatomit durch die funktionellen OH-Gruppen und durch den Gehalt an Metalloxiden (Komplexbildung, Ionenaustausch). AYTAS et al. (1999) beschreiben die Sorption von Uranoxid aus wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Ausgangskonzentration, der Kontaktzeit sowie

der Temperatur. Da die Sorptionskapazität mit zunehmender Temperatur abnimmt, gehen die Autoren davon aus, daß Uran mittels Physisorption an die Diatomtoberfläche gebunden wird. Ähnliche Versuche wurden von DE CASTRO DANTAS et al. (2001) für Chrom durchgeführt. Die Autoren haben gezeigt, daß durch eine Behandlung des Diatomites mit einer Mikroemulsion aus verseiftem Kokosnußöl die Sorptionskapazität für Chrom gesteigert werden kann. Über den Reaktionsmechanismus wird nichts ausgesagt. Der schwermetallbelagte Diatomit kann mit Salzsäure vollständig regeneriert werden. AL-DEGS et al. (2000, 2001) konnten die Sorptionsfähigkeit für  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  eines Diatomites durch die Modifizierung mit Manganoxiden deutlich verbessern. Nach HARRIES-REES (1994) werden Diatomite in der Bodensanierung zur Metallsorption eingesetzt.

#### 2.2.4 Oxide und Hydroxide

Oxide werden durch die Verbindung von Sauerstoff mit einem oder mehreren Metallen gebildet. Dabei können mehrere Verbindungstypen mit unterschiedlichem Metall/Sauerstoff-Verhältnis X:O entstehen, wie z.B.  $\text{X}_2\text{O}$ ,  $\text{X}_2\text{O}_3$  oder  $\text{XO}_2$ . Die Hydroxide weisen in ihren Kristallgittern zusätzlich Hydroxylgruppen  $\text{OH}^-$ -Gruppen oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle auf.

##### Sorptive Eigenschaften

Die sorptiven Eigenschaften von Oxiden und Hydroxiden beruhen auf Oberflächenkomplexierung von Metallen an funktionellen Gruppen durch Deprotonierung der Hydroxyloberfläche (MISHRA & SING 1999), welche vom pH-Wert der Lösung abhängig ist, sowie auf Oberflächenfällung (BAKER et al. 1998). Mögliche Reaktionsmechanismen für die Sorption von Metallionen an einer Hydroxidoberfläche werden bei MISHRA & SING (1999) aufgeführt.

##### Anwendung

BAKER et al. (1998) haben in Batch- und Säulenversuchen den Einsatz von verschiedenen Eisen- und Aluminiumhydroxiden, welche als Nebenprodukt bei der Stahlerzeugung entstehen, zur Sorption von Phosphor getestet. Die Aluminiumhydroxide besitzen aufgrund ihrer großen Porosität eine spezifische Oberfläche von bis zu  $380 \text{ m}^2/\text{g}$ . Nach einer Kontaktzeit von 1 h mit dem jeweiligen reaktiven Material konnten 99 % des Phosphors aus einer  $10 \text{ mg/l}$ -Lösung entfernt werden. Die Sorptivität von Strontium an Aluminium-, Eisen- und Manganhydroxiden aus wäßriger Lösung wurde von TRIVEDI & AXE

(1999) ermittelt. Der Festlegungsprozeß ist durch eine schnelle initiale, reversible Sorption an der äußeren Oberfläche und durch eine langsame Intrapartikeldiffusion gekennzeichnet. Die Autoren konnten nachweisen, daß 90 % der Sorptionsplätze diffusiv kontrolliert sind. Die Effektivität von Cerhydroxid zur Sorption von  $Zn^{2+}$  und  $Hg^{2+}$  aus wäßriger Lösung wird von MISHRA & SINGH (1999) dargestellt.

MARTIN & KEMPTON (2000) diskutieren die in situ-Modifizierung von Aquifermaterial mittels Injektion einer Eisenlösung, welche sich als sorptiver Belag (*coating*) an der Aquifermatrix niederschlägt. In Säulenversuchen wurde das Verfahren getestet und die entstehenden Eisenhydroxide auf die Sorptivität von Cr(VI) und As(V) untersucht. Bei der Injektion der Eisenlösung ist auf deren Konzentration zu achten, da es bei einer Überdosierung zu einer Verstopfung des Porenraumes kommen kann. Die Autoren beobachteten bei einer Konzentration der Eisenlösung von 50 mg/kg einen Porositätsverlust von weniger als 0,1 %.

Die mögliche Sanierung von uran- und molybdänkontaminierter Wasser mittels Eisenhydroxid, Eisen- und Titanoxid wurde von MORRISON & SPANGLER (1992) untersucht. Weiterführende Arbeiten (MORRISON & SPANGLER 1995a, b) behandeln den Einsatz von Eisenhydroxid in Reaktiven Wänden als sorptives Medium für Uran. Die Festlegung von Uran hängt dabei entscheidend vom pH-Wert des Grundwassers ab, da bei sauren pH-Werten keine Sorption stattfindet. Sind im Grundwasser hohe Anteile von gelöstem Kohlenstoff enthalten, nimmt die Sorptivität bei  $pH > 8$  ebenfalls stark ab. Auf dem Gelände einer ehemaligen Uranaufbereitungsanlage (*Fry Canyon Site*, UT, USA) betreibt die EPA (1999, 2000) seit 1997 ein Testfeld in Form einer „funnel-and-gate“-Anlage mit amorphen Eisenhydroxiden. Die Schadstoffkonzentration wird von 20.000  $\mu\text{g/l}$  auf 4000 – 7000  $\mu\text{g/l}$  reduziert.

DAHMKKE et al. (2000) testeten den kombinierten Einsatz eines Injektionsschleiers, bestehend aus Sulfat und organischem Material, und eines „funnel-and-gate“-Systems mit granulierten Eisenoxiden zur Sorption von Arsen aus kontaminiertem Grundwasser. Dabei soll der Injektionsschleier, welcher vor dem „funnel-and-gate“-System eingebracht wird, durch Freisetzung von Sulfat reduzierende Bedingungen herstellen, wodurch unlösliche Arsensulfide ausgefällt werden. Mit der Nachschaltung eines „funnel-and-gate“-Systems soll das im Grundwasser verbleibende As durch die Eisenhydroxide gebunden werden.

CHRISTOSKOVA & STOYANOVA (2001) konnten eine oxidative Zersetzung von Phenol in harmlose Produkte wie Karbonsäuren und CO<sub>2</sub> durch Nickeloxid, welches hier als Katalysator dient, nachweisen. Schon bei niedrigen Temperaturen von 11 °C findet ein vollständiger Abbau von Phenol in 90 min bei einem neutralen pH-Wert statt.

### 2.2.5 Apatit

Apatit gehört zu der Mineralgruppe der Phosphate. Seine Struktur enthält als wichtigste Baueinheit den Anionenkomplex (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> sowie eingebaute Fremd-anionen wie F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> oder OH<sup>-</sup>. Die allgemeine Formel des Apatits lautet:



Als Hydroxyapatit wird die Form bezeichnet, welche hauptsächlich OH-Ionen als Fremdanionen besitzt.

#### Sorptive Eigenschaften

Die Festlegung von Schwermetallen an Apatit bzw. Hydroxyapatit erfolgt durch die Deprotonierung der Hydroxylapatitoberfläche. Schwermetalle werden so durch Komplexbildung mit den funktionellen Gruppen sorbiert (XU et al. 1994, CHEN et al. 1997). Dieser Prozeß ist abhängig vom pH-Wert. Durch Lösung des Apatits können Metallionen mit Phosphationen gefällt oder durch Mitfällung an Ca-Ionen in die Apatitstruktur festgelegt werden (XU et al. 1994). Ebenso erfolgt die Festlegung von kationischen und anionischen Schwermetallen durch Kationen- bzw. Anionenaustausch mit den Ca- bzw. Phosphationen des Apatits.

#### Anwendung

Apatit wurde hinsichtlich seiner Sorptionseigenschaften aus wäßriger Lösung für Schwermetalle zur Boden- und Abwassersanierung von mehreren Autoren untersucht (Tab. 4).

MORRISON & SPANGLER (1992) haben Apatit als potentiellen Sorbenten für den Einsatz in Sorptionswänden getestet und konnten eine sehr gute Sorptivität hinsichtlich Uran feststellen. Seit 1997 betreibt die EPA (1999, 2000) erfolgreich ein Testfeld in Form einer „funnel-and-gate“-Anlage auf dem Gelände einer ehemaligen Uranaufbereitungsanlage (*Fry Canyon Site*, UT, USA).

Tab. 4: Apatit als Sorptionsmedium für Schwermetalle.

Anwendung	Schadstoffe	Autor(en)
Sorption aus	Pb <sup>2+</sup>	MA et al. (1993)
Wäßriger Lösung	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	CHEN et al. (1997)
	Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	ADMASSU & BREESE (1999)
	Se <sup>2+</sup>	MONTEIL-RIVERA et al. (1999)
Abwasserbehandlung	Sb <sup>3+</sup>	LEYVA et al. (2001)

### 2.2.6 Kalkstein und gelöschter Kalk

Die Hauptbestandteile von Kalksteinen bilden Ca-Karbonate (Calcit und Aragonit: CaCO<sub>3</sub>) und Ca-Mg-Karbonat (Dolomit: CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Je nach Reinheit können kleinere Mengen an Quarz, Alkalifeldspat und Tonminerale auftreten. Gelöschter Kalk (Ca(OH)<sub>2</sub>) wird durch „Ablöschen“ eines gebrannten Kalkes (CaO) erzeugt (MORTIMER 1987).

#### Sorptive Eigenschaften

Für die Festlegung von Schwermetallen an Kalk und gelöschtem Kalk sind zwei Hauptprozesse zu nennen (STIPP et al. 1992):

- Sorption an der Mineraloberfläche durch Fällung, Mitfällung und Adsorption (schneller Vorgang)
- Diffusion in das Kristallinnere (langsamer Prozeß)

Der Einsatz von Kalk hat eine pH-Wert-Erhöhung der wäßrigen Lösung zur Folge. Die Fällung von Metallionen erfolgt somit durch Überschreiten des Löslichkeitsproduktes. Kationisch vorliegende Metallionen werden als Carbonate oder Hydroxide gefällt. Anionische Metallionen werden an das Kalzium gebunden und ausgefällt.

Die sorptiven Eigenschaften von Kalk bzw. gelöschtem Kalk für anorganische und organische Schadstoffe in wäßriger Lösung wurde von mehreren Autoren untersucht. Ein Überblick gibt Tab. 5.

Tab. 5: Sorptionsmedium Kalk bzw. gelöschter Kalk für anorganische und organische Schadstoffe.

Anwendung	Schadstoffe	Autor(en)
Sorption aus sauren Minenwässern (in situ-Dränagen)	Fe, Mn Zn	HEDIN et al. (1994) NUTTALL & YOUNGER (2000)
Abwasserbehandlung	Cu F, Cr(VI), As, Se, Cd, Al	AZIZ et al. (2001) REARDON & WANG (2000)
Sorption aus wäßriger Lösung	$\text{PO}_4^{3-}$ $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ Pestizid, PAK, BTX, CKW, halogeniertes Phenol	BAKER et al. (1998) AHSAN et al. (2001) WEFER-ROEHL et al. (2001)

MORRISON & SPANGLER (1992) haben für die Fällung von Uran in Form von  $\text{CaUO}_4$  gelöschten Kalk als potentiellen Sorbenten für Reaktive Wände untersucht. Bei optimalen pH-Wert-Bedingungen zwischen 10,5 und 12 kann eine Urankonzentration von 30 mg/l auf 0,5 mg/l reduziert werden. Das Sorptionsgleichgewicht wird dabei nach etwa 1 h erreicht. Der Sanierungserfolg hängt entscheidend von der Zusammensetzung des Grundwassers ab, da sich der gelöschte Kalk in Anwesenheit von gelösten organischen Säuren (z.B. Huminsäuren) mit Silikaten zu Kalksilikat oder mit Karbonaten zu Kalzit umbilden kann. Dies führt zu einer Abnahme der Reaktivität und der Permeabilität des gelöschten Kalkes.

Auf dem *Tonolli Superfund Site* (USA) wird seit 1998 für die Sanierung eines mit Schwermetallen belasteten Grundwassers (Pb, Cd, As, Zn und Cu) Kalkstein als sorptives Medium in einer voll installierten Reaktionswand (durchgehende Wand) eingesetzt (EPA 1999). Angaben zum Sanierungserfolg liegen derzeit jedoch nicht vor.

Eine Testanlage in Form eines „funnel-and-gate“-Systems wird in Kanada zur Sanierung von phosphat- und nitratbelastetem Grundwasser betrieben (EPA 1999). Die reaktive Zone besteht aus zwei unterschiedlichen Reaktionsgemischen. Die erste Zone besteht aus einem Gemisch von Eisen- und Kalziumoxiden versetzt mit Kalkstein und Aquifermaterial, in welchem Phosphat in Form von Kalziumphosphatphasen gefällt oder an den Eisenoxiden adsorbiert wird. Für die Denitrifizierung wird organisches Material eingesetzt (zweite Zone).

### 2.2.7 Tonminerale

Tonminerale gehören zu den Schichtsilikaten (Phyllosilikate). Sie sind aus regelmäßigen Wechselfolgen von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern und  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaederschichten (T- und O-Schichten) aufgebaut. Vergleichbar mit den Zeolithen (Kap. 2.2.2) besitzen bestimmte Tonmineraltypen durch die Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  im Kristallgitter eine negativ geladene Oberfläche, die durch die Anlagerung von Fremdkationen kompensiert wird. Diese Kationen können ausgetauscht werden. Aus der kleinen Korngröße ( $< 2 \mu\text{m}$ ) resultiert eine große spezifische Oberfläche und eine hohe Kationenaustauschkapazität. Nähere Informationen über Struktur, Eigenschaften, Einteilung und Entstehung von Tonmineralen können einschlägigen Fachwerken (z.B. JASMUND & LAGALY 1993) entnommen werden.

Tonminerale mit hoher Kationenaustauschkapazität gelten als gute Sorbenten für Schwermetalle. Es gibt zahlreiche Untersuchungen bezüglich deren Sorptivität, z.B. für den Einsatz in Dichtwänden. Tone wurden jedoch aufgrund ihrer geringen hydraulischen Durchlässigkeit bisher noch nicht in Reaktiven Wänden eingesetzt (SCHERER et al. 2000).

KRUMHANSL et al. (2001) untersuchten die Sorptionseigenschaften verschiedener Tonminerale (Montmorillonit, Illit, Kaolinit und K-Metabentonit) für Cs für den potentiellen Einsatz in Reaktiven Wänden. Die Untersuchungen ergaben, daß der K-Metabentonit die besten sorptiven Eigenschaften für Cs aufweist. Da die benötigte Porosität und die damit verbundene hydraulische Leitfähigkeit einer Reaktiven Wand durch Quellung von Bentoniten stark herabgesetzt werden kann, schlagen die Autoren den Einsatz von zerkleinertem Schiefer vor, welcher reich an K-Metabentonit ist. Diese Schiefer zeigen nur eine minimale, vertretbare Quellung.

### 2.2.8 Oberflächenmodifizierte Minerale

Die Sorptionseigenschaften natürlicher Minerale für anorganische, vor allem aber für organische Schadstoffe können durch Oberflächenmodifizierung stark verbessert werden. Durch die Belegung der Mineraloberfläche mit organischen Molekülen wird die von Natur aus polare Oberfläche in eine unpolare Oberfläche überführt. Aliphatische oder aromatische funktionelle Gruppen solcher organischer Moleküle stellen potentielle Sorptionsplätze an oberflächenbehandelten Materialien dar. Die Festlegung von unpolaren organischen Schadstoffen erfolgt über Physisorption an der hydrophoben Mineraloberflä-

che oder durch Lösung in die organische Phase („partitioning“). Mögliche Anziehungskräfte zwischen der unpolaren Oberfläche und organischen Schadstoffen können hydrophober Natur (*van der Waals*-Kräfte) sein oder können durch Überlagerung aromatischer Komponenten entstehen (Wechselwirkung zwischen  $\pi$ - $\pi$ -Elektronen). Die Sorption von geladenen Teilchen (z.B. Schwermetalle) kann über organische Gruppen erfolgen, die ebenfalls eine entsprechende Ladung besitzen.

Die Oberflächenbehandlung kann auf zwei Arten erfolgen, die sich durch den Bindungsmechanismus der organischen Gruppe an der Mineraloberfläche unterscheidet:

- Elektrostatische Bindung (Ionenaustausch)
- Kovalentbindung

#### 2.2.8.1 Elektrostatische Bindung (Ionenaustausch)

Minerale wie Zeolithe und Tonminerale (TM) besitzen aufgrund der isomorphen Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  im Kristallgitter eine negativ geladene Oberfläche. Dies ermöglicht eine durch Ionenaustausch bedingte elektrostatische Bindung von kationischen organischen Molekülen (z.B. Tensiden) an die Mineraloberfläche.

Eine allgemeine Modellvorstellung zur Tensidsorption an festen Oberflächen beruht auf der Annahme, daß sich bei einer Tensidkonzentration (C) unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) eine Monoschicht oder Hemizelle an der Festphasen-Flüssigkeitsgrenze bildet (Abb. 6a). Bei höheren Tensidkonzentrationen ( $>$  CMC) kommt es durch Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Bereichen der Tenside zur Mehrfachbelegung oder Admizellenbildung (Abb. 6b).

Durch die Oberflächenmodifizierung mit kationischen Tensiden (z.B. HDTMA = Hexadecyltrimethylammonium) ist auch die Sorption von Anionen möglich. Hierfür gibt es nach HAGGERTY & BOWMAN (1994) drei mögliche Sorptionsmechanismen:

- Sorption durch Admizellenbildung
- Chemische Reduktion der Anionen in weniger lösliche Spezies
- Oberflächenfällung von Anionen an den Tensiden

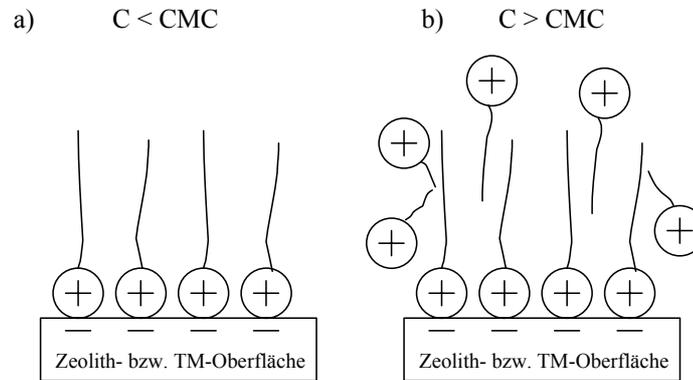


Abb. 6: Bildung von a) Hemizellen und b) Admizellen durch kationische Tenside an Mineraloberflächen (verändert, nach CHEN et al. 1992).

Verschiedene Autoren haben die sorptiven Eigenschaften von oberflächenmodifizierten Tonmineralen (Tab. 7) und Zeolithen (Tab. 6) auf den möglichen Einsatz zur Sorption von anionisch vorliegenden Schwermetallen und organischen Schadstoffen aus wäßriger Lösung untersucht. Hierfür wurde eine Vielzahl von organischen Molekülen unterschiedlicher Struktur und Eigenschaften zur Oberflächenmodifizierung mittels Kationenaustausch eingesetzt.

Für den Einsatz von oberflächenmodifizierten Materialien in Reaktiven Wänden wurde in Portland (USA) eine Pilotanlage mit HDTMA-modifizierten Zeolithen (Klinoptilolith) als Sorbenten für Chromat und Perchlorethylen installiert (BOWMAN 1999). Aufgrund ihrer geringen Partikelgröße ( $< 2\mu\text{m}$ ) und geringen hydraulischen Durchlässigkeit wurden oberflächenmodifizierte Tone bisher noch nicht in Reaktiven Wänden eingesetzt (SCHERER et al. 2000).

BOYD et al. (1988) und BURRIS & ANTWRORTH (1992) haben den Einsatz von kationischen Tensiden (HDTMA) zur in situ-Modifikation von Aquifermaterialien zur Retardation organischer Schadstoffe erforscht.

Tab. 6: Tensidbelegte Tonminerale (Smektit, Montmorillonit) zur Sorption organischer und anorganischer Schadstoffe.

Anwendung	Tensid	Schadstoffe	Autor(en)
Dichtwände, Deponie- abdichtung	HDTMA <sup>1</sup>	Benzol, TCE	BOYD et al. (1988)
	DMA <sup>6</sup> , MBA <sup>7</sup>	BTX	GITPOUR et al. (1997)
	HDPy <sup>8</sup>	Iodid, TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	RIEBE et al. (2001)
	HDPy <sup>8</sup> n.b.	Phenol Dieselöl	WU et al. (2001) BOLDT-LEPPIN et al. (1996)
Sorption aus wäßriger Lösung	CDTEA <sup>2</sup>	Chlorbenzol, Blei	SHENG et al. (1999)
	DDA <sup>3</sup> , DBA <sup>4</sup>	Atrazin	BOTTERO et al. (1994)
	TMPA <sup>5</sup>	BTX, Naphtha- lin	JAYNES & BOYD (1991)
	HDTMA <sup>1</sup>	Chromat	KRISHNA et al. (2000)
	DTMA <sup>9</sup> , CTMA <sup>12</sup> , BDTDA <sup>11</sup> , OTMA <sup>13</sup> , BTMA <sup>14</sup>	Anilin, p-Nitrophenol, Phenol (VI)Herbizide	ZHU et al. (2000) NIR et al. (2000)
	DDA <sup>3</sup> , DBSA <sup>15</sup>	PAK	WEFER-ROEHL (1994)
Trinkwasse- rauf-bereitung	10 verschiedene Alkylammonium- kationen MTP <sup>10</sup> , TPP <sup>16</sup>	2-Chlorphenol	MEIER et al. (2001)

1 Hexadecyltrimethylammonium  
2 Decyltrimethylammonium  
3 Dimethyldistearylammonium  
4 Dimethylbenzylammonium  
5 Trimethylphenylammonium  
6 Dimethylammonium  
7 Methylbenzylammonium  
8 Hexadecylpyridinium

9 Dodecyltrimethylammonium  
10 Methyltriphenylphosphonium  
11 Benzyl dimethyltetradecylam.  
12 Cetyltrimethylammonium  
13 Octadecyltrimethylammonium  
14 Benzyltrimethylammonium  
15 Dimethylbenzylstearylammon.  
16 Tetraphenylphosphonium

Tab. 7: Modifizierung von Klinoptilolith mit kationischen Tensiden zur Sorption organischer und anorganischer Schadstoffe.

Anwendung	Tensid	Schadstoffe	Autor(en)
Reaktive Wände	HDTMA <sup>1</sup>	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HAGGERTY & BOWMAN (1994),
			LI & BOWMAN (1997)
		PCE, CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	LI et al. (1999)
Sorption aus wäßriger Lösung	MPP <sup>2</sup>	TCA,	HUDDLESTON (1990)
	HDTMA <sup>1</sup>	PCE	LI & BOWMAN (1998)
	HDTMA <sup>1</sup>	Benzol, Anilin,	LI et al. (2000)
	BDTDA <sup>5</sup> , BTMA <sup>8</sup>	Phenol BTX, Phenol	KOH & DIXON (2001)
Abwasserreinigung	TMA <sup>3</sup> , CP <sup>7</sup>	BTX	CADENA & CAZARES (1996)
	HDTMA <sup>1</sup> ,	BTX	NEEL (1992)
	EHDDMA <sup>4</sup> , BTEA <sup>6</sup>		

1 Hexadecyltrimethylammonium

2 Methyl-4-Phenylpyridinium

3 Tetramethylammonium

4 Ethylhexadecyldimethylammonium

5 Benzyltrimethyltetradecylammonium

6 Benzyltriethylammonium

7 Cetylpyridinium

8 Benzyltrimethylammonium

### 2.2.8.2 Kovalentbindung

Ein anderer Ansatz zur Sorption organischer Schadstoffe aus wäßriger Lösung ist die Oberflächenmodifizierung mineralischer Materialien mit organischen Gruppen, welche kovalent an die Mineraloberfläche gebunden werden.

Dieses Verfahren wird bei der Herstellung von Chromatographiesäulen (RP(*reversed phase*)-Kieselgel) angewendet, welche in der Hochleistungschromatographie (HPLC) zur Trennung von polaren und unpolaren Substanzen eingesetzt werden. Unpolare Säulenmaterialien werden häufig durch Organophilierung von Kieselgelen mit Chlorsilanen hergestellt (GOTTWALD 1993).

Kieselgel besitzt an seiner Außenfläche polare OH-Gruppen (Silanolgruppen), welche sich chemisch verändern lassen. Chlorsilane zeigen eine hohe Affinität zu Sauerstoff. Durch die Abspaltung von HCl (Chlorid des Silans und H<sup>+</sup> der

Silanolgruppe), wie in Abb. 7 dargestellt, entstehen kovalente Si-O-Si-C-Bindungen (HAIR & HERTL 1969).

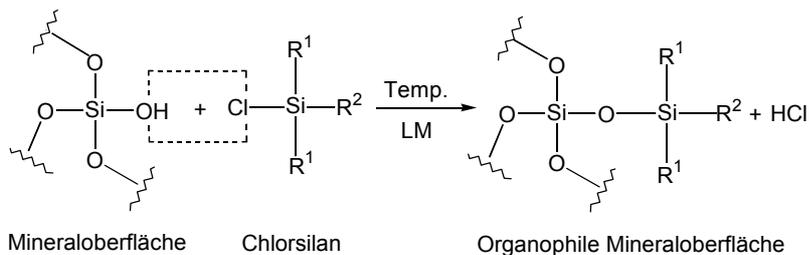


Abb. 7: Reaktionsschema für die Oberflächenmodifizierung von Mineraloberflächen mit Chlorsilanen (LM = organisches Lösungsmittel).

Auf diese Weise können z.B. Chlorsilane oder andere organische Gruppen mit unterschiedlich unpolaren organischen Resten (z.B.  $R^1$  = Methyl- oder Phenylrest,  $R^2$  = Methyl-, *tert*-Butyl-, Dimethyloctadecylrest oder Cl) an die Oberfläche von z.B. natürlichen Mineralen gebunden werden. Die Si-C-Bindungen sind so beständig (kinetisch inert), daß sie unter normalen Bedingungen weder von Säuren noch von schwach alkalischen Lösungen angegriffen werden (CHRISTEN & VÖGTLE 1990). Die Polarität eines Silanes wird durch die Anzahl und Größe der hydrophoben Kohlenstoffreste bestimmt.

Bisher wurden Oberflächenmodifizierungen mit Organosilanen an Kieselgel oder Silikaten überwiegend in der Chemie zur Herstellung von Katalysatoren (JONES et al. 1998) oder Chromatographiesäulen (GOTTWALD 1993), aber auch zur Charakterisierung von Mineraloberflächen (OGAWA 1998) vorgenommen. Bei SONG & SANDI (2001) wird die Oberflächenmodifizierung von Montmorillonit mit Chlorsilanen für eine Oberflächencharakterisierung erstmals auch im Hinblick auf die mögliche Sanierung von Altlasten beschrieben. Sorptionsversuche wurden jedoch nicht durchgeführt.

Ein neuer Ansatz, welcher in der vorliegenden Arbeit vorgestellt wird, ist die Oberflächenmodifizierung eines Zeolithes (Klinoptilolith) und Diatomites mit Chlorsilanen zur Sorption unpolarer aromatischer Schadstoffe aus wäßriger Lösung.

### 2.2.9 Torf

Torf entsteht durch die oxidative Zersetzung pflanzlicher Stoffe durch Mikroorganismen und ist die erste Stufe zur Kohlebildung. Die Hauptbestandteile sind Zellulose und Lignin. Torf kann eine spezifische Oberfläche von  $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$  und eine Porosität von 95 % erreichen (BROWN et al. 2000).

#### Sorptive Eigenschaften

Speziell das Lignin und die im Torf enthaltenen Huminstoffe verleihen dem Torf die sorptiven Eigenschaften. Lignin, eine hochmolekulare Verbindung, ist ein wichtiger Bestandteil des Holzes und besteht aus funktionellen Polyphenylgruppen. Huminstoffe sind hochmolekulare organische Verbindungen ohne einheitliche chemische Struktur, welche eine Vielzahl von funktionellen Gruppen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carboxysäuren, Phenole und Ether (Abb. 8) besitzen (COUILLARD 1994).

Die funktionellen Gruppen sind für die sorptiven Eigenschaften wie Ionenaustausch, Oberflächenadsorption und Komplexbildung verantwortlich (BROWN et al. 2000). Die sorptiven Eigenschaften sind vom ausgehenden Pflanzenmaterial, vom Dekompostierungsgrad sowie von der Vorbehandlung des Torfs abhängig. Der optimale pH-Wert Bereich für die Sorption von Schwermetallen an Torf liegt zwischen 3,5 und 6,5. Ab  $\text{pH} > 8,5$  ist Torf nicht mehr stabil (BROWN et al. 2000).

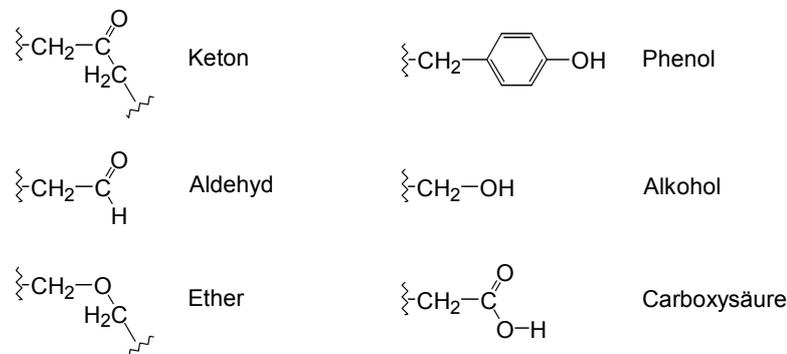


Abb. 8: Funktionelle Gruppen von Huminstoffen, Lignin, Tannin und Zellulose.

Einsatzmöglichkeiten

Torf wird seit Jahren als effektiver Sorbent zur Aufbereitung von Trink- und Abwasser eingesetzt (COUILLARD 1994). Durch eine thermische und chemische Vorbehandlung ist die Herstellung von stabilen Torf-Pellets (BROWN et al. 2000) und somit auch deren Einsatz als Sorbenten zur Reinigung kontaminierter Wässer mit Reaktiven Wänden möglich. Ein Überblick über Untersuchungen zur Schadstoffsorption mit Torf gibt Tab. 8.

Für den Einsatz in Sorptionswänden wurde Torf von MORRISON & SPANGLER (1992) auf das Sorptionsverhalten für Uran aus uranhaltigen Minenwässern getestet. Die besten sorptiven Eigenschaften zeigt der Torf für Uran bei pH 6. Für die Sanierung von Per- und Trichlorethylen kontaminierten Grundwässern schlagen KAO & LEI (2000) den Bau einer Torf-Biobarriere vor. Der Torf dient hierbei als Nahrungsquelle für Mikroorganismen, da dieser bioverfügbare Substanzen freisetzt. Durch den Abbau dieser Substanzen wird Sauerstoff verbraucht. Somit können chlorierte Kohlenwasserstoffe durch mikrobiellen und reduktiven Abbau aus dem Grundwasser entfernt werden.

Tab. 8: Sorptionsmedium Torf für organische und anorganische Schadstoffe.

Anwendung	Schadstoffe	Autor(en)
Sorption aus wäßriger Lösung	Hg, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ag, Pb, Sb	COUPAL & LALANCETTE (1976), SHARMA & FORSTER (1993), SPINTI et al. (1995), CHRIST et al. (1996), MC KAY & PORTER (1997), HO & MC KAY (1999, 2000)
Sorption aus kontaminiertem Grundwasser	BTX, Chlorphenole	COHEN et al. (1991) VIRARAGHAVAN & SLOUGH (1999), CHIOU et al. (2000)

**2.2.10 Aktivkohle**

Aktivkohle ist ein Sammelbegriff für eine Gruppe von künstlich hergestellten Kohlenstoffen poröser Struktur.

Sorptive Eigenschaften

Die Eigenschaften des Rohmaterials, die bei der Aktivierung erreichte Porenverteilung und die davon abhängigen chemischen Eigenschaften der Oberflä-

che sind für die sorptiven Eigenschaften der Aktivkohlen von großer Bedeutung. Aktivkohlen können eine spezifische Oberfläche von bis zu 1500 m<sup>2</sup>/g besitzen, was zu einer hohen Adsorptivität führt (SONTHEIMER 1985). Die aus amorphem Kohlenstoff und graphitähnlichen Partikeln bestehende Aktivkohle besitzt an ihrer Oberfläche unvollständig abgesättigte Valenzelektronen und verschiedene funktionelle Gruppen (vgl. Abb. 8), die für die Sorption organischer und anorganischer Komponenten maßgebend sind (SNOEYINK & WEBER 1967, SONTHEIMER 1985).

#### Anwendung

Aktivkohle findet größtenteils in der Abwassersanierung und in der Trinkwasseraufbereitung ihre Anwendung (KIENLE & BÄDER 1980). Eine Vielzahl von Untersuchungen schließen auf eine große Erfahrung in diesen Bereichen hinsichtlich der sorptiven Eigenschaften gegenüber organischen (BTX, Phenol) und anorganischen Schadstoffen wie Cr(VI), Cd, Hg, Ni, Cu, Pb und Zn (HUANG & WU 1977, HUANG & WIRTH 1982, REED & NONAVINAKERE 1992, KRISHNAN et al. 1994, LE CLOIREC et al. 1997, WASAY et al. 1999, HINDARSO et al. 2001, MOHAN et al. 2001).

In Reaktiven Wänden wird Aktivkohle, zur Sorption organischer Schadstoffe oft auch in Kombination mit anderen Verfahren verwendet. Ein Überblick über die Verwendung von Aktivkohle zur in situ-Grundwassersanierung von organischen Schadstoffen gibt Tab. 9.

KÖBER et al. (2001) schlagen für die Sanierung komplexer Mischkontaminationen organischer Schadstoffe einen Reaktor aus Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle vor. Dabei werden beide Materialien hintereinander geschaltet. Somit können reduzierbare Anteile und sorbierbare Substanzen gleichzeitig aus dem Grundwasser entfernt werden. Desweiteren wurde von HAN et al. (2000) in Laborversuchen die Sorption von Cr(VI) an Aktivkohle untersucht.

Tab. 9: Überblick über den Einsatz von Aktivkohle in Reaktiven Wänden.

Ort	Schadstoffe	Konstruktion/ <i>Zusatzverfahren</i>	Autor(en)
Karlsruhe Ehem. Gaswerk	PAK, Benzol + VC	„funnel-and-gate“ voll installiert, <i>Abbau von VC durch UV-Licht</i>	SCHAD & GRATHWOHL (1998) SCHAD et al. (2000) SCHULZE & MUBOTTER (2001)
Essen Chemiestandort	BTX, CKW, sonstige Lösungsmittel	Reaktive Wand voll installiert	EPA (1999a)
Dortmund	Herbizide	Reaktive Wand Testfeld	DONNER et al. (2000)
Bitterfeld Chem. Industrie, Braunkohleabbau	BTXE, LCKW	Reaktoren in Brun- nenschächten, Pilot- anlage, <i>biolog. Abbau</i>	KRAFT et al. (2000) WEIß & MERKEL (2001) TIEHM et al. (2000)
Brunn am Gebirge (Österreich) Ehem. Industrie	PAK, BTXE, LCKW, KW	„funnel-and-gate“ voll installiert	VIDIC (2001)
Tifton, USA Chemikalienlager	BTXE, Pestizide	„funnel-and-gate“ voll installiert	EPA (1999)

### 2.2.11 Organische Abfallprodukte

In neuerer Zeit wird der Einsatz von kostengünstigen Abfallprodukten (z.B. Sägespäne, Kompost, Nußschalen oder Tierschalen (Chitin)) als Sorbenten für den Einsatz in Reaktiven Wänden diskutiert.

Die sorptiven Eigenschaften erhalten die organischen Abfallprodukte je nach ihrer Zusammensetzung durch die Hauptbestandteile Zellulose, Lignin und Tannin (BAILEY et al. 1999). Aus der Zersetzung dieser Substanzen entstehen die Huminsäuren. Diese hochmolekularen, organischen Verbindungen sind für

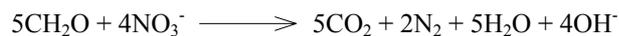
die Sorption von Schadstoffen an den funktionellen Gruppen (vgl. Abb. 8) durch Ionenaustausch oder Oberflächenkomplexierung verantwortlich (vgl. Kap. 2.2.9).

Chitin ist in Exoskeletten von Schalentieren (z.B. Krabben) enthalten und besteht aus Zellulose, dessen sorptive Eigenschaften auf funktionelle Aminogruppen zurückzuführen sind (GUIBAL et al. 1995). Die Festlegung von Schwermetallen erfolgt über Komplexbildung, Adsorption und Fällung. Chitosan wird durch Deacetylierung von Chitin gewonnen. Aufgrund des Deacetylierungsprozesses stehen mehr freie funktionelle Aminogruppen zur Verfügung, weshalb Chitosan im Vergleich zu Chitin bessere sorptive Eigenschaften besitzt (GUIBAL et al. 1995). KURITA et al. (1986) konnten zeigen, daß durch eine Vernetzung des wasserlöslichen Chitosans mit Glutaraldehyd eine höhere Stabilität gegeben ist. AN et al. (2001) geben für Chitosan eine spezifische Oberfläche von 13,35 m<sup>2</sup>/g an.

Im Hinblick auf die Schwermetallsorption wurden verschiedene organische Abfallprodukte auf ihre sorptiven Eigenschaften untersucht. Einen Überblick über die Einsatzmöglichkeiten von Sägespänen, Kompost, Baumrinde und -häcksel, Nußschalen sowie Chitin bzw. Chitosan gibt Tab. 10.

Sägespäne als Sorbent in Reaktiven Wänden werden bisher jedoch nicht zur Schwermetallsorption, sondern als Kohlenstoffquelle für Bakterien zur Denitrifizierung eingesetzt.

ROBERTSON & CHERRY (1995) haben für die Entfernung von Nitrat aus dem Grundwasser ein Gemisch aus Sand und 20 Vol.-% Sägespäne in eine Reaktive Wand (Feldversuch) eingebaut. Dabei wird Nitrat zu Stickstoff abgebaut:



Nach einer einjährigen Versuchsdauer lag die Sorptionskapazität des Gemisches für Nitrat zwischen 72% bis 97 % (Ausgangskonzentration: bis max. 63,5 mg/l). Auf diesen Voruntersuchungen basierend, wurden in Kanada vier Reaktive Wände gebaut, die neben Sägespäne auch Kompost aus Blättern und Holz enthalten (VIDIC 2001). Bei allen Anlagen lag die Sanierungseffizienz für Nitrat bei 60 – 90% (Belastung 4,8 – 57 mg/l). Während einer Betriebsdauer zwischen 6 – 7 Jahren betrug der Verbrauch des Reaktiven Materials durch die Denitrifizierung 2 – 3 %. Eine Pilotanlage mit Sägespänen zur De-

nitrifizierung wird auch bei SCHIPPER & VOJVODIC-VUKOVIC (2000) beschrieben.

Tab. 10: Sägespäne, Kompost, Baumrinde und -häcksel, Nußschalen sowie Chitin/Chitosan als Sorptionsmedien für Schwermetalle.

Sorbent	Anwendung	Schadstoffe	Autor(en)
Sägespäne	Abwasserbehandlung	Cu; Hg, Cr(VI), Ni, Cd, Pb, Zn, Mn	AJMAL et al. (1998)
Kompost Baumrinde Baumhäcksel Nußschalen	Sorption aus wäßriger Lösung	Cd, Cu, Hg, Pb	BAILEY et al. (1999)
Chitin bzw. Chitosan	Sorption aus wäßriger Lösung	Pb, Cd, Cu, Cr, U, Mo, V, Cu, Ni, Cr, Hg	AN et al. (2001) GUIBAL et al. (1995, 1998) PENICHE-COVAS (1992) COUGHLIN et al. (1990)

Eine kontinuierliche Reaktive Wand, welche als reaktives Material Kompost und Baumhäcksel enthält, wurde bei der ehemaligen Mine *Nickel Rim Mine Site*, Kanada gebaut (BENNER et al. 1997, EPA 1999). Das Grundwasser ist mit bis zu 3800 mg/l Sulfat, 1000 mg/l Eisen und 10 mg/l Nickel belastet. Durch die organische Substanz der Reaktiven Wand werden Bakterien zur Reduktion von Sulfat angeregt und die Schwermetalle in Form ihrer unlöslichen Sulfide ausgefällt. Die Sulfatkonzentration wurde dadurch auf 1,9–110 mg/l reduziert. Die Eisen- und Nickelkonzentrationen liegen bei 1–90 mg/l bzw. unter 0,1 mg/l. Der leicht saure pH-Wert von 5,8 des kontaminierten Wassers wird durch die ablaufenden Reaktionen neutralisiert. WAYBRANT et al. (1998) haben für ein solches System mehrere organische Substanzen (Klärschlamm, Zellulose, Blättermulch) für die Fällung von Ni und Cd untersucht.

### 2.2.12 Mineralische Abfallprodukte

Bei verschiedenen industriellen Prozessen, z.B. Verbrennungsanlagen (Kohlefeuerung, Müllverbrennung) entstehen mineralische Produkte, die als Abfälle deponiert werden müssen. Diese sind:

- *Flugasche*: Als Flugasche wird der bei der Verbrennung (z.B. Kohlefeuerung) entstehende Staub bezeichnet, der durch eine Rauchgasentstaubungsanlage abgeschieden wird.
- Bei der Aluminiumherstellung aus Bauxit fällt als Abfallprodukt *Rotschlamm* an.
- *Schlacken*: Als Schlacken werden die bei der Verbrennung in Industriefeuerungen, Kohlekraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen anfallenden, nicht brennbaren, festen Reststoffe bezeichnet.

Um eine teure Deponierung dieser Stoffe zu vermeiden, wurden neue Ansätze zur Wiederverwertung gesucht. Eine Möglichkeit ist, diese mineralischen Abfallprodukte als potentielle Sorptionsmedien einzusetzen. Verschiedene Autoren haben die sorptiven Eigenschaften von Flugasche, Rotschlamm und Schlacken für organische und anorganische Schadstoffe aus wäßriger Lösung untersucht (Tab. 11). Die spezifischen Oberflächen der jeweiligen Materialien liegen im Bereich von 0,2 – 30 m<sup>2</sup>/g.

Diese mineralischen Abfallprodukte weisen eine ähnliche oxidische Zusammensetzung auf, die sich je nach Herstellungsprozeß und Ausgangsmaterial in ihrem Gehalt unterscheidet. Als Hauptbestandteile treten CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie Nebengemengteile von Kalium-, Magnesium-, Titan- und Natriumoxiden auf. Die Sorptionsfähigkeit dieser Produkte für Schwermetalle ist auf den gebrannten Kalk und dem Oxidgehalt zurückzuführen (vgl. Kap 2.2.6 und Kap 2.2.4) (APAK et al. 1998). Die Sorption von organischen Schadstoffen erfolgt über den im Material enthaltenen Kohlenstoffgehalt (BANERJEE et al. 1997).

Da diese Materialien oft mit Schadstoffen belastet sind, werden diese mit Wasser gewaschen und einer Säurebehandlung unterzogen, um eine Auslaugung und damit die Abgabe von Schadstoffen ins Grundwasser zu vermeiden (APAK et al. 1996).

Tab. 11: Flugasche, Rotschlamm und Schlacken als potentielle Sorbenten für organische und anorganische Schadstoffe.

Sorbent	Schadstoffe	Autor(en)
Flugasche	Cu, Pb, Cd	APAK et al. (1998)
	Cs, Sr	APAK et al. (1996)
	U	MORRISON & SPANGLER (1992)
	Xylol,	BANERJEE et al. (1997)
	Chlorphenole	AKSU & YENER (2001)
Rotschlamm	Cu, Pb, Cd	APAK et al. (1998)
	Cs, Cr	APAK et al. (1995)
	As	ALTUNDOGAN et al. (2000)
	Phosphat	PRADHAN et al. (1998)
	Cr(VI)	PRADHAN et al. (1999)
Schlacke	Pb	DIMITROVA & MEHANDGIEV (1998)
	Pb, Zn, Cd, Cu, Cr	LOPEZ-DELGADO et al. (1998)
	Cu, Pb	CURKOVIC et al. (2001)
	Ni	ORTIZ et al. (2001)

Zur Sanierung von schwermetallkontaminiertem Grundwasser (Zn, Mn, Cd und Ni) mittels Reaktiven Wänden wurde von ZOUMIS et al. (2000, 2000a) der Einsatz von granulierter Flugasche und granuliertem Rotschlamm getestet. Durch Zugabe von 20 Gew.-% Portlandzement und Wasser zur Flugasche kann diese bei einer Temperatur von 1200 °C zu stabilen Agglomeraten verarbeitet werden. Allerdings werden die Poren der Flugasche durch den Schmelzvorgang teilweise geschlossen, was zu einer Reduzierung der spezifischen Oberfläche von 10 m<sup>2</sup>/g des pulverförmigen Materials auf 0,2 m<sup>2</sup>/g der granulierten Flugasche führt. Die dadurch bedingte Abnahme der Sorptionskapazität beträgt nahezu 50 %. Säulenversuche mit ungranulierter Flugasche ergaben ein Retentionsvermögen für die untersuchten Schwermetalle von > 60 Porenvolumen (PV). Säulenversuche mit ungranuliertem Rotschlamm ergaben ein Retentionsvermögen für Mn von etwa 60 PV, für Ni und Zn etwa 90 PV und für Cd lag der Schadstoffdurchbruch bei etwa 150 PV. Die Schadstoffkonzentration lag für Zn bei 111 mg/l, für Mn bei 15 mg/l sowie für Cd und Ni bei 0,1 mg/l.

### 2.2.13 Synthetische Polymere

Polymere sind makromolekulare Verbindungen. Je nach Art der Reaktion mit der sich die Monomere zu Polymeren verbinden, unterscheidet man zwischen Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition (MORTIMER 1987). Aufgrund der zahlreich existierenden Polymerarten, werden hier nur einige Beispiele vorgestellt, die für die Sanierung kontaminierter Wässer und die Trinkwasseraufbereitung eine Rolle spielen. Da je nach strukturellem Aufbau der Polymere die Sorptionsmechanismen unterschiedlich sind, werden diese jeweils separat betrachtet.

#### Adsorberpolymere

Adsorberpolymere stellen häufig makroporöse Copolymerisate aus Styrol und Zusätzen von Divinylbenzol (Quervernetzer) mit unpolarer Oberfläche dar. Sie enthalten keine zum Ionenaustausch befähigten Gruppen (WALTHER et al. 1985). Die Schadstoffe werden an der Oberfläche sorbiert und diffundieren anschließend in die makroporöse Struktur des Polymerinneren.

WALTHER et al. (1985) haben für die Aufbereitung von Trinkwasser die Sorption von verschiedenen handelsüblichen Adsorberpolymeren (*Wofatit EP 13, 14* und *61*) untersucht. Die Polymere zeigten für Substanzen wie Phenol, Pestizide und PAK in geringer Konzentration eine vergleichbare Sorptionskapazität wie Aktivkohle. Ähnliche Ergebnisse für die Sorption von Acenaphthen (PAK) an *Wofatit EP 61* und *EP 63* erzielten EICHENMÜLLER et al. (1997). Die Autoren sehen die Vorteile von Polymeren gegenüber Aktivkohle in der höheren mechanischen Stabilität (keine Abrasion) und in der einfachen Regenerierungsmöglichkeit. Ein Nachteil ist der höhere Rohstoffpreis.

ILLIAS & RAKEL (2000) beschreiben die Sanierung eines mit PAK, BTX und chlorierten Kohlenwasserstoffen kontaminierten Grundwassers mittels dem MPPE-Verfahren. Hierfür wird das zu reinigende Wasser über Kolonnen mit makroporösen Polymeren, deren Poren eine Extraktionsflüssigkeit enthalten, geleitet. Mithilfe dieses Verfahrens ist es auch gelungen, das mit anderen Verfahren nur schwer zu erfassende Vinylchlorid aus dem Grundwasser zu entfernen. Die Regenerierung des Materials ist durch Dampfstrippen möglich. Die in situ-Extraktion von phenanthrenkontaminiertem Aquifermaterial mittels Polymersuspensionen wird von KIM et al. (2000) vorgeschlagen. Die Sanierung von kupferkontaminierten sandigen Böden mittels eines Polyacrylatpolymers wurde von TORRES & DE VARENNES (1998) untersucht.

### Adsorberharze

Adsorberharze sind auf Kunststoffen (z.B. Styrol-Divinylbenzol-Harz) basierende Sorbenten mit funktionellen Gruppen, welche zum Ionenaustausch (Anionen und Kationen) oder zur Komplexbildung befähigt sind.

Zur Sorption von radioaktivem Pertechnetat ( $\text{TcO}_4^-$ ) aus kontaminiertem Grundwasser haben DEL CUL et al. (1993) verschiedene Ionenaustauschharze (*Dowex* und *Reillex*) mit guter Affinität zu diesem Schadstoff eingesetzt. FERREIRA & DE CARVALHO (1997) untersuchten für die Sorption von verschiedenen Hg-Spezies ein Anionen- und ein Kationenaustauschharz (*Lewatit MP 64* und *Lewatit TP 214*), welche schwefel- und stickstoffhaltige Chelate als austauschbefähigte Gruppen besitzen. CHIARLE et al. (2000) setzten für die Sorption von  $\text{Hg}^{2+}$  aus wäßriger Lösung ein Austauschharz mit Thiolgruppen (S-H-Gruppen, *Duolit GT-73*) ein. Das Sorptionsverhalten des Harzes ist konzentrationsabhängig und diffusionsgesteuert. Die Sorption von As(V) aus wäßriger Lösung mittels einem Fe(III)-Iminodiacetat-Harz (*Lewatit TP 207*) wurde von RAU et al. (2000) untersucht.

### Altreifen

Altreifen bestehen im Allgemeinen aus Copolymerisaten von Styrol und Butadien. Die elastischen Eigenschaften von Autoreifen werden durch Vulkanisieren des Polymergemisches mit Schwefel und produktspezifischen Zusatzstoffen erreicht.

Organische Schadstoffe werden zunächst physisorptiv an die Polymeroberfläche gebunden und danach vom Polymer absorbiert, wobei die Schadstoffe die Zwischenräume der langen Polymerketten durchsetzen (SMITH et al. 2001, ROWLEY et al. 1984). Schwermetalle werden durch den im Reifen enthaltenen Rußanteil, dessen Eigenschaften mit Aktivkohle vergleichbar sind, sorbiert (ROWLEY et al. 1984). Diese Prozesse sind diffusionsgesteuert. Ein Überblick über die Sorptivität von Altreifen aus wäßriger Lösung gibt Tab. 12.

Der Einsatz von geschredderten Reifen als Sorptionsmedium in Reaktiven Wänden wurde von SMITH et al. (2001) untersucht. Das Material zeigte eine gute Sorptivität für die organischen Schadstoffe Benzin, Paraffin, Phenol und Kresol aus wäßriger Lösung. Die mechanische Stabilität einer solchen Wand wird durch Mischen des zerkleinerten Materials (5 – 10 %) mit Kies erreicht.

Tab. 12: Altreifen als Sorbenten für organische und anorganische Stoffe.

Schadstoff	Autor(en)
Cd, Hg, Pb	ROWLEY et al. (1984)
Hg	KNOCKE & HEMPHILL (1981)
BTXE, Trichlorethylen, Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Methylenchlorid	KIM et al. (1997)

### Humasorb-Cs<sup>TM</sup>

Humasorb-Cs<sup>TM</sup> ist ein auf Huminsäurebasis hergestelltes Polymer, welches zur Sorption von Schwermetallen und organischen Schadstoffen eingesetzt werden kann. Die sorptiven Eigenschaften beruhen auf Ionenaustausch, Komplexbildung und Adsorption organischer Stoffe. Für einen potentiellen Einsatz als Sorptionsmedium in Reaktiven Wänden wurde Humasorb-Cs<sup>TM</sup> in einer Pilotanlage mit gemischtkontaminierten Wässern (Schwermetalle, Radionuklide und organische Schadstoffe) bereits erfolversprechend getestet (SCHWARTZ 1999).

## 2.3 Stofftransport und -retardation in Reaktiven Wänden

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Stofftransport im Grundwasser bzw. in Reaktiven Wänden für gelöste Stoffe unter gesättigten Bedingungen betrachtet. Der Transport von Schadstoffen hängt zum einen von der hydrologischen und physikalischen Beschaffenheit des Aquifers bzw. der Reaktiven Wand und zum anderen von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der zu transportierenden Stoffe ab. Diese Prozesse können folgender Natur sein:

- hydromechanisch: Advektion, hydrodynamische Dispersion
- chemisch-physikalisch: Sorption und Desorption
- biologisch: mikrobieller Abbau

Den Laborversuchen in der vorliegenden Arbeit wurde aufgrund der gewählten Versuchsbedingungen zugrunde gelegt, daß der Transport der Schadstoffe in Säulenversuchen durch hydrodynamische und sorptive Prozesse dominiert wird und mikrobieller Abbau keine wesentliche Rolle spielt.

### 2.3.1 Advektion

Die Grundlage für Fließvorgänge in porösen Medien bildet die Gleichung von *Darcy* (Gl. 1), welche für Sande und Kiese mit kleinen bis mittleren hydraulischen Gradienten ihre Gültigkeit hat (LANGGUTH & VOIGT 1980):

$$Q = -k_f \frac{\Delta h}{\Delta l} A = -k_f \cdot i \cdot A \quad \text{Gl. 1}$$

Q	= Durchflußmenge pro Zeiteinheit [L <sup>3</sup> T <sup>-1</sup> ]
k <sub>f</sub>	= Durchlässigkeitsbeiwert [LT <sup>-1</sup> ]
h	= Druckhöhe [L]
l	= Fließstrecke [L]
i	= hydraulischer Gradient [-]
A	= durchflossene Querschnittsfläche [L <sup>2</sup> ]

Die Durchflußmenge pro Zeit ist somit proportional zur durchflossenen Querschnittsfläche. Der Quotient aus Druckhöhendifferenz  $\Delta h$  und der Fließstrecke  $\Delta l$  wird als hydraulischer Gradient  $i$  bezeichnet.

Die Advektion beschreibt den reinen Transport gelöster Stoffe in Grundwasserfließrichtung mit der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  [LT<sup>-1</sup>] (Gl. 2). Dabei findet der advective Transport nur im durchflußwirksamen Porenraum  $n_e$  [-] statt (FETTER 1999).

$$v_a = -\frac{k_f}{n_e} \cdot i \quad \text{Gl. 2}$$

### 2.3.2 Hydrodynamische Dispersion

Die hydrodynamische Dispersion kann durch die Prozesse der *mechanischen Dispersion* und der *molekularen Diffusion* beschrieben werden.

Bei der Durchströmung eines porösen Mediums erfolgt die Ausbreitung eines gelösten Stoffes nicht nur in Fließrichtung, wie sie der rein advective Transport beschreibt. Variierende Porengrößen, die Ausbildung von Geschwindigkeitsprofilen und unterschiedlich langen Wegstrecken führen zu Fließrichtungs- und Fließgeschwindigkeitsänderungen von gelösten Stoffen (FETTER 1999). Dieser Prozeß wird als mechanische Dispersion bezeichnet. Die Dispersion hat zur Folge, daß es während des Transports von Schadstoffen mit zunehmender Entfernung vom Schadensherd zu einer Vermischung von kontaminiertem und unbelastetem Grundwasser und damit auch zur Verbreiterung

der Schadstofffront kommt (ANDERSON 1984). Diese Dispersionsprozesse werden durch den mechanischen Dispersionskoeffizient  $D_m$  [ $L^2T^{-1}$ ] beschrieben, welcher von den Eigenschaften bzw. der Dispersivität  $\alpha$  [L] des porösen Materials (z.B. Korngröße) und der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  [ $LT^{-1}$ ] abhängig ist:

$$D_m = \alpha \cdot v_a \quad \text{Gl. 3}$$

Der Dispersionskoeffizient  $D_m$  wird meist nur als longitudinaler Dispersionskoeffizient  $D_L$  angegeben, da die transversale Dispersion oft eine untergeordnete Rolle spielt.

Bei geringen Fließgeschwindigkeiten im porösen Medium gewinnen zusätzlich Diffusionsprozesse an Bedeutung. Die Diffusion ist ein physikalischer Prozeß, der aufgrund der *Brown'schen* Molekularbewegung einen Ausgleich von Konzentrationsunterschieden bis zur Gleichgewichtseinstellung bewirkt. Diffusionsprozesse sind an keine Wasserbewegung im Untergrund gebunden. Die mathematische Beschreibung der zeitlichen Änderung der Konzentration in freier Lösung infolge Diffusion in eine Richtung  $x$  (eindimensionale Betrachtung) wird durch das 2. *Fick'sche* Gesetz beschrieben (FETTER 1999):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 4}$$

Die Diffusion verläuft in porösen Medien langsamer als in freier Lösung. Aus diesem Grund wird ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  [ $L^2T^{-1}$ ] definiert, welcher die Geometrie des Bodens in Form des Tortuositätsfaktors  $\tau$  [-] beschreibt:

$$D_{\text{eff}} = \left( \frac{L}{L_e} \right)^2 D_0 = \tau \cdot D_0 \quad \text{Gl. 5}$$

Dabei ist  $L$  [L] die direkte Entfernung zwischen zwei Beobachtungspunkten im porösen Medium und  $L_e$  die effektive, in gekrümmten Bahnen verlaufende Wegstrecke.

Der molekulare und der mechanische Diffusionskoeffizient  $D_0$  bzw.  $D_m$  können zum hydrodynamischen Dispersionskoeffizient  $D_h$  [ $L^2 T^{-1}$ ] zusammengefaßt werden:

$$D_h = D_0 + D_m \quad \text{Gl. 6}$$

Der diffusive Massentransport verliert jedoch mit zunehmender Abstandsgeschwindigkeit an Bedeutung und kann bei Abstandsgeschwindigkeiten  $> 0,1$  m/d vernachlässigt werden (KINZELBACH & RAUSCH 1995).

Die Dispersion und die Advektion können zur allgemein gültigen Advektions-Dispensionsgleichung zusammengefaßt werden. Diese gilt für isotrope, homogene Böden unter gesättigten Bedingungen und beschreibt den Transport nichtreaktiver Stoffe im Aquifer. Die Gleichung lautet für den eindimensionalen Fall (FREEZE & CHERRY 1979):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_h \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gl. 7}$$

- c = Konzentration in der Porenlösung [ $M L^{-3}$ ]  
t = Zeit [T]  
x = Transportweg [L]  
 $v_a$  = Abstandsgeschwindigkeit [ $LT^{-1}$ ]  
 $D_h$  = Hydrodynamischer Dispersionskoeffizient [ $L^2T^{-1}$ ]

### 2.3.3 Sorption

Gelöste organische und anorganische Stoffe im Grundwasser unterliegen Wechselwirkungen mit dem umgebenden Aquifermaterial bzw. dem reaktiven Material in einer Sorptionswand. Der Prozeß, bei dem gelöste Stoffe an einen Feststoff an- oder eingelagert werden, wird als Sorption bezeichnet. Nach WAGNER (1992) gehören zu den wichtigsten Sorptionsmechanismen:

- Adsorption
- Fällung und Ausflockung
- Mitfällung
- Biologische Abbauprozesse
- Diffusion in „dead-end“-Poren
- mechanische Filterung und Ionenausschluß

Die Sorption bewirkt eine Verringerung der Transportgeschwindigkeit (Retardation) der gelösten Stoffe  $v_s$  [ $LT^{-1}$ ] relativ zur Abstandsgeschwindigkeit des

Grundwassers  $v_a$  [ $LT^{-1}$ ]. Der Retardationsfaktor  $R_d$  [-] wird aus dem Quotienten beider Geschwindigkeiten gebildet:

$$R_d = \frac{v_a}{v_s} \quad \text{Gl. 8}$$

Die Anziehungskräfte zwischen gelösten Substanzen und einem Feststoff können physikalischer (*van der Waals*-Kräfte), chemischer oder elektrostatischer (*Coulomb*-Kräfte) Natur sein.

### 2.3.3.1 Sorptionsmodelle

Die mathematische Darstellung der Sorptionsprozesse erfolgt mittels Adsorptionsisothermen. Dabei wird die bei unterschiedlich konzentrierten Lösungen ermittelte sorbierte Menge  $C_s$  [ $MM^{-1}$ ] gegen die nicht sorbierte Menge  $C_w$  [ $ML^{-3}$ ] im Gleichgewichtszustand (bei konstanter Temperatur) aufgetragen. Für die mathematische Beschreibung dieser Sorptionsgleichgewichte wurden mehrere Modelle entwickelt.

Das einfachste Modell beschreibt ein lineares Sorptionsverhalten mit einem entsprechendem konzentrationsunabhängigen Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösung und Feststoff (Gl. 9). Diese Form der Adsorptionsisotherme wird auch als *Henry*-Isotherme bezeichnet (Abb. 9):

$$C_s = K_d \cdot C_w \quad \text{bzw.} \quad K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad \text{Gl. 9}$$

Dabei wird  $K_d$  [ $L^3M^{-1}$ ] als Verteilungskoeffizient bezeichnet. Lineare Isothermen wurden häufig für die Sorption unpolare Stoffe an organischem Material des Bodens beschrieben (CHIOU et al. 1979, KARICKHOFF et al. 1979). Nach WEBER (1972) ist dieses Modell nur für niedrige Konzentrationen gültig.

Zur Beschreibung nichtlinearer Sorptionsisothermen können z.B. die Modelle von *Langmuir*, *Brunauer-Emmett-Teller (BET)* und *Freundlich* angewendet werden, welche über einen weiten Konzentrationsbereich ihre Gültigkeit haben. Die Sorption von Stoffen ist von deren Konzentration in der wässrigen Lösung abhängig. Ein Überblick über diese Sorptionsmodelle bieten WEBER & MILLER (1988) sowie HAUFFE & MORRISON (1974).

Weitverbreitet ist das Modell nach *Freundlich* (Abb. 9), welches auf der Annahme von ungleichwertigen Adsorptionsplätzen beruht, die aufgrund einer heterogen aufgebauten Oberfläche auch unterschiedliche Adsorptionsenergien

aufweisen können (Gl. 10). Die Isothermengleichung nach *Freundlich* lautet (Gl. 10):

$$C_S = K_F \cdot C_W^{N_F} \quad \text{Gl. 10}$$

$K_F$  [ $\text{mg}^{1-N_F} \cdot \text{l}^N \cdot \text{g}^{-1}$ ] ist die Freundlichkonstante und  $N_F$  [-] der Freundlichexponent. Die Bestimmung dieser Parameter erfolgt über Logarithmieren von  $C_S$  und  $C_W$  (Gl. 11) und anschließender Ermittlung der Funktion durch lineare Regression:

$$\log C_S = N_F \cdot \log C_W + \log K_F \quad \text{Gl. 11}$$

Dabei ist  $K_F$  der y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden und  $N_F$  deren Steigung (Abb. 9). Für den Sonderfall, daß  $N_F$  gleich 1 ist, ergibt sich aus der *Freundlich*-Gleichung wiederum die lineare Isotherme. Nach WEBER (1972) kann  $K_F$  nur als Vergleichswert des Sorptionsmaßes angewendet werden.

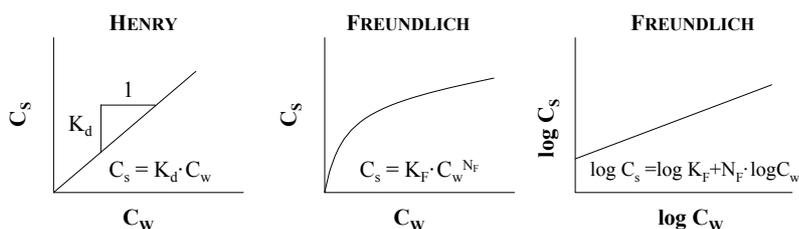


Abb. 9: Schematischer Verlauf von *Henry*- und *Freundlich*-Adsorptionsisothermen ( $C_W$  = Konzentration in der Gleichgewichtslösung,  $C_S$  = Sorbierte Menge).

Die *Freundlich*-Isotherme wird häufig zur Beschreibung des Sorptionsverhaltens von Schwermetallen (GERTH 1985, UPMEIER 1996, ROEHL 1997) und organischen Schadstoffen eingesetzt (JAYNES & BOYD 1991, MURPHY et al. 1990, WEFER-ROEHL 1994).

Die sorptionsbedingte Retardation kann auch mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten ermittelt werden. Für den linearen Fall lautet der Retardationsfaktor  $R_d$  [-] nach FREEZE & CHERRY (1979):

$$R_d = 1 + K_d \frac{\rho_d}{n} \quad \text{Gl. 12}$$

wobei  $\rho$  die Trockenraumdicke [ $\text{ML}^{-3}$ ] und  $n$  die Porosität [-] darstellen. Für nichtlineare Bedingungen (*Freundlich*) wurde ein modifizierter Retardationsfaktor  $R_F$  (FETTER 1999) eingeführt (Gl. 13):

$$R_F = 1 + N_F \cdot K_F \cdot C_W^{N_F} \cdot \frac{\rho_d}{n} \quad \text{Gl. 13}$$

### 2.3.3.2 Das $K_{OC}$ -Konzept

Die Sorption hydrophober gelöster Stoffe ist vom Organikgehalt (z.B. Huminstoffe) des umliegenden Bodenmaterials abhängig. Dieser Zusammenhang wurde in zahlreichen Untersuchungen bestätigt (KARICKHOFF et al. 1979, WEBER & MILLER 1988, LION et al. 1990). Nach LAMBERT (1968) kann somit der Verteilungskoeffizient  $K_d$  auf den Organikgehalt im Boden  $F_{OC}$  [-] bezogen und ein normalisierter Verteilungskoeffizient  $K_{OC}$  ermittelt werden:

$$K_{OC} = \frac{K_d}{F_{OC}} \quad \text{Gl. 14}$$

Dabei wird das organische Material des Bodens als Lösungsmittel für die organischen Schadstoffe betrachtet. Der  $K_{OC}$ -Wert kann somit analog zu anderen Lösungsmittel-Wasser-Verteilungskoeffizienten gesehen werden. Häufig wird zur Beschreibung des unpolaren Charakters einer Verbindung der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{OW}$  ermittelt (HANSCH et al. 1968):

$$K_{OW} = \frac{C_{OKTANOL}}{C_{WASSER}} \quad \text{Gl. 15}$$

KARICKHOFF et al. (1979) fanden folgende Beziehung zwischen dem  $K_{OC}$ - und dem  $K_{OW}$ -Wert (Gl. 16).

$$\log K_{OC} = 1,0 \cdot \log K_{OW} - 0,21 \quad \text{Gl. 16}$$

Diese Beziehung fällt bei verschiedenen Autoren unterschiedlich aus, weshalb die Bestimmung der  $K_{OW}$ -Werte und damit die Gültigkeit des  $K_{OW}$ -Konzeptes ihre Grenzen haben. Nach GRATHWOHL (1990) werden folgende Annahmen gemacht, welche nicht immer erfüllt werden:

- Die Sorption findet nur am organischen Material des Bodens statt.
- Die Sorption entspricht einer linearen Verteilung des zu sorbierenden Stoffes zwischen Wasser und dem organischen Material des Bodens.
- Das organische Material verschiedener Bodenproben verhält sich gegenüber der Sorption organischer Verbindungen gleich.

#### 2.3.3.3 Sorptionskinetik

Die bisher betrachteten Sorptionsmodelle gehen von einem Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der festen Phase aus. In Reaktiven Wänden, welche in einen Aquifer eingebracht werden, bildet sich ein dynamisches Fließsystem mit begrenzten Kontaktzeiten zwischen dem schadstoffbelasteten Grundwasser und dem reaktiven Material, welche nicht bis zur Gleichgewichtseinstellung ausreichend sein müssen. Die Betrachtung von Ungleichgewichten ist für die Sanierung kontaminierter Aquifere wichtig, da die Sanierungszeiten durch diese negativ beeinflusst werden können (MACKAY & CHERRY 1989). Die Ermittlung der Adsorptionsgeschwindigkeit ist für die Bemessung der Kontaktzeit des kontaminierten Grundwassers mit dem reaktiven Material notwendig, um eine erfolgreiche Sanierung garantieren zu können. Sie ist Grundlage für die Dimensionierung einer Sorptionswand. Grundsätzlich sind zwei Faktoren für ein Ungleichgewicht ausschlaggebend (BRUSSEAU et al. 1989):

- a) *Transportbedingtes oder physikalisches Ungleichgewicht*, welches durch einen limitierten Transport der gelösten Stoffe zu den Sorptionsplätzen des sorptiven Materials hervorgerufen wird
- b) *Sorptionsbedingtes Ungleichgewicht*, welches durch eine begrenzte Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoff und dem sorptiven Material entsteht (chemisches Ungleichgewicht)

Nach KÜMMEL & WORCH (1990) wird der zeitliche Ablauf des Adsorptionsprozesses durch vier aufeinanderfolgende Teilschritte beschrieben:

1. Transport des gelösten Stoffes an den Rand des Grenzfilmes des Sorbenten
2. Transport durch den Grenzfilm an den äußeren Rand des Sorbenten

3. Diffusion in das Innere des Sorbenten (Intrapartikeldiffusion) und/oder Diffusion im adsorbierten Zustand entlang der inneren Oberfläche (Intrasorbentendiffusion)
4. Energetische Wechselwirkung der zu sorbierenden Stoffe mit den Adsorptionsplätzen des Sorbenten

Die Teilschritte 1 und 4 laufen vergleichsweise schnell ab, weshalb die Schritte 2 und 3 die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren darstellen (KÜMMEL & WORCH 1990). Von verschiedenen Autoren wurde beobachtet, daß die Sorption von gelösten Stoffen an ein sorptives Material in zwei charakteristischen Schritten abläuft (WEBER & MILLER 1988, BRUSSEAU et al. 1991, WAGNER 1992). Zu Beginn erfolgt eine schnelle Sorption an die feste Phase (Minuten bis Stunden), da zuerst leicht erreichbare Adsorptionsplätze an der Oberfläche belegt werden. Danach wird der Sorptionsprozess langsamer (diffusionsgesteuert) und kann über längere Zeiträume (Tage – Monate) anhalten.

#### 2.3.4 Transportmodelle

Für die Beschreibung des Transports von Schadstoffen in Reaktiven Wänden bzw. in Säulenversuchen werden mathematische Modelle verwendet, welche advective, dispersive und diffusive Bewegungen sowie Adsorptionsprozesse beinhalten. Grundlage für alle Transportmodelle bildet die allgemein gültige Advektions-Dispersions-Gleichung (Gl. 7), welche den Transport nicht reaktiver Stoffe in homogenen, isotropen Böden beschreibt (FREEZE & CHERRY 1979).

##### 2.3.4.1 Gleichgewichtsmodelle

Gleichgewichtsmodelle gehen davon aus, daß im ganzen System ein Gleichgewicht zwischen den gelösten Verbindungen in der wäßrigen Phase mit der festen Phase vorherrscht. Um Transportprozesse für Schadstoffe zu beschreiben, die in Reaktiven Wänden unter Gleichgewichtsbedingungen sorbiert werden, wird in die Advektions-Dispersionsgleichung (Gl. 7) der Retardationsfaktor  $R_d$  [-] eingefügt (FREEZE & CHERRY 1979):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_h}{R_d} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{v_a}{R_d} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gl. 17}$$

Für einen Stoff, der sich konservativ verhält und nicht sorbiert wird, ist  $R_d = 1$ . Für einen reaktiven Stoff, der mit seiner Umgebung in Wechselwirkung steht, ist  $R_d > 1$ .

#### 2.3.4.2 Gleichgewichts-Kinetik-Modelle

Die sogenannten „two-site/two-region“-Modelle bilden eine Kombination aus einem Gleichgewichts- und einem Kinetikansatz (CAMERON & KLUTE 1977, VAN GENUCHTEN 1981, BRUSSEAU et al. 1989). Hierfür werden zwei Arten von Sorptionsplätzen zugrunde gelegt:

- a) *Sorptionsplätze des ersten Typs*: Hier findet eine spontane Sorption und eine schnelle Gleichgewichtseinstellung statt, weshalb ein lineares Sorptionsverhalten angenommen wird.
- b) *Sorptionsplätze des zweiten Typs*: Das Sorptionsverhalten an diesen Plätzen ist kinetikgesteuert und kann über einen längeren Zeitraum andauern. Die Sorption an diesen Plätzen kann durch zwei Faktoren begrenzt sein:
  - *Das „two-site“-Modell*: Die Sorptionsgeschwindigkeit wird durch ein chemisches Ungleichgewicht herabgesetzt.
  - *Das „two-region“-Modell*: Hier wird ein physikalisches Ungleichgewicht (begrenzter Massentransfer) zugrunde gelegt. In porösen Medien gibt es Bereiche mit advektivem Transport („mobiles“ Porenwasser) und mit minimalem advektivem Transport („immobil“), welche durch diffusiven Stoffaustausch miteinander in Verbindung stehen. Dieser Prozeß ist von der Geschwindigkeit des Porenwassers und damit auch von der Durchlässigkeit des Materials abhängig (BRUSSEAU et al. 1991).

Die Durchbruchkurven, die durch ein physikalisches oder chemisches Ungleichgewicht beeinflusst werden, sind durch einen schnellen initialen Anstieg der Kurve und durch ein Tailing charakterisiert.

CAMERON & KLUTE (1977) unterteilen den sorbierten Anteil in eine kinetische ( $S_1$ ) und eine Gleichgewichts-Fraktion ( $S_2$ ), welche unabhängig voneinander sind. Die kinetische Fraktion wird durch ein Modell erster Ordnung beschrieben:

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = k_1 \frac{n}{\rho_d} \cdot C_S - k_2 S_1 \quad \text{Gl. 18}$$

wobei  $k_1$  die Adsorptions- und  $k_2$  die Desorptionsrate darstellen.

Die Gleichgewichtsfraktion beruht auf einer linearen Adsorptionsisotherme mit dem entsprechenden Verteilungskoeffizienten  $K_d$ :

$$S_2 = K_d \frac{n}{\rho_d} \cdot C_S \quad \text{Gl. 19}$$

Die gesamte sorbierte Menge  $S$  wird durch die Summe beider Fraktionen  $S_1$  und  $S_2$  gebildet:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial t} \quad \text{Gl. 20}$$

Addiert man entsprechend Gl. 18 und Gl. 19, erhält man die Gleichung für das Gleichgewichts-Kinetik-Modell:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_1 \frac{n}{\rho_d} \cdot C_S - k_2 S_1 + K_d \frac{n}{\rho_d} \cdot \frac{\partial C_S}{\partial t} \quad \text{Gl. 21}$$

## 3 MATERIAL UND METHODEN

### 3.1 Auswahl der Untersuchungsmaterialien

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Zeolith (Klinoptilolith) als Sorbent in Form eines Kationentauschers für Schwermetalle (Cu, Zn, Hg) gewählt. Dieser Klinoptilolith sowie ein Diatomit wurden als Ausgangsmaterial für die Oberflächenmodifizierung mit Chlorsilanen zur Sorption unpolarer aromatischer Schadstoffe eingesetzt. Elementares Kupfer in Form von Cu<sup>0</sup>-Spänen wurde für die Entfernung von Hg aus wässriger Lösung mittels Amalgamierung untersucht.

#### 3.1.1 Charakterisierungsmethodik

##### 3.1.1.1 Mineralogische Untersuchungen

Der qualitative Mineralbestand der verwendeten Materialien wurde mit einem Röntgen-diffraktometer *Siemens D-500* mit CuK<sub>α</sub>-Röhre ermittelt. Für die Herstellung der Pulverpräparate wurden die Proben bei 60 °C getrocknet, gemörsert und 1 min in der Achatmühle gemahlen. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung der JCPDS-Datei (ICDD 1983). Die Bestimmung von Tonmineralen erfolgte über die Auswertung von Texturpräparaten, welche durch Aufpipettieren der Probensuspension (Fraktion < 2 µm) auf einen Glasträger hergestellt wurden.

Für die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden die gefriergetrockneten Proben auf einen Probenträger geklebt, mit Leitsilber überzogen, entgast und anschließend mit einer Goldschicht bedampft. Die Proben werden im Rasterelektronenmikroskop mit einem Elektronenstrahl abgerastert und die sich dabei herauslösenden Elektronen zu einem Bild verarbeitet. Die Vergrößerungsfaktoren der Aufnahmen sind den jeweiligen Abbildungen zu entnehmen.

##### 3.1.1.2 Bodenchemische und -physikalische Untersuchungen

Das Wasseraufnahmevermögen wurde zur Charakterisierung des Probenmaterials sowie zum Nachweis der Oberflächenmodifizierung mittels Chlorsilanen nach DIN 18 132 (1993) im *Enslin/Neff*-Gerät durchgeführt. Die gemahlene Proben wurden bis zur Gewichtskonstanz bei 60 °C getrocknet. Die Ver-

suchsdauer betrug 24 h. Die Verdunstung wurde über eine entsprechende parallele Verdunstungsmessung korrigiert.

Der organische Kohlenstoffgehalt der Proben wurde mittels TOC-Analysator (*Elementar Analysensystem GmbH*) mit einer Zusatzeinheit zur Messung von Feststoffen gemessen. Für die Bestimmung des TOC wurde die Differenzmethode verwendet. Dabei werden der Gesamtkohlenstoffgehalt durch Verbrennung des Probenmaterials zu CO<sub>2</sub> (TC = *Total Carbon*) und der anorganische Kohlenstoffgehalt durch Säureaufschluß (TIC = *Total Inorganic Carbon*) parallel bestimmt und der TOC-Gehalt rechnerisch aus der Differenz von TC und TIC ermittelt. Die TOC-Bestimmung war für den Nachweis der Oberflächenmodifizierung mit Chlorsilanen relevant. Die Proben wurden vor der Messung bei 60 °C getrocknet und gemahlen.

Die Kationenaustauschkapazität wurde nach dem Ammoniumacetatverfahren (HUANG & ROADS 1989, KANG & WADA 1988) sowie nach der Silberthioharnstoffmethode (CHHABRA et al. 1975) bestimmt.

Mit der Ammoniumacetatmethode werden die in der Probe enthaltenen primären Kationen Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup> gegen Ammonium ausgetauscht und bestimmt. Für eine Gegenbestimmung kann das Ammonium wiederum durch eine Kaliumchloridlösung zurückgetauscht werden. Die Summe der rückgetauschten Ammoniumionen sollte mit der Summe der ausgetauschten Kationen übereinstimmen.

Vorteil der Silberthioharnstoffmethode ist, daß die Austauschkapazität und die austauschbaren Kationen in einem Schritt bestimmt werden können. Hierfür wurde die Probe mit einer Silberthioharnstofflösung versetzt. Aus der Differenz der Silberionen in der Ausgangslösung und der Lösung nach Versuchsende ergibt sich die KAK der Probe. Gleichzeitig wurden die ausgetauschten Kationen bestimmt.

Die Meßwerte wurden in meq/100g Probe umgerechnet. Die genauen Vorschriften für diese Methoden sind auch aus UPMEIER (1996) zu entnehmen.

Die thermische Analyse wurde mit dem Gerät *STA 409 (Netzsch)* durchgeführt. Die Thermoanalyse ist ein Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische (z.B. Gewichtsabnahme: TG- und DTG-Kurven) und chemische (endotherme und exotherme Reaktionen: DTA-Kurve) Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist. Für die

Messung wurden luftgetrocknete, gemörserte Proben mit einer Einwaage von 0,06 g verwendet. Das Temperaturprogramm wurde bei einer Anfangstemperatur von 20 °C gestartet und bei 800 °C bzw. 900 °C beendet. Die Heizrate betrug 5 °C/min. Im Ofenraum herrschte eine Sauerstoffatmosphäre.

Mit der Stickstoffporosimetrie kann die Porenverteilung und die spezifische Oberfläche eines Materials bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um ein volumetrisches Verfahren. Ausgehend von einem Hochvakuum wird eine bestimmte Menge Stickstoff unter kontrollierten Druckbedingungen in die Probe geleitet, welche sich in einem geeichten Probenbehälter befindet. Die Probe nimmt an der Oberfläche den Stickstoff bis zur Sättigung auf. Über die Bestimmung der adsorbierten Gasmenge (Adsorptionstheorie) kann die spezifische Oberfläche und die Porenverteilung ermittelt werden. Die Messungen erfolgten an einem Porosimeter Typ *OMNISORP 360*. Vorbereitend zur Messung wurden die Proben in flüssigem Stickstoff schockgefrostet und am Hochvakuum entgast. Die Einwaage lag zwischen 0,5 und 1,5 g.

Die Korndichte wurde mittels Kapillarpyknometer nach DIN 18 132 bestimmt.

Die Bestimmung des Boden-pH-Wertes der eingesetzten Materialien erfolgte nach DIN 19 684, Teil 1 (1977). Hierfür wurden 10 g der bei 60 °C vorge-trockneten und gemahlene Probe in 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub> bis zur Dispergierung aufgeschüttelt und 1 h stehen gelassen. Der pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode InLab 420 in Kombination mit einem pH-Meter 197 (beides von der Fa. *WTW*) gemessen. Die Kalibrierung der Sonde erfolgte über die Zweipunktkalibriermethode.

### 3.1.2 Klinoptilolith

Der aus Transkarpatien stammende Klinoptilolith wurde von der Fa. *Greentrade Zeolith Handelsgesellschaft mbH, Linz* bezogen (Körnungen 0,2 – 0,6 mm, 1 – 3 mm). Der zeolithische Tuff besteht neben dem Klinoptilolith-Anteil (> 80 %, laut *Greentrade Zeolith Handelsgesellschaft mbH*) aus Quarz, Feldspat und Illit (Abb. 10). Die Darstellung des Texturpräparates befindet sich im Anhang (Abb. 54). Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung ist in Tab. 50 zusammengestellt (Anhang). Die Zeolithkörner besitzen eine grünlich-graue Farbe.

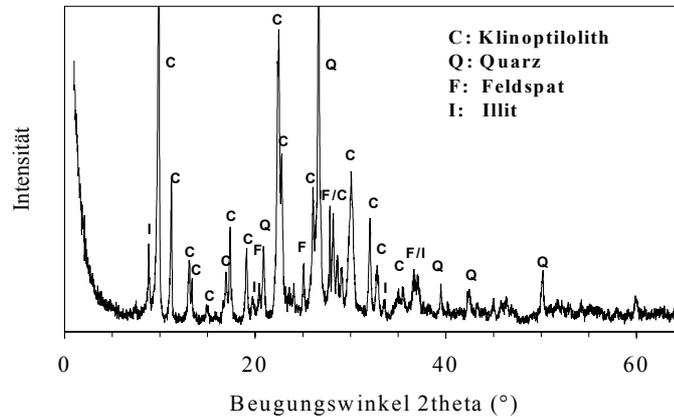


Abb. 10: Röntgendiffraktogramm des eingesetzten Klinoptilolithes (Pulverpräparat).

Der Klinoptilolith wurde zusätzlich in seine Na-Form (Na-Klinoptilolith) überführt, um eine Erhöhung der Kationenaustauschkapazität zu erreichen. Hierfür wurden 10 g Probe mit 100 ml einer 4 M NaCl-Lösung für 24 h bei 100 °C behandelt (MISAELIDES & GODSELITSAS 1995).

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) des Klinoptilolithes und des Na-Klinoptilolithes wurde mit der Ammoniumacetat- sowie mit der Silberthioharnstoffmethode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 13 aufgeführt.

Die relativ hohe KAK des Klinoptilolithes bestätigt den hohen Klinoptilolithgehalt der Probe. Ähnliche KAKs um 122 – 126 meq/100 g erhielt UPMEIER (1996) von Zeolithen mit vergleichbarem Klinoptilolithgehalt. Die Konvertierung des Klinoptilolithes in seine Na-Form erzielte eine Erhöhung der KAK gegenüber dem natürlichen Klinoptilolith um etwa 30 %. Vor allem durch den Austausch von Kaliumionen, welche aufgrund ihrer Größe und geringen Hydratisierung bevorzugt sorbiert werden, wird die Selektivität gegenüber anderen Ionen, z.B. Schwermetallen, erhöht (SEMMENS & MARTIN 1988, KESRAOUL-OUKL et al. 1993).

Die Ammoniumacetatmethode ergab eine relativ gute Übereinstimmung der Summe der ausgetauschten Kationen mit der rückgewonnenen Ammoniummenge. Die Menge der Ammoniumionen ist kleiner als die Summe der primären Kationen, da es aufgrund seiner Größe sehr gut vom Zeolith sorbiert und

vermutlich nicht vollständig durch die Kaliumlösung ausgetauscht wird. Bei der Silberthioharnstoffmethode hingegen gibt es keine Übereinstimmung der sorbierten Silbermenge mit der Summe der ausgetauschten Kationen. Dies liegt vor allem daran, daß der Silberthioharnstofflösung Ammoniumacetat als Puffer zugegeben wird und das Ammonium bevorzugt sorbiert wird. Aufgrund dessen kann die KAK bei dieser Methode lediglich anhand der ausgetauschten Kationen gemessen werden. Die Summe der primär ausgetauschten Kationen stimmen für beide Methoden jeweils für den Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith gut überein.

Tab. 13: Kationenaustauschkapazitäten (Ammoniumacetat- und Silberthioharnstoff-methode) und primäre Kationen des natürlichen und des Na-ausgetauschten Klinoptilolithes (alle Angaben in meq/100 g).

Methoden / Probe	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	KAK	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / Ag <sup>+</sup>
<i>Ammoniumacetatmethode</i>						<i>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>
Klinoptilolith	79,6	39,6	24,4	1,5	145,1	130,6
Na-Klinoptilolith	165,4	2,3	7,1	1,8	176,6	157,1
<i>Silberthioharnstoffmethode</i>						<i>Ag<sup>+</sup></i>
Klinoptilolith	70,4	32,4	26,0	3,8	133,6	25,7
Na-Klinoptilolith	165,9	2,1	0,5	0,1	168,6	10,4

Die mit Stickstoff gemessene spezifische Oberfläche weist mit 16 m<sup>2</sup>/g einen sehr geringen Wert auf, was darauf zurückzuführen ist, daß die N<sub>2</sub>-Moleküle mit einer Größe von 16,2 Å für die Zeolithkanäle zu groß sind. Es wurde daher nur die äußere Oberfläche bestimmt. Ähnliche Werte erzielte UPMEIER (1996) für verschiedene Zeolithe, wobei die Messungen mit Wasserdampfadsorption (hier nicht verfügbar) Werte um > 200 m<sup>2</sup>/g ergaben.

Weitere chemisch-physikalische Eigenschaften des Klinoptilolithes bzw. Na-Klinoptilolithes sind:

Korndichte $\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,3
Trockenraumdichte $\rho_d$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,1

Porosität $n = 1 - \rho_d / \rho_s$ [-]	0,52
Wasseraufnahmevermögen [%]	79
Boden-pH	6,6

### 3.1.3 Diatomit

Der Diatomit wurde von der Fa. *United Minerals* (Produkt: Axis Fine, Korngröße 0,25 – 0,85 mm) bezogen. Dabei handelt es sich um ein bei 850 °C vorkalziniertes Produkt, welches zu 90 % aus röntgenamorphem SiO<sub>2</sub> besteht. Die restlichen 10 % setzen sich überwiegend aus Aluminium-, Mangan- und Eisenoxiden zusammen, welche dem ansonsten weißen Diatomit im gemahlene Zustand eine leicht bräunliche Färbung verleihen (BENDA et al. 1977). Durch die Kalzinierung geht ein Teil des amorphen Kieselgels in kristalline Kieselsäure über. REM-Aufnahmen des Diatomites zeigt Abb. 11.

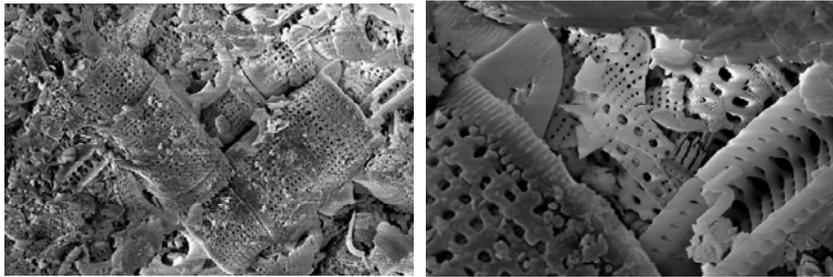


Abb. 11: REM-Aufnahmen des Diatomites (Vergrößerung links: 3800-fach, rechts 17000-fach).

Die KAK des Diatomites wurde mit der Ammoniumacetatmethode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 14 zusammengefaßt. Erwartungsgemäß besitzt der Diatomit aufgrund seiner Struktur eine sehr kleine KAK.

Tab. 14: KAK (Ammoniumacetatmethode) und primär ausgetauschte Kationen meq/100 g des Diatomites.

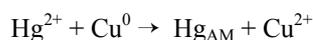
Probe	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	KAK	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Diatomit	0,8	0,5	2,5	1,7	5,5	4,2

Weitere chemisch-physikalische Eigenschaften des Diatomites sind:

Korndichte $\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,0
Trockenraumdichte $\rho_d$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0,7
Porosität $n = 1 - \rho_d / \rho_s$ [-]	0,65
Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	20
Wasseraufnahmevermögen [%]	120
Boden-pH	5,3

### 3.1.4 Elementares Kupfer (Cu<sup>0</sup>)

Elementares Kupfer (Cu<sup>0</sup>) wurde in der vorliegenden Arbeit für die Entfernung von Quecksilber aus wäßriger Lösung mittels Amalgamierung (Legierungsbildung) eingesetzt. Dieser Festlegungsprozeß wird nicht zu den Sorptionsmechanismen im eigentlichen Sinne gezählt, da es sich hierbei um einen physikalischen Lösungsprozeß handelt, welcher mit einer Reduktion einhergeht. Als unedleres Metall kann Cu<sup>0</sup> mit Hg eine Legierung bilden (JANDER & BLASIIUS 1989, geändert):



Dabei wird elementares Hg direkt amalgamiert, Hg(I) und Hg(II) werden zu elementarem Hg reduziert und amalgamiert. Gleichzeitig wird Cu<sup>2+</sup> in die Lösung abgegeben (entsprechend der amalgamierten Menge an Hg<sup>2+</sup>). Das neu gebildete Amalgam ist eine stabile Quecksilberlegierung (HOLLEMAN & WIBERG 1995).

Legierungen sind metallische Mehrstoffsysteme, bestehend aus Metallen, die in einem bestimmten Mischungsverhältnis ineinander löslich sind. Bekannte Cu-Legierungen sind Messing (Cu-Zn), Bronze (Cu-Sn) und Neusilber (Cu-Ni-Zn). Quecksilber ist bis etwa 45 % bei Raumtemperatur in Kupfer löslich (PREDEL 1994).

Für die Amalgamierung von Hg an Cu<sup>0</sup> wurden zum Vergleich zwei Cu<sup>0</sup>-Sorten eingesetzt: chemisch reine Cu<sup>0</sup>-Späne (*Fluka*), im Folgenden als Cu-rein bezeichnet, und Recycling-Cu<sup>0</sup>-Späne (Schrotthandel), nachfolgend Cu-Späne genannt (Abb. 12).

Die Recycling-Späne wurden vor dem Einsatz in Laborversuchen vom zur Verarbeitung benötigten Maschinenöl mittels Dichlormethan gereinigt. Der

Reinheitsgrad beider Cu<sup>0</sup>-Sorten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt.

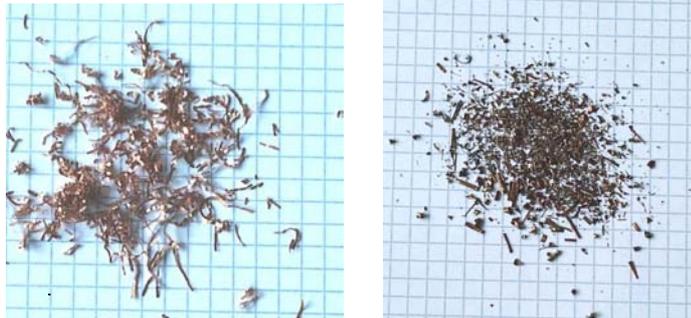


Abb. 12: Aufnahme der Cu<sup>0</sup>-Späne (rein) von *Fluka* (links) und der Recycling-Cu<sup>0</sup>-Späne (rechts). Die Länge zweier Karos entspricht 1 cm.

Wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften sind:

Korndichte $\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ] (HOLLEMAN & WIBERG 1985)	8,89
Trockenraumdichte $\rho_d$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,2
Porosität $n = 1 - \rho_d / \rho_s$ [-]	0,86
Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	< 0,1
Wasseraufnahmevermögen [%]	n.b.
pH (in 0,01 M CaCl <sub>2</sub> )	6,4

### 3.2 Oberflächenmodifizierung eines Diatomites und Zeolithes mit Chlorsilanen

Für die Sorption organischer Schadstoffe aus wässriger Lösung wurden der Klinoptilolith und der Diatomit (Kap. 3.1.2 und 3.1.3) durch Oberflächenmodifizierung mit Chlorsilanen (vgl. Kap. 2.2.8.2) chemisch verändert. Die verwendeten Chlorsilane Trimethylchlorsilan (TMSCl), *tert*-Butyldimethylchlorsilan (TBDMSCl), Dimethyloctadecylchlorsilan (DMODSCl) und Diphenyldichlorsilan (DPDSCl) (alle *Fluka*, Reinheit > 98 %) zeichnen sich durch unterschiedliche Kopfgruppen und chemische Eigenschaften aus. Die Struktur- und Summenformeln der Silane, die im Fol-

genden verwendeten Abkürzungen, sowie die entsprechenden Reaktionsbedingungen sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Die Versuchsanordnung zur Oberflächenmodifizierung bestand aus einem heizbaren Magnetrührer mit Thermostat (Temperaturkonstanz), einem Ölbad (gleichmäßige Temperaturverteilung), einem Zweihals-Rundkolben sowie aus einem Rückflußkühler mit Abgang und einem stickstoffgefüllten Ballon (Abb. 13).

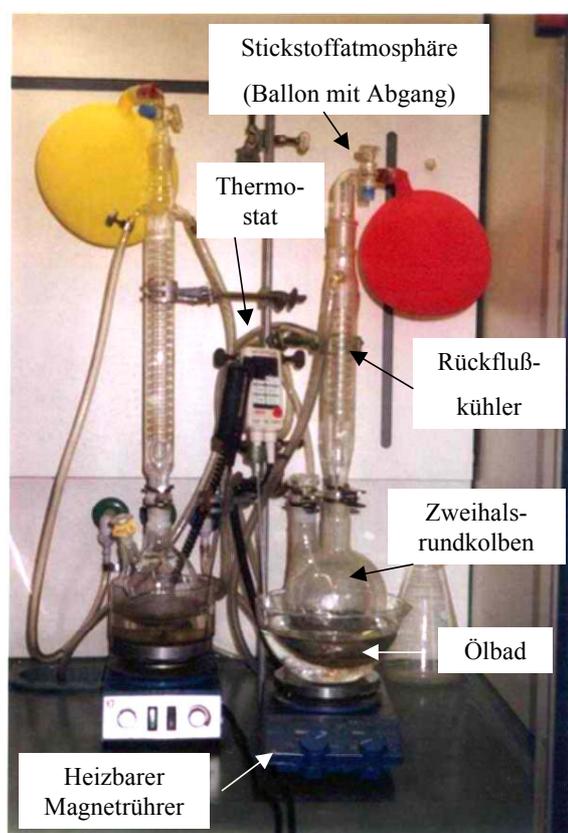
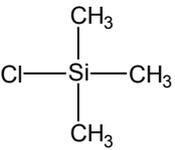
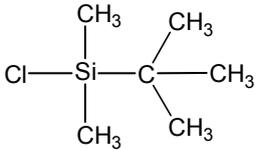
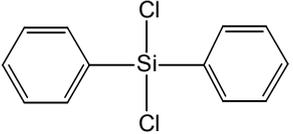
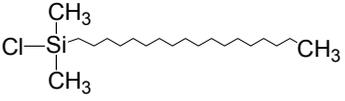


Abb. 13: Aufbau der Apparatur für die Oberflächenmodifizierung.

Tab. 15: Struktur- und Summenformel der verwendeten Chlorsilane und entsprechende Reaktionsbedingungen für einen Reaktionsansatz (10 g Probe, 40 ml Pyridin).

Chlorsilane			Reaktionsbedingungen	
Summenformel	Strukturformel <i>Kopfgruppe</i>	Molmasse [g/mol]	Silanmenge [g]	Temp. [°C]
Trimethylchlorsilan $C_3H_9ClSi$ (TMSCl)	 <i>trimethyl</i>	108,66	10	45
<i>tert</i> -Butyldimethylchlorsilan $C_6H_{15}ClSi$ (TBDMSCl)	 <i>tert-butyl-dimethyl</i>	150,73	13,8	80
Diphenyldichlorsilan $C_{12}H_{10}Cl_2Si$ (DPDSCl)	 <i>diphenyl</i>	253,21	23,4	80
Dimethyloctadecylchlorsilan $C_{20}H_{43}ClSi$ (DMODSCl)	 <i>dimethyl-octadecyl</i>	347,11	32	80

Voraussetzung für das Gelingen der Reaktion sind wasserfreie Bedingungen, da die Silane bei Anwesenheit von Wasser hydrolysieren. Aus diesem Grund wird eine geschlossene Apparatur unter Stickstoffatmosphäre benötigt, damit kein Wasser aus der Luft in das Reaktionsgemisch eintreten kann. Zudem sollten die Chemikalien weniger als 0,02 % Wasser enthalten.

Für den Organophilierungsvorgang wurde eine exemplarische Vorschrift zur Herstellung von modifiziertem Kieselgel aus GOTTWALD (1993) entnommen und verändert. Für einen Reaktionsansatz wurden 10 g der getrockneten Zeolith- bzw. Diatomitproben (24 h bei 105 °C) in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen und 40 ml Pyridin zugegeben. Pyridin ist ein basisches Lösungsmittel, welches die entstehende HCl puffert. Danach wurden 92 mmol des entsprechenden Chlorsilans zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 10 °C unter dem Siedepunkt der flüchtigsten Komponente (s. Tab. 15) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt. Während der Reaktionszeit wurde das Gemisch gelegentlich gerührt, um Kornabrieb zu vermeiden. Nach Reaktionsende (24 h) wurde das oberflächenmodifizierte Material mit deionisiertem Wasser und Aceton gereinigt, um überschüssige Basen-, Hydrochlorid- und Chlorsilanreste auszuwaschen. Anschließend wurde die Probe bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, um restliche Lösungsmittelrückstände aus den Poren zu entfernen.

Um eine höhere Belegung der Oberfläche mit Chlorsilanen und somit eine bessere Sorptionskapazität zu erreichen, wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Für die Reaktion mit DPDSCl wurde die Reaktionszeit auf 48 h erhöht, sowie der gesamte Organophilierungsprozeß wiederholt. Zudem wurde der Klinoptilolith vor der Oberflächenmodifizierung in seine H-Form überführt, um eine höhere Anzahl an Silanolgruppen zu erhalten (Abb. 14). Nach CHEN (1976) wird dies durch Dealuminierung mit 2 M HCl für 1 h (30 ml HCl-Lösung für 1 g Zeolith) und darauffolgender Trocknung bei 750 °C erreicht.

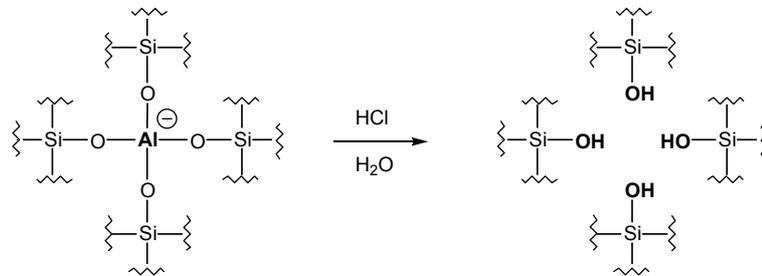


Abb. 14: Überführung des Klinoptiloliths in seine H-Form mit 2 M HCl.

Die so erhaltenen oberflächenmodifizierten Materialien (Diatomit und Zeolith) wurden auf ihre sorptiven Eigenschaften für organische Schadstoffe in Batch- und Säulenversuchen untersucht.

### 3.3 Durchführung der Batchversuche

Ziel der Batchversuche war, das Sorptionsverhalten des Probenmaterials gegenüber ausgewählten Schadstoffen bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Schadstoffkonzentrationen, Reaktionszeit, Korngröße, pH-Wert, Ionenstärke) zu ermitteln. Um möglichst reale Sorptionsbedingungen im Grundwasser zu simulieren, wurden neben Versuchen mit Schwermetallen in destilliertem Wasser auch Batchversuche in einer 0,01 M Calciumchlorid-Matrixlösung durchgeführt. Dadurch konnte die Sorptionskapazität bezüglich der verwendeten Schadstoffe in Anwesenheit von Konkurrenzionen getestet werden. Dies ist insbesondere für den Klinoptilolith als Kationenaustauscher von Bedeutung.

Das Probenmaterial wurde vor Versuchsbeginn bei 60 °C im Ofen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Für die organischen Lösungen wurden Borosilikatglasgefäße mit Teflondichtung benutzt. Die Proben wurden über einen bestimmten Zeitraum auf einem Horizontalschütteltisch bei mittlerer Geschwindigkeit und konstanter Raumtemperatur (20 °C) mit der entsprechenden Schadstofflösung geschüttelt. Lösungen, welche organische Schadstoffe enthalten, wurden unter Lichtausschluß geschüttelt. Bei Versuchen mit Schwermetalllösungen wurde mit zwei und bei organischen Schadstoffen mit drei Parallelproben gearbeitet. Das Feststoff/Lösungs-Verhältnis betrug für

alle durchgeführten Versuche mit Zeolithen 1:40 und für die organophilen Materialien bzw. für die Cu<sup>0</sup>-Späne 0,3:20.

Nach Abschluß der gewünschten Schütteldauer wurden die Proben zentrifugiert (für 15 min bei 2500 U/min), abdekantiert und die Schadstoffkonzentration der Gleichgewichtslösung bestimmt. Die sorbierte Stoffmenge errechnet sich über die Differenz zur Ausgangslösung:

$$C_a = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad \text{Gl. 22}$$

- $C_a$  : adsorbierte Menge pro Gramm Einwaage [mg/g]  
 $C_0$  : Konzentration der Lösung vor dem Batchen [mg/l]  
 $C$  : Konzentration der Lösung nach dem Batchen [mg/l]  
 $V$  : Volumen der Lösung [l]  
 $m$  : Trockenmasse der eingewogenen Probe [g]

### 3.3.1 Adsorptionsisothermen

Für die Erstellung von Adsorptionsisothermen wurde das Probenmaterial mit unterschiedlich konzentrierten Schadstofflösungen versetzt und bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes geschüttelt. Für die Schwermetalllösungen Zink und Kupfer wurde ein Konzentrationsbereich von 1 mg/l bis 3000 mg/l und für Quecksilberlösungen ein Bereich von 0,001 mg/l bis 10 mg/l gewählt. Für die organischen Verbindungen wurden aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit in Wasser die Ausgangskonzentrationen von 1 mg/l bis maximal 300 mg/l angesetzt (Naphthalin bis 20 mg/l, o-Xylol bis 100 mg/l, Toluol bis 300 mg/l).

### 3.3.2 Reaktionskinetik

Für eine optimale Bemessung einer Sorptionswand muß aufgrund ihrer in der Regel hohen hydraulischen Durchlässigkeit eine maximale Sorptionsfähigkeit erreicht werden. Hierfür ist es notwendig, je nach Fließgeschwindigkeit des belasteten Grundwassers und somit der Aufenthaltsdauer in der Reaktiven Wand, die Sorptionsfähigkeit des zu untersuchenden Materials in Abhängigkeit von der Zeit zu kennen. Zur Ermittlung reaktionskinetischer Prozesse wurden Batchversuche in Abhängigkeit von der Schütteldauer durchgeführt. Die Versuchszeiten lagen bei 5 min, 30 min, 1 h, 2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h und 10 d.

### 3.3.3 Stabilität

Schwermetalle werden in Form ihrer in Wasser löslichen Kationen nur bei niedrigen pH-Werten transportiert. Aus diesem Grunde wurde die Sorptionsfähigkeit des Klinoptilolithes gegenüber Schwermetallen (Konzentration: 10 mg/l und 100 mg/l) bei pH-Werten von 2, 4 und 6 getestet. Die Schütteldauer betrug 96 h. Die pH-Werte wurden täglich neu mit geringen Mengen 9 %-iger HCl bzw. mit 0,05 %-iger NaOH eingestellt.

Die Sorption organischer Schadstoffe an das organophilisierte Material (Kap. 4) wurde für pH 3 und pH 10 sowie für unterschiedliche Ionenstärken (0,01 M und 1 M CaCl<sub>2</sub>) untersucht. Zudem wurde das organophile Material einem organischen Lösungsmittel (o-Xylol) ausgesetzt, bei 100 °C für 24 h regeneriert und anschließend ein Batchversuch mit organischen Schadstoffen durchgeführt (Konzentration: 10 mg/l). Das nach den Batchversuchen mit Schadstoffen belegte Material wurde mehrfach regeneriert und erneut gebatcht. Die Schütteldauer betrug jeweils 96 h.

## 3.4 Durchführung der Säulenversuche

Zur Simulation des Transportverhaltens gelöster organischer und anorganischer Stoffe in einer reaktiven Wand wurden Durchströmungsversuche in Säulen durchgeführt. Das Retardationsvermögen des zu untersuchenden reaktiven Materials bezüglich ausgewählter Schadstoffe wurde über Durchbruchkurven ( $C/C_0 = 0,5$  mit  $C$  = gemessene Konzentration im Eluat und  $C_0$  = eingesetzte Konzentration, WAGNER 1992) in Abhängigkeit des Porenvolumens (PV) ermittelt.

In erster Linie wurden kleindimensionierte Säulenversuche ( $V = 20 \text{ cm}^3$ ) durchgeführt, da durch den einfachen Versuchsaufbau in kurzer Zeit möglichst viele Parameter wie Korngröße, Schadstoffkonzentration und Abstandsgeschwindigkeit variiert werden konnten.

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der auf diesem Weg erhaltenen Ergebnisse wurde der Versuchsmaßstab vergrößert ( $V = 6360 \text{ cm}^3$ ) und ausgewählte Versuche (für Zn) wiederholt.

### 3.4.1 Versuchsaufbau

#### Kleindimensionierte Säulenversuche

Die kleindimensionierten Durchströmungsversuche wurden in 20 ml PE-Einwegspritzen bzw. in Glasfritten (enthalten eingebauten Filter der Porosität

0) in entsprechender Größe durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 15 dargestellt. Ein Überblick über die verwendeten Säulenmaterialien für die entsprechenden Schadstoffe gibt Tab. 16.

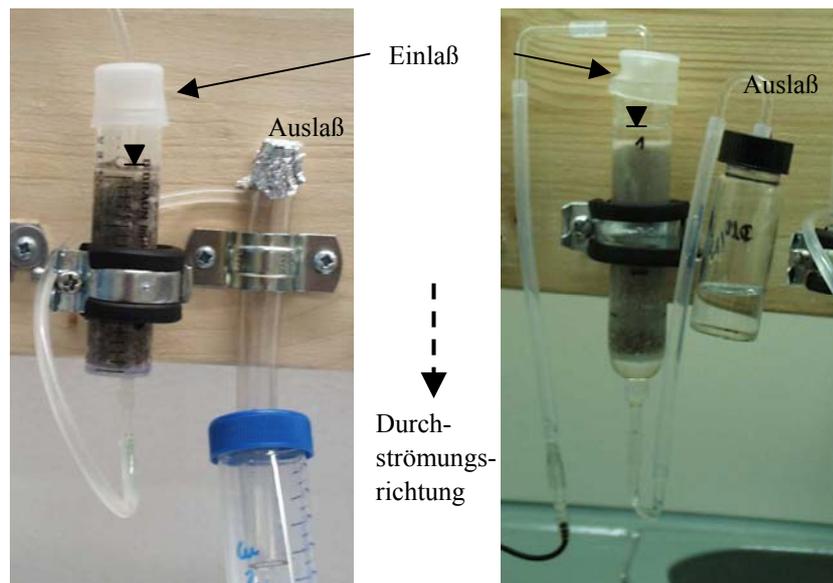


Abb. 15: Versuchsaufbau der kleindimensionierten Säulen (links: Anorganik, PE-Einwegspritze, rechts: Organik, Glasfritte).

Tab. 16: Verwendete Säulenmaterialien für verschiedene Schadstoffe.

Schadstoff	Säule	Schlauchmaterial	Filter	Eluatbehälter
$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	20 ml PE- Einwegspritze $\text{Ø} = 2 \text{ cm}$	Tygon	Vlies	PE- Zentrifugen- röhrchen
Naphthalin	Glasfritte $\text{Ø} = 2 \text{ cm}$	Fluran (Pumpe) FEP, Glas	Kies + Glas- filter	Borosilikatglas mit Deckel und Teflondichtung

Die Säulen wurden von oben nach unten durchströmt, wobei der Durchfluß über eine regelbare Peristaltikpumpe eingestellt wurde. Um bei der hohen Durchlässigkeit ( $k_f$ -Wert je nach Korngröße bis zu  $6 \cdot 10^{-4}$  m/s; berechnet nach Hazen (LANGGUTH & VOIGT 1980) aus Sieblinienkurve der verwendeten Sande (Produktinformation der Fa. *Dorfner*, Hirschau)) der Säulenfüllung gesättigte Bedingungen aufrecht halten zu können, wurde der Eluatauslaß zur Probenoberkante zurückgeführt (Abb. 15). Die Beprobung der Säule ist nur am Auslaß möglich. Die Bestimmung der Eluatmenge erfolgte über Wägung.

#### Versuchsaufbau der großen Säule

Die größer dimensionierten Versuche (Schwermetalle) wurden in einer Plexiglassäule mit 1 m Länge und 9 cm Durchmesser von LITTIG (2001) durchgeführt. Diese Säule bot die Möglichkeit zur tiefendifferenzierten Probennahme, da neben dem Eluatauslaß neun weitere Probennahmestellen eingebaut wurden (Abb. 16).

Die unterste Probennahmestelle A befand sich 15 cm oberhalb der Säulenunterkante. Die weiteren 8 Probennahmestellen B-I folgten jeweils im Abstand von 10 cm. Für die Probennahme wurden speziell angefertigte Kanülen aus V2A-Edelstahl verwendet, die an der Spitze geschlossen und seitlich mit 12 Löchern versehen waren. An die Kanülen waren Hochdruckhähne aus Polycarbonat angeschlossen. Die Durchströmung erfolgte von unten nach oben. Da die Schadstofflösung punktuell an der Säulenbasis zugeführt wurde, wurde ein Kiesfilter von 10 cm Mächtigkeit mit abschließendem Geotextil zwischen der untersten Probennahmestelle A und der Säulenunterkante eingebaut, um eine gleichmäßige Verteilung der Schadstofflösung in der Säule zu erhalten. Der Durchfluß durch die Säule wurde mit einer regelbaren Peristaltikpumpe eingestellt und die Eluatmengen über Wägung bestimmt.

#### Einbau der Säulenfüllung

Die Säulenfüllung, bestehend aus einem definierten Anteil an reaktivem Material und einem schwer verdichtbaren Quarzsand (Dorsilit Nr. 9 S und Nr. 5 G der Firma *Dorfner*, Hirschau), wurde vor dem Einbau durch gründliches Vermischen homogenisiert. Der Anteil des reaktiven Materials ist immer in Gewichtsprozent angegeben. Der Quarzsand ist gegenüber Schwermetallen und organischen Schadstoffen inert. Die Korngröße des reaktiven Materials wurde in etwa der des Sandes (0,2 – 0,6 mm und 1 – 3 mm) angepaßt. Der Einbau der Säulenfüllung erfolgte durch lagenweises Einrütteln und Andrü-

cken. Die gepackten Säulen wurden langsam von unten nach oben mit entionisiertem Wasser befüllt, um Lufteschlüsse zu minimieren.

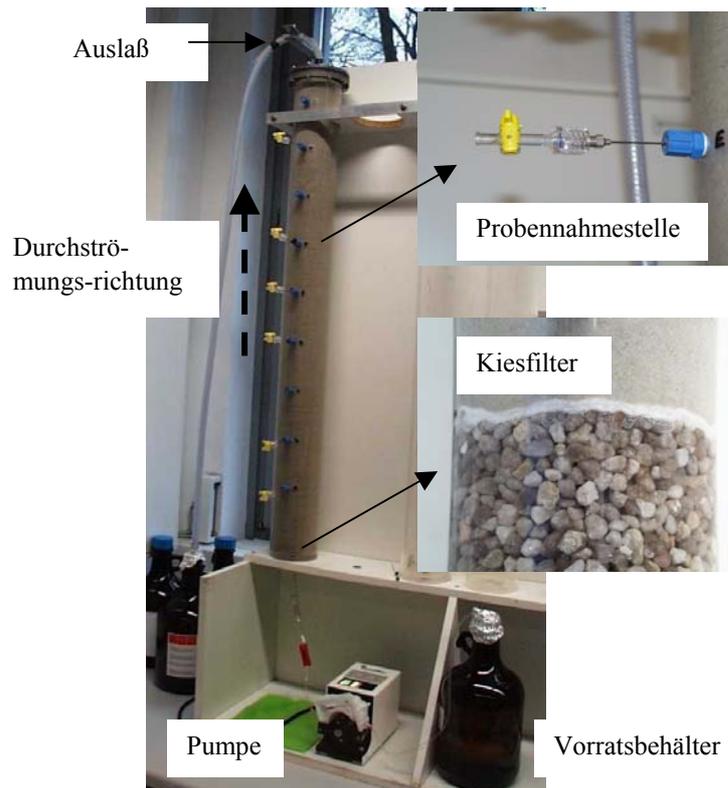


Abb. 16: Versuchsaufbau der großen Säule (verändert, aus LITTIG 2001).

### 3.4.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Zur Simulation natürlicher Bedingungen im Grundwasserleiter wurden die Versuche unter gesättigten Bedingungen durchgeführt und die Schadstofflösungen in einer 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Matrixlösung angesetzt. Die Matrixlösung übernahm dabei mehrere Funktionen:

- Das Cl<sup>-</sup>-Ion wurde als Tracer verwendet
- Simulation der Ionenstärke eines natürlichen Grundwassers
- Minimierung von Lösungsprozessen aus dem Probenmaterial

Die gewählte Versuchsanordnung erlaubt die Bestimmung folgender Parameter (KLOTZ et al. 1982):

- *Trockenraumdichte*  $\rho_d$  [ML<sup>-3</sup>], welche sich aus dem Quotient der eingefüllten Materialmenge und dem Gesamtvolumen ergibt.
- *Porosität*  $n$  [-]: Bestimmung aus der zur Aufsättigung benötigten Wassermenge.
- *Filtergeschwindigkeit*  $v_f$  [LT<sup>-1</sup>], ergibt sich aus dem Quotient der ermittelten konstanten Durchflußmenge  $Q$  [L<sup>3</sup>T<sup>-1</sup>] und der Querschnittsfläche  $A$  [L<sup>2</sup>].
- *Abstandsgeschwindigkeit*  $v_a$  [LT<sup>-1</sup>], *effektive Porosität*  $n_{eff}$  [-], *longitudinaler Dispersionskoeffizient*  $D_L$  [L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>]: Bestimmung mittels Tracerdurchgangskurven (Annahme: Tracer ist inert, d.h.  $R_d = 1$ ); der Durchbruch ist erfolgt, wenn 50 % der Ausgangskonzentration im Eluat enthalten ist ( $C/C_0 = 0,5$ , WAGNER 1992). Es gelten folgende Beziehungen:

$$n_{eff} = \frac{Q \cdot t_{0,5}}{V} \quad \text{Gl. 23}$$

$Q$  = Durchflußmenge pro Zeiteinheit [L<sup>3</sup>T<sup>-1</sup>]  
 $V$  = Gesamtvolumen der Säule [L<sup>3</sup>]  
 $t_{0,5}$  = Zeit bis zum Durchbruch ( $C/C_0 = 0,5$ ) [T]

$$v_a = \frac{Q}{n_{eff} \cdot A} \quad \text{Gl. 24}$$

$A$  = Querschnittsfläche der Säule [L<sup>2</sup>]

$$D_L = \frac{v_a^2 \cdot (t_{0,841} - t_{0,159})^2}{8 \cdot t_{0,5}} \quad \text{Gl. 25}$$

$t_y$  = Zeitpunkt für  $C/C_0 = y$

Die longitudinale Dispersivität  $\alpha$  [L] wird aus dem Quotient der longitudinalen Dispersion  $D_L$  und der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  gebildet und stellt eine aquiferspezifische bzw. säulenspezifische Kenngröße dar. Die Diffusion spielt lediglich bei geringen Abstandsgeschwindigkeiten von  $< 0,1$  m/d eine Rolle.

Neben den zu untersuchenden Schadstoffen wurde in den Säuleneluat die pH-Werte und die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Bei allen Säulenversuchen wurde mit Parallelproben gearbeitet.

### 3.5 Analytik

#### 3.5.1 Organik

Für die Messung von organischen Stoffen wurde ein Gaschromatograph *Hewlett Packard 5890 II* mit Split/Splitless Kapillar-Einlaß, Flammenionisationsdetektor und einem Integrator *HP 3396 A* eingesetzt.

Die organischen Stoffe müssen für den Meßvorgang aus der wäßrigen Lösung in ein entsprechendes Lösungsmittel überführt werden. Für die Toluol- und Xylolmessung wurden die wäßrigen Proben im Verhältnis 1:3 in Isooktan und für die Naphthalinmessung in Cyclohexan extrahiert. Dem Extraktionsmittel wurde zur Überprüfung der Meßwerte ein interner Standard zugegeben. Die Geräteparameter und die Meßprogramme sind im Anhang in Tab. 51 zusammengefaßt.

#### 3.5.2 Anorganik

##### 3.5.2.1 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Elemente Na, K, Ca, Mg, Zn und Cu wurden atomabsorptionsspektrometrisch gemessen. Die Messungen erfolgten mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer vom Typ *Perkin Elmer 3030B*. Als Anregungsquelle wurden elementspezifische Hohlkathodenlampen verwendet. Vorbereitend zur Messung wurden die Proben mit Salpetersäure angesäuert. Für die Na- und K-Analyse wurde zur besseren Atomisierung eine definierte Menge Cäsiumnitrat zur Probe zugegeben.

Für die Bestimmung von Hg wurde eine Graphitrohr-AAS *Typ 4100 ZL* mit einer zusätzlichen Fließinjektionseinheit *FIAS 400* und Autosampler *AS 90*

von *Perklin Elmer* eingesetzt. In der FIAS-Apparatur wurde über ein Schlauch- und Pumpensystem das Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  (Natriumborhydrid) zur Probe zugegeben. Das Temperaturprogramm für den Graphitrohrföfen und die FIAS-Einstellungen wurden standardgemäß (Handbücher) verwendet. Eine ausführliche Beschreibung zur Hg-Bestimmung mit dieser Technik geben SINEMUS et al. (1997).

Die Meßmethodik und die Nachweisgrenzen für die einzelnen Elemente sind im Anhang in Tab. 52 zusammengefaßt. Eine ausführliche Einführung in die Atomabsorptionsspektrometrie sowie eine Zusammenstellung von Meßtechniken und auftretenden Problemen gibt WELZ (1997).

#### 3.5.2.2 Photometrie

Chlorid wurde während den Durchströmungsversuchen als Tracer zur Ermittlung des Porenvolumens eingesetzt. Die Chloridkonzentration wurde mit einem *Spektroquant-Chlorid-Test (Merck)* und einem Photometer *MPM 3000 WTW* bei einer Wellenlänge von 445 nm gemessen.

Die Konzentration der Ammoniumionen wurde im Zuge der Ermittlung der Kationenaustauschkapazität (Ammoniumacetatmethode) mit einem *Spektroquant-Ammonium-Test (Merck)* ebenfalls photometrisch bei einer Wellenlänge von 690 nm bestimmt.

#### 3.5.3 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit

Die pH-Werte der Batchlösungen und der Säuleneluate wurden mit einer Glaselektrode *InLab 420 WTW* in Kombination mit einem *pH-Meter 197 WTW* gemessen. Die Kalibrierung der Sonde erfolgte über die Zweipunktkalibrierungsmethode. Die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte mit dem Leitfähigkeitsmeßgerät *LF 197 WTW* und der Sonde *TetraCon 325*.

### 3.6 Modellierung der Durchbruchkurven (CFITIM)

Die Modellierung der Säulenversuche wurde mit dem Programm CFITIM von VAN GENUCHTEN (1981) durchgeführt. CFITIM basiert auf einer semianalytischen Lösung der allgemeinen Transportgleichung und bietet die Möglichkeit, lineare oder nichtlineare Sorptionsmodelle berücksichtigen zu können. Hierfür stehen fünf Modelle zur Verfügung:

Modell A:	Lineare Sorption
Modell B:	Physikalisches Ungleichgewicht
Modell C:	Physikalisches Ungleichgewicht und Anionenausschluß
Modell D:	Ungleichgewicht, welches auf zwei verschiedenen Arten von Adsorptionsplätzen beruht
Modell E:	Alle Sorptionsplätze werden zeitabhängig belegt

Grundlage der Transportmodellierung bildet die eindimensionale advektiv-dispersive Transportgleichung (Gl. 7). Bei VAN GENUCHTEN (1981) wurden mit dieser Gleichung folgende dimensionslose Parameter verknüpft:

- P: Peclet-Zahl, welche den Anteil an hydrodynamischer Dispersion am Transportvorgang wiedergibt (Säulenparameter)
- $R_d$ : Retardationsfaktor
- $\beta$ : Anteil an spontaner Retardation: Repräsentiert den Einfluß der Verteilung der Sorption auf unmittelbare und verzögerte Sorption
- $\omega$ : Damköhler-Nummer, welche aus dem Quotient aus hydrodynamischer Aufenthalts- und Sorptionszeit gebildet wird
- T: Dauer des Eingabeimpulses (Anzahl der Porenvolumen)

Je nach Art des Modells sind die dimensionslosen Parameter unterschiedlich definiert (Tab. 17). Die Parameter  $\beta$  und  $\omega$  geben den Grad des Ungleichgewichtes an, das im vorliegenden System herrscht (BRUSSEAU et al. 1991). Je kleiner der Wert dieser Parameter ist, desto größer ist das vorliegende Ungleichgewicht.

Für die Beschreibung eines linearen Sorptionsverhaltens (Modell A) werden die dimensionslosen Parameter  $\beta$  und  $\omega$  nicht benötigt. Die eindimensionale advektiv-dispersive Transportgleichung hierfür lautet (vgl. Gl. 7):

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gl. 26}$$

Die Modelle B/C/D und E beruhen auf dem „two-site/two-region“-Prinzip (Vgl. Kap. 2.3.4.2). Die Transportgleichungen unterscheiden sich je nach Modell lediglich durch die Definition der dimensionslosen Parameter (Tab. 17). Für Modelle B/C/D lauten diese Gleichungen (VAN GENUCHTEN (1981):

$$\beta R_d \frac{\partial c_1}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial c_2}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (\text{mobile Phase}) \quad \text{Gl. 27}$$

$$(1 - \beta) R_d \frac{\partial c_2}{\partial T} = \omega \frac{1}{P} (c_1 - c_2) \quad (\text{immobile Phase}) \quad \text{Gl. 28}$$

$c_1$  = Konzentration des gelösten Stoffes in der mobilen Phase [ $\text{ML}^{-3}$ ]

$c_2$  = Konzentration des gelösten Stoffes in der immobilen Phase [ $\text{ML}^{-3}$ ]

Für die Anpassung von Durchbruchkurven benötigt CFITIM neben den gemessenen Datenpunkten aus den Säulenversuchen folgende Informationen:

- Modell (linear, nichtlinear)
- Randbedingungen (*first-type*-boundary-condition: konstante Konzentration; *third-type*-boundary-condition: konstanter Durchfluß)
- Peclet-Zahl P (fest, variabel)
- Retardationsfaktor  $R_d$  (fest, variabel)
- $\beta$  und  $\omega$  (variabel)
- Versuchsdauer bzw. durchströmte Porenvolumen PV (fest)

Die Peclet-Zahl wurde sinnvollerweise durch die Auswertung von Tracerdurchbruchkurven und der Retardationsfaktor durch die Auswertung der Durchgangskurve des zu untersuchenden Schadstoffes ermittelt. CFITIM paßt über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate die dimensionslosen Parameter  $\beta$  und  $\omega$  an. Zudem besteht die Möglichkeit, die Peclet-Zahl als festen oder variablen Parameter zu definieren, wobei im letzteren Fall die Peclet-Zahl ebenfalls durch das Programm angepaßt wird. Die Ergebnisse der Modellierung wurden in Form einer Textdatei ausgegeben und mittels EXCEL graphisch dargestellt.

Tab. 17: Definition der dimensionslosen Parameter ( $P$ ,  $R_d$ ,  $\beta$ ,  $\omega$ ) in Abhängigkeit des verwendeten Modells (VAN GENUCHTEN 1981).

Modell A	$P = 1 + \frac{v_a L}{D_L}$	$R_d = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$		
Modell B	$P = 1 + \frac{v_m L}{D_L}$	$R_d = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$	$\beta = \frac{\theta_m + f \rho K_d}{\theta + \rho K_d}$	$\omega = \frac{\alpha L}{q}$
Modell C	$P = 1 + \frac{v_m L}{D_L}$	$R_d = 1 - \frac{\theta_{ex}}{\theta}$	$\beta = \frac{\theta_m}{\theta - \theta_{ex}}$	$\omega = \frac{\alpha L}{q}$
Modell D	$P = 1 + \frac{v_a L}{D_L}$	$R_d = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$	$\beta = \frac{\theta + F \rho K_d}{\theta + \rho K_d}$	$\omega = \frac{\alpha(1-F)\rho K_d L}{q}$
Modell E	$P = 1 + \frac{v_a L}{D_L}$	$R_d = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$	$\beta = \frac{1}{R_d}$	$\omega = \frac{\alpha \rho K_d L}{q}$

$\alpha$  = Massentransferkoeffizient zwischen mobiler und immobil Phase [ $T^{-1}$ ]

$\rho$  = Trockendichte [ $ML^{-3}$ ]

$\theta$  = Bodenwassergehalt [ $L^3L^{-3}$ ]

$\theta_{ex}$  = Wasseranteil der vom Anionenausschluß betroffenen Phase [ $L^3L^{-3}$ ]

$\theta_m$  = Wassergehalt (mobile Phase) [ $L^3L^{-3}$ ]

$v_a$  = Abstandsgeschwindigkeit [ $LT^{-1}$ ]

$v_m$  = Abstandsgeschwindigkeit der mobilen Phase [ $LT^{-1}$ ]

$f$  = Massenanteil des Sorbenten der direkt mit der mobilen Phase in Kontakt steht [-]

$q$  = Volumetrischer Fluß [ $LT^{-1}$ ]

$D_L$  = Longitudinaler Dispersionskoeffizient [ $L^2T^{-1}$ ]

$F$  = Anteil an spontaner Sorption [-]

$K_d$  = Verteilungskoeffizient Feststoff/wäßrige Lösung [ $L^3M^{-1}$ ]

$L$  = Säulenlänge [ $L$ ]

## 4 ERGEBNISSE DER OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG

Die Oberflächenmodifizierung natürlicher Minerale mit Chlorsilanen stellt einen neuen Ansatz zur Sorption von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Wässern dar (HUTTENLOCH et al. 2001). Hierfür wurden ein Diatomit und ein Klinoptilolith nach der in Kap. 3.2 beschriebenen Methode an ihrer Oberfläche chemisch modifiziert. Zu diesem Zweck wurden die Organochlorsilane Trimethylchlorsilan (TMSCl), *tert*-Butyldimethylchlorsilan (TBDMSCl), Dimethyloctadecylchlorsilan (DMODSCl) und Diphenyldichlorsilan (DPDSCl) verwendet, welche sich durch unterschiedliche chemische Eigenschaften auszeichnen (Tab. 15). Um das Chlorsilan mit dem besten Sorptionsverhalten gegenüber aromatischen Schadstoffen zu ermitteln, wurde die Oberflächenmodifizierung mit den vier Chlorsilanen (Reaktionszeit 24 h) zunächst am Diatomit durchgeführt. Durch den Vergleich chemischer und physikalischer Eigenschaften des natürlichen und der behandelten Diatomite konnte der Erfolg der Oberflächenmodifizierung nachgewiesen werden. Die Sorptivität der Silangruppen an der Diatomitoberfläche für aromatische Verbindungen wurde durch Batchversuche ermittelt. Das Wasseraufnahmevermögen, TOC-Gehalte und Naphthalinsorption (Ausgangslösung 10 mg/l) für den natürlichen Diatomit und die mit unterschiedlichen Chlorsilanen organophilierten Diatomite sind in Tab. 18 zusammengefaßt.

Die Reduktion des Wasseraufnahmevermögens von 120 % des natürlichen Diatomites auf bis zu 0 % der behandelten Diatomite ist auf die resultierende lipophile Oberfläche durch die Belegung mit unpolaren Organosilanen zurückzuführen. Der TOC-Gehalt stieg von 0,1 % des unbehandelten Diatomites auf bis zu 5,8 % im Fall des mit DMODSCl modifizierten Diatomites an. Sorptionsversuche mit einer 10 mg/l Naphthalinlösung zeigten, daß das Sorptionsverhalten der Silangruppen bezüglich aromatischen Schadstoffen nicht nur vom Absolutwert des TOC-Gehaltes (KARICKHOFF et al. 1979, CHIOU et al. 1983) sondern auch von den chemischen Eigenschaften des jeweiligen Silans abhängt. Die Methyl- oder *tert*-Butylgruppen des TMSCl und TBDMSCl haben eine relativ geringe Affinität (20 % bzw. 17 % Sorption) zu aromatischen Komponenten, obwohl der TOC-Gehalt 1,3 % bzw. 2,1 % beträgt. Die Dimethyloctadecylgruppe zeigte im Vergleich zu den vorherigen Silangruppen eine nahezu doppelt so gute Sorptionsfähigkeit von 33 % bei einem über dreifach erhöhtem TOC-Gehalt. Dies ist anhand der Struktur des

DMODSCI zu erklären. DMODSCI besteht aus einer 18-C-Atome enthaltenden Kette (Vergleichbar mit dem kationischen Tensid HDTMA, welches häufig zur Oberflächenmodifizierung eingesetzt wird (Kap. 2.2.8.1) und besitzt aufgrund der längeren Alkylkette eine geringere Polarität einhergehend mit einem höheren Kohlenstoffgehalt. Das beste Sorptionsvermögen mit 56 % wurde mit DPDSCI erreicht. Obwohl der TOC-Gehalt mit 1,6 % relativ niedrig war, konnte die Sorptivität gegenüber Naphthalin im Vergleich zu DMODSCI nahezu verdoppelt werden.

Tab. 18: Eigenschaften des natürlichen und der mit unterschiedlichen Chlorsilanen oberflächenbehandelten<sup>#</sup> Diatomite.

Diatomit	Chlorsilan	TOC-Gehalt [Gew.-%]	Wasseraufnah- mevermögen [Gew.-%]	Naphthalin- sorption* [%]
Un- behandelt	-	0,1	120	nicht meßbar
Oberflä- chenmodifi- ziert	TMSCI	1,3	9	20
	TBDMSCI	2,1	0	17
	DPDSCI	1,6	0	56
	DMODSCI	5,8	0	33

<sup>#</sup> Organophilierungsdauer: 24 h.

\* Naphthalin sorbiert aus einer 10 mg/l wäßrigen Naphthalinlösung (0,3 g Diatomit mit 20 ml Lösung für 24 h geschüttelt).

Die Phenylgruppen zeigten die beste Affinität zu aromatischen Verbindungen, da zusätzlich zu den hydrophoben Anziehungskräften  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Gruppen auftreten (NIR et al. 2000). Dabei können die an die mit Phenylgruppen belegte Mineraloberfläche angelagerten aromatischen Schadstoffe vermutlich wiederum als Sorptionsplätze fungieren. Auch in natürlichen Sedimenten wurde beobachtet, daß die Sorption hydrophober aromatischer Schadstoffe sowohl vom TOC-Gehalt als auch von dessen Zusammensetzung (Polarität, Anteil an aromatischen Gruppen) abhängt (AINSWORTH et al. 1989, GRATHWOHL 1990, MURPHY et al. 1990, WEFER-ROEHL et al. 2001).

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die Phenylgruppen des DPDSCI die besten Eigenschaften zur Sorption aromatischer Schadstoffe besitzen. Daher

wurde für alle weiteren Untersuchungen die Oberflächenmodifizierung des Diatomites und Klinoptilolithes ausschließlich mit DPDSiCl durchgeführt. Das Reaktionsschema für die Oberflächenmodifizierung einer Mineraloberfläche mit DPDSiCl zeigt Abb. 17.

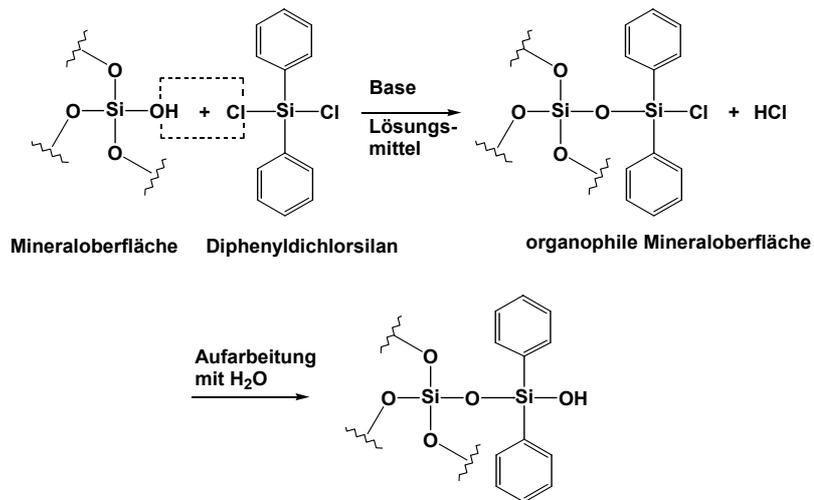


Abb. 17: Reaktionsschema für die Oberflächenmodifizierung einer Mineraloberfläche (z.B. Diatomit oder Klinoptilolith) mit DPDSiCl.

Nach der Auswahl des geeigneten Chlorsilans DPDSiCl für die Sorption aromatischer Schadstoffe wurden in weiteren Untersuchungen die Versuchsbedingungen variiert und optimiert, um die Belegung der Mineraloberfläche des Diatomites und Klinoptilolithes mit DPDSiCl zu erhöhen und somit die Sorptionskapazität zu steigern.

Zunächst wurde die Organophilierungsdauer von 24 h auf 48 h erhöht und schließlich das gesamte Verfahren mit dem bereits oberflächenmodifizierten Material wiederholt (zweifache Oberflächenbehandlung). Zusätzlich wurde der Klinoptilolith vor der Organophilierung durch Dealuminierung in seine H-Form überführt (Kap. 3.2). Die resultierenden Ergebnisse wie TOC-Gehalt und Sorptionsverhalten gegenüber einer 10 mg/l Naphthalinlösung sind in Tab. 19 dargestellt.

Tab. 19: Optimierung der Versuchsbedingungen (Oberflächenmodifizierung mit DPDSCl) zur Verbesserung der Sorptionseigenschaften des organophilen Diatomites bzw. Klinoptilolithes.

Material	Organophilie- rungsdauer [h]	TOC- Gehalt [Gew.- %]	Naphthalin- sorption* [%]
Organophiler Diatomit	24	1,6	56
	48	2,1	62
	2 × 48**	2,8	70
Unbehandelter Klinoptilolith	-	0,1	Nicht meßbar
Organophiler Klinoptilolith	24	1,1	35
	2 × 48**	1,6	42
Organophiler Klinoptilolith (H-Form)	2 × 48**	1,8	54

\* Naphthalin sorbiert aus einer 10 mg/l wäßrigen Naphthalinlösung (0,3 g Diatomit mit 20 ml Lösung für 24 h geschüttelt).

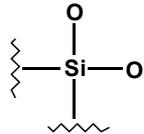
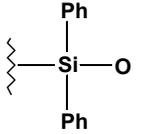
\*\* zweifache Oberflächenbehandlung (jeweils 48 h).

Die Verlängerung der Organophilierungsdauer mit DPDSCl von 24 h auf 48 h bewirkte eine höhere Belegung der Mineraloberfläche des Diatomites und Klinoptilolithes mit Phenylgruppen, welche mit einem höheren TOC-Gehalt und damit besserer Sorptionskapazität einhergeht.

Die zweifache Oberflächenbehandlung (2 x DPDSCl je 48 h) steigerte die Sorptionskapazität für den Diatomit um 25 % bzw. 20 % für den Klinoptilolith im Vergleich zur einfachen Oberflächenmodifizierung mit kurzer Reaktionsdauer (24 h). Zusätzlich konnte für den Klinoptilolith in seiner H-Form eine höhere Belegung und eine weitere Steigerung der Sorptionskapazität um 28 % erreicht werden, da durch die Dealuminierung freie OH-Gruppen entstehen (vgl. Abb. 14), an welche das DPDSCl unter Abspaltung von HCl gebunden werden kann. Der durch die Phenylgruppen bedingte TOC-Gehalt ist für den organophilen Diatomit 60 % höher im Vergleich zum organophilen Klinoptilolith, da dieser mehr freie Silanolgruppen besitzt. Die Sorptionskapazität ist somit für den Organo-Diatomit um 30 % höher verglichen mit dem

Organo-Klinoptilolith. Das Wasseraufnahmevermögen des Organo-Klinoptilolithes (dealuminiert, 2 x DPDSiCl) wurde von 75 % des natürlichen Klinoptilolithes auf 33 % vermindert. Der Vergleich mit dem organophilen Diatomit, welches kein Wasseraufnahmevermögen mehr besitzt, beweist ebenfalls die polare Oberfläche des Organo-Klinoptilolithes.

Die ungefähre Belegung der Mineraloberfläche (bezogen auf 1 g organophilisierte Probe) mit Diphenylsilangruppen konnte anhand des ermittelten TOC-Gehaltes errechnet werden. Ein Gramm organophiler Diatomit besteht zu 2,8 % aus organischem Kohlenstoff, welcher aus der Organophilisierung resultiert. Daraus folgt:

<u>Diatomit</u>	<u>Organik</u>
97,2 %	2,8 %
Entspricht 972 mg	Entspricht 28 mg
<u>Molgewicht einer Einheit:</u>	
	
M = 60 mg/mmol	M = 198 mg/mmol
972 mg / 60 mg/mmol	28 mg / 198 mg/mmol
= <b><u>16,20 mmol</u></b>	= <b><u>0,14 mmol</u></b>



**Gesamt-Molmenge (Si-Einheiten):** 16,2 mmol + 0,14 mmol = **16,34 mmol**

**a) Belegung [%]:** 0,14 mmol / 16,34 mmol \* 100 = **0,85 %**

**b) absolute Belegung:** 0,14 mmol / 0,9721 g = **0,14 mmol/g**

Für den Organo-Klinoptilolith ergab sich entsprechend eine prozentuale Belegung von 0,54 % und eine absolute Belegung von 0,09 mmol/g. Das Verhältnis des TOC-Gehaltes bzw. der absoluten Belegung der Mineraloberfläche mit Diphenylgruppen von Organo-Diatomit:Organo-Klinoptilolith beträgt 1,55.

Die Veränderung der Oberfläche durch die Organophilierung und die daraus resultierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften konnten weiterhin mithilfe der Simultan-Thermoanalyse (STA) gezeigt werden. Die Ergebnisse der Thermogravimetrie (TG), der Differenzthermogravimetrie (DTG) und der Differentialthermoanalyse (DTA) sind für den natürlichen und organophilen Diatomit (2 x DPDSCI) in Abb. 18 graphisch dargestellt. Die thermoanalytischen Daten sind in Tab. 20 zusammengefasst.

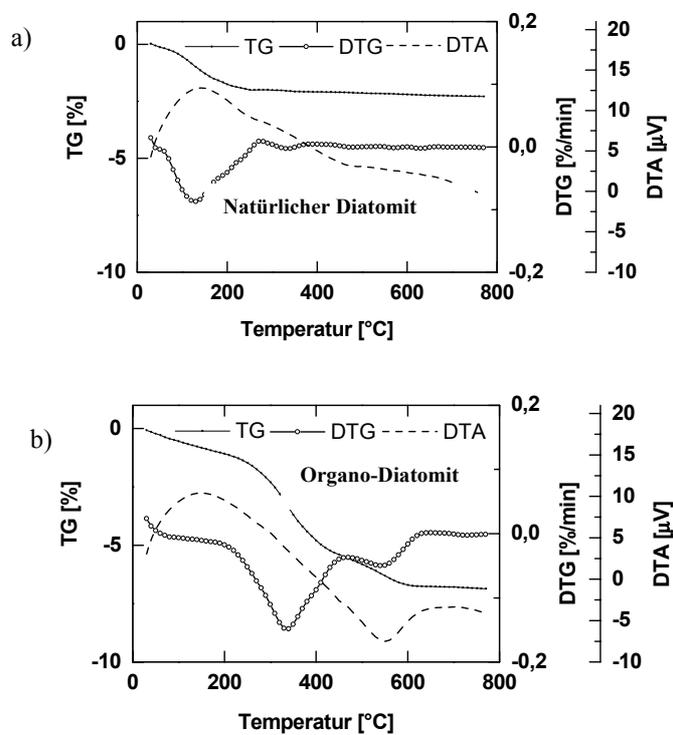


Abb. 18: Graphische Darstellung der thermoanalytischen Daten a) des natürlichen und b) des organophilen Diatomites (2 x DPDSCI)(endotherm: Peak nach oben, exotherm: Peak nach unten).

Der natürliche Diatomit zeigt lediglich im Temperaturbereich zwischen 50 bis 250 °C einen durch Wasserabgabe bedingten Gewichtsverlust von 3 % (endothermer Peak bei 136,6 °C/DTA) mit einem Minimum der DTG-Kurve bei 128,3 °C. Im Gegensatz dazu weist der organophilisierte Diatomit (2 x DPDSiCl) einen geringen Gewichtsverlust von etwa 1 % bei Temperaturen bis 200 °C auf, welcher mit einem Restporenwassergehalt zu erklären ist (endothermer Peak bei 146,5 °C/DTA). Im Temperaturbereich von 200 – 600 °C ist die Gewichtsabnahme von etwa 6 % auf eine Zersetzungsreaktion bzw. Abgabe der Phenylgruppen zurückzuführen. Die Abgabe der Phenylgruppen erfolgt in zwei Schritten, die von zwei Minima der DTG-Kurve bei 335,8 °C und 544,3 °C (exothermer Peak bei 551,2 °C/DTA) begleitet werden. Dies ist anhand der zwei Verknüpfungsmöglichkeiten des DPDSiCl mit der Mineraloberfläche zu erklären (Abb. 19) wobei für Variante a) in Form einer Doppelverknüpfung (aufgrund der zwei Cl-Gruppen des DPDSiCl) mehr Energie und somit höhere Temperaturen zur Abspaltung der Phenylgruppen benötigt werden (zweiter Peak der DTG-Kurve) als bei einfacher Verknüpfung (b1 und b2). Diese Verknüpfungsmöglichkeiten von Organosilanen an Silikatoberflächen werden auch bei AZNAR et al. (1992) und OGAWA (1998) beschrieben.

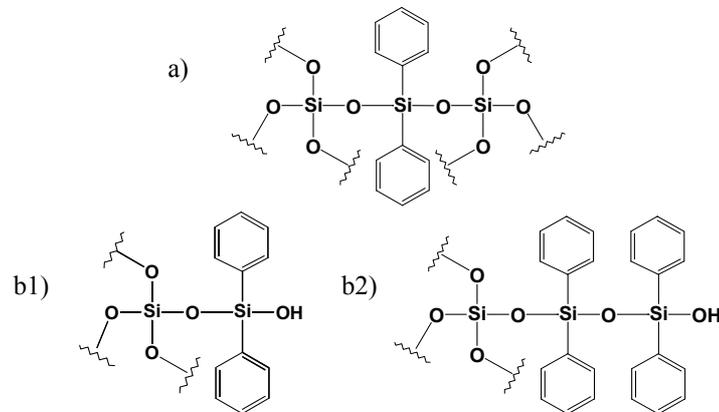


Abb. 19: Verknüpfungsmöglichkeiten des DPDSiCl mit der Mineraloberfläche: a) Doppelverknüpfung mit zwei Silanolgruppen und b1) einfache Bindung an die Mineraloberfläche und b2) möglicher Weiterverknüpfung mit DPDSiCl bei Doppelorganophilierung.

Tab. 20: Thermoanalytische Daten für den natürlichen und organophilen Diatomit (2 x DPDSCL).

Methode	Natürlicher Diatomit		Organophiler Diatomit	
TG	- 3 %		- 7 %	
	Min.	Max.	Min.	Max.
DTG	128,3 °C	-	335,8 °C 544,3 °C	467,3 °C
DTA	-	136,6 °C	551,2 °C	146,5 °C

Für den oberflächenmodifizierten Klinoptilolith ergab sich ein ähnliches, wenn auch nicht ganz so deutliches Bild wie für den organophilen Diatomit. Die thermoanalytischen Daten für den organophilen Klinoptilolith sind in Tab. 21 zusammengestellt. Die graphische Darstellung zeigt Abb. 20.

Tab. 21: Thermoanalytische Daten für den natürlichen und organophilen Klinoptilolith (dealuminiert, 2 x DPDSCL).

Methode	Natürlicher Klinoptilolith		Organophiler Klinoptilolith	
TG	- 10,7 %		- 10,96 %	
	Min.	Max.	Min.	Max.
DTG	116,6 °C	-	118,6 °C 261,0 °C 467,0 °C	235,6 °C 393,9 °C 689,3 °C
DTA	-	166,4 °C	129,1 °C	573,1 °C

Der natürliche Klinoptilolith zeigt bis etwa 400 °C einen durch Wasserabgabe bedingten Gewichtsverlust von 10,7 % (endothermer Peak bei 166,4 °C/DTA) mit einem Minimum der DTG-Kurve bei 116,6 °C. Im Gegensatz zum Organo-Diatomit weist der Organo-Klinoptilolith durch eine geringere Belegung mit Phenylgruppen ein Restwasseraufnahmevermögen von 33 % auf. Dadurch überlagert sich der Wasserabgabepack (endothermer Peak bei 129,1 °C/DTA) mit dem Peak, der auf die erste Abgabe der Phenylgruppen zurückzuführen ist (Minimum bei 261,0 °C/DTG). Ein weiterer Peak, bedingt durch die zweite Abgabe der Phenylgruppen, zeigt sich im Temperaturbereich zwischen 400 °C

und 600 °C (Minimum 467 °C/DTG und endothermer Peak bei 573,1 °C/DTA). Der Gesamtgewichtsverlust betrug 10,96 %.

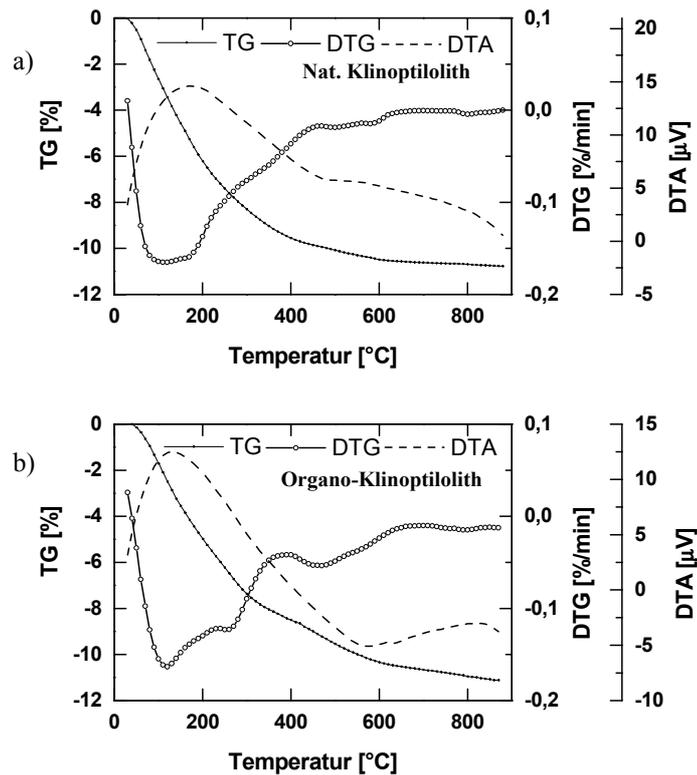


Abb. 20: Graphische Darstellung der thermoanalytischen Daten a) des natürlichen und b) des organophilen Klinoptilolithes (2 x DPDSCI) (endotherm: Peak nach oben, exotherm: Peak nach unten).

Für die Adsorptionsversuche (Batch- und Durchströmungsversuche) wurden aufgrund der guten Sorptionseigenschaften für aromatische Schadstoffe der mit DPDSCI doppelt organophilisierte Diatomit bzw. Klinoptilolith (dealuminert) verwendet.

## 5 ERGEBNISSE DER SORPTIONSVERSUCHE

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Batch- und Säulenversuche, geordnet nach den jeweiligen reaktiven Materialien, vorgestellt. Als potentielle Sorbenten für die Sorption der Schwermetalle  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Hg}^{2+}$  wurden ein Klinoptilolith und seine Na-Form sowie elementares Kupfer für die Amalgamierung von  $\text{Hg}^{2+}$  gewählt. Für die Sorption organischer Schadstoffe (BTX, PAK) wurden die mit Diphenyldichlorsilan (DPDSCI) oberflächenmodifizierten Materialien Diatomit und Klinoptilolith (Kap. 3.1) untersucht.

### 5.1 Klinoptilolith

#### 5.1.1 Batchversuche

##### 5.1.1.1 Adsorptionsisothermen

Für den Klinoptilolith und den Na-Klinoptilolith wurden zur Ermittlung der Sorptionskapazität Adsorptionsisothermen mit Cu, Zn und Hg (jeweils als zweiwertiges Kation eingesetzt) erstellt. Der Retentionsmechanismus beruht auf Kationenaustausch.

Alle Isothermen konnten nach der Methode von *Freundlich* (Kap. 2.3.3.1) ausgewertet werden. Die Korrelationskoeffizienten der Isothermen liegen durchweg bei  $R^2 > 0,97$ .

##### 5.1.1.1.1 Zink (Zn)

Die Adsorptionsisothermen für Zn (in entionisiertem Wasser = reine Schadstofflösung) und Zn in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith (Klino) und Na-Klinoptilolith (Na-Klino) sind in Abb. 21 dargestellt. Die *Freundlich*-Parameter sind in Tab. 22 zusammengefasst.

Die Isothermen zeigen einen zweigeteilten Verlauf mit einem steileren Isothermenast für niedrige Konzentrationen und einem flacheren Teil für hohe Konzentrationen. Die jeweiligen Konzentrationsbereiche sind den Isothermenabbildungen zu entnehmen. Die Abnahme der Steigungen  $N_F$  der Isothermenäste bei höheren Konzentrationen ist auf Sättigungseffekte und der zunehmenden Belegung energetisch günstiger Adsorptionsplätze zurückzuführen. Dieses Sorptionsverhalten von Zeolithen für Schwermetalle wurde auch von UPMEIER (1996) beobachtet. Die Steigungen aller Isothermenäste

liegen bei  $N_F < 1$ , so daß eine nichtlineare Sorption angenommen werden muß. Dies bedeutet, daß der Verteilungskoeffizient von der Schwermetallkonzentration in der Lösung abhängt. Die Sorptionskapazität nähert sich der Kationenaustauschkapazität (KAK) an (Klinoptilolith:  $720 \mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$  und Na-Klinoptilolith:  $900 \mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$ ), wie in Abb. 21 dargestellt (äquimolare Darstellung). Dieser Sättigungseffekt beginnt für den Klinoptilolith bei 9 % der KAK für Zn bzw. 4,8 % für Zn in  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und für den Na-Klinoptilolith bei 10,5 % bzw. 4,4 % der KAK. Innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches liegen die Isothermen aller Proben unterhalb der KAK.

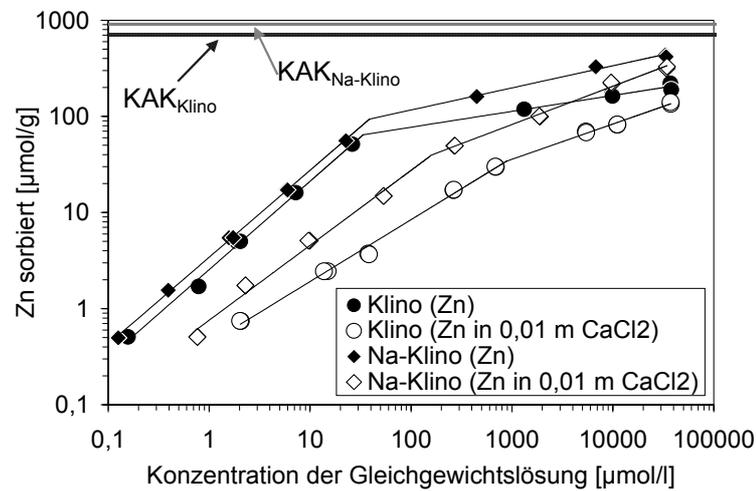


Abb. 21: Adsorptionsisothermen für Zn (in entionisiertem Wasser) und Zn in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith. Die äquimolare KAK beider Materialien ist ebenfalls dargestellt (Klinoptilolith:  $720 \mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$  und Na-Klinoptilolith:  $900 \mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$ ).

Aus den Adsorptionsisothermen geht hervor, daß der Na-Klinoptilolith deutlich bessere Sorptionseigenschaften gegenüber den verwendeten Zn-Lösungen besitzt, sowohl bei hohen Konzentrationen als auch im Beisein von Konkurrenzionen. Beide Materialien zeigen eine deutliche Abnahme der Sorptivität gegenüber Zn in Anwesenheit von Konkurrenzionen (Ca). Die Ca-Sorption aus einem 10 mg/l und einem 100 mg/l Zn- $\text{CaCl}_2$ -Standard (0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -

Lösung entsprechen 400 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$ ) beträgt für den Klinoptilolith 48 % bzw. 34 % und für den Na-Klinoptilolith 82 % bzw. 70 %.

Tab. 22: *Freundlich*-Parameter für Zn (in entionisiertem Wasser) und Zn in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith.

Probe/ Schadstoff	$K_F$	$N_F$	$K_F$	$N_F$
	$[\mu\text{mol}^{1-N_F} \text{g}^{-1} \text{l}^{N_F}]$	[-]	$[\mu\text{mol}^{1-N_F} \text{g}^{-1} \text{l}^{N_F}]$	[-]
	Niedrige Konzentrationen		Hohe Konzentrationen	
Klinoptilolith				
Zn	2,54	0,91	36,16	0,13
Zn + $\text{CaCl}_2$	0,43	0,64	2,84	0,37
Na-Klinoptilolith				
Zn	3,42	0,90	40,33	0,23
Zn + $\text{CaCl}_2$	0,77	0,75	5,25	0,40

Die pH-Werte der Gleichgewichtskonzentration sind in Abb. 22 dargestellt. Mit zunehmender Schwermetallkonzentration und insbesondere bei hohen Zn-Gehalten (flacher Isothermenbereich) nähern sich die pH-Werte von 6,8 (welcher dem Boden-pH des Klinoptilolithes bzw. Na-Klinoptilolithes entspricht) den leicht sauren pH-Werten der Zn-Ausgangslösung bis auf pH 5,3 an. Dies ist auf die abnehmende Sorptionskapazität und der damit verbleibenden Zn-Menge in Lösung zu erklären (leicht sauer, da Zn-Ionen eine Kationensäure bilden).

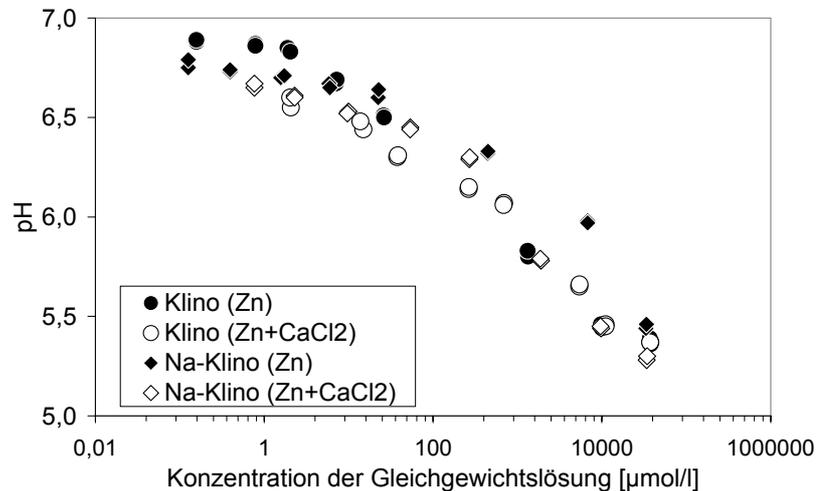


Abb. 22: pH-Werte der Batchversuche mit Zn (in entionisiertem Wasser) und Zn in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung für den Klinoptilolith und den Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit der Konzentration der Gleichgewichtslösung (Ausgangslösung: pH = 5,3).

#### 5.1.1.1.2 Kupfer (Cu)

Die Adsorptionsisothermen für Cu (in entionisiertem Wasser = reine Schadstofflösung) und Cu in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith (Klino) und Na-Klinoptilolith (Na-Klino) zeigt Abb. 23. Die *Freundlich*-Parameter sind in Tab. 23 zusammengestellt.

Der Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith zeigen gegenüber Cu und Cu in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung das gleiche Sorptionsverhalten wie für Zn, jedoch mit höherer Sorptivität als für Zn. Auch hier kommt es bei hohen Cu-Konzentrationen zur Abflachung der Isothermenäste. Diese beginnt für den Klinoptilolith bei 10,4 % der KAK für Cu bzw. 5,13 % für Cu in  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und für den Na-Klinoptilolith bei 11,6 % bzw. 6,1 % der KAK (Klinoptilolith:  $720 \mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$  und Na-Klinoptilolith:  $900 \mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$ ). Die Isothermen liegen im untersuchten Konzentrationsbereich wie für Zn unterhalb der KAK.

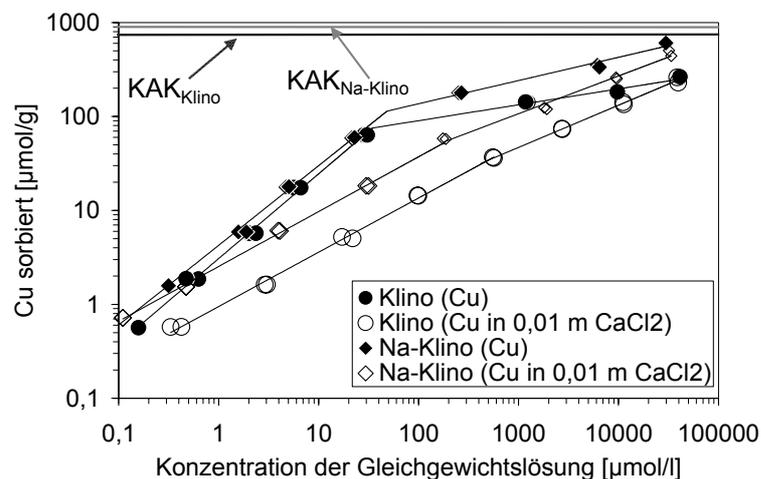


Abb. 23: Adsorptionsisothermen für Cu (in entionisiertem Wasser) und Cu in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith. Die äquimolare KAK beider Materialien ist ebenfalls dargestellt (Klinoptilolith:  $720 \mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$  und Na-Klinoptilolith:  $900 \mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$ ).

Tab. 23: *Freundlich*-Parameter für Cu (in entionisiertem Wasser) und Cu in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith.

Probe/ Schadstoff	$K_F$	$N_F$	$K_F$	$N_F$
	$[\mu\text{mol}^{1-N_F} \text{g}^{-1} \text{l}^{N_F}]$	$[-]$	$[\mu\text{mol}^{1-N_F} \text{g}^{-1} \text{l}^{N_F}]$	$[-]$
	Niedrige Konzentrationen		Hohe Konzentrationen	
Klinoptilolith				
Cu	3,08	0,90	41,39	0,17
Cu + $\text{CaCl}_2$	0,95	0,58	2,10	0,45
Na-Klinoptilolith				
Cu	4,25	0,85	43,68	0,25
Cu + $\text{CaCl}_2$	2,54	0,58	6,67	0,40

Durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  zur Cu-Lösung nimmt die Sorptionskapazität beider Materialien ab, wobei der Na-Klinoptilolith deutlich bessere Sorptionseigenschaften zeigt. Die Sorption von Cu beträgt für den Klinoptilolith aus einer 10 mg/l bzw. 100 mg/l Cu- $\text{CaCl}_2$ -Lösung 40 % bzw. 29 % und für den Na-Klinoptilolith 73 % und 68 % der Ausgangslösung.

Die pH-Werte der Batchversuche mit Cu in Abhängigkeit der Gleichgewichtslösung sind in Abb. 24 zusammengestellt. Mit zunehmender Cu-Konzentration in der Gleichgewichtslösung, d.h. bei abnehmender Sorptionskapazität, nimmt der pH-Wert von anfänglich 6,8 auf 4,5 ab. Die Cu-Ausgangslösung mit der niedrigsten Konzentration hat einen pH von 6,1 und die der höchsten einen pH von 4,3 (Kationensäure).

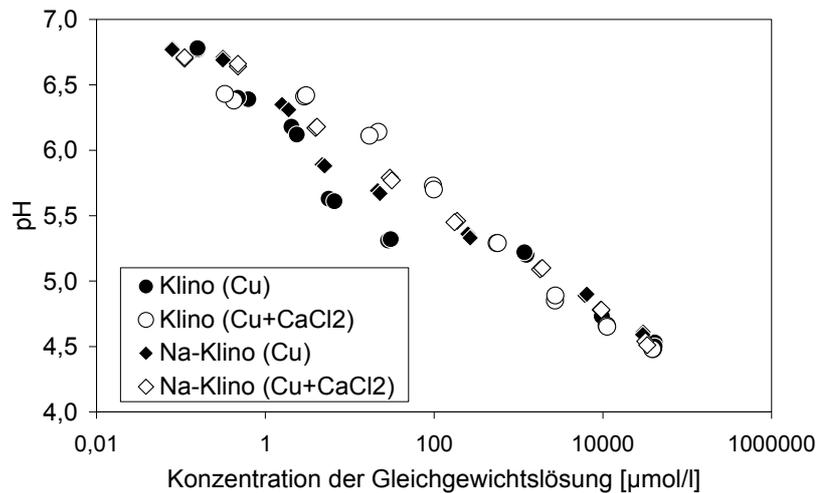


Abb. 24: pH-Werte der Batchversuche mit Cu (in entionisiertem Wasser) und Cu in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung für den Klinoptilolith und den Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit der Konzentration der Gleichgewichtslösung (Ausgangslösung: pH = 4,3).

#### 5.1.1.1.3 Quecksilber (Hg)

Die Adsorptionsisothermen für Hg (in entionisiertem Wasser = reine Schadstofflösung) und Hg in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith und Na-

Klinoptilolith sind in Abb. 25 dargestellt. Die *Freundlich*-Parameter sind in Tab. 24 zusammengefaßt.

Die Isothermen für den Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith zeigen nur bei reiner Hg-Lösung einen zweigeteilten Verlauf. Der flachere Isothermenast beginnt für beide Materialien bei 0,3 % der KAK (KAK hier aufgrund des Maßstabes nicht dargestellt, KAK Klinoptilolith:  $720 \mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$  und Na-Klinoptilolith:  $900 \mu\text{mol}_{\text{eq}}/\text{g}$ ). Durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  zur Hg-Lösung nimmt die Sorptionskapazität beider Zeolithe ab. Dies ist auf die Anwesenheit von Konkurrenzionen und auf die Bildung von  $\text{HgCl}_2$ -Molekülen zurückzuführen, welche kovalenten Bindungscharakter besitzen und nur sehr wenig dissoziiert vorliegen (vgl. Abb. 53 im Anhang, BODEK et al. 1988). Somit können die ungeladenen  $\text{HgCl}_2$ -Moleküle vom Zeolith nicht sorbiert werden. Die Ca-Sorption aus einer  $100 \mu\text{g/l}$  bzw.  $1000 \mu\text{g/l}$  Ausgangslösung betrug für den Klinoptilolith 37 % bzw. 32 % und für den Na-Klinoptilolith 70 % bzw. 56 %.

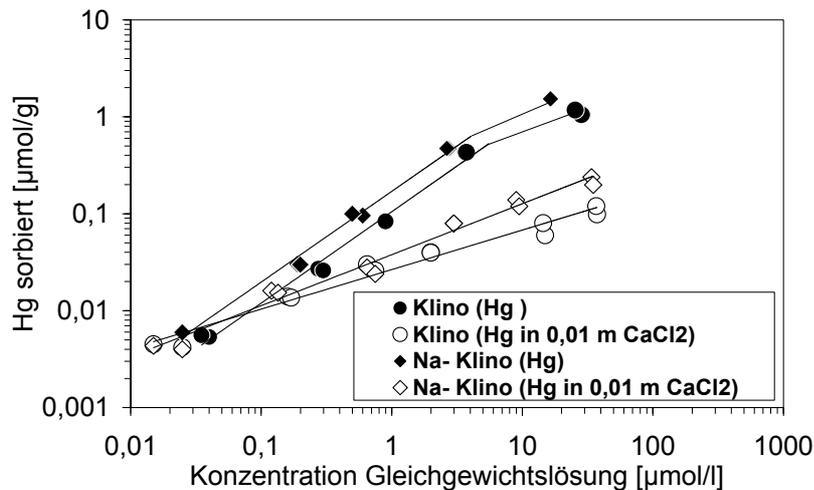


Abb. 25: Adsorptionsisothermen für Hg (in entionisiertem Wasser) und Hg in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith.

Tab. 24: *Freundlich*-Parameter für Hg (in entionisiertem Wasser) und Hg in 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith.

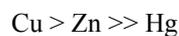
Probe/ Schadstoff	K <sub>F</sub>	N <sub>F</sub>	K <sub>F</sub>	N <sub>F</sub>
	[ $\mu\text{mol}^{1-N_F} \text{g}^{-1} \text{l}^{N_F}$ ]	[-]	[ $\mu\text{mol}^{1-N_F} \text{g}^{-1} \text{l}^{N_F}$ ]	[-]
	Niedrige Konzentrationen		Hohe Konzentrationen	
Klinoptilolith				
Hg	0,11	0,94	0,23	0,48
Hg + CaCl <sub>2</sub>	0,02	0,50	0,02	0,50
Na-Klinoptilolith				
Hg	0,18	0,94	0,24	0,65
Hg + CaCl <sub>2</sub>	0,04	0,53	0,04	0,53

Die pH-Werte der Batchversuche bewegen sich im untersuchten Konzentrationsbereich um pH 6 - 6,6 (Ausgangs- und Gleichgewichtslösungen). Im Gegensatz zu Zn<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup> bildet Hg<sup>2+</sup> in Wasser keine Kationensäure, da Hg ein weiches Metall ist.

#### 5.1.1.2 Retardationsfaktoren und Selektivität

Für die eingesetzten Probenmaterialien Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith wurden aus den erstellten Isothermen die Retardationsfaktoren R<sub>d</sub> [-] nach Gl. 12 berechnet. Diese gelten für gemahlene Proben im Gleichgewichtszustand. Anhand der Retardationsfaktoren kann das Sorptionsverhalten des Probenmaterials für unterschiedliche Schadstoffe und die Änderung der Sorptionskapazität durch Zugabe von Konkurrenzionen verglichen werden. Zudem ermöglichen sie einen Vergleich zwischen Batch- und Säulenversuchen. Die Ergebnisse sind in Tab. 25 zusammengefasst.

Aus den Adsorptionsisothermen und den daraus abgeleiteten Retardationsfaktoren R<sub>d</sub> kann für den Klinoptilolith und dessen Na-Form folgende Selektivitätsreihe abgeleitet werden:



Die gleiche Selektivität für die untersuchten Schwermetalle eines Na-Klinoptilolithes wurde bei BLANCHARD et al. (1984) und LANGELLA (2000) beschrieben. Der Na-Klinoptilolith besitzt im Vergleich zum Klinoptilolith

sowohl bei höheren Schadstoffkonzentrationen als auch bei Anwesenheit von Konkurrenzionen eine deutlich höhere Sorptionskapazität für die eingesetzten Schwermetalle.

Tab. 25: Retardationsfaktoren für den Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith für Zn, Cu und Hg (jeweils auch in  $\text{CaCl}_2$ ).

	niedrige Konzentrationen		hohe Konzentrationen	
	$R_d$ [-]	Konz.-Ber. [ $\mu\text{mol/l}$ ]	$R_d$ [-]	Konz.-Ber. [ $\mu\text{mol/l}$ ]
<b>Zn</b>				
Klino	6835 - 4150	0,15 - 30	4150 - 12	30 - 40000
Na-Klino	8340 - 5250	0,12 - 40	5250 - 28	40 - 30000
<b>Zn+CaCl<sub>2</sub></b>				
Klino	770 - 92	2 - 800	92 - 9	800 - 40000
Na-Klino	1405 - 585	0,8 - 150	585 - 21	150 - 30000
<b>Cu</b>				
Klino	7590 - 4530	0,15 - 30	4530 - 14	30 - 40000
Na-Klino	13790 - 5650	0,1 - 50	5650 - 43	50 - 25000
<b>Cu+CaCl<sub>2</sub></b>				
Klino	3260 - 170	0,2 - 600	170 - 14	600 - 40000
Na-Klino	13720 - 1260	0,1 - 200	1260 - 32	200 - 30000
<b>Hg</b>				
Klino	420 - 195	0,035 - 5,2	195 - 85	5,2 - 28
Na-Klino	620 - 380	0,025 - 4	380 - 195	4 - 17
<b>Hg+CaCl<sub>2</sub></b>				
Klino	310 - 7	0,015 - 35		
Na-Klino	525 - 14	0,015 - 35		

Aufgrund des nichtlinearen Sorptionsverhaltens nehmen die Retardationsfaktoren mit zunehmender Schadstoffkonzentration ab. Bei niedrigen Schadstoffkonzentrationen wurden hohe Retardationsfaktoren erreicht.

Die Zeolithe zeigen eine deutliche Abnahme der  $R_d$  durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ , da die Ca-Ionen mit den Schwermetallionen um die Adsorptionsplätze im Zeolith konkurrieren. Für den Einsatz von Zeolithen in Reaktiven Wänden ist somit die Bewertung der sorptiven Eigenschaften für Schadstoffe mit Kon-

kurrenzen relevant, da dies eine Annäherung an die im Grundwasser herrschenden Bedingungen ist. Für die Dimensionierung einer Reaktiven Wand ist eine realistische Einschätzung des Materials grundlegend.

#### 5.1.1.3 Kinetik

In Abb. 26 und Abb. 27 sind die Ergebnisse der zeitabhängigen Batchversuche mit Zn und Cu (jeweils in 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Matrixlösung) für den Klinoptilolith und den Na-Klinoptilolith dargestellt. Versuche mit Hg wurden aufgrund der schlechten Sorptionseigenschaften (Isothermen) der Zeolithe lediglich zum Vergleich mit dem Klinoptilolith durchgeführt (Abb. 28). Auf Batchversuche mit reiner Schadstofflösung (ohne CaCl<sub>2</sub>-Matrixlösung) wurde verzichtet, da die Sorptionskinetik des reaktiven Materials in Form eines Kationenaustauschers in einer Sorptionswand durch die im Grundwasser enthaltenen Konkurrenzionen beeinflusst wird. Die Reaktionskinetik wurde für die Zeolithe in Abhängigkeit der Korngröße (< 0,125 mm, 0,2 – 0,6 mm und 1 – 3 mm) und der Schadstoffkonzentration (10 mg/l und 100 mg/l für Zn bzw. Cu sowie 100 µg/l und 1000 µg/l für Hg) untersucht.

Die Kinetik der Zeolithe ist durch eine schnelle initiale Sorptionsphase (die ersten 2 h) charakterisiert, welche durch die Belegung der Sorptionsplätze an der leicht zugänglichen Oberfläche erklärt werden kann. Danach folgt ein langsamer, diffusionsgesteuerter Sorptionsprozess in die inneren Hohlräume der Zeolithe. Dieses Sorptionsverhalten von Na-Klinoptilolithen wurde für Cu und Zn bei BLANCHARD et al. (1984), für Pb und Cd bei MALLIOU et al. (1994) und für einen Klinoptilolith mit Sr (CANTRELL et al. 1994) beobachtet. Nach MALLIOU et al. (1994) verlangsamt sich der Diffusionsprozeß zusätzlich, wenn die sorbierten Ionen sich innerhalb des Zeolithgerüsts durch kleinere Kanalöffnungen bewegen.

Die Reaktionskinetik verläuft an feinkörnigem Material aufgrund dessen größerer Oberfläche schneller ab. Bei grobkörnigen Sorbenten sind die Diffusionswege ins Korninnere länger, was zu einer langsameren Sorptionsgeschwindigkeit führt und damit die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Feststoff größer wird. Vor der Gleichgewichtseinstellung können die Sorptionsunterschiede zwischen den einzelnen Korngrößen bis > 20 % betragen. Nach Erreichen des Gleichgewichtes für Zn und Cu liegen die Sorptionsunterschiede der untersuchten Korngrößen bei etwa 10 %. Ähnliche Ergebnisse für einen Na-Klinoptilolith wurden auch bei MALLIOU et

al. (1994) ermittelt. Für Hg liegen die Sorptionsunterschiede zwischen der kleinsten und größten Körnung bei 20 %.

Der Klinoptilolith mit den Korngrößen  $< 0,125$  mm und  $0,2 - 0,6$  mm erreicht das Sorptionsgleichgewicht für Zn, Cu und Hg nach 72 – 96 h. Für die Korngröße 1 – 3 mm findet im Zeitraum zwischen 96 h – 240 h noch eine Zunahme der Sorption von bis zu 8 % statt. Generell zeigt der Na-Klinoptilolith, wie auch schon durch die Adsorptionsisothermen ermittelt, bessere Sorptionseigenschaften für die untersuchten Schadstoffe. Zusätzlich zeichnet er sich durch eine schnellere Reaktionskinetik aus, da der Austausch von einwertigen  $\text{Na}^+$ -Ionen durch zweiwertige Schwermetallionen energetisch günstiger ist. Dieser Effekt ist für die Cu-Sorption sehr deutlich, da Cu besser sorbiert wird als Zn. Für die Korngröße  $< 0,125$  mm stellt sich das Gleichgewicht für Zn nach 48 h und für Cu bereits nach 6 h ein. Für die Körnung  $0,2 - 0,6$  mm wird das Sorptionsgleichgewicht nach 72 h für Zn und 48 h für Cu erreicht. Die Körnung 1 – 3 mm zeigt nach 72 h für Zn und 48 h für Cu eine geringe Sorptionszunahme von 2 %.

Im Gegensatz zu Zn und Cu verläuft die Kinetik der Zeolithe für Hg relativ träge ab. Dies ist jedoch nicht nur anhand langsamer Diffusionsvorgänge im Zeolith zu erklären sondern auch damit, daß  $\text{Hg}^{2+}$  mit Chloridionen eine kovalentähnliche Verbindung eingeht und nur wenig dissoziiert vorliegt. Das Reaktionsgleichgewicht liegt auf der Seite des  $\text{HgCl}_2$ . Die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Lösung und Feststoff hängt somit auch entscheidend von der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes der  $\text{HgCl}_2$ -Moleküle zu dissoziierten  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen ab.

Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Einfluß der Temperatur und der pH-Werte auf die Reaktionskinetik wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht und ist je nach Einsatzbereich dieser Materialien zu berücksichtigen.

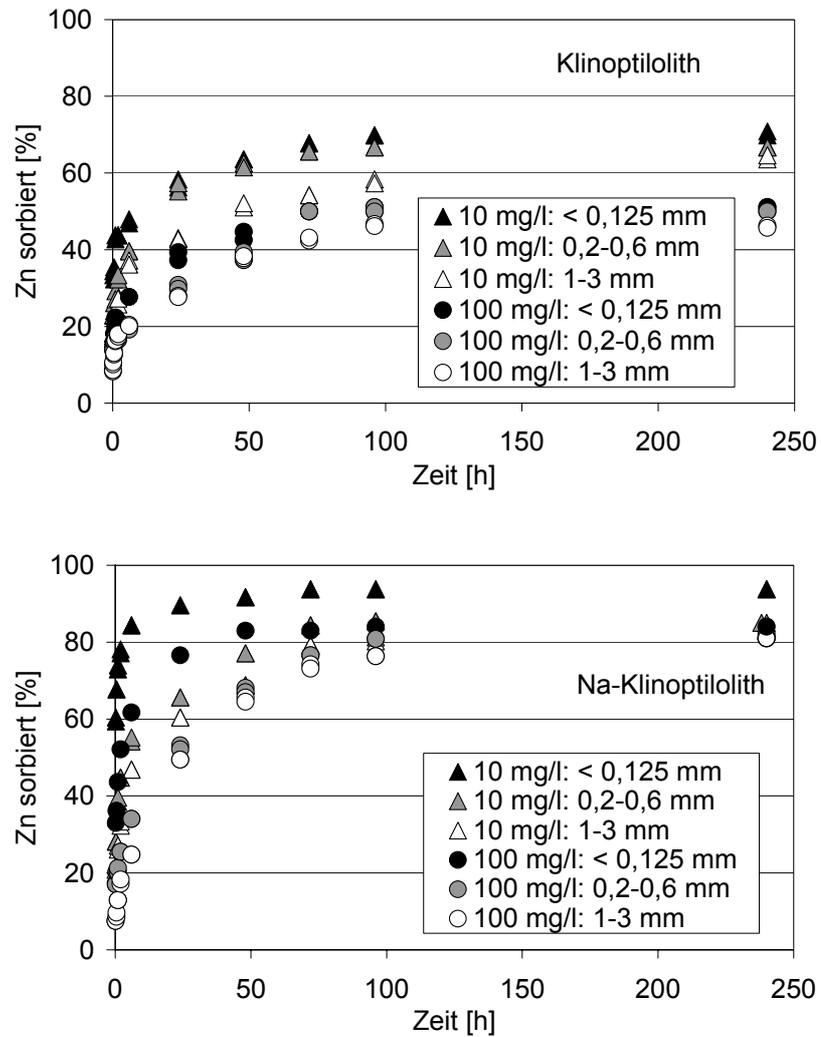


Abb. 26: Reaktionskinetik mit Zn (in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) für den Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und Schadstoffkonzentration.

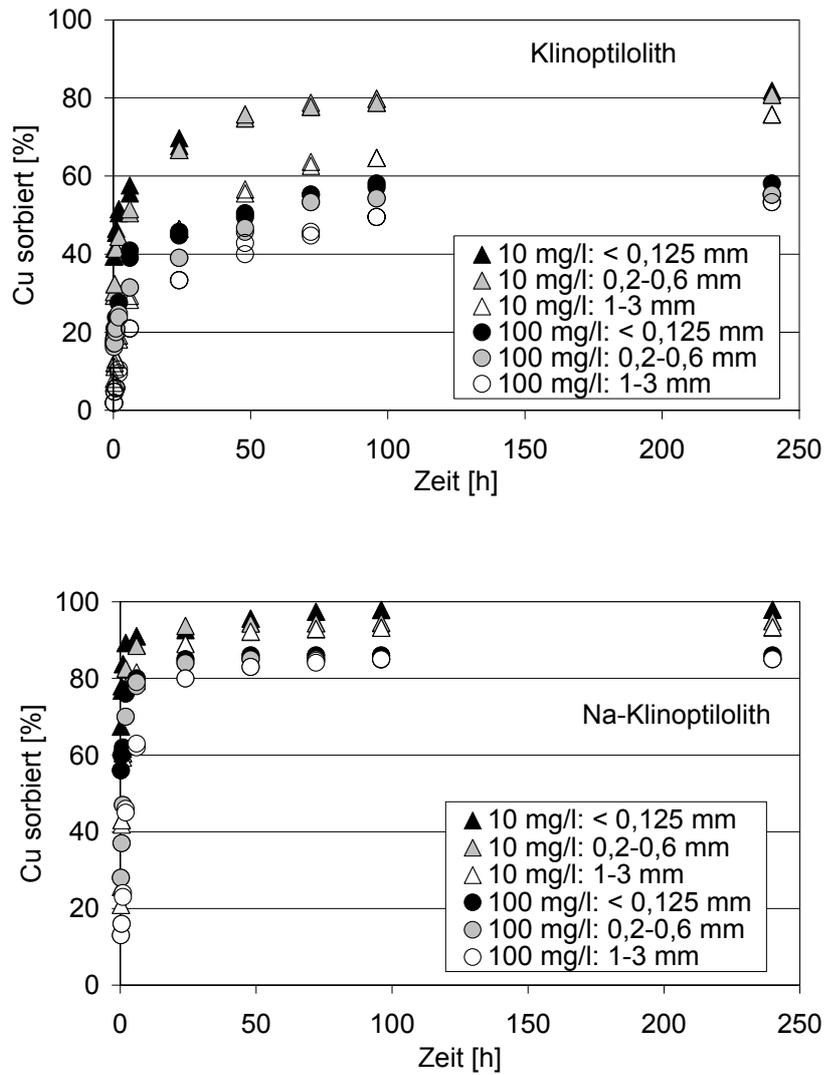


Abb. 27: Reaktionskinetik mit Cu (in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) für den Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und Schadstoffkonzentration.

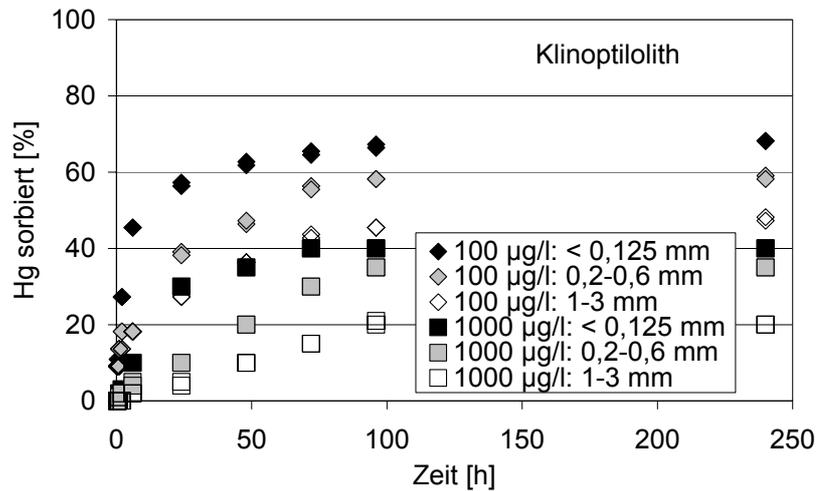


Abb. 28: Reaktionskinetik mit Hg (in 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung) für den Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und Schadstoffkonzentration.

Aus den vorliegenden Untersuchungen können folgende allgemeine Aussagen getroffen werden:

- Zunahme der Sorptionsgeschwindigkeit mit abnehmender Korngröße und Schadstoffkonzentration,
- Relative Abnahme der Sorption mit zunehmender Schadstoffkonzentration,
- Höhere Sorptionskapazität des Na-Klinoptilolithes mit schnellerer Annäherung an das Gleichgewicht,
- Im Gleichgewichtszustand sind die Sorptionsunterschiede der verschiedenen Korngrößen gering.

#### 5.1.1.4 Stabilität

Der Klinoptilolith wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Schwermetallsorption eingesetzt. Die verwendeten Schwermetalle (Zn, Cu und Hg) sind nur bei sauren pH-Werten mobil. Daher wurde die Stabilität dieses Zeolithes gegen-

über sauren Lösungen am Beispiel von Zn in Batchversuchen getestet. Untersucht wurde die Sorption von Zn aus einer 10 mg/l und 100 mg/l-Lösung bei pH 2, 4 und 6 für drei verschiedene Korngrößen (< 0,125 mm, 0,2 – 0,6 mm und 1 – 3 mm). Die Ergebnisse sind in Abb. 29 dargestellt.

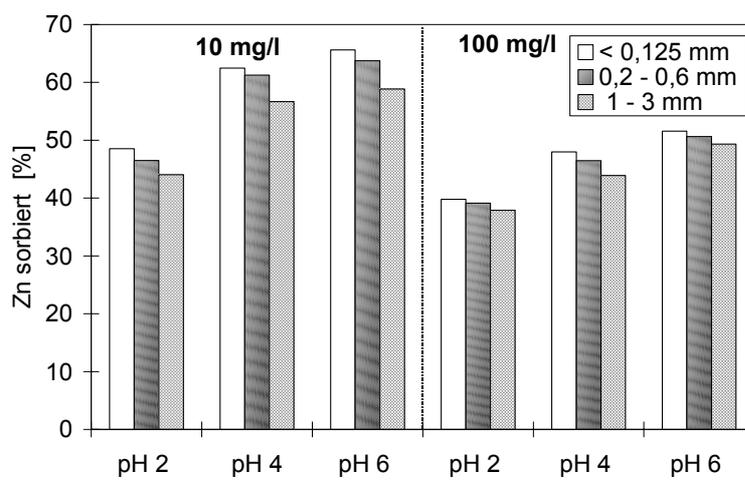


Abb. 29: pH-abhängige Batchversuche mit Zn für den Klinoptilolith.

Die Stabilität von Zeolithen gegenüber Säuren hängt von deren  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ab, da bei niedrigen pH-Werten das Aluminium aus dem Zeolithgitter bis zu dessen Zerstörung herausgelöst wird. Je niedriger das  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ist, desto geringer ist die Stabilität gegenüber Säuren (SHERMAN 1978). Klinoptilolithe besitzen nach SHERMAN (1978) mit einem Wert von  $> 5$  ein relativ hohes  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis.

Der Klinoptilolith zeigt bis pH 4 nur eine geringe Abnahme der Sorptionskapazität. Bei pH-Werten um 2 nahm die Sorptionskapazität um bis zu 20 % ab. Zeolithe bevorzugen für den Kationenaustausch neutrale bis basische pH-Werte (SHERMAN 1978), weshalb mit abnehmendem pH-Wert die Schwermetallsorption auch geringer wird. Bei pH-Werten unter 2 kommt jedoch noch die beginnende Zerstörung der Gitterstruktur durch Dealuminierung hinzu.

### 5.1.2 Ergebnisse der Säulenversuche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Säulenversuche für die Schwermetalle Zn, Cu und Hg mit den Sorbenten Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith vorgestellt. Im Gegensatz zu den Batchversuchen stellen Säulenversuche eine erste Annäherung an reale Bedingungen in Reaktiven Wänden dar. Ziel war, das Retardationsvermögen unter Ungleichgewichtsbedingungen (Kinetik) zu ermitteln. Ferner wurde ein Vergleich der Retardationsfaktoren aus Batch- und Durchströmungsversuchen (Schadstoffdurchbruch bei  $C/C_0 = 0,5$  (WAGNER 1992)) vorgenommen.

Die hydrodynamischen Säulenparameter (effektive Porosität, Porenvolumen, Abstandsgeschwindigkeit, longitudinaler Dispersionskoeffizient) wurden mittels Tracer (Chlorid) nach der in Kap. 3.4.2 beschriebenen Methode bestimmt. Voraussetzung hierfür ist, daß sich der Tracer konservativ verhält und der Durchbruch ( $C/C_0 = 0,5$ ) dementsprechend nach einem Porenvolumen (PV) erfolgt. Da in erster Linie Versuche in Kleinsäulen durchgeführt wurden (vgl. Kap. 3.4.1), gelten die folgenden Angaben ohne weitere Bezeichnung für diesen Versuchsmaßstab.

Für alle Säulenversuche wurden Sandgemische mit 10 Gew.-% Sorbentenanteil verwendet. Durchströmungsversuche für reinen Sand ergaben, daß dieser sich inert gegenüber den jeweiligen eingesetzten Schadstoffen verhält und der Schadstoffdurchbruch nach einem Porenvolumen erfolgt.

Aus den Batchversuchen mit den Schwermetallen  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Hg^{2+}$  ging hervor, daß das Sorptionsverhalten des Klinoptilolithes bzw. des Na-Klinoptilolithes von der Korngröße, der Reaktionszeit sowie von der Schadstoffkonzentration abhängt (nichtlineare Isothermen). Um einen Vergleich der Retardationsfaktoren  $R_d$  zu ermöglichen, wurden die Säulenversuche unter Berücksichtigung der durch die Batchversuche erhaltenen Parameter wie folgt durchgeführt:

- Ermittlung der Retardationsfaktoren  $R_d$  für unterschiedliche Kontaktzeiten der Schadstofflösung mit dem Sorbenten durch Variation der Fließgeschwindigkeit (Kinetik). Hierfür wurden zwei Abstandsgeschwindigkeiten  $v_a = 0,25$  m/d und  $v_a = 0,50$  m/d gewählt.
- Durchführung der Säulenversuche mit zwei Korngrößen (Sand und Klinoptilolith mit jeweils 0,2 – 0,6 mm und 1 – 3 mm).
- Das nichtlineare Sorptionsverhalten wurde durch die Auswahl zweier Ausgangskonzentrationen (10 mg/l und 100 mg/l) untersucht.

### 5.1.2.1 Tracer

Durchbruchskurven mit Chlorid wurden für Sand-Zeolithgemische (10 Gew.-% Klinoptilolith-Anteil) mit zwei Durchströmungsgeschwindigkeiten ( $v_a = 0,25$  m/d und  $v_a = 0,50$  m/d) und zwei Korngrößen (0,2 – 0,6 mm mit  $V = 19,8$  cm<sup>3</sup> und 1 – 3 mm mit  $V = 20$  cm<sup>3</sup>) in jeweils 4 Parallelversuchen erstellt. Die durchströmte Querschnittsfläche besaß den Wert von 3,1415 cm<sup>2</sup>. Die Ergebnisse für die effektive Porosität  $n_e$  und die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  in Form von Mittelwerten sind in Tab. 26 zusammengefaßt. Die Tracer-Durchgangskurven werden in Abb. 30 in Abhängigkeit der durchströmten Porenvolumen gezeigt. Die zeitabhängigen Darstellungen der entsprechenden Versuche befinden sich in Abb. 55 (Anhang). Die daraus abgeleiteten longitudinalen Dispersionskoeffizienten  $D_L$  und Peclet-Zahlen  $P$  sind in Tab. 27 wiedergegeben. Der Retardationsfaktor betrug für Chlorid  $R_d = 1$ .

Die Durchbruchskurven für Chlorid sind nahezu deckungsgleich und lassen auf einen homogenen Einbau der Säulenfüllung sowie auf reproduzierbare Ergebnisse schließen.

Die Durchbruchskurven, welche für die Körnung 0,2 – 0,6 mm und der niedrigeren Abstandsgeschwindigkeit ( $v_a = 0,25$  m/d) aufgenommen wurden, zeigen einen nahezu symmetrischen Verlauf, während die Tracer-Kurven für die Körnung 1 – 3 mm ein längeres Tailing aufweisen. Mit Zunahme der Fließgeschwindigkeit wird der Kurvenanstieg flacher und ist mit einem früheren Anstieg der Chloridkonzentration verbunden. Diese Kurven zeigen ein längeres Tailing bis zum Erreichen der eingesetzten Chloridausgangskonzentration. Dieser Sachverhalt ist mit der Zunahme der Dispersivität (kleinere Peclet-Zahl  $P$ ) mit höherer Fließgeschwindigkeit bzw. Zunahme der Korngröße zu erklären.

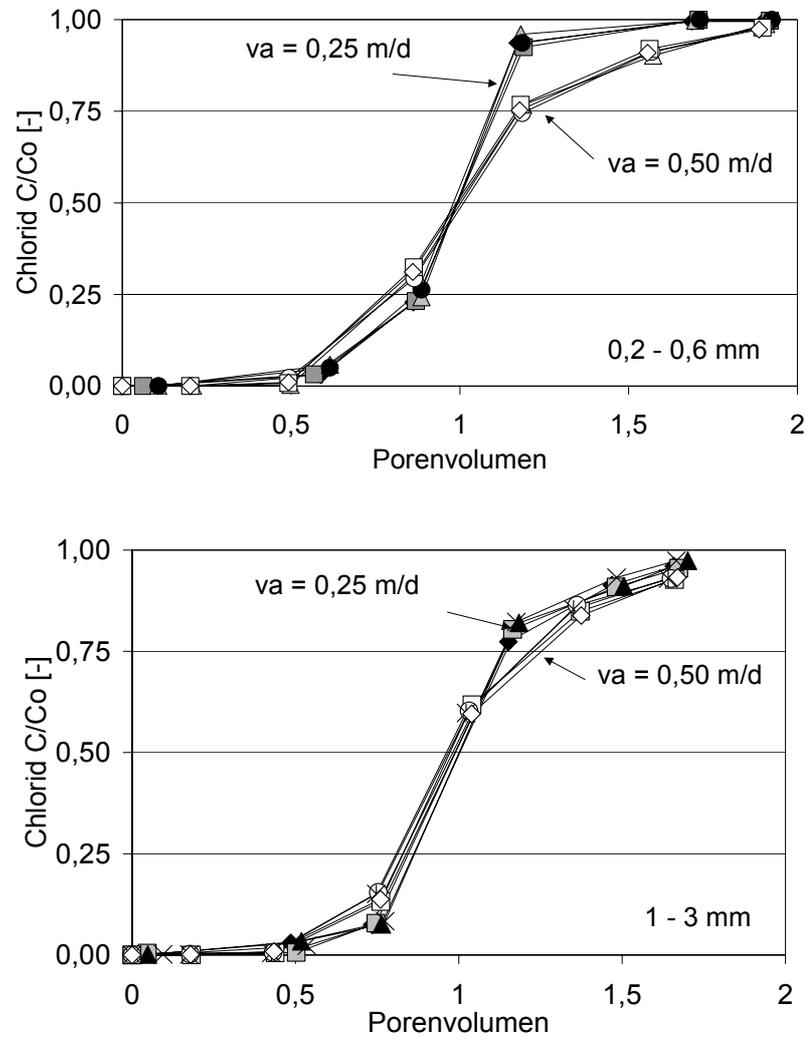


Abb. 30: Chlorid-Durchbruchskurven (jeweils 4 Einzelversuche) für Sand-Zeolithgemische (10 Gew.-% Klinoptilolithanteil) der Korngröße 0,2 – 0,6 mm (oben) bzw. 1 – 3 mm (unten) mit jeweils  $v_a = 0,25 \text{ m/d}$  und  $v_a = 0,50 \text{ m/d}$ .

Tab. 26: Effektive Porositäten und Abstandsgeschwindigkeiten errechnet aus Chlorid-Tracerversuchen für Sand-Zeolithgemische (10 Gew.-% Klinoptilolith) unterschiedlicher Korngröße (Mittelwerte aus 4 Einzelversuchen).

Korngröße	Q [cm <sup>3</sup> /s]	t <sub>0,5</sub> [s]	n <sub>e</sub> [-]	v <sub>a</sub> [cm/s]
<i>0,2 - 0,6 mm</i>				
v <sub>a</sub> =0,25 m/d	2,95*10 <sup>-4</sup>	22750	0,33	2,84*10 <sup>-4</sup>
v <sub>a</sub> =0,50 m/d	5,84*10 <sup>-4</sup>	11450	0,33	5,63*10 <sup>-4</sup>
<i>1 - 3 mm</i>				
v <sub>a</sub> =0,25 m/d	2,95*10 <sup>-4</sup>	26350	0,39	2,40*10 <sup>-4</sup>
v <sub>a</sub> =0,50 m/d	5,84*10 <sup>-4</sup>	13600	0,39	4,68*10 <sup>-4</sup>

Tab. 27: Longitudinale Dispersionskoeffizienten und Peclet-Zahlen errechnet aus den Chlorid-Tracerversuchen mit Zeolith-Sandgemischen (10 Gew.-% Klinoptilolithanteil).

Korngröße	t <sub>0,841</sub> [s]	t <sub>0,159</sub> [s]	D <sub>L</sub> [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	P [-]
<i>Abstandsgeschw.</i>				
<i>0,2 - 0,6 mm</i>				
v <sub>a</sub> =0,25 m/d	26100	17800	2,9*10 <sup>-5</sup>	61
v <sub>a</sub> =0,50 m/d	15750	7790	2,1*10 <sup>-4</sup>	17
<i>1 - 3 mm</i>				
v <sub>a</sub> =0,25 m/d	33100	21500	3,6*10 <sup>-5</sup>	42
v <sub>a</sub> =0,50 m/d	18600	11460	1,0*10 <sup>-4</sup>	29

#### 5.1.2.2 Durchbruchskurven für Zn, Cu und Hg

Für den Klinoptilolith und dessen Na-Form wurden Säulenversuche jeweils mit den Korngrößen 0,2–0,6 mm und 1–3 mm und zwei Ausgangskonzentrationen von 10 mg/l und 100 mg/l des entsprechenden Schadstoffes (in 0,01 M CaCl<sub>2</sub> Matrixlösung) durchgeführt. Die Abstandsgeschwindigkeiten wurden mit jeweils v<sub>a</sub> = 0,25 m/d bzw. v<sub>a</sub> = 0,50 m/d gewählt.

Die Durchbruchskurven sind in Abhängigkeit der durchströmten Porenvolumen für 10 mg/l und 100 mg/l Zn in Abb. 31 und Abb. 32 sowie für 10 mg/l

und 100 mg/l Cu in Abb. 33 und Abb. 34 dargestellt. Für Hg wurden Durchbruchkurven lediglich für die Korngröße 0,2 – 0,6 mm bei einer Abstandsgeschwindigkeit von  $v_a = 0,25$  m/d für 10 mg/l Hg aufgenommen (Abb. 35).

Die Durchbruchkurven zeigen generell einen asymmetrischen Verlauf (Tailing), wobei sich die Kurve langsam an den Wert  $C/C_0 = 1$  annähert, welcher aber während des Versuchszeitraumes nicht erreicht wurde. Mit kleinerer Abstandsgeschwindigkeit und höherer Affinität des Materials zu einem Schadstoff nimmt das Tailing zu.

Die aus den Säulenversuchen ermittelten Retardationsfaktoren  $R_d$  [-] (für Schadstoffdurchbruch bei  $C/C_0 = 0,5$ ) sind in Tab. 28 zusammengefaßt.

Die ermittelten Retardationsfaktoren aus den Säulenversuchen bestätigen die aus den Adsorptionsisothermen abgeleitete Sorptionsreihe für den Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith, welche lautet:

$$\text{Cu} > \text{Zn} \gg \text{Hg}$$

Der Na-Klinoptilolith zeigte während der Durchströmungsversuche, wie auch aus den Isothermen hervorging, im Vergleich zum natürlichen Klinoptilolith deutlich bessere Sorptionseigenschaften (vorallem für Cu und Zn). In Abb. 35 sind vergleichend die Durchbruchkurven für je 10 mg/l Zn, Cu und Hg (jeweils in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ ) für den Klinoptilolith und den Na-Klinoptilolith (0,2 – 0,6 mm,  $v_a = 0,25$  m/d) dargestellt.

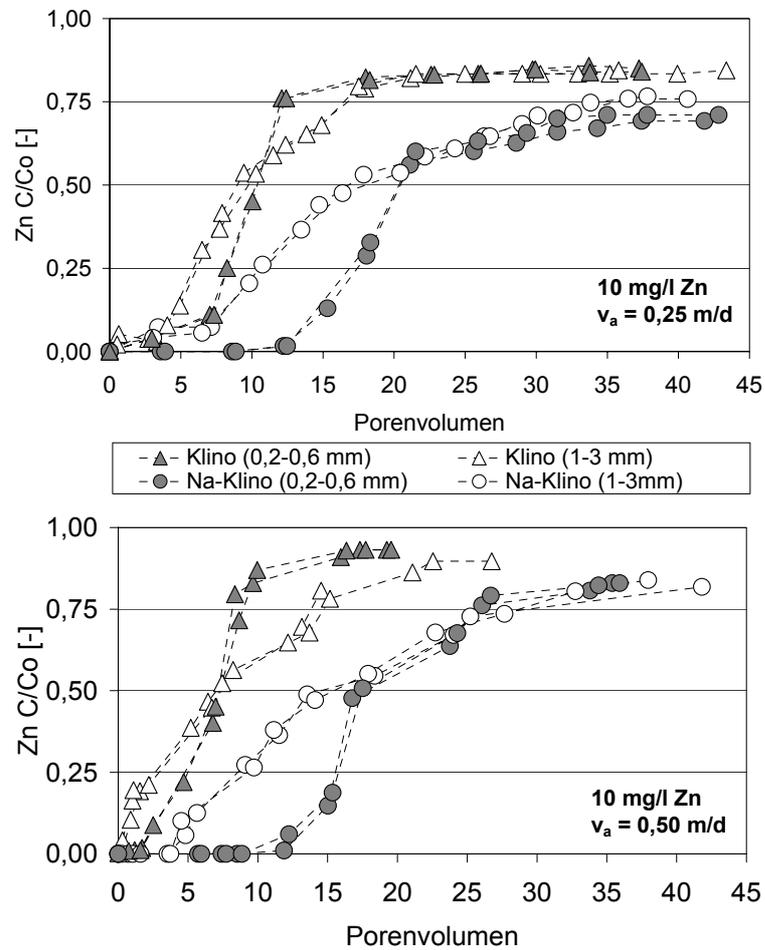


Abb. 31: Durchbruchkurven für 10 mg/l Zn (in 0,01 M  $CaCl_2$ -Lösung) an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und der Abstandsgeschwindigkeit.

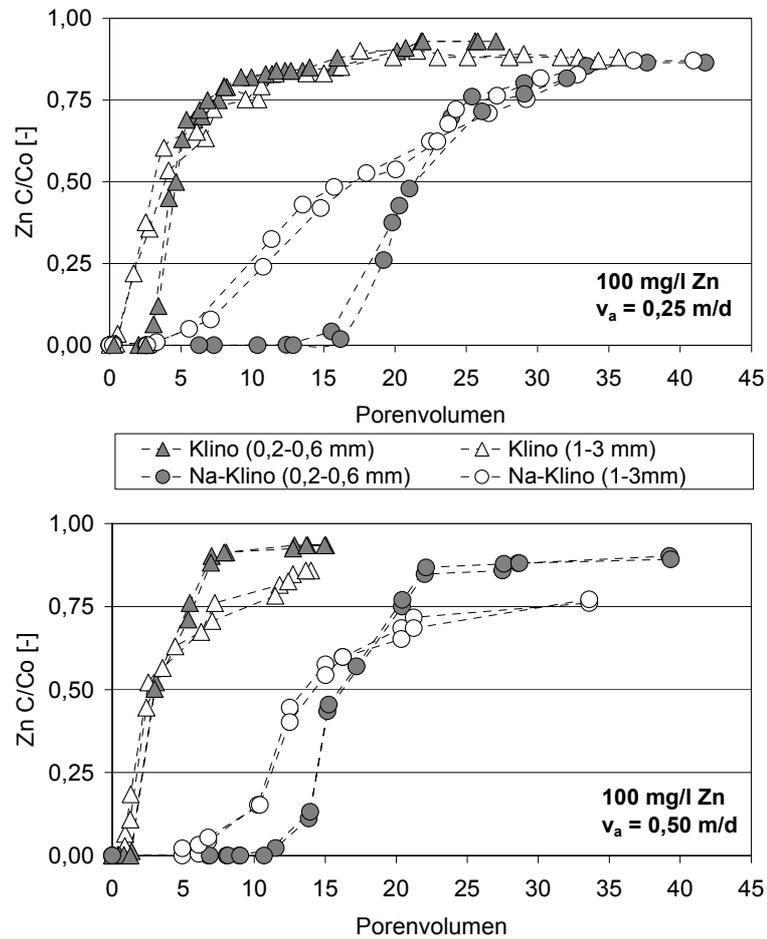


Abb. 32: Durchbruchkurven für 100 mg/l Zn (in 0,01 M  $CaCl_2$ -Lösung) an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und der Abstandsgeschwindigkeit.

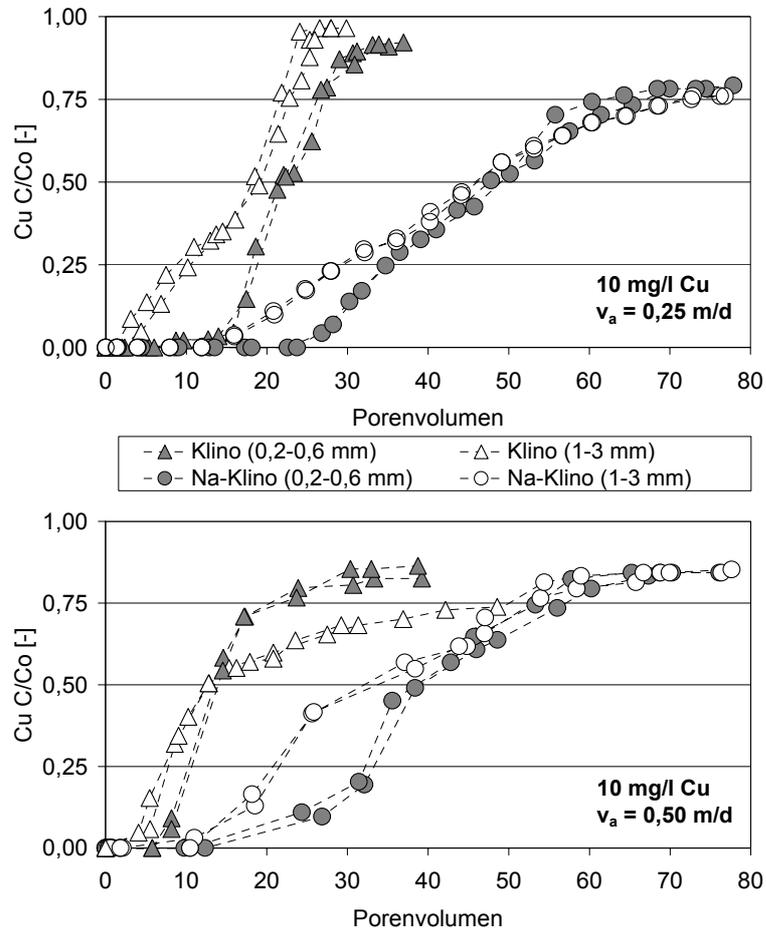


Abb. 33: Durchbruchkurven für 10 mg/l Cu (in 0,01 M  $CaCl_2$ -Lösung) an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und der Abstandsgeschwindigkeit.

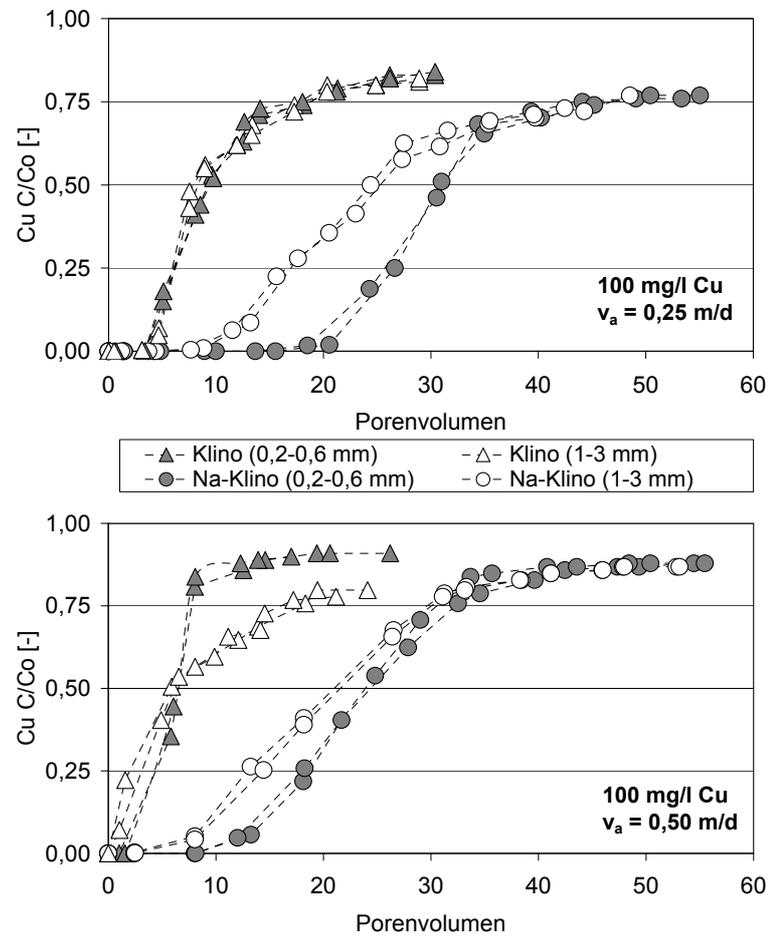


Abb. 34: Durchbruchkurven für 100 mg/l Cu (in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) an Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abhängigkeit von der Korngröße und der Abstandsgeschwindigkeit.

Tab. 28: Retardationsfaktoren für den Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith (Sandgemisch mit 10 Gew.-% Zeolith; Schadstoffdurchbruch bei  $C/C_0 = 0,5$ ) für Zn, Cu und Hg (jeweils in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) aus Durchströmungsversuchen in Abhängigkeit von der Korngröße, Abstandsgeschwindigkeit und der Eingangskonzentration (n.b. = nicht bestimmt).

Konzentration Abstandsgeschwindigkeit	Retardationsfaktoren [-]			
	10 mg/l		100 mg/l	
	0,25 m/d	0,50 m/d	0,25 m/d	0,50 m/d
<b>Zn</b>				
Klinoptilolith				
0,2 – 0,6 mm	13,5	7,25	4,7	3
1 – 3 mm	9	6,75	3,0	2,5
Na-Klinoptilolith				
0,2 – 0,6 mm	22	17,5	21	16,25
1 – 3 mm	17,5	14,5	16,5	13,5
<b>Cu</b>				
Klinoptilolith				
0,2 – 0,6 mm	21,75	16,5	9	6,5
1 – 3 mm	18,5	12,7	7,75	5,75
Na-Klinoptilolith				
0,2 – 0,6 mm	48	30,5	36,5	25
1 – 3 mm	46	24,75	32	22
<b>Hg</b>				
Klinoptilolith				
0,2 – 0,6 mm	2	n.b.	n.b.	n.b.
Na-Klinoptilolith				
0,2 – 0,6 mm	4,5	n.b.	n.b.	n.b.

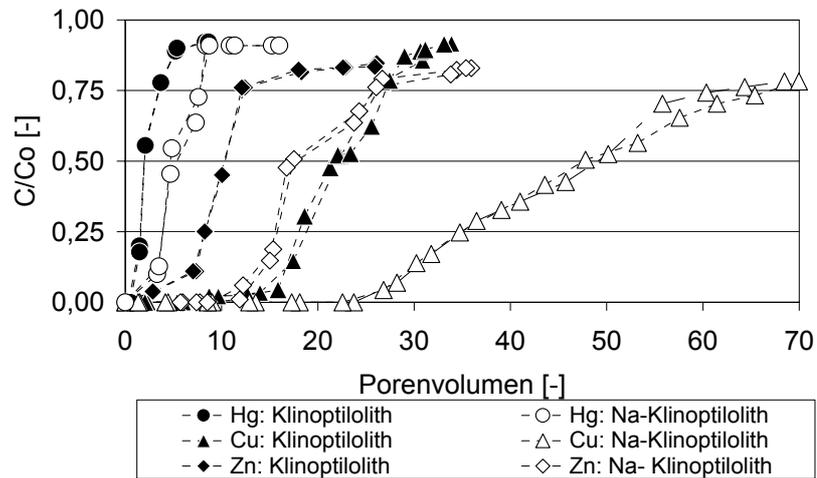


Abb. 35: Vergleich der Durchbruchkurven für Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith (10 Gew.-% Zeolithanteil im Sandgemisch, 0,2 – 0,6 mm,  $v_a = 0,25$  m/d) für jeweils 10 mg/l Zn, Cu und Hg (in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung).

Aus der Variation von Korngröße, Abstandsgeschwindigkeit und Schadstoffkonzentration resultieren Änderungen der Retardationsfaktoren  $R_d$  [-] des Klinoptilolithes bzw. des Na-Klinoptilolithes, welche im Folgenden beschrieben werden.

#### *Einfluß der Korngröße*

Mit Zunahme der Korngröße nimmt das Sorptionsvermögen der Zeolithe insbesondere unter Ungleichgewichtsbedingungen (Kinetik) ab. Der Anstieg der Schadstoffkonzentration erfolgt früher und die Durchbruchkurven zeigen häufig ein längeres Tailing. Ursachen hierfür sind in der kleineren spezifischen Oberfläche größerer Körner sowie längere Diffusionswege des Schadstoffes ins Korninnere zu sehen. Unter gleichen Versuchsbedingungen wird das Gleichgewicht zwischen Schadstofflösung und Zeolith schneller erreicht, je kleiner die Korngröße ist (vgl. Kap. 5.1.1.3). Die Abnahme der Retardationsfaktoren für die Körnung 1 – 3 mm im Vergleich zur Fraktion 0,2 – 0,6 mm beträgt bei gleicher Durchströmungsgeschwindigkeit und Schadstoffkonzentration für den Klinoptilolith 25 – 36 % bzw. den Na-

Klinoptilolith um 20 %. Der Na-Klinoptilolith zeichnet sich auch hier, wie bereits durch die Reaktionskinetik ermittelt, durch eine schnellere Gleichgewichtseinstellung und bessere sorptive Eigenschaften auch bei größerer Körnung aus.

#### *Einfluß der Abstandsgeschwindigkeit*

Die Retardationsfaktoren werden mit höherer Abstandsgeschwindigkeit der Schadstofflösung kleiner, da die Kontaktzeit und damit die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung der Schadstoffe und dem Zeolith verkürzt werden. Für die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a = 0,25$  m/d lag die Aufenthaltsdauer in der Säule bei 7 h und für  $v_a = 0,50$  m/d bei 3,5 h. Die Abnahme der Retardationsfaktoren für den Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith durch die verkürzte Kontaktzeit liegt zwischen 45 % und 20 %.

#### *Einfluß des Zeolithanteils*

Um den Einfluß des Zeolithanteils auf das Retardationsvermögen ermitteln zu können, wurden für den Klinoptilolith Versuche mit 100 mg/l Zn (0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung, 0,2 – 0,6 mm,  $v_a = 0,25$  m/d) und verschiedenen Sand-Zeolithgemischen mit jeweils 10 %, 20 % und 30 % Klinoptilolithanteil sowie mit 100 % Klinoptilolith durchgeführt (Abb. 36).

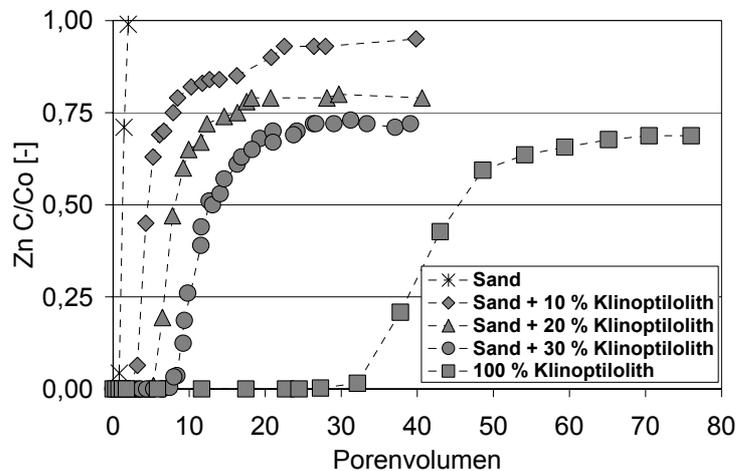


Abb. 36: Einfluß des Klinoptilolithanteils auf das Retardationsvermögen für 100 mg/l Zn (0,01 M  $\text{CaCl}_2$ , Körnung 0,2 – 0,6 mm,  $v_a = 0,25$  m/d).

Die Retardationsfaktoren  $R_d$  (bestimmt bei  $C/C_0 = 0,5$ ) für die Sand-Zeolithgemische mit 10 %, 20 % und 30 % Klinoptilolithanteil betragen 4,6, 8,6 und 13,2. Für 100 % Klinoptilolith wurde ein  $R_d$  von 45,5 bestimmt. Aus diesen Ergebnissen geht nahezu eine Linearität zwischen Einwaage und Retardationsvermögen hervor, wobei mit zunehmendem Klinoptilolithgehalt das Tailing größer wird und die Durchbruchkurven etwas flacher verlaufen

#### *Einfluß der Schadstoffkonzentration und von Konkurrenzionen*

Die aus den Adsorptionsisothermen ermittelte konzentrationsabhängige Schadstoffsorption des Klinoptilolithes und Na-Klinoptilolithes zeigt sich erwartungsgemäß auch bei den Durchströmungsversuchen. Mit abnehmender Schadstoffkonzentration erhöhen sich die Retardationsfaktoren.

Einen starken Einfluß auf das Sorptionsvermögen haben Konkurrenzionen. Ein Zusatzversuch mit Klinoptilolith (0,2 – 0,6 mm,  $v_a = 0,25$  m/d) und 100 mg/l Zn ohne Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ergab eine deutliche Erhöhung des Retardationsfaktors von  $R_d = 4,7$  für 100 mg/l Zn in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung auf  $R_d = 69$  der reinen Zn-Lösung (nicht dargestellt).

#### 5.1.2.3 Upscaling

Die zuvor beschriebenen Säulenversuche wurden in Kleinsäulen durchgeführt. Zur Überprüfung der Aussagekraft der Ergebnisse aus den Kleinversuchen wurden von LITTIG (2001) Versuche in einer Großsäule (Kap. 3.4.1) am Beispiel für 100 mg/l Zn (in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) einer Sand-Klinoptilolith-Mischung (10 % Klinoptilolithanteil, Korngröße 0,2 – 0,6 mm) für die Abstandsgeschwindigkeiten  $v_a = 0,25$  m/d und  $v_a = 0,50$  m/d wiederholt. Die Durchbruchkurven an den verschiedenen Probenahmestellen (B – H) der Großsäule sind gemeinsam mit denen aus den Kleinsäulenversuchen in Abb. 37 dargestellt. Das Upscaling stellt eine weitere Annäherung an reale Bedingungen dar, wie sie in einer Reaktiven Wand herrschen.

Die Ergebnisse aus den Versuchen in Klein- und Großsäulen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der Durchbruchkurven für die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a = 0,25$  m/d. Die Durchbruchkurven sind nahezu deckungsgleich und zeigen keine wesentlichen Unterschiede in ihrem Verlauf. Auch für die höhere Abstandsgeschwindigkeit  $v_a = 0,50$  m/d liegen die Kurven bis zum Durchbruchpunkt  $C/C_0 = 0,5$  (entspricht dem Retardationsfaktor) sehr gut übereinander. Das Tailing scheint bei den Kleinsäulenversuchen größer zu sein, was

auch darauf zurückgeführt werden könnte, daß für die Kleinsäulenversuche weniger Meßpunkte vorliegen.

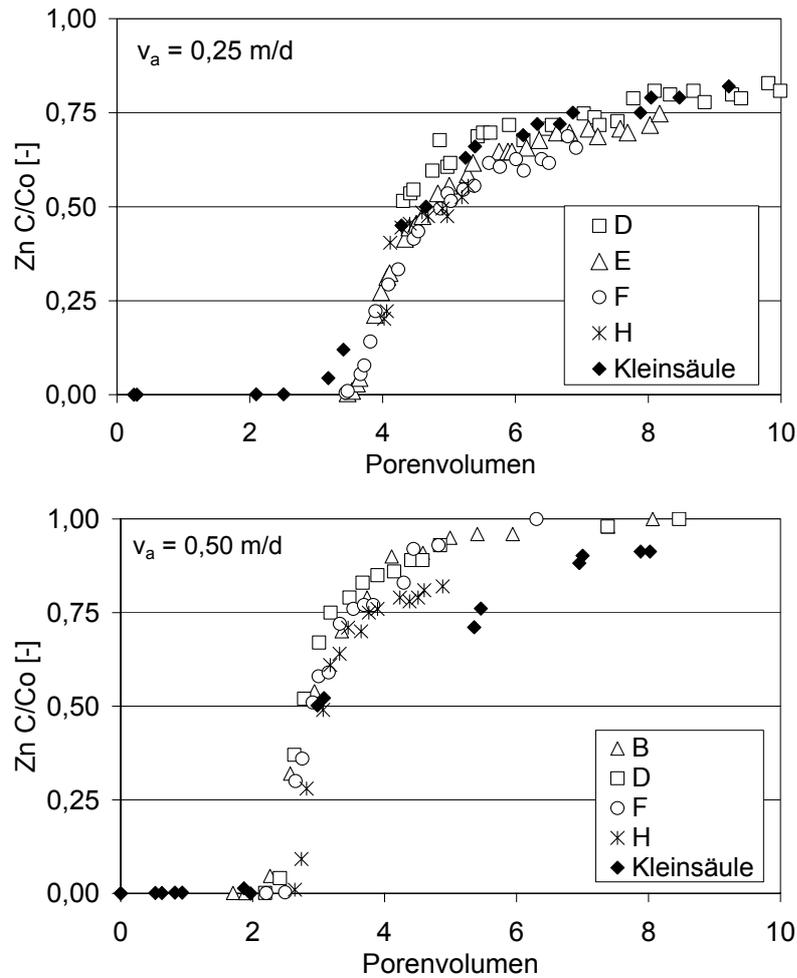


Abb. 37: Vergleich der Ergebnisse aus Klein- und Großsäulenversuchen (Probenahmestellen B – H, aus LITTIG 2001) für ein Sand-Klinoptilolith-Gemisch (10 % Klinoptilolithanteil, Korngröße 0,2 – 0,6 mm) für 100 mg/l Zn (in 0,01 M  $CaCl_2$ -Lösung) und die Abstandsgeschwindigkeiten  $v_a = 0,25$  m/d und  $v_a = 0,50$  m/d.

Es konnte gezeigt werden, daß ein Upscaling möglich ist und die Kleinsäulenversuche repräsentative und reproduzierbare Ergebnisse liefern. Somit sollte es möglich sein, Aussagen über das Sorptionsverhalten des Klinoptilolithes in einer Reaktiven Wand auch auf Basis von Kleinsäulenversuchen treffen zu können.

Die kleindimensionierten Versuche bieten die Vorteile, daß sie kostengünstig und die Versuchszeiten relativ kurz sind. Somit können viele Parameter wie Korngröße, Abstandsgeschwindigkeit, Schadstoffkonzentration und Einwaage variiert und deren Einfluß auf die Schadstoffretardation des reaktiven Materials untersucht werden.

#### 5.1.2.4 pH-Werte und elektrische Leitfähigkeit

Während der Versuchsdauer wurden die pH-Werte und die elektrische Leitfähigkeit der Eluate aus den Säulenversuchen untersucht, um den Einfluß der sich ausbreitenden Schadstofffront auf den Wasserchemismus zu untersuchen. Die pH-Werte der Eluate lagen für alle Durchströmungsversuche bis zum Anstieg der Schadstoffkonzentration im Bereich des Boden-pH-Wertes des Klinoptilolithes bzw. Na-Klinoptilolithes bei etwa 6,7. Nach Erreichen des Schadstoffdurchbruchs für Zn und Cu (jeweils in 0,01 M CaCl<sub>2</sub>) näherten sich die pH-Werte denen der leicht sauren Ausgangslösungen von pH 6,2 und 5,8 für 10 mg/l bzw. 100 mg/l Zn und pH 5,7 und 4,8 für 10 mg/l bzw. 100 mg/l Cu an. Für Hg konnte lediglich eine geringe pH-Wert Änderung von 6,7 auf 6,3 festgestellt werden, da Hg im Gegensatz zu Zn oder Cu keine Kationensäure bildet.

Die elektrische Leitfähigkeit der Eluate änderte sich für die Versuche mit dem Klinoptilolith nur geringfügig und erreichte nach dem Schadstoffdurchbruch Werte, die aufgrund der ausgetauschten Kationen leicht über denen der Ausgangslösung lagen. Ein anderes Verhalten zeigte der Na-Klinoptilolith, dessen Eluate vor dem Schadstoffdurchbruch eine Erhöhung der Leitfähigkeit aufwiesen, die nach Erreichen des Schadstoffdurchbruchs wieder etwa auf die Werte der eingesetzten Schadstofflösung absank. Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit korrelierte mit einer erhöhten Na<sup>+</sup>-Konzentration im Eluat, da der Na-Klinoptilolith das Na<sup>+</sup> durch den Kationenaustausch mit Zn<sup>2+</sup> oder Cu<sup>2+</sup> in die Lösung abgibt. Der Schadstoffdurchbruch kündigt sich somit im Falle des Na-Klinoptilolithes durch das Absinken der elektrischen Leitfähig-

keit und der Abnahme der  $\text{Na}^+$ -Konzentration (Belegung des Na-Klinoptilolithes mit Schwermetallen) der Eluate an.

#### 5.1.2.5 Vergleich der Retardationsfaktoren aus Batch- und Säulenversuchen

Für einen Vergleich der Retardationsfaktoren  $R_d$  aus den Batch- und Säulenversuchen (Schadstoffdurchbruch bei  $C/C_0 = 0,5$ ) am Beispiel für Zn an Klinoptilolith sind die Ergebnisse in Tab. 29 gegenübergestellt, welche aus den Isothermen und den Säulenversuchen für unterschiedliche Körnungen und Abstandsgeschwindigkeiten gewonnen wurden. Die Retardationsfaktoren aus den Säulenversuchen wurden auf 100 % Klinoptilolithanteil linear hochgerechnet.

Der Vergleich der Retardationsfaktoren aus den Isothermen (Batchversuch) und den Säulenversuchen mit Zn lassen deutliche Abweichungen voneinander erkennen. Die Retardationsfaktoren aus den Säulenversuchen liegen für den Klinoptilolith innerhalb der untersuchten Parameter zwischen 35 % - 70 % unter den Werten, welche aus den Adsorptionsisothermen ermittelt wurden. Ähnliche Ergebnisse gelten auch für Versuche mit Cu und Hg. Entsprechend verhält sich der Vergleich der Retardationsfaktoren des Na-Klinoptilolithes.

Tab. 29: Vergleich der Retardationsfaktoren aus den Asorptionsisothermen (Batchversuch) und den Säulenversuchen des Klinoptiloliths (auf 100 % Klinoptilolithanteil hochgerechnet) für Zn (in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung).

	$R_d$ [-] für 10 mg/l			$R_d$ [-] für 100 mg/l		
	Batch- vers.	Säulenversuch		Batch- vers.	Säulenversuch	
<i>Korngr.</i> <i>[mm]</i>	GG*	$v_a = 0,25$ [m/d]	$v_a = 0,50$ [m/d]	GG	$v_a = 0,25$ [m/d]	$v_a = 0,50$ [m/d]
< 0,125	240			92		
0,2-0,6		135	72,5		47	30
1-3		90	67,5		30	25

\* GG = Gleichgewicht, gemahlene Proben

Unterschiede in der Ermittlung von Retardationsfaktoren aus Batch- und Säulenversuchen wurden schon häufig festgestellt und werden zusammenfassend bei MARAQA et al. (1998) diskutiert. Mögliche Ursachen sind:

- Kinetik, Aufenthaltsdauer der Schadstofflösung in der Säule
- Nichtlineares Sorptionsverhalten
- Feststoff-Lösungsverhältnis
- Kornabrieb während des Schüttelns
- Chemische und physikalische Ungleichgewichte in Säulenversuchen

Ein Grund für die im vorliegenden Fall abweichenden Werte liegt in der Reaktionskinetik begründet, da die Aufenthaltsdauer der Schadstofflösung in der Säule im Vergleich zu den Batchversuchen (Isothermen) nicht bis zur Gleichgewichtseinstellung ausreicht. Zudem wurden die Retardationsfaktoren  $R_d$  aus den Säulenversuchen unter der Annahme ermittelt, daß der Schadstoffdurchbruch bei  $C/C_0 = 0,5$  (WAGNER 1992) erfolgt. Somit wurde lediglich ein Punkt und nicht die gesamte Durchbruchskurve betrachtet. Für symmetrische Durchbruchskurven ist diese Annahme richtig. Da im vorliegenden Fall asymmetrische Durchbruchskurven aufgenommen wurden, konnte das durch chemisch-physikalische Ungleichgewichte hervorgerufene Tailing bei der Ermittlung der Retardationsfaktoren nicht berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit diese Einflußgrößen mit eingehen zu lassen, bietet die Modellierung der Retardationsfaktoren durch ein geeignetes Programm.

### 5.1.3 Modellierung der Durchbruchskurven

Die Modellierung der Ergebnisse aus den Säulenversuchen wurde mit dem Programm CFITIM zur mathematischen Beschreibung der asymmetrischen Durchbruchskurven und der genauen Ermittlung der Retardationsfaktoren  $R_d$  [-] durchgeführt (Kap. 3.6). Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith zeigt gegenüber den ausgewählten Schadstoffen (Zn, Cu und Hg) ein nichtlineares Sorptionsverhalten, welches sich mit *Freundlich*-Isothermen beschreiben läßt.

CFITIM, welches auf den „two-site/two-region“-Modellen basiert (Kap. 2.3.4.2), wurde von mehreren Autoren für die Beschreibung von Durchbruchskurven aus Säulenversuchen für verschiedene unpolare und polare organische Verbindungen (VAN GENUCHTEN et al. 1977, BRUSSEAU et al.

1989, NKEDI-KIZZA et al. 1989), Xylol und Naphthalin (BRUSSEAU et al. 1991), polyaromatische Kohlenwasserstoffe (SCHÜTH 1994, PIATT et al. 1996) und Atrazin (GUO et al. 1997) angewendet. BRUSSEAU (1991) verwendete dieses Modell auch für die Beschreibung des Transportverhaltens von Strontium.

Im Folgenden werden die Kurvenanpassungen der Tracerdurchbruchskurven und der Durchbruchskurven für Zn, Cu und Hg (jeweils in 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung) aus den Kleinsäulenversuchen (für  $v_a = 0,25$  m/d und 0,50 m/d sowie für die Körnungen 0,2 – 0,6 mm und 1 – 3 mm) vorgestellt.

Zunächst wurden die Tracerdurchbruchskurven für die Ermittlung der säulenspezifischen Peclet-Zahl  $P$  [-] modelliert. Anschließend wurden die Kurvenanpassungen der retardierenden Verbindungen nach einer geeigneten Modellauswahl, basierend auf der durch die Tracer ermittelten Peclet-Zahl, vorgenommen. Die modellierten Retardationsfaktoren  $R_{CFITIM}$  [-] wurden mit den manuell ermittelten Retardationsfaktoren  $R_{C/C_0=0,5}$  [-] verglichen.

Die Durchbruchskurven aus den Großsäulenversuchen (Kap. 5.1.2.3) für den Tracer und für Zn (für Klinoptilolith der Körnung 0,2 – 0,6 mm,  $v_a = 0,25$  m/d und 0,50 m/d) wurden ebenfalls modelliert und mit den entsprechenden Ergebnissen aus den Kleinsäulen verglichen. Die Modellierung der Ergebnisse aus den Versuchen mit der großen Säule wurden von LITTIG (2001) durchgeführt und dort die entsprechenden Daten entnommen.

#### 5.1.3.1 Modellierung der Tracerversuche

Die für die Modellierung notwendige Peclet-Zahl  $P$  [-] wurde aus der Anpassung der Tracer-Durchbruchskurven (Chlorid) für unterschiedliche Körnungen und Abstandsgeschwindigkeiten gewonnen. Eine sinnvolle Auswertung konnte nur mit Modell A (Kap. 3.6) erreicht werden. Als Ausgangswert für  $P$  wurden die Ergebnisse aus der manuellen Auswertung ( $C/C_0 = 0,5$ ) als variable Faktoren gewählt (Tab. 30 bzw. Tab. 27 (Anhang)). Der Retardationsfaktor wurde mit  $R_d = 1$  als konstanter Parameter eingegeben und  $P$  entsprechend angepaßt. Die Ergebnisse sind in Tab. 30 zusammengefaßt. Die jeweiligen graphischen Darstellungen für die Körnung 1 – 3 mm befinden sich in Abb. 55 (Anhang). Die Ergebnisse für die Körnungen 0,2 – 0,6 mm sind aus LITTIG (2001) zu entnehmen.

Aus den modellierten Peclet-Zahlen ( $P = v_a L / D_L$ ), welche in der selben Größenordnung wie die aus den Tracerversuchen ermittelten Werte liegen, läßt

sich eine Zunahme der Dispersivität mit zunehmender Abstandsgeschwindigkeit und Korngröße ableiten. Dies zeigte sich auch in den aufgenommenen Chlorid-Durchbruchskurven (Abb. 30), welche mit Zunahme der Dispersivität durch einen früheren Anstieg der Chloridkonzentration und einem längeren Tailing bis zum Erreichen der Ausgangskonzentration gekennzeichnet sind. Für die Modellierung aller weiteren Versuche (Zn, Cu und Hg) wurden entsprechend die modellierten Peclet-Zahlen verwendet und wahlweise als feste oder variable Parameter eingesetzt.

Tab. 30: Ermittlung der Peclet-Zahl durch Modellierung der Tracer-Durchbruchskurven für unterschiedliche Körnungen (Klinoptilolith) und Abstandsgeschwindigkeiten.

Körnung [mm]	$v_a$ [m/d]	$P_{\text{MANUELL}}$ [-]	$P_{\text{CFITIM}}$ [-]
0,2 – 0,6	0,25	61	97,5
0,2 – 0,6	0,50	17	92,1
1 - 3	0,25	42	40,6
1 - 3	0,50	29	28,5

### 5.1.3.2 Modellauswahl für retardierende Verbindungen

Für die Auswahl eines geeigneten Modells für Kurven von retardierenden Verbindungen (Cu, Zn, Hg) wurde die Modellierung zunächst beispielhaft anhand einer Durchbruchskurve (100 mg/l Zn,  $v_a = 0,25$  m/d, Klinoptilolith: 0,2 – 0,6 mm) mit allen Modellen und unterschiedlichen Randbedingungen (first-type-boundary-condition *RB 1* = konstante Konzentration und third-type-boundary-condition *RB 3* = konstanter Durchfluß) durchgeführt. Zudem wurde wahlweise die Peclet-Zahl  $P$  [-] und der Retardationsfaktor  $R_d$  [-] aus dem Säulenversuch (bei  $C/C_0 = 0,5$ ) als konstanter oder variabler Parameter eingegeben. Die jeweiligen variablen Parameter sowie die dimensionslosen Parameter  $\beta$  und  $\omega$  wurden von CFITIM angepaßt. Modell A setzt lineare Sorptionsbedingungen voraus, während die Modelle B – E nichtlineare Funktionen beschreiben (Kap. 3.6). Die Modelle B/C/D werden von CFITIM als ein Modell behandelt, da sie auf der gleichen mathematischen Grundlage beruhen und sich lediglich durch die Definition der dimensionslosen Parameter unterscheiden. Die Ergebnisse sind in Tab. 31 zusammengefaßt. Die Werte, die während der Modellierung konstant gehalten wurden, sind *kursiv* dar-

gestellt. Die graphische Darstellung zeigt Abb. 38. Von CFITIM konnte keine sinnvolle Modellierung erfolgen, wenn die erforderliche Standardabweichung zur Anpassung der Meßkurve mit der semianalytischen Lösung nicht erreicht wurde (in den Tabellen mit k. A. = keine Angaben angegeben).

Die Modelle A und E zeigten erwartungsgemäß keine gute Kurvenanpassung, da lineare Sorption nicht gegeben ist und eine rein zeitabhängige Belegung (Modell E) der Sorptionsplätze im Zeolith unwahrscheinlich ist. Aus den zeitabhängigen Batchversuchen (Kap. 5.1.1.3) ging hervor, daß ein Teil der Sorptionsplätze durch spontane Oberflächensorption belegt wurden.

Tab. 31: Modellierung einer Durchbruchkurve (100 mg/l Zn,  $v_a = 0,25$  m/d, Klinoptilolith: 0,2 – 0,6 mm) mit verschiedenen Modellen bei unterschiedlichen Randbedingungen, sowie variabler und konstanter Peclet-Zahl P bzw. Retardationsfaktor  $R_d$ . Konstant gehaltene Werte sind *kursiv* dargestellt (k. A. = keine Angaben; grau unterlegt: gute Kurvenanpassung).

Modell	RB*	$\beta^{\#}$	$\omega^{\#\#}$	P	$R_d$
A	1	-	-	<i>97,5</i>	4,91
A	3	-	-	<i>97,5</i>	4,86
B/C/D	1	0,76	0,69	23,24	4,7
B/C/D	3	0,94	0,30	3,04	4,7
B/C/D	1	0,49	0,43	<i>97,5</i>	8,32
B/C/D	3	0,49	0,42	<i>97,5</i>	8,23
B/C/D	1	0,49	0,39	54,04	8,45
B/C/D	3	0,49	0,39	53,74	8,30
E	1	-	3,92	<i>97,5</i>	5,92
E	3	-	3,87	<i>97,5</i>	5,87
E	1	-	6,28	k. A.	5,05
E	3	-	773.677	2,46	4,99

\* RB = Randbedingung

$\beta^{\#}$  = Anteil an spontaner Sorption

$\omega^{\#\#}$  = Damköhler-Nummer

Eine sehr gute Kurvenanpassung konnte durch die Modelle B/C/D mit variablem  $R_d$  erreicht werden (in Tab. 31 grau unterlegt). Die Kurven mit variabler und konstanter Peclet-Zahl unterscheiden sich dabei nur geringfügig, wobei

durch die Anpassung mit variablem  $P$  das Tailing etwas besser erfaßt wurde. Die Tailingeffekte sind dabei auf zunehmende Dispersionseffekte zurückzuführen (bei konstanter Peclet-Zahl werden keine zusätzlichen Dispersionseffekte betrachtet). Für die Kurven mit unterschiedlichen Randbedingungen konnte kein Unterschied festgestellt werden, da beide Randbedingungen durch den Versuchsaufbau erfüllt wurden. Deshalb wurden sie als eine Kurve dargestellt. Die Modellierung mit konstantem  $R_d$  (bei  $C/C_0 = 0,5$ ), welcher aus den Säulenversuchen abgelesen wurde, erbrachte keine gute Anpassung der Durchbruchskurve, da in diesem Fall der Schadstoffdurchbruch überwiegend auf das Retardationsvermögen des Sorbenten und nicht auf bestehende Ungleichgewichtsbedingungen in der Säule zurückgeführt wird. Die Tailingeffekte werden hierbei nicht berücksichtigt (es wird nur ein Punkt der Durchbruchskurve betrachtet und nicht die gesamte Kurve).

Beträgt der Anteil an spontaner Sorption 100 %, so nimmt  $\beta$  den Wert 1 an. Im Falle des Zinks scheint der Anteil an spontaner Sorption bei etwa 50 % zu liegen. Das gleiche Prinzip gilt für  $\omega$  (Damköhler-Nummer). Für Werte  $> 1$  dauert der Massentransfer des zu sorbierenden Stoffes zum Sorbent sehr lange, wodurch das Ungleichgewicht groß wird. Bei Werten  $< 1$  ist der volumetrische Fluß  $q$  maßgebend für das vorherrschende Ungleichgewicht. Sehr hohe  $\omega$  sind nicht realistisch, da entweder  $q$  sehr klein oder der Massentransfer sehr hoch sein müßte. Je kleiner die Werte für  $\beta$  werden, desto größer ist das vorherrschende Ungleichgewicht. Durch Zunahme der Dispersivität in einer Säule wird die Peclet-Zahl  $P$  kleiner. Durch die zusätzliche Anpassung des  $R_d$ -Wertes werden die bestehenden Ungleichgewichtsbedingungen berücksichtigt, weshalb die Werte für  $\beta$  und  $\omega$  ungleich 1 und  $R_d$  dadurch größer wird.

Im Folgenden wurden die Modellierungen mit den Modellen B/C/D mit variabler und konstanter Peclet-Zahl  $P$  vorgenommen, wobei die Werte für  $\beta$ ,  $\omega$  und  $R_d$  bzw.  $P$  angepaßt wurden. Für den Klinoptilolith als Sorptionsmedium treffen am wahrscheinlichsten die Modelle B und D zu, welche ein physikalisches Ungleichgewicht (B) und ein Ungleichgewicht, hervorgerufen durch die Sorption von Stoffen an zwei Arten von Sorptionsplätzen (D), beschreiben.

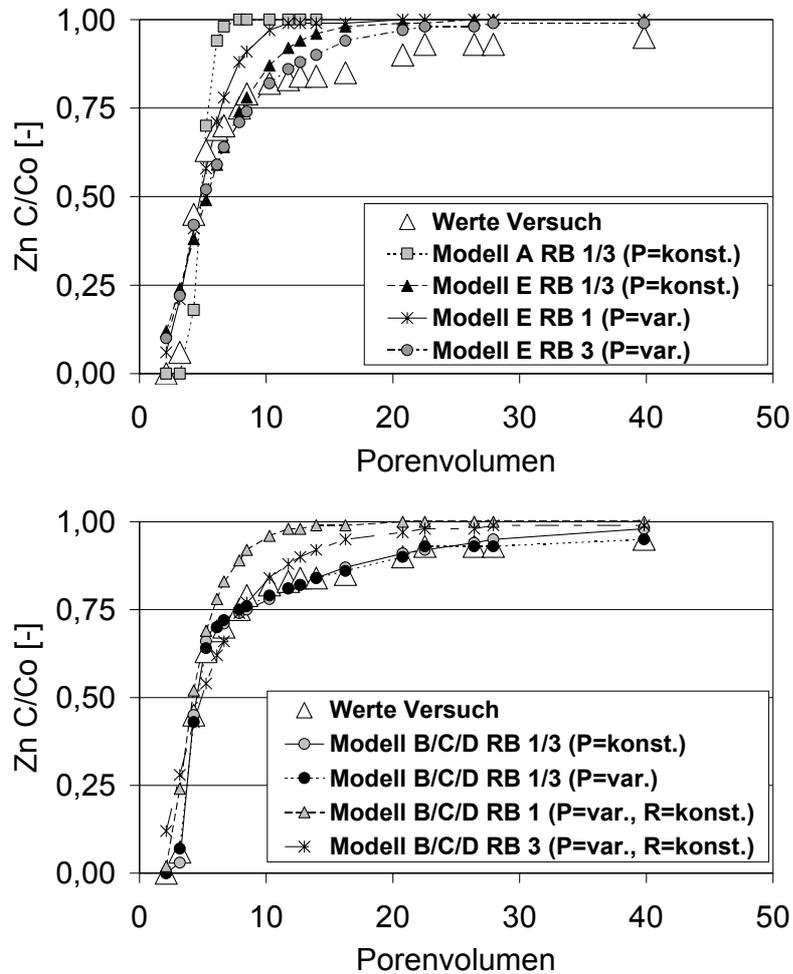


Abb. 38: Graphische Darstellung einer Kurvenanpassung mit verschiedenen Modellen und Randbedingungen, sowie variablen und konstanten Eingabeparametern (Peclet-Zahl, Retardationsfaktor) für 100 mg/l Zn ( $v_a = 0,25$  m/d) an Klinoptilolith (0,2 – 0,6 mm).

## 5.1.3.3 Einfluß der Länge des Tailings auf die modellierten Werte

In Abhängigkeit der Versuchsdauer, der Abstände der Probenahme und damit der Anzahl der Meßpunkte ist das Tailing von Durchbruchskurven unterschiedlich lang ausgeprägt. Um den Einfluß der Länge des Tailings auf die Modellwerte zu ermitteln, wurden von einer Durchbruchskurve (100 mg/l Zn,  $v_a = 0,25$  m/d, Klinoptilolith: 0,2 – 0,6 mm) mit ursprünglich 19 Meßpunkten jeweils die letzten 4 bzw. 6 Meßpunkte weggelassen und die dimensionslosen Parameter erneut modelliert (Tab. 32).

Tab. 32: Einfluß der Länge des Tailings auf die modellierten Parameter (100 mg/l Zn,  $v_a = 0,25$  m/d, Klinoptilolith: 0,2 – 0,6 mm; MP = Meßpunkte;  $R_{CFITIM}$  = Retardationsfaktoren; konstante Werte = *kursiv*).

Modell	MP	RB*	$\beta^*$	$\omega^*$	P*	$R_{CFITIM}$
B/C/D	19	1	0,49	0,43	97,5	8,32
		3	0,49	0,42	97,5	8,23
		1	0,49	0,39	54,04	8,45
		3	0,49	0,39	53,74	8,30
B/C/D	15	1	0,5	0,45	97,5	8,01
		3	0,5	0,45	97,5	7,92
		1	0,5	0,42	59,26	8,16
		3	0,5	0,41	58,92	8,02
B/C/D	13	1	0,53	0,49	97,5	7,53
		3	0,53	0,48	97,5	7,45
		1	0,53	0,46	67,77	7,63
		3	0,53	0,45	67,39	7,52

\* vgl. Tab. 31

Die graphische Darstellung der Anpassung für Kurven mit einer geringeren Anzahl an Meßpunkten entspricht derjenigen mit dem kompletten Wertesatz (nicht dargestellt, vgl. Abb. 38). Durch die geringere Anzahl an Meßpunkten zeigte sich jedoch eine Veränderung bei den Ergebnissen der dimensionslosen Parameter. Die Werte für  $\beta$ ,  $\omega$  und P werden größer, während  $R_d$  aufgrund des abnehmenden Tailings kleiner wird. Dieser Sachverhalt ist bei dem Vergleich der Ergebnisse von modellierten Durchbruchskurven mit unterschiedlich langem Tailing (abhängig von der Versuchsdauer und Anzahl der Meßpunkte)

zu berücksichtigen. Je mehr Datenpunkte zur Verfügung stehen, desto genauer kann CFITIM die Modellierung durchführen.

#### 5.1.3.4 Modellierung der Durchbruchskurven für Zn, Cu und Hg

Nachfolgend wird die Modellierung der Durchbruchskurven aus den Säulenversuchen (Kap. 5.1.4) mit Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith für Zn, Cu und Hg (jeweils in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) vorgestellt. Alle Säulenversuche wurden mit einem Sandgemisch mit 10 Gew.-% Zeolithanteil durchgeführt.

Die modellierten Ergebnisse für den Retardationsfaktor  $R_d$ , die Peclet-Zahl  $P$  sowie die Parameter  $\beta$  und  $\omega$  sind für den Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith in Tab. 33 - Tab. 37 für Zn, Cu und Hg zusammengefaßt. Die durch die Modellierung errechneten  $R_d$ -Werte werden im Folgenden als  $R_{\text{CFITIM}}$  und die aus den Säulenversuchen abgelesenen als  $R_{\text{C}/\text{Co}=0,5}$  bezeichnet. Die Durchbruchskurven wurden (außer für Hg) mit unterschiedlichen Schadstoffkonzentrationen sowie verschiedenen Körnungen und Abstandsgeschwindigkeiten aufgenommen. Die Modellierung erfolgte mit den Modellen B/C/D (5.1.3.2). Die während der Modellierung konstant gehaltenen Parameter sind *kursiv* aufgeführt. In Abb. 39 ist beispielhaft die Kurvenanpassung der Durchbruchskurve für 100 mg/l Zn an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 – 0,6 mm) bei unterschiedlichen Abstandsgeschwindigkeiten sowie variabler und konstanter Peclet-Zahl graphisch dargestellt. Die übrigen Darstellungen für Zn, Cu und Hg befinden sich im Anhang in den Abb. 57 - 64. In diesen Abbildungen sind die aus den Säulenversuchen gemessenen Werte durch leere Symbole dargestellt. Die ausgefüllten Punkte stehen für die Anpassung der Durchbruchskurve durch CFITIM mit variabler bzw. konstanter Peclet-Zahl.

Insgesamt war eine gute Kurvenanpassung und Ermittlung der Retardationsfaktoren  $R_d$  für die Schadstoffe Zn, Cu und Hg an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith möglich. Die Anpassung der modellierten Werte an die gemessenen Datenpunkte mit variabler Peclet-Zahl gelang dabei häufig besser, da mehr Freiheitsgrade bei der mathematischen Anpassung der Kurve zugelassen werden. Die Durchbruchskurven ließen sich mit CFITIM sinnvoll modellieren. Schwierigkeiten ergaben sich für die Korngröße 1 – 3 mm für die höhere Abstandsgeschwindigkeit  $v_a = 0,50$  m/d bei den Durchbruchskurven für 100 mg/l Zn des Na-Klinoptilolithes und bei 10 mg/l Cu des Klinoptilolithes. Hier wurden von CFITIM größere Retardationsfaktoren als bei der kleineren

Abstandsgeschwindigkeit  $v_a = 0,25$  m/d ermittelt. Da bei einer kürzeren Kontaktzeit mit dem Sorbenten der Schadstoff jedoch weniger Zeit hat, um die Sorptionsplätze zu belegen, müßten sinnvollerweise kleinere  $R_d$  resultieren. Die modellierten Retardationsfaktoren  $R_{CFITIM}$  sind generell höher als die aus den Säulenversuchen ermittelten  $R_{C/C_0=0,5}$ , da von CFITIM die in der Säule vorherrschenden Ungleichgewichtsbedingungen mit berücksichtigt werden. Sie stellen somit die realistischeren Werte dar. Die  $R_{C/C_0=0,5}$  liegen für die untersuchten Schadstoffe zwischen 16 – 60 % unter den durch CFITIM angepaßten Werten. Die angepaßten  $R_{CFITIM}$  liegen unterhalb der  $R_d$ -Werte, die aus den Isothermen gewonnen wurden (Kap. 5.1.1.2). Gründe hierfür sind in den unterschiedlich gewählten Versuchsbedingungen in Batch- und Säuleversuchen zu sehen (vgl. Kap. 5.1.2.5). Die Modellierung der  $R_{CFITIM}$  mit konstanter oder variabler Peclet-Zahl ergaben nahezu identische Werte. Für wenige Fälle (folgende Kurven: Klinoptilolith, 10 mg/l Zn, 1 – 3 mm,  $v_a = 0,25$  m/d; Na-Klinoptilolith, 100 mg/l Cu, beide Korngrößen für  $v_a = 0,50$  m/d und 1 – 3 mm für  $v_a = 0,25$  m/d) wurden geringfügig höhere, aber nicht unrealistische Werte für den Retardationsfaktor angepaßt.

Die zunehmende Dispersivität mit höherer Abstandsgeschwindigkeit und größerer Körnung des Materials, welche sich in den abnehmenden Werten der Peclet-Zahl äußert, kam in den meisten Fällen auch durch die Modellierung mit variabler Peclet-Zahl zum Ausdruck. Bei einzelnen Versuchen wich die Peclet-Zahl von diesem Muster ab, wobei die Peclet-Zahl keinen Einfluß auf den  $R_{CFITIM}$ -Wert im Vergleich mit konstanter Peclet-Zahl zeigte.

Die durch die Modellierung der Durchbruchkurven ermittelten  $R_{CFITIM}$  bekräftigen insgesamt die Ergebnisse aus den Säulenversuchen. Diese sind:

- Die kleinere Korngröße zeigt bei gleicher Abstandsgeschwindigkeit und Schadstoffkonzentration die besseren sorptiven Eigenschaften.
- Zunahme der Sorptivität mit abnehmender Schadstoffkonzentration.
- Zunahme der Sorptivität mit abnehmender Abstandsgeschwindigkeit, da die Kontaktzeit des Schadstoffes mit dem reaktiven Material zunimmt und damit eine Annäherung an das Sorptionsgleichgewicht größer ist.

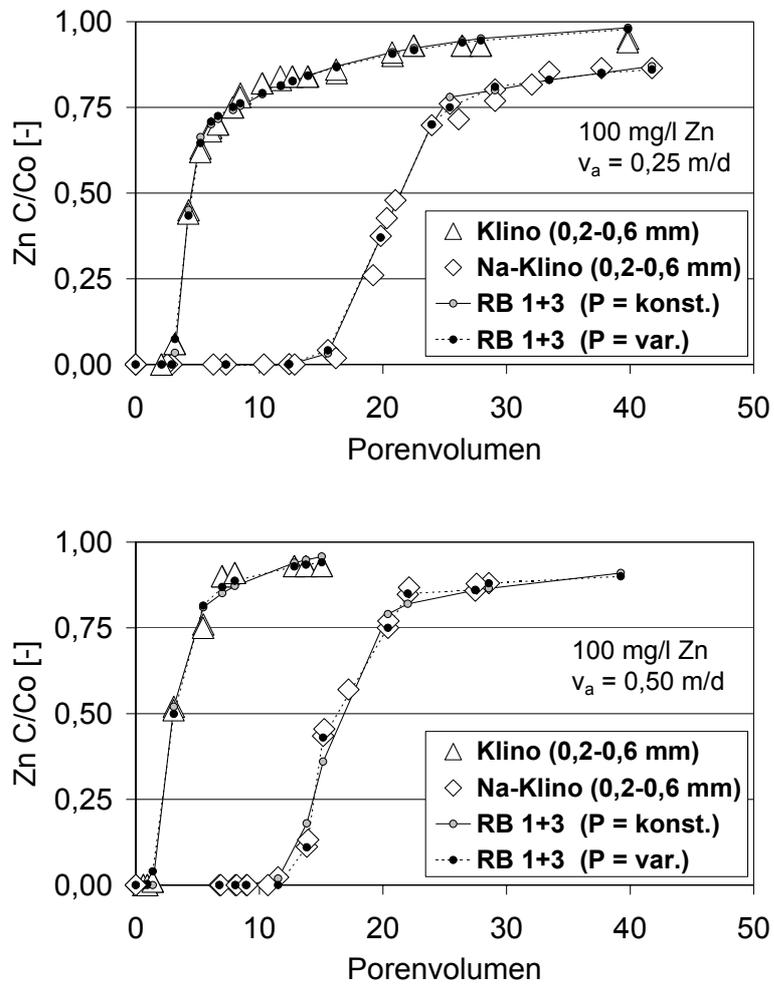


Abb. 39: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 100 mg/l Zn an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 – 0,6 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für  $v_a = 0,25\ m/d$  (oben) und  $v_a = 0,50\ m/d$  (unten) (leere Symbole = Meßwerte,  $\bullet$  = Modellanpassung).

Tab. 33: Ergebnisse der Modellierung für Zn an Klinoptilolith (MP = Meßpunkte;  $R_{C/C_0=0,5}$  und  $R_{CFITIM}$  = Retardationsfaktoren; konstante Werte = *kursiv*).

10 mg/l ZN	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB*	$\beta^*$	$\omega^*$	P*	$R_{CFITIM}$
<b>0,2 – 0,6 mm</b>	13,50	11	1	0,37	0,21	97,5	23,26
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,37	0,21	97,5	23,94
(Abb. 57 oben)			1	0,29	0,19	38,5	33,8
			3	0,28	0,19	37,9	33,31
$v_a = 0,50$ m/d	7,25	9	1	0,75	0,19	92,1	9,15
(Abb. 57 unten)			3	0,75	0,18	92,1	9,05
			1	0,75	0,25	254	9,00
			3	0,75	0,25	254	8,96
<b>1-3 mm</b>	9,00	12	1	0,38	0,74	40,6	16,08
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,38	0,72	40,6	15,68
(Abb. 58 oben)			1	0,30	0,21	5,5	20,46
			3	0,30	0,18	5,2	20,35
$v_a = 0,50$ m/d	6,75	9	1	0,09	2,00	28,5	9,76
(Abb. 58 unten)			3	0,09	1,94	28,5	9,45
			1	0,14	2,44	5,09	9,90
			3	0,10	1,95	19,52	9,30
100 mg/l ZN	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB	$\beta$	$\omega$	P	$R_{CFITIM}$
<b>0,2 – 0,6 mm</b>	4,7	19	1	0,49	0,43	97,5	8,32
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,49	0,42	97,5	8,23
(Abb. 39 oben)			1	0,49	0,39	54,0	8,45
			3	0,49	0,39	53,7	8,30
$v_a = 0,50$ m/d	2,8	10	1	0,49	0,44	92,1	4,68
(Abb. 39 unten)			3	0,49	0,44	92,1	4,63
			1	0,49	0,40	48,8	4,97
			3	0,49	0,39	48,5	4,44
<b>1-3 mm</b>	3	13	1	0,12	1,61	40,6	6,59
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,11	1,57	40,6	6,43
(Abb. 59 oben)			1	0,06	1,26	0,98	7,72
			3	0,52	0,05	1,12	5,97
$v_a = 0,50$ m/d	2,5	11	1	0,24	0,75	28,5	6,10
(Abb. 59 unten)			3	0,24	0,73	28,5	5,91
			1	0,29	0,66	10,06	6,30
			3	0,29	0,60	9,77	5,72

\* vgl. Tab. 31

Tab. 34: Ergebnisse der Modellierung für Zn an Na-Klinoptilolith (k. A. = keine Angaben; MP = Meßpunkte;  $R_{C/C_0=0,5}$  und  $R_{CFITIM}$  = Retardationsfaktoren; konstante Werte = *kursiv*).

10 mg/l ZN	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB*	$\beta^*$	$\omega^*$	P*	$R_{CFITIM}$
<b>0,2 – 0,6 mm</b>	22	13	1	0,39	0,55	97,5	45,96
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,39	0,55	97,5	45,45
(Abb. 57 oben)			1	0,36	0,52	73,67	49,52
			3	0,36	0,52	73,17	48,85
$v_a = 0,50$ m/d	17,5	12	1	0,63	0,52	92,1	25,48
(Abb. 57 unten)			3	0,63	0,51	92,1	25,48
			1	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
			3	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
<b>1-3 mm</b>	17,5	12	1	0,38	0,98	40,6	27,29
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,38	0,96	40,6	26,62
(Abb. 58 oben)			1	0,44	0,73	12,00	28,95
			3	0,44	0,68	11,77	26,65
$v_a = 0,50$ m/d	14,5	11	1	0,32	1,48	28,5	21,51
(Abb. 58 unten)			3	0,32	1,43	28,5	20,81
			1	0,56	0,5	4,86	25,27
			3	0,53	0,47	5,25	20,90
100 mg/l ZN	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB	$\beta$	$\omega$	P	$R_{CFITIM}$
<b>0,2 – 0,6 mm</b>	21	12	1	0,72	0,28	97,5	27,96
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,72	0,28	97,5	27,65
(Abb. 39 oben)			1	0,70	0,25	82,3	28,98
			3	0,70	0,25	81,95	28,62
$v_a = 0,50$ m/d	16,25	12	1	0,73	0,24	92,1	21,32
(Abb. 39 unten)			3	0,73	0,24	92,1	21,08
			1	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
			3	0,74	0,32	376	20,14
<b>1-3 mm</b>	16,5	13	1	0,46	1,51	40,6	21,50
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,46	1,47	40,6	21,11
(Abb. 59 oben)			1	0,43	1,62	97,68	21,62
			3	0,43	1,61	97,32	21,40
$v_a = 0,50$ m/d	13,5	11	1	0,35	0,39	28,5	34,81
(Abb. 59 unten)			3	0,36	0,38	28,5	33,29
			1	0,45	0,55	77,44	25,68
			3	0,45	0,54	77,25	25,34

\*vgl. Tab. 31

Tab. 35: Ergebnisse der Modellierung für Cu an Klinoptilolith (k. A. = keine Angaben; MP = Meßpunkte;  $R_{C/C_0=0,5}$  und  $R_{CFITIM}$  = Retardationsfaktoren; konstante Werte = *kursiv*).

10 mg/l CU	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB*	$\beta^*$	$\omega^*$	P*	$R_{CFITIM}$
<b>0,2 – 0,6 mm</b>	21,75	17	1	0,76	1,71	97,5	28,32
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,76	1,69	97,5	28,00
(Abb. 60 oben)			1	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
			3	0,89	0,59	42,47	27,84
$v_a = 0,50$ m/d	16,5	11	1	0,47	0,30	92,1	23,42
(Abb. 60 unten)			3	0,47	0,29	92,1	23,19
			1	0,40	0,25	39,96	24,51
			3	0,40	0,25	39,61	24,66
<b>1-3 mm</b>	18,5	16	1	0,61	1,13	40,6	22,89
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,61	1,15	40,6	22,49
(Abb. 61 oben)			1	0,84	0,98	5,87	23,63
			3	0,73	1,01	8,54	23,99
$v_a = 0,50$ m/d	12,7	11	1	0,24	0,71	28,5	25,29
(Abb. 61 unten)			3	0,24	0,69	28,5	24,12
			1	0,24	0,73	54,82	24,58
			3	0,24	0,72	54,76	23,95
100 mg/l CU	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB	$\beta$	$\omega$	P	$R_{CFITIM}$
<b>0,2 – 0,6 mm</b>	9,0	12	1	0,37	0,99	97,5	15,73
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,37	0,98	97,5	15,35
(Abb. 62 oben)			1	0,48	0,38	9,13	15,87
			3	0,48	0,35	9,05	15,42
$v_a = 0,50$ m/d	6,5	9	1	0,60	0,19	92,1	10,05
(Abb. 62 unten)			3	0,60	0,19	92,1	9,94
			1	0,58	0,17	66,81	10,57
			3	0,58	0,17	66,25	10,41
<b>1-3 mm</b>	7,75	12	1	0,40	0,63	40,6	14,42
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,40	0,62	40,6	14,27
(Abb. 63 oben)			1	0,40	0,61	35,35	18,03
			3	0,40	0,59	35,00	16,09
$v_a = 0,50$ m/d	5,75	9	1	0,13	0,96	28,5	12,33
(Abb. 63 unten)			3	0,13	0,93	28,5	11,93
			1	0,40	1,5	0,99	14,47
			3	0,37	0,58	1,04	6,77

\* vgl. Tab. 31

Tab. 36: Ergebnisse der Modellierung für Cu an Na-Klinoptilolith (k. A. = keine Angaben; MP = Meßpunkte;  $R_{C/C_0=0,5}$  und  $R_{CFITIM}$  = Retardationsfaktoren; konstante Werte = *kursiv*).

10 mg/l CU	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB*	$\beta^*$	$\omega^*$	P*	$R_{CFITIM}$
<b>0,2 – 0,6 mm</b>	48,0	17	1	0,55	1,85	97,5	54,98
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,55	1,83	97,5	54,42
(Abb. 60 oben)			1	0,52	2,06	256,61	54,83
			3	0,52	2,06	256,22	54,62
$v_a = 0,50$ m/d	30,5	15	1	0,67	0,81	92,1	49,58
(Abb. 60 unten)			3	0,67	0,81	92,1	49,04
			1	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
			3	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
<b>1-3 mm</b>	46,0	20	1	0,37	2,59	40,6	51,88
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,38	2,53	40,6	51,57
(Abb. 61 oben)			1	0,84	2,01	4,68	52,98
			3	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
$v_a = 0,50$ m/d	24,75	14	1	0,5	1,0	28,5	40,85
(Abb. 61 unten)			3	0,5	0,97	28,5	40,41
			1	0,43	1,22	33,88	40,34
			3	0,43	1,24	28,82	40,25
100 mg/l CU	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB	$\beta$	$\omega$	P	$R_{CFITIM}$
<b>0,2 – 0,6 mm</b>	36,5	13	1	0,60	0,45	97,5	45,68
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,60	0,45	97,5	44,99
(Abb. 62 oben)			1	0,39	0,30	50,20	43,0
			3	0,44	0,31	50,13	42,54
$v_a = 0,50$ m/d	25,0	14	1	0,65	0,90	92,1	28,92
(Abb. 62 unten)			3	0,65	0,90	92,1	28,60
			1	0,57	0,14	16,33	42,17
			3	0,55	0,13	15,87	40,90
<b>1-3 mm</b>	32,0	13	1	0,49	1,00	40,6	34,96
$v_a = 0,25$ m/d			3	0,49	0,98	40,6	34,09
(Abb. 63 oben)			1	0,50	0,41	11,88	42,64
			3	0,50	0,39	11,71	41,56
$v_a = 0,50$ m/d	22,0	13	1	0,53	1,15	28,5	25,10
(Abb. 63 unten)			3	0,52	1,12	28,5	24,28
			1	0,36	0,12	7,06	58,69
			3	0,51	0,11	6,78	35,65

\* vgl. Tab. 31

Tab. 37: Ergebnisse der Modellierung für Hg an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (MP = Meßpunkte;  $R_{C/C_0=0,5}$  und  $R_{CFITIM}$  = Retardationsfaktoren; konstante Werte = *kursiv*).

10 000 µg/l HG	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB*	$\beta^*$	$\omega^*$	$P^*$	$R_{CFITIM}$
<b>Klinoptilolith</b>	2,0	7	1	0,54	0,71	97,5	2,87
0,2 – 0,6 mm			3	0,54	0,70	97,5	2,84
$v_a = 0,25$ m/d			1	0,58	0,42	31,81	3,00
(Abb. 64)			3	0,58	0,41	31,37	2,91
<b>Na-Klinoptilolith</b>	4,5	7	1	0,58	1,20	97,5	6,29
0,2 – 0,6 mm			3	0,58	1,19	97,5	6,22
$v_a = 0,25$ m/d			1	0,53	0,09	10,91	10,41
(Abb. 64)			3	0,64	0,10	10,71	7,83

\* vgl. Tab. 31

### 5.1.3.5 Vergleich der Ergebnisse aus Klein- und Großsäulenversuchen

Die von LITTIG (2001) durchgeführten Durchströmungsversuche für 100 mg/l Zn an Klinoptilolith (0,2 – 0,6 mm,  $v_a = 0,25$  m/d und  $v_a = 0,50$  m/d) in einer Großsäule ergaben eine sehr gute Übereinstimmung mit den Durchbruchkurven aus den Kleinsäulenversuchen (Kap. 5.1.5). Für einen Vergleich der modellierten Daten wurden die Ergebnisse einzelner Versuche mit variabler Peclet-Zahl aus LITTIG (2001) entnommen und in Tab. 38 zusammengestellt. Die Kurvenanpassung erfolgte jeweils mit den Modellen B/C/D.

Die Ergebnisse der modellierten  $R_{CFITIM}$  aus verschiedenen dimensionierten Säulenversuchen zeigten eine gute Übereinstimmung. Die  $R_{CFITIM}$  aus den Kleinsäulenversuchen ergaben leicht höhere Werte. Ein Grund hierfür ist, daß diese Versuche länger durchgeführt wurden und deshalb mehr Meßpunkte für eine Durchbruchkurve zur Verfügung standen. Das Tailing konnte somit besser erfaßt werden, welches durch CFITIM günstiger modelliert werden konnte. Insgesamt konnte die gute Übereinstimmung dieser Durchbruchkurven (Kap. 5.1.3) auch durch die Modellierung bestätigt werden. Somit ist ein Upscaling von Klein- auf Großsäulenversuche möglich.

Tab. 38: Vergleich der Ergebnisse der Modellierung von Klein- und Großsäulenversuchen für 100 mg/l Zn an Klinoptilolith (0,2 – 0,6 mm) für unterschiedliche Abstandsgeschwindigkeiten (MP = Meßpunkte;  $R_{CFITIM}$  = Retardationsfaktoren; konstante Werte = *kur-siv*).

Versuch	MP	RB*	$\beta^*$	$\omega^*$	P*	$R_{CFITIM}$
<b><math>v_a = 0,25</math> m/d</b>						
Kleinsäule	19	1	0,49	0,39	54,0	8,45
		3	0,49	0,39	53,7	8,30
Große Säule (Meßstelle H)	9	1	0,59	0,87	6607	6,92
		3	0,59	0,87	6603	6,92
<b><math>v_a = 0,50</math> m/d</b>						
Kleinsäule	10	1	0,49	0,40	48,8	4,97
		3	0,49	0,39	48,5	4,44
Große Säule (Meßstelle H)	11	1	0,75	0,41	390	3,86
		3	0,75	0,42	397	3,86

\* vgl. Tab. 31

## 5.2 Elementares Kupfer ( $Cu^0$ )

Elementares Kupfer ( $Cu^0$ ) wurde in der vorliegenden Arbeit für die Entfernung von Quecksilber ( $Hg^{2+}$ ) aus wäßriger Lösung mittels Amalgamierung (Legierungsbildung) eingesetzt (vgl. Kap. 3.1.4).

Zum Vergleich wurden zwei  $Cu^0$ -Sorten eingesetzt: chemisch reine  $Cu^0$ -Späne (*Fluka*), im Folgenden als Cu-rein bezeichnet, und Recycling- $Cu^0$ -Späne (Schrotthandel), nachfolgend Cu-Späne genannt.

### 5.2.1 Ergebnisse der Batchversuche

#### 5.2.1.1 Sorptionsisothermen

Die Sorptionsisothermen der  $Cu^0$ -Arten Cu-rein und Cu-Späne für Hg (reine Schadstofflösung) und Hg in 0,01 M  $CaCl_2$ -Lösung zeigt Abb. 40. Die Korrelationskoeffizienten liegen für die dargestellten Isothermen bei  $R^2 > 0,97$ . Die *Freundlich*-Parameter und die aus den Isothermen abgeleiteten Retardationsfaktoren  $R_d$  [-], berechnet nach Gl. 12, sind in Tab. 39 zusammengefaßt.

Die Isothermen der  $\text{Cu}^0$ -Arten waren nur für die höher gewählten Konzentrationen erstellbar, da die Hg-Sorption für die niedrigen Konzentrationsbereiche (1 – 300  $\mu\text{g/l}$ ) 100 % erreichte. Ein Abflachen der Isotherme konnte für den untersuchten Konzentrationsbereich nicht beobachtet werden. Die Steigungen der Isothermen liegen außer für die  $\text{Cu}^0$ -Späne mit Hg in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung nahezu bei  $N_F = 1$  und besitzen praktisch linearen Charakter. Die Isothermen und die daraus abgeleiteten Retardationsfaktoren  $R_d$  zeigen, daß die  $\text{Cu}^0$ -Späne, ein Recyclingprodukt, etwas bessere Sorptionseigenschaften als das chemisch rein hergestellte  $\text{Cu}^0$  aufweisen. Dies könnte auf eine etwas unterschiedliche Zusammensetzung der  $\text{Cu}^0$ -Arten (z.B. durch Verunreinigungen) zurückzuführen sein. Die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  zur Hg-Lösung hat nur eine geringe Auswirkung auf die Hg-Amalgamierung.

Die pH-Werte der Gleichgewichtslösungen lagen zwischen pH 6 – 6,6. Da Hg-Ionen nur wenig dissoziiert vorliegen und keine Kationensäure bilden, wie dies bei anderen Metallionen der Fall ist (z.B. Cu oder Zn), entsprechen die pH-Werte dem pH des reinen Probenmaterials.

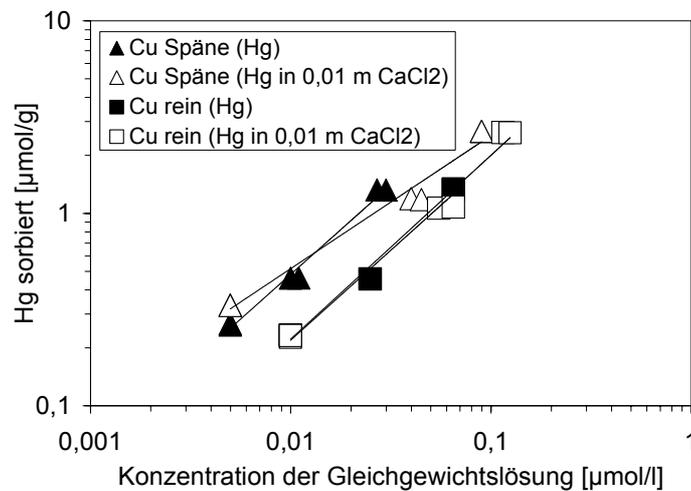


Abb. 40: Sorptionsisothermen der  $\text{Cu}^0$ -Arten  $\text{Cu}^0$ -rein und  $\text{Cu}^0$ -Späne für Hg (in entionisiertem Wasser) und Hg in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung.

Tab. 39: *Freundlich*-Parameter und Retardationsfaktoren  $R_d$  der  $\text{Cu}^0$ -Arten  $\text{Cu}^0$ -rein und  $\text{Cu}^0$ -Späne für Hg und Hg in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung.

Probe/ Schadstoff	$K_F$ [ $\mu\text{mol}^{1-N_F} \text{g}^{-1} \text{l}^{N_F}$ ]	$N_F$ [-]	$R_d$ [-]	Konz.-Bereich [ $\mu\text{mol/l}$ ]
Cu-Späne				
Hg	30,57	0,92	74720 – 42960	0,005 – 0,03
Hg + $\text{CaCl}_2$	12,48	0,69	82830 - 41400	0,005 – 0,09
Cu-rein				
Hg	18,07	0,95	32440 – 29310	0,01 – 0,07
Hg + $\text{CaCl}_2$	16,22	0,93	32260 - 28850	0,01 – 0,12

#### 5.2.1.2 Kinetik

Reaktionskinetische Batchversuche mit Hg (in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) wurden aufgrund der besseren Sorptivität nur mit den  $\text{Cu}^0$ -Spänen durchgeführt. Zudem handelt es sich hier um ein Recyclingprodukt, das potentiell für die Sanierung Hg-kontaminierter Wässer wieder eingesetzt werden kann. Die Ergebnisse sind in Abb. 41 für unterschiedliche Schadstoffkonzentrationen dargestellt.

Die Amalgamierung von Hg an  $\text{Cu}^0$  zeigte eine schnelle Reaktionskinetik. Das Gleichgewicht wird für alle Ausgangskonzentrationen nach 6 h erreicht, wobei nach 2 h Reaktionszeit die Sorptionszunahme nur noch 2 % beträgt. Die Detailansicht (0 h – 6 h) in Abb. 41 zeigt, daß die Kinetik für höhere Konzentrationen schneller verläuft. Eine mögliche Erklärung ist, daß mit zunehmender Hg-Konzentration (höheres Konzentrationsgefälle) die Diffusion des Hg ins Innere des  $\text{Cu}^0$  schneller verläuft. Das gleiche Verhalten zeigten Versuche mit reiner Hg-Lösung ohne  $\text{CaCl}_2$ . Durch Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  zur Hg-Lösung wird die Reaktionskinetik minimal langsamer, was möglicherweise auf die Chlorokomplexbildung des Hg zurückzuführen ist.

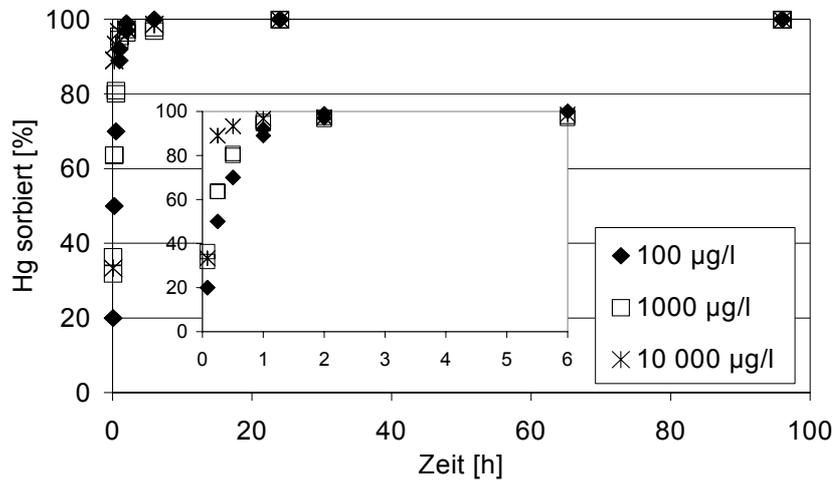


Abb. 41: Reaktionskinetik für Hg (in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) an  $\text{Cu}^0$ -Spänen in Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration.

### 5.2.1.3 Stabilität

Elementares Kupfer ist unter Normalbedingungen in Wasser praktisch unlöslich. In oxidierenden Säuren und durch Sauerstoff wird Kupfer jedoch gelöst. Organische, schwefelhaltige Abwässer können ebenfalls korrosiv auf Kupfer wirken (FABIAN 1980).

Zur Ermittlung der Löslichkeit von  $\text{Cu}^0$  in wässriger Lösung wurden 1 g  $\text{Cu}^0$ -Späne in 20 ml 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung für 24 h geschüttelt. In der Gleichgewichtslösung konnten 0,1 mg/l  $\text{Cu}^{2+}$  nachgewiesen werden. Der lösliche Kupferanteil ist wahrscheinlich auf dem im Wasser enthaltenen Sauerstoffgehalt zurückzuführen. Während des Amalgamierungsvorganges von  $\text{Cu}^0$  mit Hg gehen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in Lösung. Bei 1000 µg/l Hg in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  konnten im Batchversuch 0,02 – 0,07 mg/l  $\text{Cu}^{2+}$  nachgewiesen werden (Feststoff/Lösungs-Verhältnis 0,3:20). Die Menge an gelöstem  $\text{Cu}^{2+}$  ist somit deutlich geringer als die theoretisch erwartete Menge (0,316 mg/l, vgl. Kap. 3.1.4). Offensichtlich bleibt das  $\text{Cu}^{2+}$  größtenteils im  $\text{Cu}^0$ -Metall zurück, welches somit teiloxidisch vorliegt. Eine Erklärung hierfür wäre, daß durch den

Amalgamierungsprozeß eine schützende Schicht auf der  $\text{Cu}^0$ -Oberfläche entsteht.

Durch Zugabe von  $\text{HNO}_3$  zur Schadstofflösung (1000  $\mu\text{g/l}$  Hg in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ , resultierender pH Wert = 3) wurden im Schüttelversuch mit der  $\text{Cu}^0$ -Späne bis zu 35 mg/l  $\text{Cu}^{2+}$  gelöst, da  $\text{HNO}_3$  eine oxidierende Säure ist und korrosiv auf  $\text{Cu}^0$  wirkt.

Die mit Hg amalgamierten  $\text{Cu}^0$ -Späne wurden auf ihre Stabilität bezüglich der Freisetzung von Hg untersucht. Nach dem Amalgamierungsvorgang wurden 2 g mit destilliertem Wasser gewaschenes  $\text{Cu}^0$ -Hg-Amalgam (Späne) jeweils mit 20 ml destilliertem Wasser und mit  $\text{HNO}_3$  angesäuertem destilliertem Wasser (pH 3) für 24 h geschüttelt. In beiden Fällen konnte kein Hg in der Lösung nachgewiesen werden.

### 5.2.2 Ergebnisse der Säulenversuche

Zur Ermittlung des Retardationsfaktors  $R_d$  [-] der  $\text{Cu}^0$ -Späne für Hg unter dynamischen Bedingungen wurde ein Sand- $\text{Cu}^0$ -Gemisch mit 10 Gew.-%  $\text{Cu}^0$ -Späne für die Säulenversuche eingesetzt. Aufgrund der durch die Batchversuche ermittelten hohen Retardationsfaktoren wurde eine Durchströmungsgeschwindigkeit von  $v_a = 0,50$  m/d und eine Ausgangskonzentration von 1000  $\mu\text{g/l}$  Hg in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  gewählt. Die Eluate wurden auf  $\text{Hg}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen untersucht, sowie die pH-Werte und die elektrische Leitfähigkeit ermittelt.

Die hydrodynamischen Säulenparameter (effektive Porosität, Porenvolumen und Abstandsgeschwindigkeit) wurden mittels Tracer (Chlorid) nach der in Kap. 3.4.2 beschriebenen Methode bestimmt. Die Versuche wurden in Kleinsäulen durchgeführt.

#### 5.2.2.1 Tracer

Durchbruchkurven für den Chlorid-Tracer wurden in jeweils 4 Parallelversuchen erstellt. Die Tracer-Durchgangskurven für die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a = 0,50$  m/d der Sand- $\text{Cu}^0$ -Gemische (10 Gew.-%  $\text{Cu}^0$ -Späne) sind in Abb. 42 in Abhängigkeit der Zeit sowie der durchströmten Porenvolumen dargestellt.

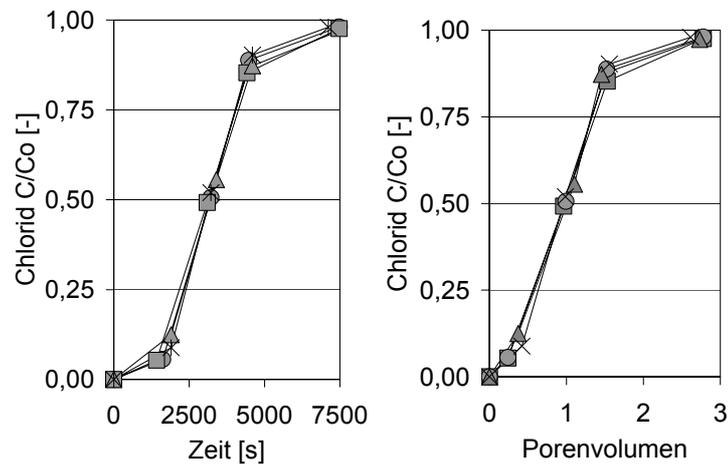


Abb. 42: Ergebnisse der Tracerversuche (4 Einzelversuche) in Abhängigkeit der Zeit und der Porenvolumen für ein Sand-Cu<sup>0</sup>-Gemisch mit 10 Gew.-% Cu<sup>0</sup>-Spänen ( $v_a = 0,50$  m/d).

Die Chlorid-Durchbruchskurven zeigen einen symmetrischen Verlauf. Die nahezu deckungsgleichen Kurven lassen auf einen homogenen Einbau der Säulenfüllung schließen.

Die Tracerversuche (Mittelwert aus 4 Einzelversuchen) ergaben eine Porosität der Säulenpackung von 33 %. Die Abstandsgeschwindigkeit besaß bei einer durchströmten Querschnittsfläche von  $3,1415 \text{ cm}^2$  ( $V = 7 \text{ cm}^3$ ) den Wert  $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ . Der Dispersionskoeffizient  $D_L$  wurde mit  $7 \cdot 10^{-5} \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}\text{]}$  bestimmt. Die Peclet-Zahl betrug den Wert  $P = 21$ .

#### 5.2.2.2 Quecksilber

Nach der Durchströmung des Sand-Cu<sup>0</sup>-Gemisches (10 % Cu<sup>0</sup>-Späne) von 2300 PV mit  $1000 \mu\text{g/l}$  Hg in  $0,01 \text{ M CaCl}_2$ -Lösung konnte kein Schadstoffdurchbruch für Hg erzielt werden. Dies bestätigt die aus den Batchversuchen ermittelten hohen Retardationsfaktoren und die große Affinität von Hg zu Cu<sup>0</sup> (Amalgamierung). Im Eluat weniger Proben konnte im Durchströmungszeitraum zwischen 400 - 2300 PV allerdings eine Restkonzentration von Hg zwischen  $1 - 4 \mu\text{g/l}$  nachgewiesen werden, was auf eine teilweise unvollständige

Amalgamierung schließen läßt. Bei einem Grenzwert für Hg von 1 µg/l Hg (LAWA 1994) ist dieser Sachverhalt je nach Sanierungsziel zu berücksichtigen. Bei einem zusätzlichen Versuch mit 100 % Kupferspänen konnte nach einer Gesamtdurchströmungsdauer von 900 PV kein Hg in den Eluaten nachgewiesen werden.

Aufgrund des Amalgamierungsprozesses und von Lösungsprozessen durch den im Wasser enthaltenen Sauerstoff wurden zu Beginn des Durchströmungsversuches bis zu 0,6 mg/l Cu<sup>2+</sup>-Ionen freigesetzt. Nach etwa 350 PV fiel der Wert auf < 0,2 mg/l Cu<sup>2+</sup> ab und blieb während der weiteren Durchströmung relativ konstant. Diese Werte galten sowohl für das 10 %-Gemisch als auch für den Versuch mit 100 % Kupferspänen. Die abnehmende Cu-Konzentration könnte auf die zunehmende Amalgamierung der Cu<sup>0</sup>-Oberfläche, aber auch auf die Ausfällung von basischen Kupfersalzen im reaktiven Medium zurückzuführen sein. Nach dem Ausbau des Säulenmaterials konnte teilweise eine blaue Verfärbung der Sandkörner bzw. der Cu<sup>0</sup>-Späne festgestellt werden, welche durch basische Kupfersalze (z.B. Cu(OH)<sub>2</sub>) hervorgerufen wurde. Diese Kupfersalze lösten sich durch Zugabe von 9 %-iger Salzsäure auf. Eine Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit konnte während des Versuchszeitraumes nicht festgestellt werden.

BIESTER et al. (2000) haben für die Hg-Entfernung aus wäßriger Lösung durch Amalgamierung den Einsatz von Zinnfiltern untersucht. Der Zinnfilter ist ein Reaktionsmedium für Hg<sup>0</sup> und Hg(II)-Spezies. Bei einer Filterdicke von 2 cm wurde das Hg bis zu einer Konzentration von 800 µg/l nach einer Versuchsdauer von 1 h vollständig zurückgehalten (Durchflußgeschwindigkeit von 1 Porenvolumen/min). Bei höheren Konzentrationen stieg das Hg in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration im Eluat an. Mit zunehmender Beladung des Zinnfilters sind dabei 20 – 30 µg/l Hg in Form von Hg<sup>0</sup> im Eluat enthalten. Die Autoren schlagen deshalb zusätzlich eine Nachbehandlung des kontaminierten Wassers durch eine Hg<sup>0</sup>-Strippanlage vor. Einen Austrag von Hg aus dem Zinnfilter durch Chloridionen oder durch Huminstoffe konnte nicht beobachtet werden. Nachteil dieses Systems ist, daß Zinn zum einen durch Abrasion des Filters und zum anderen durch den Amalgamierungsvorgang selbst mit einer Konzentration von bis zu 465 µg/l in Lösung gehen kann, welche über dem zulässigen Grenzwert liegt. Teilweise wird das Zinn als Hydroxid im Filter ausgefällt.

### 5.2.2.3 pH-Werte und elektrische Leitfähigkeit

Die pH-Werte lagen über den gesamten Versuchszeitraum im Bereich von pH 6, die elektrische Leitfähigkeit bei 2070  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Diese Werte entsprechen denen der Ausgangslösung. Der Amalgamierungsvorgang ruft keine Änderungen des pH-Wertes hervor. Somit wird der pH-Wert durch den Grundwasserchemismus bestimmt und nicht durch die in der  $\text{Cu}^0$ -Wand ablaufenden Reaktionen.

### 5.2.3 Vergleich der Sorptionskapazität von $\text{Cu}^0$ und Klinoptilolith für Hg

Für den Vergleich der Sorptionskapazitäten der Zeolithe und des elementaren  $\text{Cu}^0$  sind die Isothermen für Hg (destilliertes Wasser) und Hg in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  von  $\text{Cu}^0$ -Späne,  $\text{Cu}^0$ -rein, Klinoptilolith und Na-Klinoptilolith in Abb. 43 gemeinsam dargestellt. Die aus den Isothermen ermittelten Retardationsfaktoren  $R_d$  sind für einen direkten Vergleich in Tab. 40 zusammengefaßt.

Tab. 40: Vergleich der Retardationsfaktoren  $R_d$  [-] für Hg und Hg in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  der  $\text{Cu}^0$ -Späne,  $\text{Cu}^0$ -rein sowie der Zeolithe.

	niedrige Konzentrationen		hohe Konzentrationen	
	$R_d$ [-]	Konz.-Bereich [ $\mu\text{mol}/\text{l}$ ]	$R_d$ [-]	Konz.-Bereich [ $\mu\text{mol}/\text{l}$ ]
<b>Hg</b>				
Klino	420 - 195	0,035 – 5,2	195 - 85	5,2 - 28
Na-Klino	620 - 380	0,025 - 4	380 - 195	4 - 17
$\text{Cu}^0$ -Späne			74720 – 42960	0,005 – 0,03
$\text{Cu}^0$ -rein			32440 – 29310	0,01 – 0,07
<b>Hg+CaCl<sub>2</sub></b>				
Klino	310 - 7	0,015 - 35		
Na-Klino	525 - 14	0,015 - 35		
$\text{Cu}^0$ -Späne			82830 - 41400	0,05 – 0,09
$\text{Cu}^0$ -rein			32260 - 28850	0,01 – 0,12

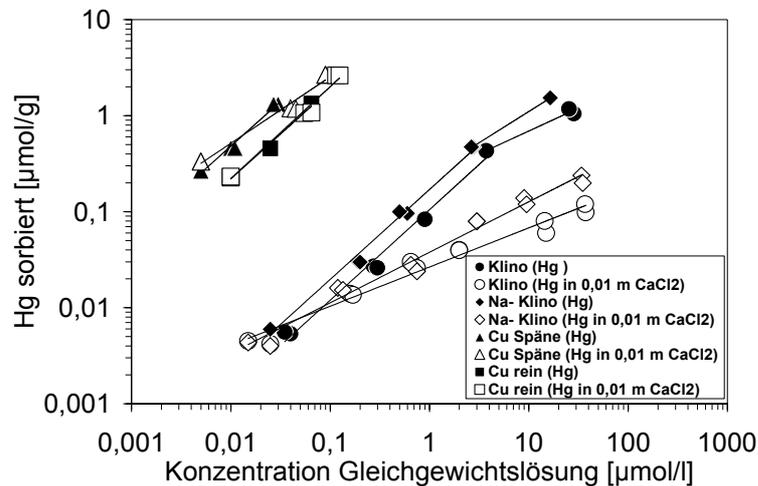


Abb. 43: Vergleich der Isothermen für den Klinoptilolith, Na-Klinoptilolith, Cu<sup>0</sup>-rein und der Cu<sup>0</sup>-Späne für Hg (reine Schadstofflösung) und Hg in 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung.

Aus dem Vergleich der Retardationsfaktoren geht hervor, daß das Cu<sup>0</sup> bei reinen Hg-Lösungen ein um zwei bis drei Größenordnungen höheres Retentionsvermögen besitzt. Im Gegensatz zu den Zeolithen spielt die Zugabe von CaCl<sub>2</sub> zur Hg-Lösung für die Amalgamierung an Cu<sup>0</sup> nur eine untergeordnete Rolle, während die Zeolithe, deren Reaktionsmechanismus auf Kationenaustausch beruht, die wenig dissoziierten HgCl<sub>2</sub>-Moleküle nur schlecht sorbieren. Generell zeigen die Zeolithe eine geringe Affinität zu Hg.

### 5.3 Oberflächenmodifizierter Diatomit und Klinoptilolith

Nachfolgend werden die Untersuchungen bezüglich der sorptiven Eigenschaften des oberflächenmodifizierten Diatomites und Zeolithes (vgl. Kap. 4) für organische Schadstoffe vorgestellt.

### 5.3.1 Ergebnisse der Batchversuche

#### 5.3.1.1 Adsorptionsisothermen

Adsorptionsisothermen wurden mit Toluol, o-Xylol (BTX) und Naphthtalin (PAK) für den Organo-Diatomit bzw. Organo-Klinoptilolith (oberflächenmodifiziert mit DPDSCI = Diphenyldichlorsilan) erstellt und nach *Freundlich* (nichtlinear) ausgewertet (Abb. 44a, b). Die Regressionskoeffizienten liegen für alle Isothermen bei  $R^2 > 0,99$ . Die resultierenden *Freundlich*-Parameter und die Wasserlöslichkeiten der betreffenden Schadstoffe sind in Tab. 41 zusammengefaßt. Für den unbehandelten Diatomit bzw. Klinoptilolith konnte keine Sorptivität gegenüber den untersuchten Schadstoffen nachgewiesen werden.

Tab. 41: *Freundlich*-Parameter der organophilierten Materialien für Toluol, o-Xylol und Naphthalin sowie die Wasserlöslichkeit (MERIAN & ZANDER 1982) des betreffenden Schadstoffes.

Schadstoff	Löslichkeit in Wasser [mg/l]	Organo-Diatomit		Organo-Klinoptilolith	
		$K_F$ [ $\mu\text{mol}^{1-N_F} \text{g}^{-1} \text{l}^{N_F}$ ]	N [-]	$K_F$ [ $\mu\text{mol}^{1-N_F} \text{g}^{-1} \text{l}^{N_F}$ ]	N [-]
Toluol	515	0,06	0,88	0,03	0,85
o-Xylol	175	0,23	0,78	0,11	0,66
Naphthalin	30	0,41	0,79	0,21	0,81

Die Sorptivität des oberflächenmodifizierten Diatomites (2 x DPDSCI) bzw. Klinoptilolithes (dealuminiert, 2 x DPDSCI) folgt der Reihe:

$$\text{Naphthalin} > \text{o-Xylol} > \text{Toluol}$$

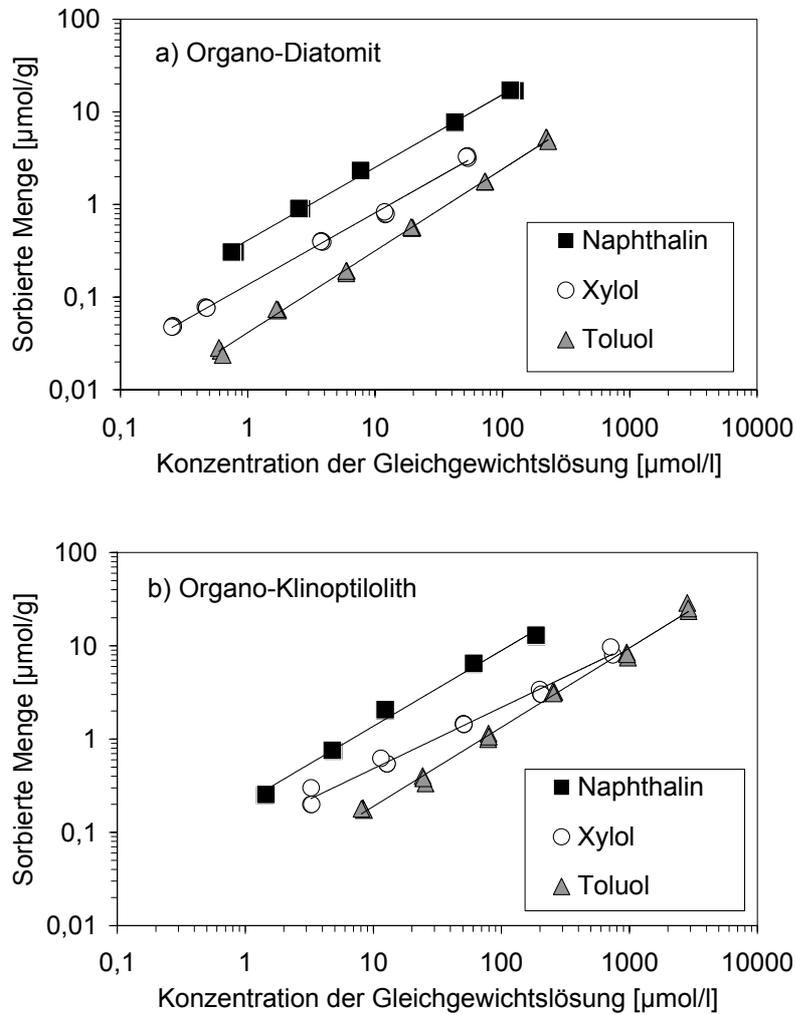


Abb. 44: Adsorptionsisothermen für o-Xylol, Toluol und Naphthalin an a) Organo-Diatomit und b) Organo-Klinoptilolith.

Die  $K_F$ -Werte der jeweiligen Isothermen zeigen, daß das Sorptionsverhalten mit der Wasserlöslichkeit (Tab. 41) der organischen Komponenten korreliert.

Dieser Sachverhalt kann mit dem Prinzip der hydrophoben Sorption von aromatischen Verbindungen erklärt werden, welche mit geringerer Wasserlöslichkeit der zu sorbierenden Stoffe zunimmt (HASSET et al. 1981, DZOMBAK & LUTHY 1984, WEBER et al. 1991, WEFER-ROEHL 1994). Dies zeigen auch die aus den Isothermen abgeleiteten Retardationsfaktoren, berechnet nach Gl. 12, welche für den Organo-Diatomit und den Organo-Klinoptilolith vergleichend für die untersuchten Schadstoffe in Tab. 42 gegenübergestellt sind.

Tab. 42: Retardationsfaktoren  $R_d$  [-] des Organo-Diatomites und des Organo-Klinoptilolithes (DPDSCI) für je 1 mg/l und 10 mg/l Toluol, o-Xylol und Naphthalin.

Probe	$R_d$ [-] Toluol		$R_d$ [-] o-Xylol		$R_d$ [-] Naphthalin	
	1	10	1	10	1	10
Organo-Diatomit	47	30	200	115	850	460
Organo-Klinoptilolith	29	22	130	61	430	285

Erwartungsgemäß zeigte der Organo-Diatomit aufgrund einer höheren Belegung der Mineraloberfläche mit Phenylgruppen (TOC-Gehalt, vgl. Kap. 4) im Vergleich zum Organo-Klinoptilolith bessere sorptive Eigenschaften für aromatische organische Schadstoffe. Das Verhältnis der Retardationsfaktoren beider organophiler Materialien für einen Schadstoff definierter Konzentration entspricht in etwa dem des TOC-Gehaltes von 1,55. Somit konnte gezeigt werden, daß die Sorptivität der organophilen Materialien mit dem TOC-Gehalt der Probe korreliert.

Lineare Adsorptionsisothermen ( $N = 1$ ) von hydrophoben Schadstoffen sind nach CHIOU et al. (1979, 1983) ein Hinweis darauf, daß sich die zu sorbierenden Stoffe in die organische Phase des Sorbenten lösen („partitioning“ bzw. „dissolving“). Die Oberfläche des Sorbenten wird somit als organisches Lösungsmittel betrachtet ( $K_{OC}$ -Konzept). Dieses Sorptionsverhalten zeigen auch Mineraloberflächen, welche mit dem kationischen Tensid HDTMA oberflächenmodifiziert sind (LI & BOWMAN 1998).

Der mit DPDSCI behandelte Diatomit bzw. Klinoptilolith zeigt ein nichtlineares ( $N \neq 1$ ) Sorptionsverhalten gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen. Hier stellen die an die Mineraloberfläche kovalent gebundenen Phenylgrup-

pen des Organosilans keine organische Phase sondern eine hydrophobe Oberfläche dar, an welche die zu sorbierenden aromatischen Stoffe durch physikalische Wechselwirkungen gebunden werden. Das gleiche Sorptionsverhalten gegenüber hydrophoben Stoffen zeigen Tone, welche mit Trimethylphenylammonium (TMPA) belegt sind (JAYNES & BOYD 1991), Huminstoffe, welche an natürlichen Mineraloberflächen gebunden sind (MURPHY et al. 1990) und Aktivkohle (EL-DIB et al. 1978).

Für den organophilen Diatomit bzw. Klinoptilolith wurden Multikomponentenversuche mit Xylol und Naphthalin durchgeführt. Beide Schadstoffe wurden zu je gleichen Konzentrationen (je 1 mg/l, 10 mg/l) zum Probenmaterial zugegeben und bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Die Sorptionskapazität des Organo-Diatomites und des Organo-Klinoptilolithes entsprach innerhalb dieses Konzentrationsbereiches für Naphthalin und Xylol derjenigen aus Adsorptionsversuchen mit Einzelstoffen.

Für den Organo-Klinoptilolith, welcher in seiner unbehandelten Form als Kationentauscher für z.B. Schwermetalle dient, wurde in einem zeitabhängigen Batchversuch die Sorptivität aus einer 100 mg/l Zinklösung getestet. Dabei konnte festgestellt werden, daß erst nach einem Zeitraum von 10 d eine minimale Sorption von 10 % Zn aus der Ausgangslösung stattfindet. Der Organo-Klinoptilolith übernimmt somit die Funktion eines Organiksorbenten und nicht mehr die eines Kationenaustauschers.

Die sorptiven Eigenschaften eines Materials für organische Schadstoffe werden häufig durch die  $K_{OC}$ - $K_{OW}$ -Korrelation beschrieben. Voraussetzung hierfür sind lineare Isothermen. Verschiedene Autoren fanden für natürliche Sedimente folgende Beziehungen zwischen dem  $K_{OC}$ - und dem  $K_{OW}$ -Wert:

$$\begin{array}{ll} \text{KARICKHOFF et al. (1979):} & \log K_{OC} = 1,00 \log K_{OW} - 0,21 \\ \text{HASSET et al. (1981):} & \log K_{OC} = 1,00 \log K_{OW} - 0,317 \end{array}$$

Anhand von literaturbekannten  $K_{OW}$ -Werten der entsprechenden Schadstoffe kann somit bei bekanntem TOC-Gehalt der  $K_{OC}$ - bzw. der  $K_d$ -Wert für das zu untersuchende Material abgeschätzt werden.

Ist die Linearität von Adsorptionsisothermen nicht gegeben, so ist der  $K_{OC}$ -Wert von der Konzentration des Schadstoffes in der wäßrigen Lösung abhängig. In Abb. 45 sind die errechneten  $\log K_{OC}$ -Werte des Organo-Diatomites

bzw. Klinoptilolithes für jeweils 1 mg/l und 10 mg/l Toluol, o-Xylol und Naphthalin (Tab. 43) in Abhängigkeit der  $\log K_{OW}$ -Werte dargestellt. Die  $K_{OW}$ -Werte (Tab. 49 im Anhang) für die entsprechenden Schadstoffe sind aus der Literatur entnommen (HANSCH et al. 1968, KARICKHOFF et al. 1979).

Tab. 43:  $K_{OC}$ -Werte des Organo-Diatomites bzw. Klinoptilolithes für 1 mg/l und 10 mg/l Toluol, Xylol und Naphthalin, errechnet aus dem  $K_d$ -Wert und dem TOC-Gehalt.

Schadstoff Probe	$K_d$ [ l/kg ]		$K_{OC}$ [ l/kg ]		$\log K_{OC}$ [ l/kg ]	
	1	10	1	10	1	10
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<i>Naphthalin</i>						
Org.-Diatomit	350	180	12200	6450	4,09	3,8
Org.-Klino	155	105	8800	5965	3,9	3,77
<i>Xylol</i>						
Org.-Diatomit	185	105	6630	3760	3,82	3,57
Org.-Klino	60	28	3400	1590	3,53	3,2
<i>Toluol</i>						
Org.-Diatomit	42	32	1520	1150	3,18	3,06
Org.-Klino	21	13	1190	740	3,07	2,86

Aus Abb. 45 geht wiederum deutlich die Nichtlinearität der Isothermen und die unterschiedlichen Sorptionsvermögen der verschiedenen organophilisierten Materialien hervor. Die durch lineare Regression erhaltenen Gleichungen sind in Tab. 44 zusammengefaßt. Die in der Literatur zu findenden  $K_{OW}$ - $K_{OC}$ -Beziehungen für natürliche Sedimente sind in diesem Fall nicht übertragbar, da dies zu einer Unterschätzung des Sorptionsvermögens der organophilen Materialien führen würde.

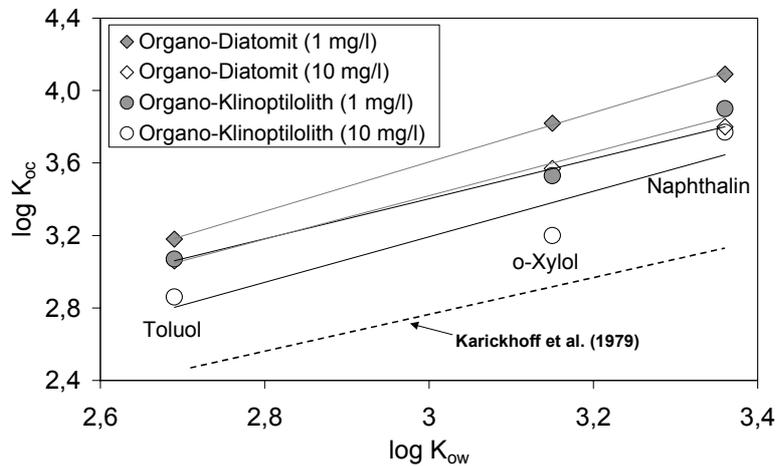


Abb. 45: Abhängigkeit der  $K_{OC}$ -Werte des Organo-Diatomites bzw. Klinoptilolithes vom  $K_{OW}$ -Wert der verwendeten Schadstoffe.

Tab. 44:  $K_{OW}$ - $K_{OC}$ -Korrelation des Organo-Diatomites bzw. Klinoptilolithes für unterschiedliche Schadstoffkonzentrationen.

Probe	$K_{OW}$ - $K_{OC}$ -Beziehung	$R^2$
Organo-Diatomit		
1 mg/l	$\log K_{OC} = 1,3636 \log K_{OW} - 0,4851$	0,99
10 mg/l	$\log K_{OC} = 1,1052 \log K_{OW} + 0,0875$	1,00
Organo-Klinoptilolith		
1 mg/l	$\log K_{OC} = 1,1998 \log K_{OW} - 0,1795$	0,97
10 mg/l	$\log K_{OC} = 1,2678 \log K_{OW} - 0,6013$	0,92

### 5.3.1.2 Kinetik

Die Reaktionskinetik des mit Diphenyldichlorsilan (DPDSCI) oberflächenmodifizierten Diatomites bzw. Klinoptilolithes für verschiedene Schadstoffkonzentrationen ist für Xylol in Abb. 46 und für Naphthalin in Abb. 47 dargestellt. Die sorbierte Menge wurde in %-Sorptions der Ausgangslösung aufgetragen.

Aus den dargestellten Versuchen geht hervor, daß die Physisorption ein sehr schnell ablaufender Prozeß ist. Beide Materialien sorbieren 80 % der untersuchten Schadstoffe, relativ zu ihrer Gesamtsorption, innerhalb der ersten 5 Minuten. Das Verteilungsgleichgewicht ist nach etwa 6 h – 24 h vollständig erreicht. Die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Feststoff und Lösung ist in diesem Konzentrationsbereich weitgehend unabhängig von der Schadstoffkonzentration. Nach VOICE & WEBER (1983) läuft die Organik-sorption an organischen Bodenkomponenten innerhalb einer Stunde fast vollständig (bis zu 90 %) ab.

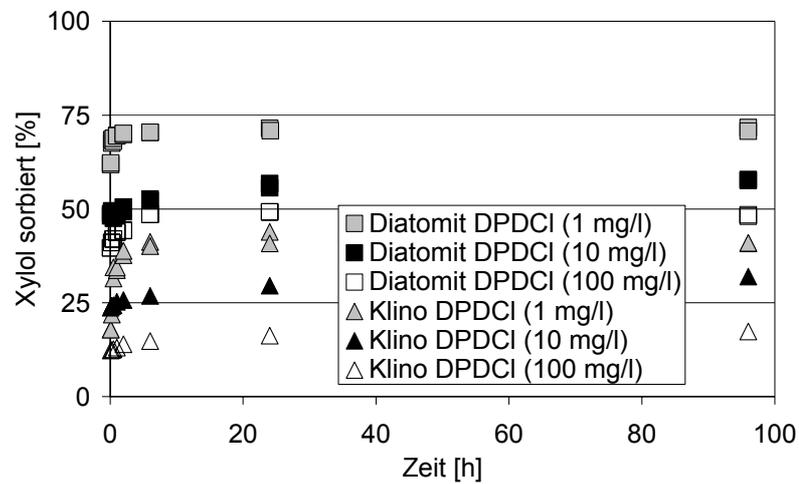


Abb. 46: Reaktionskinetik des mit DPDCI oberflächenmodifizierten Diatomites und Klinoptilolithes für Xylol in Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration.

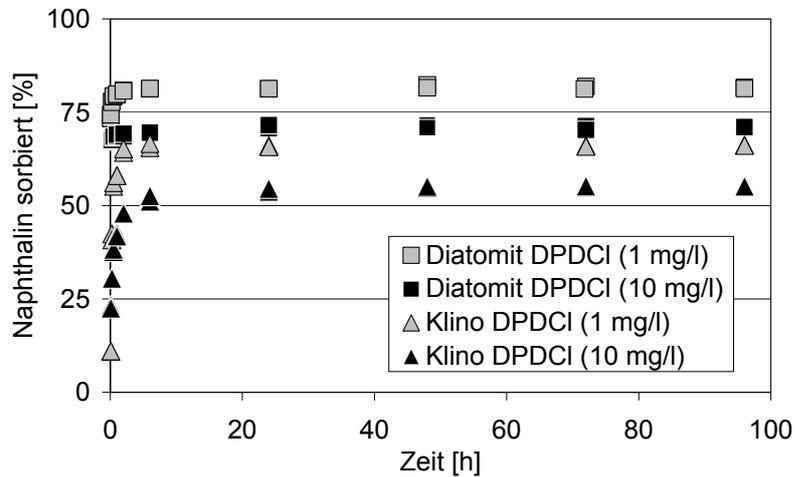


Abb. 47: Reaktionskinetik des mit DPDCI oberflächenmodifizierten Diatomites und Klinoptilolithes für Naphthalin in Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration.

### 5.3.1.3 Stabilität

Stabilitäts-Batchversuche ergaben, daß der organophilisierte Diatomit bzw. Klinoptilolith in Lösungen mit extremen pH-Werten (pH 3 und pH 10) und Ionenstärken (0,01 M und 1 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) keine Änderung im Sorptionsverhalten gegenüber Naphthalin bzw. Xylol zeigten. Die Sorption aus einer 10 mg/l Naphthalin- bzw. Xylol-Lösung Ausgangslösung betrug für den Organo-Diatomit 70 % bzw. 57 % und für den Organo-Klinoptilolith 55 % bzw. 29 %. Diese Werte entsprachen denen, welche aus den Isothermen und der Reaktionskinetik gewonnen wurden. Auch nach Behandlung mit einem organischen Lösungsmittel (o-Xylol) und anschließender Regenerierung bei 105 °C (24 h) wurde die gleiche Sorptionskapazität erreicht.

Die oberflächenmodifizierten Materialien können somit bei 105 °C für 24 h vollständig bei Erhalt der Sorptionseigenschaften mehrfach reaktiviert werden.

### 5.3.2 Ergebnisse der Säulenversuche

Die mit Diphenyldichlorsilan (DPDSCI) oberflächenmodifizierte Minerale Diatomit und Klinoptilolith wurden in Kleinsäulenversuchen auf ihr Retentionsvermögen für Naphthalin getestet. Die Versuche wurden mit einem Gemisch aus Sand und 10 Gew.-% organophilisiertem Material für 1 mg/l und 10 mg/l Naphthalin durchgeführt. Die hydrodynamischen Säulenparameter und die Abstandsgeschwindigkeit wurden mittels Tracer (Chlorid) nach der in Kap. 3.4.2 beschriebenen Methode bestimmt.

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Xylol wurde auf Säulenversuche mit diesem Schadstoff verzichtet. Hierfür wäre eine vollständig geschlossene Apparatur mit online-Detektion nötig gewesen.

#### 5.3.2.1 Tracer

Tracerversuche für die Säulenpackungen mit organophilem Material wurden in jeweils 4 Parallelversuchen erstellt. Die Chlorid-Durchgangskurven für die Gemische mit organophilem Diatomit bzw. Organo-Klinoptilolith sind im Anhang in den Abb. 65 und Abb. 66 in Abhängigkeit der Zeit sowie der durchströmten Porenvolumen graphisch dargestellt.

Die symmetrisch verlaufenden Chlorid-Durchbruchskurven sind nahezu deckungsgleich und lassen somit auf einen homogenen Einbau der Säulenfüllungen schließen.

Aus den Tracerversuchen (Mittelwert aus 4 Einzelversuchen) konnte eine Porosität der Säulenpackung von 42 % ermittelt werden. Die Abstandsgeschwindigkeit betrug bei einer durchströmten Querschnittsfläche von  $3,1415 \text{ cm}^2$  ( $V = 14 \text{ cm}^3$ )  $2,25 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ . Für die Säulenpackungen mit organophilem Klinoptilolith betrug die Porosität 34 %, die Abstandsgeschwindigkeit lag bei  $2,61 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$  ( $V = 13 \text{ cm}^3$ ). Diese Werte sind vergleichbar mit denen für den natürlichen Klinoptilolith (vgl. 5.1.2.1). Die aus den Tracerkurven abgeleiteten Werte für die longitudinalen Dispersionskoeffizienten und den Peclet-Zahlen für die entsprechende Säulenpackung (Mittelwert aus 4 Einzelversuchen) sind Tab. 45 zu entnehmen.

Tab. 45: Dispersionskoeffizient und Peclet-Zahl aus den Tracerversuchen der Säulenpackungen mit organophilem Material.

Reaktives Material	$t_{0,5}$ [s]	$t_{0,841}$ [s]	$t_{0,159}$ [s]	$D_L$ [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]	P [-]
Organo-Diatomit	19760	25300	13720	$4,31 \cdot 10^{-5}$	13
Organo-Klinoptilolith	15850	19860	10640	$4,56 \cdot 10^{-5}$	15

### 5.3.2.2 Naphthalin

Für den Organo-Diatomit und den Organo-Klinoptilolith wurden Säulenversuche mit 1 mg/l und 10 mg/l Naphthalinlösung durchgeführt. Die Abstandsgeschwindigkeit betrug  $v_a = 0,25$  m/d. Der Wiedererhalt von Naphthalin war  $> 90$  %. Die Ergebnisse aus den Säulenversuchen wurden auf den entsprechenden Wert normiert. Die Durchbruchkurven sind in Abhängigkeit des Porenvolumens gemeinsam in Abb. 48 dargestellt.

Die Durchbruchkurven zeigen einen asymmetrischen Verlauf (Tailing). Die ermittelten Retardationsfaktoren  $R_d$  [-] ( $C/C_0 = 0,5$ ) liegen für den Organo-Diatomit (10 Gew.-% Anteil im Sand) bei  $R_d = 74$  für 1 mg/l und bei  $R_d = 44$  für 10 mg/l Naphthalin. Der Durchbruch für den Organo-Klinoptilolith (10 Gew.-% Anteil im Sand) erfolgte für 1 mg/l Naphthalin nach 42 PV und für 10 mg/l nach 23,5 PV. Die bereits aus den Isothermen um den Faktor 1,55 ermittelte höhere Sorptivität des Organo-Diatomites, hervorgerufen durch eine im gleichen Maße höhere Belegung der Mineraloberfläche mit Phenylgruppen (TOC-Gehalt, vgl. Kap. 4), konnte durch die Ergebnisse aus den Säulenversuchen bestätigt werden. Die Retardationsfaktoren  $R_d$  aus den Säulenversuchen liegen etwa 5 % - 20 % unter den  $R_d$ -Werten, die aus den Adsorptionsisothermen abgeleitet wurden (vgl. Tab. 42).

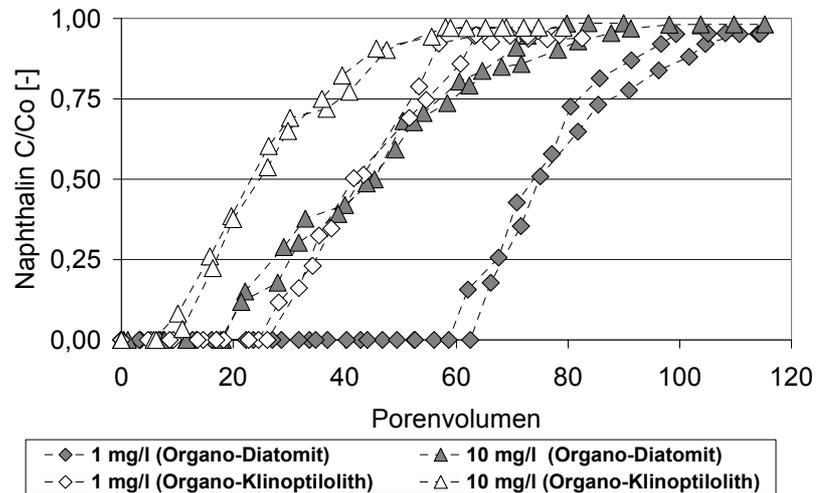


Abb. 48: Durchbruchkurven für Naphthalin an den mit Diphenyldichlorsilan (DPDSCI) modifizierten Materialien Diatomit und Klinoptilolith ( $v_a = 0,25$  m/d).

Zusätzlich wurden Säulenversuche mit dem Organo-Diatomit bei doppelter Abstandsgeschwindigkeit ( $v_a = 0,50$  m/d), d. h. bei halbiertem Kontaktzeit des Schadstoffes mit dem Sorbenten, für 10 mg/l Naphthalin durchgeführt. Das Ergebnis im Vergleich zu den Durchbruchkurven für  $v_a = 0,25$  m/d zeigt Abb. 49.

Die Durchbruchkurven unterscheiden sich hauptsächlich durch das weniger ausgeprägte Tailing bei höherer Abstandsgeschwindigkeit. Der Retardationsfaktor von  $R_d = 43,5$  bei  $v_a = 0,50$  m/d hat sich im Vergleich zum  $R_d = 44$  der niedrigeren Abstandsgeschwindigkeit nur minimal vermindert. Somit hat innerhalb der untersuchten Versuchsparameter die Abstandsgeschwindigkeit nur einen geringen Einfluß, da die Sorption von Naphthalin an den Sorbenten innerhalb kurzer Zeit abläuft (vgl. Kap. 5.3.1.2).

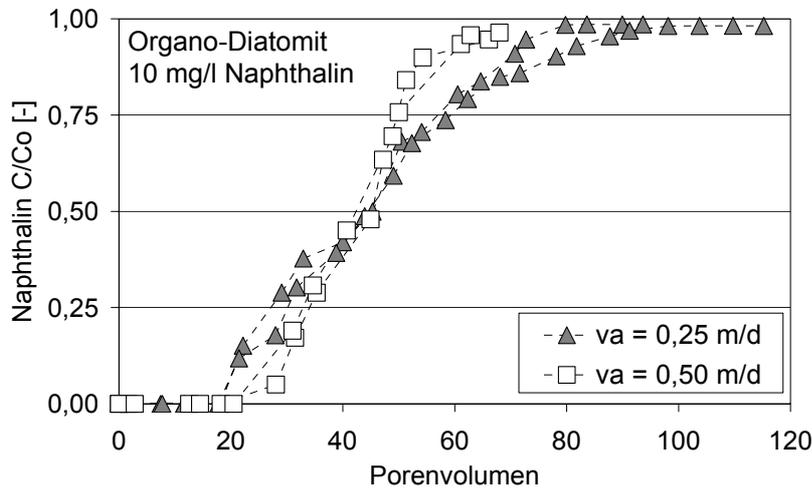


Abb. 49: Durchbruchkurven für Naphthalin am Organo-Diatomit für  $v_a = 0,25$  und  $v_a = 0,50 \text{ m/d}$ .

### 5.3.3 Modellierung der Durchbruchkurven

#### 5.3.3.1 Tracerversuche

Die Ergebnisse der Modellierungen der Tracerversuche (4 Einzelversuche) für die Säulenpackungen mit Sand + 10 Gew.-% reaktivem Material sind für den Organo-Diatomit in Tab. 46 und für den Organo-Klinoptilolith in Tab. 47 zusammengefasst. Die graphischen Darstellungen zeigt Abb. 50. Die Modellierung erfolgte analog Kap. 5.1.2.1 mit dem Modell A. Die Kurvenanpassungen sind lediglich für die Randbedingung 1 (konstante Konzentration) dargestellt, da die Modellierung realistischere Werte lieferte. Als Ausgangswert für die Peclet-Zahl  $P$  wurden die Ergebnisse aus der manuellen Auswertung ( $C/C_0 = 0,5$ , vgl. Tab. 45) als variable Faktoren gewählt. Der Retardationsfaktor wurde mit  $R_d = 1$  als konstanter Parameter eingegeben und die für die weitere Modellierung der retardierenden Verbindung benötigte Peclet-Zahl durch CFITIM angepasst.

Durch die Kurvenanpassung an die gemessenen Werte wurde für die Säulenpackung mit Organo-Diatomit die Peclet-Zahl  $P$  im Durchschnitt mit einem Wert von 24 angepaßt. Dieser liegt im Bereich von  $P$  aus der manuellen Auswertung. Für den Organo-Klinoptilolith wurde die Peclet-Zahl mit 99 errechnet. Dieser Wert liegt zwar über dem Wert der durch manuelle Auswertung ermittelt wurde ( $P = 15$ ), ist jedoch nahezu identisch mit der Peclet-Zahl, die zuvor unter gleichen Versuchsbedingungen für den unbehandelten Zeolith (Kap. 5.1.5.1) modelliert wurde.

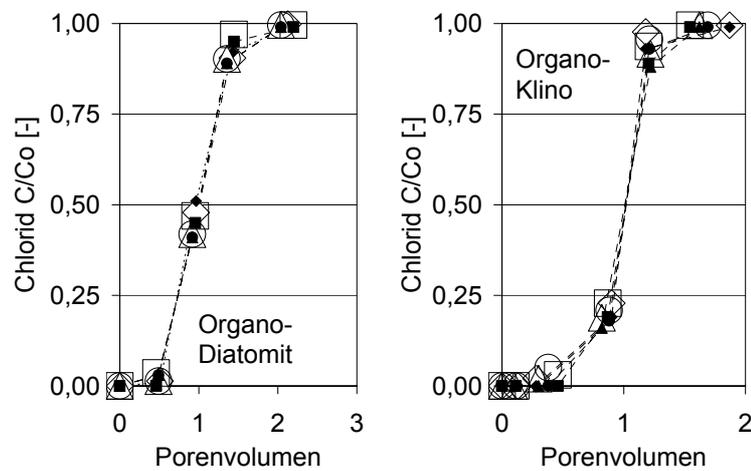


Abb. 50: Kurvenanpassung der Tracerversuche (Chlorid) mit Modell A (variabler Peclet-Zahl, Randbedingung 1) für den Organo-Diatomit (links) und den Organo-Klinoptilolith (rechts) bei  $v_a = 0,25$  m/d (leere Symbole = Meßwerte,  $\bullet$  = Modellanpassung).

### 5.3.3.2 Naphthalin

Die asymmetrischen Durchbruchskurven für Naphthalin aus den Säulenversuchen mit dem Organo-Diatomit bzw. dem Organo-Klinoptilolith wurden mit dem Programm CFITIM zur Ermittlung der genauen Retardationsfaktoren modelliert. Aus den Adsorptionsisothermen konnte ein nichtlineares Sorptionsverhalten der Sorbenten für Naphthalin abgeleitet werden, welches mit

dem Modell nach *Freundlich* beschrieben werden konnte. Die Modellierung erfolgte somit analog zur mathematischen Beschreibung der Durchbruchkurven für die Zeolithe (vgl. Kap. 5.1.5) mit den Modellen B/C/D. Diese Modelle und die damit verknüpften Parameter wie Peclet-Zahl  $P$ ,  $\beta$  (Anteil an spontaner Retardation),  $\omega$  (Damköhler-Nummer) und der modellierte Retardationsfaktor verhalten sich entsprechend der in Kap. 5.1.5 beschriebenen Weise.

Die modellierten Ergebnisse für den Retardationsfaktor  $R_d$ , die Peclet-Zahl  $P$  sowie für die Parameter  $\beta$  und  $\omega$  sind für den Organo-Diatomit in Tab. 46 und für den Organo-Klinoptilolith in Tab. 47 zusammengefaßt. Die graphischen Darstellungen befinden sich in Abb. 51 bzw. Abb. 52. Die durch die Modellierung errechneten  $R_d$ -Werte werden im Folgenden als  $R_{CFITIM}$  und die aus den Säulenversuchen abgelesenen  $R_d$ -Werte als  $R_{C/C_0=0,5}$  bezeichnet. Alle Säulenversuche wurden mit einem Sandgemisch mit 10 Gew.-% Anteil des jeweiligen reaktiven Materials durchgeführt.

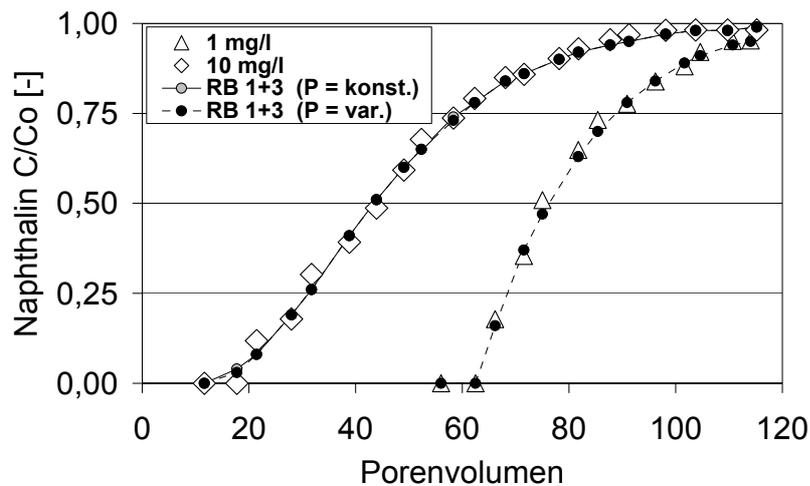


Abb. 51: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für Naphthalin an organophilem Diatomit (DPDSCl) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl ( $v_a = 0,25$  m/d) (leere Symbole = Meßwerte,  $\bullet$  = Modellanpassung).

Tab. 46: Ergebnisse der Modellierung für Naphthalin an Organo-Diatomit mit konstanter und variabler Peclet-Zahl P (k. A. = keine Angaben, MP = Meßpunkte;  $R_{C/C_0=0,5}$  und  $R_{CFITIM}$  = Retardationsfaktoren; konstante Werte = *kursiv*).

Organo-Diatomit	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB*	$\beta^{\#}$	$\omega^{\#\#}$	P				
<b>Naphthalin</b>	74	13	1	k. A.	k. A.	24	k. A.			
			3	k. A.	k. A.	24	k. A.			
			1	0,81	1,72	200	80,6			
			3	0,81	1,68	931	80,6			
<b>10 mg/l</b>	44	21	1	0,49	4,52	24	44,12			
			3	0,49	4,21	24	44,76			
			1	0,39	4,03	90,0	47,15			
			3	0,36	3,86	1	47,07			
							294			
			$v_a = 0,25$ m/d	43,5	12	1	0,62	3,51	24	47,21
						3	0,62	6,48	24	46,75
						1	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
3	0,83	0,00				20,1	50,87			

\* RB = Randbedingung,  $\beta^{\#}$  = Anteil an spontaner Sorption,  $\omega^{\#\#}$  = Damköhler-Nummer

Insgesamt war eine gute Anpassung an die gemessenen Durchbruchkurven beider Organo-Materialien durch CFITIM möglich. Somit können die Durchbruchkurven auf Basis der allgemeinen Transportgleichung (Gl. 7) mit den nichtlinearen Modellen B/C/D mathematisch beschrieben werden. Die modellierten Retardationsfaktoren  $R_{CFITIM}$  liegen geringfügig über den Werten der aus den Säulenversuchen ermittelten  $R_{C/C_0=0,5}$ , da vorherrschende Ungleichgewichte durch die Anpassung der Parameter  $\beta$ ,  $\omega$  und P durch die Modelle mit berücksichtigt werden. Dabei liegen die durch CFITIM errechneten Retardationsfaktoren unter den Werten, welche aus den Isothermen ermittelt wurden und stellen somit realistische Ergebnisse dar. Diese Abweichung der modellierten  $R_{CFITIM}$  von den aus den Isothermen ermittelten  $R_d$  sind durch die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zu erklären (vgl. Kap. 5.1.2.5).

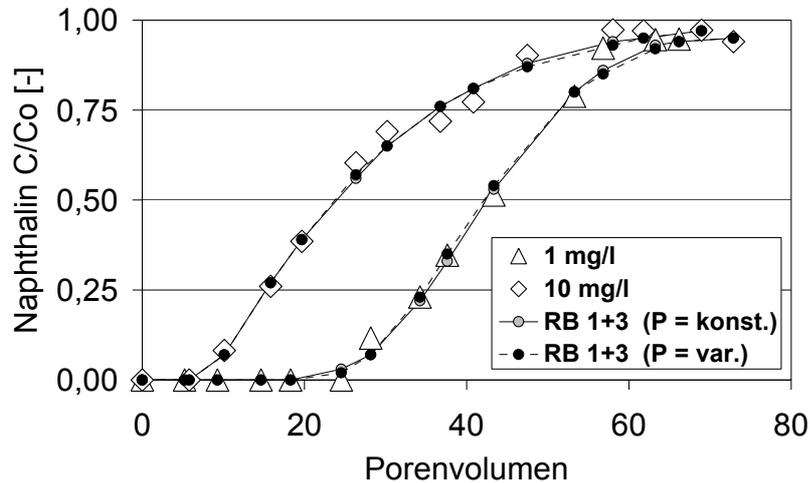


Abb. 52: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für Naphthalin an organophilem Klinoptilolith (DPDSCI) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl ( $v_a = 0,25$  m/d) (leere Symbole = Meßwerte,  $\bullet$  = Modellanpassung).

Tab. 47: Ergebnisse der Modellierung für Naphthalin an Organo-Klinoptilolith mit konstanter und variabler Peclet-Zahl P (MP = Meßpunkte;  $R_{C/C_0=0,5}$  und  $R_{CFITM}$  = Retardationsfaktoren; konstante Werte = *kursiv*).

Organo-Klinoptilolith	$R_{C/C_0=0,5}$	MP	RB*	$\beta^*$	$\omega^*$	$P^*$	$R_{CFITM}$ M
<b>Naphthalin</b> <b>1 mg/l</b> $v_a = 0,25$ m/d	42	14	1	0,10	5,60	99	43,71
			3	0,10	4,20	99	42,31
			1	0,93	0,09	24,87	46,36
			3	0,85	0,10	21,08	49,83
<b>10 mg/l</b> $v_a = 0,25$ m/d	24	14	1	0,44	2,06	99	27,64
			3	0,44	2,00	99	26,76
			1	0,59	1,46	12,73	27,79
			3	0,60	1,32	12,16	25,68

\* vgl. Tab. 46

Die Modellierung mit variablem  $P$  ergaben im Vergleich mit konstantem  $P$  höhere Werte für  $\beta$  (Anteil an spontaner Retardation), die sich dem Wert 1 annähern. Diese Ergebnisse sind als sinnvoll anzusehen, da durch die Reaktionskinetik (vgl. Kap. 5.3.1.2) gezeigt werden konnte, daß ein Großteil der Schadstoffmenge spontan (innerhalb weniger Minuten) an der leicht zugänglichen Oberfläche des Organo-Diatomites bzw. Organo-Klinoptilolithes sorbiert wird. Für die niedrigere Naphthalinkonzentration von 1 mg/l ergaben sich im Vergleich zur 10 mg/l Naphthalinlösung höhere  $\beta$ -Werte bei gleichzeitig kleineren Werten für  $\omega$ , da der Massentransfer zu den Sorptionsplätzen schneller erfolgt und der Anteil an Spontanretardation höher ist. Die schnelle Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zeigte sich auch in der Modellierung der Durchbruchkurven, welche bei unterschiedlichen Abstandsgeschwindigkeiten ( $v_a = 0,25$  m/d und  $v_a = 0,50$  m/d) aufgenommen wurden, da die errechneten  $R_{CFITIM}$  beider Versuche nahezu gleich sind (Tab. 46, graphisch nicht dargestellt).

Die aus der Modellierung der Durchbruchkurven errechneten  $R_{CFITIM}$  bestätigen die aus den Säulenversuchen erhaltenen Ergebnisse der Organo-Materialien. Diese sind:

- Relative Abnahme der Sorption mit zunehmender Schadstoffkonzentration.
- Der Einfluß der Abstandsgeschwindigkeit auf die Sorptivität ist innerhalb der gewählten Versuchsparameter aufgrund der schnell ablaufenden Reaktionskinetik gering.
- Der Organo-Diatomit weist aufgrund seines im Vergleich zum Organo-Klinoptilolith um den Faktor 1,55 erhöhten TOC-Gehaltes eine im gleichen Maße höhere Sorptivität auf.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG

Der Einsatz von Reaktiven Wänden zur in situ-Sanierung kontaminierter Grundwässer stellt eine junge und innovative Technologie dar. Großer Forschungsbedarf besteht in hydraulischen Fragestellungen und in der Untersuchung der Langzeitstabilität solcher Systeme, sowie insbesondere in Auswahl und Entwicklung geeigneter reaktiver Medien, welche jeweils auf die vorliegende Art der Schadstoffe abzustimmen sind. Für eine erfolgreiche Sanierung sind Kenntnisse über die Sorptionskapazität, Kinetik und Stabilität der potentiellen sorptiven Materialien grundlegend (DAHMKKE et al. 1996, BEITINGER & BÜTOW 1997).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Materialien für den Einsatz in Sorptionswänden zur Entfernung von Schwermetallen und organischen Schadstoffen ausgewählt bzw. neu entwickelt, untersucht und bewertet. Für die Sanierung schwermetallbelasteter Grundwässer wurden ein Zeolith (Klinoptilolith) sowie elementares Kupfer als potentielle Sorptionsmedien eingesetzt. Zur Sorption (poly)aromatischer organischer Schadstoffe wurde eine Methode zur Oberflächenmodifizierung mit Chlorsilanen, ausgehend von einem Klinoptilolith und einem Diatomit, erfolgreich entwickelt. Die sorptiven Eigenschaften der verwendeten Materialien wurden unter Simulation natürlicher Grundwasserverhältnisse in Batch- und Säulenversuchen ermittelt.

Der **Klinoptilolith** wurde auf die Sorption der Schwermetalle  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Hg^{2+}$  aus wäßriger Lösung hin untersucht. Der Reaktionsmechanismus beruht auf Kationenaustausch. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) wurde mit 145 meq/100g bestimmt (Ammoniumacetatmethode). Durch die Überführung des Klinoptilolithes in seine Na-Form konnte eine KAK von 176 meq/100g erreicht werden. Der Boden-pH beider Zeolithformen lag bei pH 6,6, so daß der Sorptionsmechanismus überwiegend auf Kationenaustausch und nicht auf Fällung der Schwermetalle beruht. Aus den nach *Freundlich* ausgewerteten Isothermen sowie aus den Durchströmungsversuchen konnte die Sorptionsreihe  $Cu > Zn \gg Hg$  für beide Zeolithformen abgeleitet werden, wobei der Na-Klinoptilolith höhere Retardationsfaktoren aufwies. Desweiteren wurden Isothermen mit Zugabe von  $CaCl_2$  (0,01 M Lösung) zur Schwermetalllösung erstellt, um natürliche Grundwasserverhältnisse zu simulieren. Für beide Zeolithe wurde eine deutliche Abnahme der Sorptionskapazität für die untersuchten Schadstoffe bei Anwesenheit des Konkurrenzions  $Ca^{2+}$  festgestellt. Dieses

Sorptionsverhalten äußerte sich auch in der Abnahme der Retardationsfaktoren, die aus den Säulenversuchen ermittelt wurden. So erreichte im Durchströmungsversuch ein Sand-Klinoptilolith-Gemisch (10 Gew.-% Klinoptilolith-Anteil, Korngröße 0,2 – 0,6 mm) für 100 mg/l Zn bei einer Abstandsgeschwindigkeit von 0,25 m/d einen Retardationsfaktor von  $R_d = 69$ . Durch Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  (0,01 M) zur Schwermetalllösung wurde der  $R_d$  um 95 % auf  $R_d = 4,7$  reduziert.

Reaktionskinetische Versuche zeigten, daß das Sorptionsverhalten der Zeolithe sowohl von der Zeit, als auch von der Korngröße und der Schadstoffkonzentration abhängt. Die Sorptionskinetik ist durch eine schnelle initiale Sorption an der äußeren Oberfläche und einem langsameren Diffusionsprozeß ins Korninnere gekennzeichnet. Das Gleichgewicht zwischen Schadstofflösung und Zeolith wurde somit für kleinere Korngrößen aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche und der kürzeren Diffusionswege ins Korninnere schneller erreicht. Das Verteilungsgleichgewicht stellt sich je nach Korngröße und Schadstoffkonzentration (Zn und Cu in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) für den Klinoptilolith nach max. 96 h ein. Der Na-Klinoptilolith erreicht das Sorptionsgleichgewicht bereits nach max. 72 h, da der Austausch von einwertigen  $\text{Na}^+$ -Ionen durch zweiwertige Ionen thermodynamisch günstiger ist. Im Gegensatz zu Zn und Cu stellte sich das Gleichgewicht zwischen Zeolith und Hg nur sehr träge ein. Dies ist damit zu erklären, daß Hg in Anwesenheit von Chloridionen eine Verbindung mit hohem kovalenten Charakter eingeht ( $\text{HgCl}_2$ ) und nur wenig dissoziiert vorliegt. Die Gleichgewichtseinstellung hängt somit auch von der Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes der  $\text{HgCl}_2$ -Moleküle ab.

Die Ergebnisse aus den Säulenversuchen bestätigten die Abhängigkeiten der sorptiven Eigenschaften, welche durch die Batchversuche ermittelt wurden. Die Retardationsfaktoren  $R_d$  wurden mit Abnahme der Korngröße, der Schadstoffkonzentration und der Abstandsgeschwindigkeit größer. Zur Überprüfung der Aussagekraft der Ergebnisse aus den Durchströmungsversuchen in Kleinsäulen ( $V = 20 \text{ cm}^3$ ) wurden ausgewählte Versuche in einer größer dimensionierten Säule ( $V = 6360 \text{ cm}^3$ ) im Sinne eines Upscalings wiederholt. Der Vergleich der Durchbruchkurven bzw. der Retardationsfaktoren (Schadstoffdurchbruch bei  $C/C_0 = 0,5$ ) aus beiden Versuchsarten zeigte eine sehr gute Übereinstimmung und bewies die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Somit sollte es möglich sein, Aussagen über das Sorptionsverhalten eines reaktiven

Materials auf Basis von kostengünstigen und einfach durchführbaren Kleinsäulenversuchen treffen zu können.

Die aus den Säulenversuchen erhaltenen asymmetrischen Durchbruchkurven (mit ausgeprägtem Tailing) konnten erfolgreich mit dem Modellierungsprogramm CFITIM (VAN GENUCHTEN 1981), welches auf einer semianalytischen Lösung der allgemeinen Transportgleichung (Gl. 7, Kap. 2.3.2) basiert, unter Anwendung eines nichtlinearen Modells mathematisch beschrieben werden. Die durch das Programm modellierten Retardationsfaktoren  $R_{CFITIM}$  waren größer, als die durch manuelle Auswertung der Experimente ermittelten Retardationsfaktoren  $R_{C/C_0=0,5}$ , da von CFITIM die in der Säule bestehenden chemischen und physikalischen Ungleichgewichte berücksichtigt wurden. Die angepaßten Faktoren  $R_{CFITIM}$  ergeben somit realistischere Werte, die unterhalb der Retardationsfaktoren lagen, welche aus den Isothermen gewonnen wurden. Die modellierten Retardationsfaktoren  $R_{CFITIM}$  aus den Durchbruchkurven bestätigten das Sorptionsverhalten des Klinoptilolithes bzw. Na-Klinoptilolithes, welches bereits aus den Batchversuchen abgeleitet wurde.

In einer Vielzahl von Untersuchungen erwiesen sich Zeolithe als gute Sorbenten für Schwermetalle in wäßriger Lösung. Insbesondere zur Sorption von Strontium gelang bereits der erfolgreiche Einsatz von Klinoptilolith in Reaktiven Wänden (CANTRELL et al. 1994, VIDIC 2001).

Der untersuchte Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith ist für schwermetallkontaminierte Wässer mit einem pH-Wert  $\geq$  pH 4 geeignet. Bei niedrigeren pH-Werten kommt es durch die Zerstörung der Zeolithstruktur zu einer Abnahme der Sorptivität.

Da die sorptiven Eigenschaften von Zeolithen korngrößenabhängig sind, sollte die Körnung des Sorptionsmediums in Reaktiven Wänden so gewählt werden, daß je nach den Untergrundverhältnissen die hydraulische Leitfähigkeit gewährleistet und gleichzeitig die Sorptivität des Materials möglichst hoch ist.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß die Sorptivität von Zeolithen von den im Grundwasser enthaltenen Ionen abhängt, die mit den gelösten Schadstoffen um die Sorptionsplätze im Zeolith konkurrieren. Folglich ist für die Entfernung von Schadstoffen aus kontaminiertem Grundwasser mittels Zeolithen die Untersuchung und Bewertung ihrer sorptiven Eigenschaften unter natürlichen oder unter Simulation natürlicher Verhältnisse wichtig, da dies für eine realistische Einschätzung des Materials und der daraus folgenden Dimensionierung einer Reaktiven Wand grundlegend ist.

Im Vergleich zum unbehandelten Klinoptilolith bietet der Na-ausgetauschte Klinoptilolith die Vorteile, daß er eine schnellere Reaktionskinetik und höhere Sorptivität besitzt, und somit weniger Material zur Grundwassersanierung eingesetzt werden kann. Die Na-Form des Klinoptilolithes ist einfach herstellbar. Ein weiterer Vorteil ist, daß sich der Durchbruch der Schadstofffront durch ein Absinken der zuvor erhöhten Na-Konzentration im Abstrombereich ankündigt, welche durch den Ionenaustausch (z.B. Schwermetalle) mit dem  $\text{Na}^+$  im Zeolith erzeugt wird.

Der Klinoptilolith und der Na-Klinoptilolith können nach Erschöpfung der Sorptionskapazität durch Behandlung mit einer NaCl-Lösung einfach regeneriert und wieder eingesetzt werden.

Die Standzeit (Dauer bis zur Erschöpfung des Materials) eines fiktiven Zeolith-Reaktors (100 % Zeolith der Korngröße 0,2 – 0,6 mm, durchströmte Fläche 1 m<sup>2</sup> und 1 m Länge) kann auf Basis der aus den Säulenversuchen ermittelten Retardationsfaktoren berechnet werden. Die Berechnung wurde für den Klinoptilolith ( $R_{\text{CFITIM}} = 28$  für 10 Gew.-% Klinoptilolith-Anteil im Sandgemisch auf 100 % Klinoptilolith linear hochgerechnet) bzw. den Na-Klinoptilolith ( $R_{\text{CFITIM}} = 54,5$  für 10 Gew.-% Na-Klinoptilolith-Anteil) mit 10 mg/l Cu (in 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung) durchgeführt. Bei einer Abstandsgeschwindigkeit von  $v_a = 0,25$  m/d wird das Porenvolumen in 4 d ausgetauscht. Die Zeit, nach der die Sorptionskapazität des Materials erreicht und dieses ausgetauscht bzw. regeneriert werden muß, beträgt für den Klinoptilolith 3,0 Jahre und für den Na-Klinoptilolith 5,9 Jahre.

**Elementares Kupfer ( $\text{Cu}^0$ )** stellt ein neues Sorptionsmedium für die Sanierung quecksilberkontaminierter Wässer dar und wurde in Form von  $\text{Cu}^0$ -Spänen auf sein Rückhaltevermögen für  $\text{Hg}^{2+}$  hin untersucht. Der Reaktionsmechanismus beruht auf der Amalgamierung des  $\text{Hg}^{2+}$  mit den  $\text{Cu}^0$ -Spänen. Hierfür wurden Recycling-Späne ( $\text{Cu}^0$ -Späne) und zum Vergleich chemisch reine Späne ( $\text{Cu}^0$ -rein) verwendet. Aus den Sorptionsisothermen (Freundlich) konnten im untersuchten Konzentrationsbereich (1 - 10000 µg/l Hg) sehr hohe Retardationsfaktoren von 75500 - 24900 abgeleitet werden, wobei die Recycling-Späne eine höhere Sorptivität aufwiesen, was möglicherweise auf eine etwas unterschiedliche Zusammensetzung der  $\text{Cu}^0$ -Sorten (z.B. durch Verunreinigungen/Spurenmetalle) zurückzuführen sein könnte. Die Zugabe von 0,01 M CaCl<sub>2</sub> zur Hg-Lösung hatte nur einen geringen Einfluß auf den Amalgamierungsprozeß. Aufgrund der höheren Sorptivität wurden alle weiteren Versuche mit den Recycling-Spänen durchgeführt.

Reaktionskinetische Versuche ergaben, daß das Verteilungsgleichgewicht zwischen Schadstoff und den  $\text{Cu}^0$ -Spänen nach 6 h erreicht wurde, wobei nach 1 h bereits 90 % des Hg aus der Ausgangslösung entfernt wurden.

Versuche zur Stabilität der  $\text{Cu}^0$ -Späne zeigten, daß durch den Amalgamierungsvorgang mit  $1000 \mu\text{g/l}$  Hg in  $0,01 \text{ M}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung und durch den im Wasser gelösten Sauerstoff bis zu  $0,1 \text{ mg/l}$   $\text{Cu}^{2+}$  in Lösung gehen können. Durch den Zusatz einer oxidierenden Säure ( $\text{HNO}_3$ , pH 3) wurde das Kupfer korrodiert, wodurch bis zu  $35 \text{ mg/l}$   $\text{Cu}^{2+}$  in der Gleichgewichtslösung nachzuweisen waren. Die mit Hg amalgamierten  $\text{Cu}^0$ -Späne wurden auf die Freisetzung von Hg hin untersucht. Weder in wäßriger noch in angesäuerter Lösung ( $\text{HNO}_3$ , pH 3) konnte nach 24 h Hg in der Gleichgewichtslösung nachgewiesen werden, was auf eine hohe Stabilität des gebildeten Amalgams schließen läßt.

Die aus den Isothermen abgeleiteten hohen Retardationsfaktoren konnten durch die Ergebnisse aus den Säulenversuchen bestätigt werden. Nach einer Durchströmung von 2300 PV eines Sandgemisches mit einem Anteil von 10 Gew.-%  $\text{Cu}^0$ -Spänen konnte kein Durchbruch für  $1000 \mu\text{g/l}$  Hg erreicht werden ( $v_a = 0,50 \text{ m/d}$ ). Bei diesem Mischungsverhältnis der Säulenpackung waren jedoch in manchen Eluatproben nach 400 PV 1 -  $4 \mu\text{g/l}$  Hg nachweisbar, was auf eine teilweise unvollständige Reaktion schließen läßt. Bei Versuchen mit 100 %  $\text{Cu}^0$ -Späne war bis zum Versuchsende nach 900 PV kein Hg enthalten. Beim Ausbau der Säulenfüllung konnte teilweise eine blaue Verfärbung der Kupferspäne und der Sandkörner festgestellt werden, was auf die Ausfällung des freigesetzten  $\text{Cu}^{2+}$  in Form von basischen Kupfersalzen zurückzuführen ist.

Die  $\text{Cu}^0$ -Späne zeichnen sich durch ein sehr hohes Retentionsvermögen für  $\text{Hg}^{2+}$  sowie durch eine schnelle Reaktionskinetik aus und stellen somit ein sehr gutes potentielles Sorptionsmedium für Reaktive Wände zur Sanierung quecksilberkontaminierter Grundwässer dar. Der aus den Durchströmungsversuchen mit  $1000 \mu\text{g/l}$  Hg (in  $0,01 \text{ M}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung) ermittelte Retardationsfaktor von  $R_d > 2300$  für ein Gemisch aus Sand und 10 Gew.-%  $\text{Cu}^0$ -Spänen kann als Grundlage für eine Standzeitberechnung eines fiktiven Reaktors (durchströmte Fläche  $1 \text{ m}^2$ , Länge  $1 \text{ m}$ ) herangezogen werden. Somit würde die Sorptionskapazität des Reaktivs bei dieser Schadstoffkonzentration und einer Abstandsgeschwindigkeit von  $v_a = 0,25 \text{ m/d}$  nach  $> 25$  Jahren erschöpft sein. Allerdings ist je nach Sanierungsziel für den Einsatz in Reaktiven Wänden ein geeignetes Mischungsverhältnis Sand/ $\text{Cu}^0$ -Späne zu wählen, da wäh-

rend der Durchströmungsversuche bei einem 10 %-Gemisch und 1000 µg/l Hg nach etwa 400 PV eine Restkonzentration an Hg auftrat, was bei 100 % Cu<sup>0</sup>-Späne nicht der Fall war.

Während der Durchströmungsversuche lagen die pH-Werte der Eluate durchweg bei pH 6, welcher dem Wert der eingesetzten Schadstofflösung entsprach. Folglich wird der pH-Wert in einer Cu<sup>0</sup>-Wand durch den Chemismus des durchfließenden Grundwassers bestimmt und nicht durch die in der Wand ablaufenden Prozesse.

Der Austrag von Cu<sup>2+</sup> aus der Reaktiven Wand ist neben dem Amalgamierungsprozeß selbst auch von der Beschaffenheit des kontaminierten Grundwassers abhängig. Generell ist Cu<sup>0</sup> in Wasser unlöslich, kann jedoch durch den im Wasser gelösten Sauerstoff oder bei vorhandenen oxidierenden Säuren korrodiert werden. Dies kann gegebenenfalls zu einer Überschreitung des Grenzwertes für Cu im Grundwasser von 0,1 – 0,25 mg/l (LAWA 1994) führen. In den Eluaten der Durchströmungsversuche waren maximal 0,6 mg/l Cu<sup>2+</sup> enthalten, wobei der Wert mit zunehmender Amalgamierung auf < 0,2 mg/l abfiel. Je nach Anforderung an die Grundwasserqualität könnte gegebenenfalls hinter den Cu<sup>0</sup>-Reaktor ein weiterer Reaktor z. B. aus Na-Klinoptilolith geschaltet werden („multiple-gates“-Konfiguration mit Reihenschaltung), welcher das freigesetzte Cu<sup>2+</sup> aufnehmen kann. Die sorptiven Eigenschaften von Na-Klinoptilolith für Cu<sup>2+</sup> wurden bereits im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Hinsichtlich der Ausfällung von basischen Kupfersalzen sind in Bezug auf den Erhalt der hydraulischen Leitfähigkeit über die Standzeit einer Reaktiven Wand mit Cu<sup>0</sup> künftig noch Langzeituntersuchungen erforderlich.

Elementares Kupfer stellt aufgrund seiner hervorragenden Sorptionseigenschaften eine gute Alternative zum Klinoptilolith dar, welcher nur eine geringe Affinität zu Hg<sup>2+</sup> aufwies, besonders in Gegenwart von Chloridionen.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Methode zur Sorption aromatischer organischer Schadstoffe aus wäßriger Lösung durch die **Oberflächenmodifizierung von Mineralen mit Chlorsilanen** vorgestellt. Hierfür wurden der Klinoptilolith und der Diatomit als Ausgangsmaterial verwendet, deren Silanolgruppen (OH-Gruppen) chemisch verändert werden können. Die Chlorsilane werden durch Abspaltung von HCl (Cl<sup>-</sup> des Chlorsilans und H<sup>+</sup> der Silanolgruppe der Mineraloberfläche) kovalent an die Mineraloberfläche gebunden.

Zunächst wurden Vorversuche mit vier verschiedenen Chlorsilanen (Trimethylchlorsilan, *tert*-Butyldimethylchlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Dimethyloctadecylchlorsilan) durchgeführt, welche sich durch unterschiedliche organische Gruppen und chemische Eigenschaften auszeichnen. Aus diesen Versuchen ging hervor, daß sich das Diphenyldichlorsilan (DPDSCI) aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu aromatischen Komponenten am besten zur Sorption dieser Schadstoffgruppe eignet, obwohl der durch die Phenylgruppen erzeugte organische Kohlenstoffgehalt (TOC) im Vergleich zu den anderen Silangruppen relativ niedrig war. Somit hängt die erhöhte Sorptivität des oberflächenmodifizierten Materials für aromatische Schadstoffe nicht nur vom TOC-Gehalt, sondern auch entscheidend von der Struktur der Organosilangruppe ab. Das organophilisierte Material zeichnete sich im Vergleich zu den unbehandelten Proben durch einen deutlich erhöhten TOC-Gehalt sowie durch ein vermindertes Wasseraufnahmevermögen aus. Zusätzlich konnten die veränderten chemisch-physikalischen Eigenschaften mit Hilfe der Simultan-Thermoanalyse nachgewiesen werden. Die Sorptivität der organophilen Materialien wurde durch Optimierung der Versuchsbedingungen (Organophilisierungsdauer, Doppelorganophilierung, Dealuminierung des Klinoptilolithes) deutlich erhöht.

Diese oberflächenmodifizierten Materialien **Organo-Klinoptilolith und Organo-Diatomit** (DPDSCI) wurden als potentielle Sorptionsmedien für Naphthalin (PAK), *o*-Xylol und Toluol (BTX) auf ihre sorptiven Eigenschaften aus wäßriger Lösung hin untersucht. Der Festlegungsmechanismus beruht auf Physisorption. Aus den nichtlinearen Isothermen konnte für den Organo-Diatomit sowie für den Organo-Klinoptilolith die Sorptionsreihe Naphthalin > *o*-Xylol > Toluol abgeleitet werden. Dieses Sorptionsverhalten entspricht dem Prinzip der hydrophoben Sorption, welche mit geringerer Wasserlöslichkeit des entsprechenden Stoffes zunimmt. Der Organo-Diatomit weist aufgrund seiner strukturell bedingten höheren Belegung mit Phenylgruppen im Vergleich zum Organo-Klinoptilolith ein um den Faktor 1,55 erhöhten TOC-Gehalt und eine im gleichen Maße höhere Sorptivität auf. Durch die Oberflächenmodifizierung konnten die sorptiven Eigenschaften des Diatomites bzw. Klinoptilolithes für aromatische Verbindungen deutlich verbessert werden, da das unbehandelte Material keine meßbare Sorptivität gegenüber den untersuchten Schadstoffen aufweist. Aus einer 1 mg/l Naphthalin-, *o*-Xylol- bzw. Toluollösung wurden jeweils 84 %, 73 % und 30 % durch den Organo-Diatomit und 62 %, 47 % und 24 % durch den Organo-Klinoptilolith aus der

Ausgangslösung sorbiert. Das Verteilungsgleichgewicht zwischen Schadstoff und Probe stellte sich nach max. 24 h ein, wobei 80 % der zu sorbierenden Menge aus der Ausgangslösung bereits in den ersten 5 min am organophilen Material festgelegt wurden.

Das organophilisierte Material zeigte für Multikomponentenversuche mit je gleichen Teilen Xylol und Naphthalin im untersuchten Konzentrationsbereich (je 1 mg/l und 10 mg/l) die gleiche Sorptionskapazität wie für den jeweiligen Einzelstoff.

Der Organo-Diatomit und der Organo-Klinoptilolith zeichnen sich durch eine hohe Stabilität gegenüber sauren und basischen Lösungen sowie gegenüber hohen Ionenstärken und organischen Lösungsmitteln aus. Das Material kann bei Erhalt der Sorptionskapazität bei 105 °C mehrfach regeneriert werden.

Durchströmungsversuche mit Naphthalin ergaben die gleichen Abhängigkeiten der sorptiven Eigenschaften, die aus den Batchversuchen ermittelt wurden. Die Durchbruchkurven und die daraus resultierenden Retardationsfaktoren konnten mit CFITIM sinnvoll angepaßt werden.

Die mit Diphenyldichlorsilan (DPDSCI) oberflächenmodifizierten Materialien Organo-Diatomit bzw. Organo-Klinoptilolith stellen neue potentielle reaktive Materialien für die Sorption organischer aromatischer Schadstoffe dar. Die kovalente Verknüpfung von Silangruppen mit der Mineraloberfläche zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus. Von dem organophilen Material sollte somit keine Gefährdung für das Grundwasser durch Ausbluten der Organogruppen ausgehen. Ein weiterer Vorteil dieser Sorbenten ist in der einfachen Regenerierungsmöglichkeit zu sehen.

Mit Hilfe der aus den Säulenversuchen durch CFITIM errechneten Retardationsfaktoren  $R_{CFITIM}$  kann die Dauer bis zur Erschöpfung eines fiktiven Reaktors (durchströmte Fläche 1 m<sup>2</sup>, Länge 1 m), welcher 100 % des organophilisierten Materials enthält, berechnet werden. Die Sorptionskapazität des Organo-Diatomites für 1 mg/l Naphthalin ist nach 800 PV erschöpft ( $R_{CFITIM} = 80$  für 10 %-Anteil Organo-Diatomit). Bei einer Abstandsgeschwindigkeit von  $v_a = 0,25$  m/d wird nach 4 d ein Porenvolumen der Reaktiven Wand ausgetauscht. Somit muß das Material nach 8,7 Jahren ausgetauscht bzw. regeneriert werden. Für den Organo-Klinoptilolith ( $R_{CFITIM} = 45$  für 10 %-Anteil Organo-Klinoptilolith) ist das Material, unter gleichen Bedingungen, nach 4,9 Jahren auszuwechseln.

Zur Einschätzung der Sorptivität der in der vorliegenden Arbeit neu entwickelten Materialien wurden diese mit einem tensidmodifizierten Klinoptilolith

(HDTMA) verglichen, welcher bereits für den Einsatz in Reaktiven Wänden in einer Pilotanlage getestet wird (BOWMAN 1999). Hierfür wurden aus BOWMAN et al. (1995) Isothermendaten für o-Xylol entnommen (gleiche Versuchsbedingungen). Die Sorptionskapazität des mit Diphenyldichlorsilan belegten Klinoptilolithes ist mit der des HDTMA-Klinoptilolithes nahezu identisch, während der Organo-Diatomit deutlich bessere Sorptionseigenschaften für Xylol aufweist. Die durch Kovalentbindung mit Diphenyldichlorsilan oberflächenmodifizierten Materialien stellen somit eine vielversprechende Alternative zu den durch Kationenaustausch modifizierten HDTMA-Zeolithen dar.

Durch die neue Anwendung des Prinzips der kovalenten Oberflächenmodifizierung konnten innovative Materialien für den potentiellen Einsatz in Reaktiven Wänden zur Sorption organischer aromatischer Schadstoffe hergestellt werden. Diese zeichnen sich im Vergleich zum unbehandelten Material durch eine stark verbesserte Sorptivität für die untersuchte Schadstoffgruppe sowie durch eine hohe Stabilität der kovalent gebundenen Silangruppen aus (kein Ausbluten). Zudem besteht die Option einer einfachen Regenerierung der Organo-Materialien, die somit wieder zur Schadstoffsorption eingesetzt werden können.

## 7 LITERATUR

- ADMASU, W. & BREESE, T. (1999): Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals. – *J. Haz. Mat.*, B69: 187 - 196.
- AHSAN, S., KANECO, S., OHTA, K., MIZUNO, T., KANI, K. (2001): Use of Some Natural and Waste Materials for Waste Water Treatment. – *Wat. Res.*, 35(15): 3738 - 3742.
- AINSWORTH, C.C., ZACHARA, J.M., SMITH, S.C. (1989): Carbazole Sorption by Surface and Subsurface Materials: Influence of Sorbent and Solvent Properties. – *Soil Sci. Soc. Am.*, 53: 1391 - 1401.
- AJMAL, M., KHAN, A.H., AHMAD, S., AHMAD, A. (1998): Role of Sawdust in the Removal of Copper(II) from Industrial Waste. – *Wat. Res.*, 32(10): 3085 - 3091.
- AKSU, Z. & YENER, J. (2001): A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. – *Waste Management*, 21: 695 - 702.
- AL-DEGS, Y.S., KHRAISHEH, M.A.M., TUTUNJU, M.F. (2001): Sorption of lead ions on diatomite and manganese modified diatomite. – *Wat. Res.*, 35(15): 3724 - 3728.
- AL-DEGS, Y.S., TUTUNJU, M.F., SHAWABKEH, R.A. (2000): The Feasibility of Using Diatomite and Mn-Diatomite for Remediation of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  from Water. – *Sep. Sci. Technol.*, 35(14): 2299 - 2310.
- ALTUNDOGAN, H.S., ALTUNDOGAN, S., TÜMEN, F., BILDIK, M. (2000): Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. – *Waste Management*, 20: 761 - 767.
- AN, H.K., PARK, B.Y., KIM, D.S. (2001): Crab Shell for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. – *Wat. Res.*, 35(15): 3551 - 3556.
- ANDERSON, M.P. (1984): Movement of Contaminants in Groundwater: Groundwater Transport – Advection and Dispersion. – In: *Ground Water Contamination*, S. 37 - 45, National Academic Press, Washington, D.C..
- ANDERSON, A. (2000): Removal of MTBE and Other Organic Contaminants from Water by Sorption of High Silica Zeolites. – *Environ. Sci. Technol.*, 34(4): 725 - 727.
- APAK, R., ATUN, G., GÜCLÜ, K., TÜTEM, E., KESKIN, G. (1995): Sorptive Removal of Cesium-137 and Strontium-90 from Water by Unconven-

- tional Sorbents. I. Usage of Bauxite Wastes (Red Muds). - *J. of Nucl. Sci. and Tech.*, 32(10): 1008 - 1017.
- APAK, R., ATUN, G., GÜCLÜ, K., TÜTEM, E. (1996): Sorptive Removal of Cesium-137 and Strontium-90 from Water by Unconventional Sorbents – II. Usage of Coal Fly Ash. – *J. of Nucl. Sci. and Tech.*, 33(5): 396 - 402.
- APAK, R., TÜTEM, E., HÜGÜL, M., HIZAL, J. (1998): Heavy Metal Cation Retention by Unconventional Sorbents (Red Muds and Fly Ashes). – *Wat. Res.*, 32(2): 430 - 440.
- AYTAS, S., AKYIL, S., ASLANI, M.A.A., AYTEKIN, U. (1999): Removal of uranium from aqueous solutions by diatomite (Kieselguhr). – *J. of Radioanal. and Nuclear Chemistry*, 240(3): 973 - 976.
- AZIZ, H.A., OTHMAN, N., YUSUFF, M.S., BASRI, D.R.H., ASHAARI, F.A.H., ADLAN, M.N., OTHMAN, F., JOHARI, M., PERWIRA, M. (2001): Removal of copper from water using limestone filtration technique - Determination of mechanism of removal. – *Env. Int.*, 26: 395 - 399.
- AZNAR, A.J., SANZ, J., RUIZ-HITZKY, E. (1992): Mechanism of the grafting of organosilanes on mineral surfaces. IV. Phenyl derivatives of sepiolite and polyorganosiloxanes. – *Colloid Polym. Sci.*, 270: 165 - 176.
- BAKER, M.J., BLOWES, D.W., PTACEK, C.J. (1998): Laboratory Development of Permeable Reactive Mixtures for the Removal of Phosphorus from Onsite Wastewater Disposal Systems. – *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2308 - 2316.
- BAKKE, M. & KISS, A. (1990): Zeolites.- In: DORFNER, K. (Ed): Ion exchangers, Ann Arbor Science, 473 - 491.
- BANERJEE, K., CHEREMISINOFF, P.N., CHENG, S.L. (1997): Adsorption Kinetics of o-Xylene by Flyash. – *Wat. Res.*, 31(2): 249 - 261.
- BARRER, R.M. (1982): *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. - Pergamon Press, London, 360 S.
- BARRER, R.M. (1984): Sorption by Zeolites. – In: RIBEIRO, F.R., RODRIGUES, A.E., ROLLMANN, L.D., NACCHACHE, C. (Eds.): *Zeolites: Science and Technology*; NATO ASI Series E: Applied Science, 80: 227 - 259.
- BEITINGER, E. & BÜTOW, E. (1997): Konstruktive und herstellungstechnische Anforderungen an unterirdische, durchströmte Reinigungswände zur in-situ Dekontamination. - In: LÜHR, H.-P. (Ed.), *Kongreß Grundwassersanierung 1997*, IWS-Schriftenreihe TU Berlin, 28: 342 - 356.

- BENDA, L. (1981): Kieselgur (Diatomit). - Aus: Lagerstätten der Steine, Erden und Industriemineralien, Verlag Chemie, Schriftenreihe der GDMB, 18: 133 - 140.
- BENDA, L. & MATTIAT, B. (1977): Die Kieselgur-Lagerstätten Niedersachsens - II Rohstoff-analyse und Qualitäts-Kennzeichnung im Hinblick auf die Verwertbarkeit. - Geol. Jb., D22: 3 - 107, Hannover.
- BENNER, S.G., BLOWES, D.W., PTACEK, C.J. (1997): A Full-Scale Porous Reactive Wall for Prevention of Acid Mine Drainage. - GWMR Fall, 17(4): 99 - 107.
- BIESTER, H., SCHUHMACHER, P., MÜLLER, G. (2000): Effectiveness of mossy tin filters to remove mercury from aqueous solution by Hg(II) reduction and Hg(0) amalgamation. - Wat. Res., 7: 2031 - 2036.
- BIRKE, V., BURMEIER, H., ROSENAU, D. (2001): Reaktive Wände zur innovativen Altlastensanierung-Vorstellung des BMBF-Verbundvorhabens RUBIN. - In: BURKHARDT, G., EGLOFFSTEIN, T., CZURDA, K. (Eds.): Altlasten 2001 - Neue Verfahren zur Sicherung und Sanierung, Beiträge zum Seminar, ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe, 4: 37 - 46.
- BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., MARTIN, G. (1984): Removal of heavy metals from waters by means of Natural Zeolites. - Water Res., 18(12): 1501 - 1507.
- BLOWES, D.W., PTACEK, C.J., BENNER, S.G., MC RAE, C.W.T., BENNETT, T.A., PULS, R.W. (2000): Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. - J. of Cont. Hydrol., 45: 123 - 137.
- BODEK, I., LYMAN, W.J., REEHL, W.F., ROSENBLATT, D.H. (EDS.) (1988): Environmental Inorganic Chemistry - Properties, Processes, and Estimation Methods. - Special Publication Series SETAC, Pergamon Press, New York, Kap. 7.10 (Hg).
- BOLDT-LEPPIN, B.E.J., HAUG, M.D., HEADLEY, J.V. (1996): Use of Organophilic Clay in Sand-Bentonite as a Barrier to Diesel Fuel. - Can. Geotech, 33: 705 - 719.
- BOTTERO, J.Y., KHATIB, K., THOMAS, F., JUCKER, K., BERSILLON, J.L., MALLEVIEALLE, J. (1994): Adsorption of Atrazine onto Zeolites and Organoclays, in the Presence of Background Organics. - Wat. Res., 28(2): 483 - 490.
- BOWMAN, R.S. (1999): Pilot-Scale Testing of a Surfactant-Modified Zeolite PRB. - EPA 542-N-99-002, Ground Water Currents, 3 - 4.
- BOWMAN, R.S., HAGGERTY, G.M., HUDDLESTON, R.G., NEEL, D., FLYNN, M.M. (1995): Sorption of Nonpolar Organic Compounds, Inorganic

- Cations, and Inorganic Oxyanions by Surfactant Modified Zeolites. – In: Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation, Sabatini, D.A., Knox, R.C., Harvell, J.H. (Eds.), ACS Symposium Series 594: 55 - 64, San Diego, Californien.
- BOYD, S.A., LEE, J-F., MORTLAND, M.M. (1988): Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. – *Nature*, 333: 345 - 347.
- BOYD, S.A., MORTLAND, M.M., CHIOU, C.T. (1988): Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethylammonium-Smectite. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 652 - 657.
- BRECK, D.W. (1974): Zeolite Molecular Sieves. - New York (Wiley), 771 S.
- BROWN, P.A., GILL, S.A., ALLEN, S.J. (2000): Metal Removal from Wastewater using Peat. – *Wat. Res.*, 34(16): 3907 – 3916.
- BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E., RAO, P.S.C. (1989): Modeling the Transport of Solutes Influenced by Multiprocess Nonequilibrium. – *Water Res. Res.*, 25(9): 1971 - 1988.
- BRUSSEAU, M.L., LARSEN, T., CHRISTENSEN, T.H. (1991): Rate-Limited Sorption and Non-equilibrium Transport of Organic Chemicals in Low Organic Carbon Aquifer Materials. - *Water Res. Res.*, 27(6): 1137 - 1145.
- BRUSSEAU, M.L. (1991): Application of a Multiprocess Nonequilibrium Sorption Model to Solute Transport in a Stratified Porous Medium. – *Wat. Res. Res.*, 27(4): 589 - 595.
- BRUX, G. (1998): Durchströmte Reaktionswände als passive Sanierungsverfahren für Grundwasser- und Bodenverunreinigungen. – *EP*, (11): 48 - 51.
- BURRIS, D.R. & ANTWRORTH, C.P. (1992): In situ modification of an aquifer material by a cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants. – *J. Cont. Hydrol.*, 10: 325 - 337.
- CADENA, F. & CAZARES, E. (1996): Use of organozeolites for the removal of organic contaminants from water. – In SAHWNEY, B. (Ed): CMS Workshop Lectures, Organic Pollutants in the Environment, The Clay Mineral Society, Boulder, 8: 70 - 94.
- CAMERON, D.R. & KLUTE, A. (1977): Convective-Dispersive Solute Transport with a Combined Equilibrium and Kinetic Adsorption Model. – *Wat. Res. Res.*, 13(1): 183 - 188.
- CANTRELL, K.J., MARTIN, P.F., SZECOSODY, J.E. (1994): Clinoptilolite as an in-situ permeable barrier to strontium migration in ground water. – In: GEE, GLENDON W.; WING, N. RICHARD (Eds): In-Situ Remediation

- tion Scientific Basis for Current and Future Technologies, 33<sup>rd</sup> Hanford Symposium, Columbus 1994, 839 - 850.
- CANTRELL, K.J., KAPLAN, D.I., WIETSMA, T.W. (1995): Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. – *J. Haz. Mat.*, 42: 201 - 212.
- CHEN, N.Y. (1976): Hydrophobic Properties of Zeolites. – *J. Phys. Chem.*, 80(1): 60 - 64.
- CHEN, Y.L., CHEN, S., FRANK, C., ISRAELACHVILI, J. (1992): Molecular Mechanisms and Kinetics during the Self-Assembly of Surfactant Layers. – *J. Colloid Interface Sci.*, 153(1): 244 - 265.
- CHEN, X., WRIGHT, J.V., CONCA, J.L., PEURUNG, L.M. (1997): Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite. – *Environ. Sci. Technol.*, 31(3): 624 - 631.
- CHHABRA, R., PLEYSIER, J., CREMERS, A. (1975): The measurement of the cation exchange capacity and exchangeable cations in soils: A new method. – *Proc. Int. Clay Conf.*: 439 - 449; Wilmette.
- CHIARLE, S., RATTO, M., ROVATTI, M. (2000): Mercury Removal from Water by Ion Exchange Resins Adsorption. – *Wat. Res.*, 34(11): 2971 - 2978.
- CHIOU, C.T., PETERS, L.J., FREED, V.H. (1979): A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds. – *Science*, 206: 831 - 832.
- CHIOU, C.T., PORTER, P.E., SCHMEDDING, D.W. (1983): Partition Equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. – *Environ. Sci. Technol.*, 17(4): 227 - 231.
- CHIOU, C.T., KILE, D.E., RUTHERFORD, D.W., SHENG, G., BOYD, S.A. (2000): Sorption of Selected Organic Compounds from Water to a Peat Soil and Its Humic-Acid and Humic Fractions: Potential Sources of the Sorption Nonlinearity. – *Environ. Sci. Technol.*, 24(7): 1254 - 1258.
- CHRISTEN, H.R. & VÖGTLE, F. (1990): *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*. – 1. Auflage, Bd. 2, 788 S., Otto-Salle-Verlag, Frankfurt am Main.
- CHRISTOSKOVA, ST. & STOYANOVA, M. (2001): Degradation of Phenolic Waste Waters over Ni-Oxide. – *Wat. Res.*, 35(8): 2073 - 2077.
- COHEN, A.D., ROLLINS, M.S., ZUNIC, W.M., DURIG, J.R. (1991): Effects of chemical and physical differences in peats on their ability to extract hydrocarbons from water. – *Wat. Res.*, 25(9): 1047 - 1060.

- COUGHLIN, R.W., DESHAIES, M.R., DAVIS, E.M. (1990): Chitosan in Crab Shell Wastes Purifies Electroplating Wastewater. – *Env. Prog.*, 9(1): 35 - 39.
- COUILLARD, D. (1994): The use of Peat in Wastewater Treatment. – *Wat. Res.*, 28(6): 1261 - 1274.
- COUPAL, B. & LALANCETTE, J.-M. (1976): The Treatment of Waste Waters with Peat Moss. – *Wat. Res.*, 10: 1071 - 1076.
- CRIST, R.H., MARTIN, J.R., CHONKO, J., CRIST, D.R. (1996): Uptake of metals on peat moss: An ion exchange process. – *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2456 - 2461.
- CURKOVIC, L., CERJAN-STEFANOVIC, S., RASTOVEAN-MOIE, A. (2001): Batch  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  Removal by Electric Furnace Slag. – *Wat. Res.*, 35(14): 3436 - 3440.
- CZURDA, K. (1999): Reactive Walls with fly ash zeolites as surface active components. – In: Kodama, H., Mermut, A.R., and Torrance, J.K. (Eds.), *Clays for our future*, Proc. 11<sup>th</sup> Int. Clay Conf., Ottawa, Canada, June 1997: 153 - 156.
- DAHMKKE, A. (1997): Aktualisierung der Literaturstudie „Reaktive Wände“, pH-redoxreaktive Wände. – Landesamt für Umweltschutz, Karlsruhe, 71 S.
- DAHMKKE, A., FÖRSTNER, U., GERTH, J., KAYSER, O.-A., WOLL, T. (2000): Immobilization of Arsenic Using Reactive Wall Techniques. - Proc. of the ConSoil 2000 (18. - 22.09.2000), Leipzig, S. 1298.
- DAHMKKE, A., LENSING, H.J., SCHÄFER, D., SCHÄFER, W., WÜST, W. (1996): Perspektiven der Nutzung geochemischer Barrieren – Ein Konzept zur In-situ-Sanierung und Sicherung von Grundwasserkontaminationen. – *Geowissenschaften*, 14: 186 - 192.
- DAY, S. R., O'HANNESIN, S.F., MARSDEN, L. (1999): Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. – *J. Haz. Mat.*, B67: 285 - 297.
- DE CASTRO DANTAS, T.N., DANTAS NETO, A.A., DE A. MOURA, M.C.P. (2001): Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Diatomite treated with Microemulsion. – *Wat. Res.*, 35(9): 2219 - 2224.
- DEL CUL, G.D., BOSTICK, W.D., TROTTER, D.R., OSBORNE, P.W. (1993): Technecium-99 Removal form Process Solutions and Contaminated Groundwater. – *Sep. Sci. Technol.*, 28(1-3): 551 - 564.

- DIMITROVA, S.V. & MEHANDGIEV, D.R. (1998): Lead Removal from Aqueous Solutions by Granulated Blast-Furnace Slag. – *Wat. Res.*, 32(11): 3289 - 3292.
- DONNER, C., ZULLEI-SEIBERT, N., REMMLER, F., SCHÖTTLER, U., GRATHWOHL, P. (2000): Groundwater Protection by Reactive-Barrier-Systems. - Proc. of the ConSoil 2000 (18. - 22.09.2000), Leipzig, 1462 - 1467.
- DYER, A. (1988): Introduction to zeolite molecular sieves. - New York (Wiley), 149 S.
- DZOMBAK, D.A. & LUTHY, R.G. (1984): Estimating Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils. - *Soil Sci.*, 137(5): 292 - 308.
- EDEL, H.-G. & VOIGT, T. (2001): Aktive und passive Grundwassersanierung - Ein Verfahrens- und Kostenvergleich. – *TerraTech*, (1): 40 - 44.
- EICHENMÜLLER, B., BUNKE, G., BEHREND, K., BUCHHOLZ, R., GÖTZ, P. (1997): Adsorption of Acenaphthene on Porous Organic Polymers. – *J. of Env. Eng.*, 123(9): 836 - 841.
- EL-DIB, M.A., MOURSAY, A.S., BADAWY, M.I. (1978): Role of Adsorbents in the Removal of Soluble Aromatic Hydrocarbons from Drinking Water. - *Water Res.*, 12: 1131 –1 137.
- ENGEL, W. (1985): Die Molekularen Silikatstrukturen und die Schalensubstanz der Diatomeen. - In: *Schalen in Natur und Technik - Diatomeen I*, Karl Krämer Verlag, S. 210.
- EPA (1995): In Situ Remediation Technology Status Report: Treatment Walls. - U.S. EPA, EPA 542-K-94-004, 27 S.
- EPA (1998): Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. – U.S. EPA Remedial Technology Fact Sheet, EPA/600/R-98/125: 102 S.
- EPA (1999): Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers. - U.S. EPA, EPA 542-R-99-002, 114 S.
- EPA (1999a): NATO/CCMS Pilot Study, Annual Report, No. 235, EPA/542/R-99/007, 187 S.
- EPA (2000): Abiotic In Situ Technologies for Groundwater Remediation Conference. – Proceedings, Dallas, Texas, Aug. 31- Sept. 2, 1999, EPA/625/R-99/012, 92 S.
- FABIAN, H. (1980): Copper. – In: *Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie*, Ed: Bartholome, E., 4. Auflage, Vol. A7, Bd. 19: 471 - 523.

- FERREIRA, L.M. & DE CARVALHO, J.M.R. (1997): Mercury Removal from Chloro-Alkali Plant Waste Waters by Ion Exchange. – *Env. Tech.*, 18: 433 - 440.
- FETTER, C.W. (1999): *Contaminant Hydrogeology*. – 500 S., zweite Auflage, Prentice Hall, New Jersey.
- FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. (1979): *Groundwater*. – 604 S., Englewood Cliffs (Prentice Hall Inc.), New York.
- GAVASKAR, A.R. (1999): Design and construction techniques for permeable reactive barriers. – *J. Haz. Mat.*, 68: 41 - 71.
- GAVASKAR, A., GUPTA, N., SASS, B., JANOSY, R., HICKS, J. (2000): *Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation*. – Strategic Environmental Research and Development Program SERDP, Batelle Press Columbus, Ohio, No. F086378-D-6004: 247 S.
- GERTH, J. (1985): *Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedenen Bodenkomponenten*. – 267 S., Diss. Universität Kiel.
- GILLHAM, R.W. & O'HANNESIN, S.F. (1994): Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. - *Ground Water*, 32(6): 958 - 987.
- GILLHAM, R.W. (1998): *Development of Iron-Based Reactive Barrier Technologies for Remediation of Chlorinated Organic Contaminants in Groundwater*. - NATO/CCMS Pilot Study, Special Session on Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers, Feb. 22 - 28, 1998, Vienna, Austria, EPA 542-R-98-003: 17 - 21.
- GITIPOUR, S., BOWERS, M.T., BODOCSI, A. (1997): The Use of Modified Bentonite for Removal of Aromatic Organics from Contaminated Soil. – *J. of Colloid and Interface Sci.*, 196: 191 - 198.
- GOTTARDI, G. & GALLI, E. (1985): *Natural Zeolites*. - Springer Verlag, 409 S.
- GOTTFELD, W. (1993): RP-HPLC für Anwender. – In: GRUBER, U. & KLEIN, W. (Eds.), VCH-Verlag, S. 27 - 33, Weinheim.
- GRADEV, G.D., MILANOV, M.V., PRODANOV, Y.D., STEPHANOV, G.I. (1978): A study of sorption properties of natural calcium Clinoptilolite by using radioactive indicators. – *J. Radioanal. Chem.*, 45: 103 - 114.
- GRATHWOHL, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hy-

- drocarbons: Implications on  $K_{OC}$  correlations. – *Env. Sci. Tech*, 24(11): 1687 - 1693.
- GU, B., PHELPS, T.J., LIANG, L., DICKEY, M.J., ROH, Y., KINSALL, B.L., PALUMBO, A.V., JACOBS, G.K. (1999): Biochemical Dynamics in Zero-Valent Iron Columns: Implications for Permeable Reactive Barriers. – *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2170 - 2177.
- GUIBAL, E., JANSSON-CHARRIER, M., SAUCEDO, I., LE CLOIREC, P. (1995): Enhancement of Metal Ion Sorption Performance of Chitosan: Effect of the Structure on the Diffusion Properties. – *Langmuir*, 11: 591 - 598.
- GUIBAL, E., MILOT, C., TOBIN, J.M. (1998): Metal-Anion Sorption by Chitosan Beads: Equilibrium and Kinetic Studies. – *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 1454 - 1463.
- GUO, L., WAGENET, R.B., HUTSON, J.L., BOAST, C.W. (1997): Nonequilibrium Transport of Reactive Solutes through Layered Soil Profiles with Depth-Dependent Adsorption. – *Environ. Sci. Technol.*, 31(8): 2331 - 2338.
- HAGGERTY, G.M. & BOWMAN, S. (1994): Sorption of Chromate and other Inorganic Anions by Organo-Zeolite. – *Environ. Sci. Technol.*, 28(3): 452 - 458.
- HAIR, M.J. & HERTL, W. (1969): Reactions of Chlorosilanes with Silica Surfaces. – *J. Phys. Chem.*, 73: 2372 - 2378.
- HAN, I., SCHLAUTMAN, M.A., BATCHELOR, B. (2000): Removal of Hexavalent Chromium from Groundwater by Granular Activated Carbon. – *Wat. Env. Res.*, 72(1): 29 - 39.
- HANSCH, C., QUINLAN, J.E., LAWRENCE, G.L. (1968): The Linear Free-Energy Relationship between Partition Coefficients and the Aqueous Solubility of Organic Liquids. – *J. Org. Chem.*, 33 (1): 347 - 350.
- HARRIES-REES, K. (1994): Diatomite-Stability under threat? – *Industrial Minerals*, 319(4): 31 - 43.
- HASSETT, J. J., BANWART, W.L., WOOD, S.G., MEANS, J.C. (1981): Sorption of  $\alpha$ -Naphthol: Implications Concerning the Limits of Hydrophobic Sorption. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45: 38 - 42.
- HAUFFE, K. & MORRISON, S.R. (1974): Adsorption. – Walter de Gruyter-Verlag, 190 S.
- HAY, R.M. (1976): Geologic occurrence of zeolites. – In: SAND, L.B. & MUMPTON, F.A. (Eds.): *Natural Zeolites – Occurrence, Properties, Use*: 135 - 143; New York (Pergamon Press).

- HEDIN, R.S., WATZLAF, G.R., NAIRN, R.W. (1994): Passive Treatment of Acid Mine Drainage with Limestone. – J. Env. Qual., 23: 1338 - 1345.
- HINDARASO, H., ISMADJI, S., WICAKSANA, F., MUDJIJATI, S., INRASWATI, N. (2001): Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. – J. Chem. Eng. Data, 46: 788 - 791.
- HO, Y.S. & MC KAY, G. (1999): Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat. – Adsorption, 5: 409 - 417.
- HO, Y.S. & MC KAY, G. (2000): The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat. – Wat. Res., 34(3): 735 - 742.
- HOLLEMAN, A. & WIBERG, N. (1995): Lehrbuch der Anorganischen Chemie.- Walter de Gruyter Verlag, 101. Aufl., 2033 S.
- HUANG, C.P. & ROADS, E.A. (1989): Adsorption of Zn(II) onto Hydrous Aluminosilicates. - J. Colloid Interface Sci., 131(2): 289 - 306.
- HUANG, C.P. & WIRTH, P.K. (1982): Activated Carbon for Treatment of Cadmium Wastewater. – J. of the Env. Eng. Div., 108: 1280 - 1299.
- HUANG, C.P. & WU, M.H. (1977): The Removal of Chromium (VI) from Dilute Aqueous Solution by Activated Carbon. – Wat. Res., 11: 673 - 679.
- HUDDLESTON, R.E. (1990): Surface-altered hydrophobic zeolites as sorbents for hazardous organic compounds. - Hydrology Open File Report No. H90-8; New Mexico Institut of Mining and Technology; Socorro, NM, 85 S.
- HUTTENLOCH, P., ROEHL, K.E., CZURDA, K. (2001): Sorption of Nonpolar Aromatic Contaminants by Chlorosilane Surface Modified Natural Minerals. – Env. Sci. Technol., 35(21): 4260 - 4264.
- ICDD – INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (1983): Mineral Powder Diffraction File: Data Book. - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1168 S., Swarth-more.
- ILLIAS, H.-J. & RAKEL, K. (2000): Grundwassersanierung eines ehemaligen Gaswerkstandortes mit Hilfe von makro-porösem Polymer. – Terra-Tech, 3/2000: 35 - 38.
- JANDER, G. & BLASIUS. E. (1989): Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. - Hirzel Verlag Stuttgart, 13. Auflage, 554 S.
- JANSEN, T. & GROOTERHORST, A. (1999): Perspektive einer Sanierungstechnik - Reaktive Wände. – UmweltMagazin, 7/8: 38 - 39.

- JASMUND, K. & LAGALY, G. (1993): Tone und Tonminerale – Strukturen, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. – Steinkopff Verlag Darmstadt, 490 S.
- JAYNES, W.F. & BOYD, S.A. (1991): Hydrophobicity of Siloxane Surfaces in Smectites as Revealed by Aromatic Hydrocarbons Adsorption from Water. – *Clays and Clay Minerals*, 39(4): 428 - 436.
- JONES, C.W., TSUJI, K., DAVIS, M.E. (1998): Organo-functionalized molecular sieves as shape selected catalysts. – *Nature*, 393(7): 52 - 54.
- KANG, S-J. & WADA, K. (1988): An Assessment of the Effectiveness of Natural Zeolites for Removal of Ammonium and Zinc from their Dilute Solution. - *Appl. Clay Science*, 3: 281 - 290.
- KAO, C.M. & LEI, S.E. (2000): Using a Peat Biobarrier to Remediate PCE/TCE Contaminated Aquifers. – *Wat. Res.*, 34(3): 835 - 845.
- KARICKHOFF, S.W. (1981): Semi-Empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils. – *Chemosphere*, 10(8): 833 - 846.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., SCOTT, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. - *Wat. Res.*, 13: 241 - 248.
- KESRAOUL-OUKL, S., CHEESEMAN, C., PERRY, R. (1993): Effects of Conditioning and Treatment of Chabazite and Clinoptilolite Prior to Lead and Cadmium Removal. - *Environ. Sci. Technol.*, 27: 1108 - 1116.
- KIENLE, H. & BÄDER, E. (1980): Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung. – Enke Verlag Stuttgart, 213 S.
- KIM, J.-Y., PARK, J.K., EDIL, T.B. (1997): Sorption of Organic Compounds in the Aqueous Phase onto Tire Rubber. – *J. Env. Eng.*, 123(9): 827 - 835.
- KIM, J.-Y., COHEN, C., SHULER, M.L., LION, L.W. (2000): Use of Amphiphilic Polymer Particles for In Situ Extraction of Sorbed Phenanthrene from a Contaminated Aquifer Material. – *Environ. Sci. Technol.*, 34: 4133 - 4139.
- KINZELBACH, W. & RAUSCH, R. (1995): Grundwassermodellierung – Eine Einführung mit Übungen. – Gebrüder Bornträger, Berlin, 283 S.
- KLEIN, R. & SCHAD, H. (2000): Results from a Full Scale Funnel-and-Gate System at the BEKA Site Tübingen (Germany) using Zero-Valent Iron. - *Proc. of ConSoil 2000*, 18.-22-09.2000, Leipzig, S. 917 - 923; London (Telford).
- KLOTZ, D., LANG, H., MOSER, H., BEHRENS, H. (1982): Ausbreitung von Radionukliden der Elemente I, Sr, Cs und Ce in oberflächennahen

- Lockergesteinen. – GSF-Bericht R 289, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, 84 S., München.
- KNOCKE, W.R. & HEMPHILL, L.H. (1981): Mercury(II) Sorption by Waste Rubber. – *Wat. Res.*, 15: 275 - 282.
- KOH, S. & DIXON, J.B. (2001): Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. – *Appl. Clay Sci.*, 18: 111 - 122.
- KÖBER, R., EBERT, M., SCHÄFER, D., DAHMKE, A. (2001): Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle in Reaktionswänden zur Sanierung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser. – *Altlasten Spektrum*, 2: 91 - 95.
- KRAFT, S., SCHÜTH, CH., GRATWOHL, P. (2000): The Influence of Groundwater Specific Parameters on the Performance of In-Situ Reactors Based on the Example of In-Situ Activated-Carbon-Filtration. - *Proc. Con-Soil 2000*, 18.-22.09.2000, Leipzig, S. 939 - 942; London (Telford).
- KRISHNA, B.S., MURTY, D.S.R., PRAKASH, B.S.J. (2000): Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay. – *J. Coll. Interf. Science*, 229: 230 – 236.
- KRISHNAN, S.V., GULLETT, B.K., JOZEWICZ, W. (1994): Sorption of elemental Mercury by Activated Carbon. – *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1506 - 1512.
- KRUMHANSL, J.L., BRADY, P.V., ANDERSON, H.L. (2001): Reactive barriers for <sup>137</sup>Cs retention. – *J. Cont. Hydrol.*, 47: 233 - 240.
- KÜMMEL, R. & WORCH, E. (1990): Adsorption aus wäßrigen Lösungen. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1. Auflage, 293 S.
- KURITA, K., KOYAMA, Y., TANIGUCHI, A. (1986): Studies on Chitin. IX. Chrosslinking of Water-Soluble Chitin and Evaluation of the Products as Adsorbents for Cupric Ion. – *J. of Appl. Polymer Science*, 31: 1169 - 1176.
- LAMBERT, S.M. (1968): Omega ( $\Omega$ ), a Useful Index of Soil Sorption Equilibria. - *J. Agr. Food Chem.*, 16 (2): 340 - 350.
- LANGELLA, A., PANSINI, M., CAPPELLETTI, P., GENNARO, B., GENNARO, M., COLELLA, C. (2000): NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> exchange for Na<sup>+</sup> in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. – *Microporous and Mesoporous Materials*, 37(3): 337 - 343.
- LANGGUTH, H.-R. & VOIGT, R. (1980): *Hydrologische Methoden*. – Springer-Verlag, 486 S., Berlin.

- LAWA, LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (1994): Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Bearbeitung von Grundwasserschäden – Stuttgart, Januar 1994.
- LE CLOIREC, P., BRASQUET, C., SUBRENAT, E. (1997): Adsorption onto Fibrous Activated Carbon: Application to Water Treatment. – *Energy and Fuels*, 11: 331 - 336.
- LEPPERT, D. (1990): Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water. – *Min. Eng.*, 42(6): 604 - 608.
- LEYVA, A.G., MARRERO, J., SMICHOWSKI, P., CICERONE, D. (2001): Sorption of Antimony onto Hydroxyapatite. – *Environ. Sci. Technol.*, 35(18): 3669 - 3675.
- LI, Z. & BOWMAN, R. S. (1997): Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite. – *Environ. Sci. Technol.*, 31(8): 2407 - 2412.
- LI, Z. & BOWMAN, R.S. (1998): Sorption of Perchloroethylene by Surfactant-Modified Zeolite as controlled by Surfactant Loading. – *Environ. Sci. Technol.*, 32(15): 2278 - 2282.
- LI, Z., BURT, T., BOWMAN, R.S. (2000): Sorption of Ionizable Organic Solutes by Surfactant-Modified Zeolite. – *Environ. Sci. Technol.*, 34(17): 3756 - 3760.
- LI, Z., JONES, H.K., BOWMAN, R.S., HELFERICH, R. (1999): Enhanced Reduction of Chromate and PCE by Pelletized Surfactant-Modified Zeolite/Zerivalent Iron. – *Environ. Sci. Technol.*, 33(23): 4326 -4330.
- LIEBAU, F. (1985): *Structural Chemistry of Silicates*. - Springer Verlag, 347 S.
- LION, L.W., STAUFFER, T.B., MACINTYRE, W.G. (1990): Sorption of hydrophobic compounds on aquifer materials: analysis methods and the effect of organic carbon. - *J. Cont. Hydr.*, 5: 215 - 234.
- LITTIG, V. (2001): *Reaktionswände für die Grundwassersanierung: Dimensionierung und Modellierung von Säulenexperimenten mit natürlichen Zeolithen*. – Unveröff. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 90 S.
- LOPEZ-DELGADO, A., PEREZ, C., LOPEZ, F.A. (1998): Sorption of Heavy Metals on Blast Furnace Sludge. – *Wat. Res.*, 32(4): 989 - 996.
- MA, Q.Y., TRAINA, S.J., LOGAN, T.J., RYAN, J. (1993): In Situ Lead Immobilization by Apatite. – *Environ. Sci. Technol.*, 27(9): 1803 - 1810.
- MACKAY, D.M. & CHERRY, J.A. (1989): Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation. – *Environ. Sci. Technol.*, 23(6): 630 - 636.

- MACKENZIE, P.D., HORNEY, D.P., SIVAVEC, T.M. (1999): Mineral Precipitation and porosity losses in granular iron columns. – *J. of Haz. Mat.*, 68: 1 - 17.
- MALLIOU, E., LOIZIDOU, M., SPYRELLIS, N. (1994): Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite. – *Sci. of the Total Environment*, 149:139 - 144.
- MARAQA, M.A., ZHAO, X., WALLACE, R.B., VOICE, T.C. (1998): Retardation Coefficients of Nonionic Organic Compounds Determined by Batch and Column Techniques. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62: 142 - 152.
- MARININ, D.V. & BROWN, G.N. (2000): Studies of sorbent/ion-exchange materials for the removal of radioactive strontium from liquid radioactive waste and high hardness groundwaters. – *Waste Management*, 20: 545 - 553.
- MARTIN, T.A. & KEMPTON, J.H. (2000): In Situ Stabilization of Metal-Contaminated Groundwater by Hydrous Ferric Oxide: An Experimental and Modeling Investigation. – *Environ. Sci. Technol.*, 34: 3229 - 3234.
- MC KAY, G. & PORTER, J.F. (1997): Equilibrium Parameters for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc Ions onto Peat. – *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 69: 309 - 320.
- MC MAHON, P.B., DENNEHY, K.F., SANDSTROM, M.W. (1999): Hydraulic and Geochemical Performance of a Permeable Reactive Barrier Containing Zero-Valent Iron, Denver Federal Center. – *Ground Water*, 37(3): 396 - 404.
- MC MURTY, D.C. & ELTON, R.O. (1985): New Approach to In-Situ Treatment of Contaminated Groundwaters. – *Env. Progr.*, 4(3): 168 - 170.
- MEGGYES, T. & SIMON, F.-G. (2000): Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Groundwater Using Permeable Reactive Barriers, Part 2: Engineering of permeable reactive barriers. – *Land Contamination & Reclamation*, 8(3): 175 - 187.
- MEGGYES, T., TÜNNEMEIER, T., SIMON, F.-G. (2001): Einführung in die Technologie der reaktiven Wände. - In: BURKHARDT, G., EGLOFFSTEIN, T., CZURDA, K. (Eds.): *Altlasten 2001 – Neue Verfahren zur Sicherung und Sanierung*, Beiträge zum Seminar, ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe,4: 27 - 36.
- MEIER, W.M. & OLSEN, D.H. (1992): *Atlas of zeolite structure types*. – 3<sup>rd</sup> Edition, 200 S., London (Butterworth-Heinemann).
- MEIER, L.P., NUEESCH, R., MADSEN, F.T. (2001): Organic Pillared Clays. – *J. Coll. Int. Sci.*, 238: 24 – 32.

- MERIAN, E. & ZANDER, M. (1982): Volatile Aromatics. – In: The Handbook of Environmental Chemistry – Anthropogenic Compounds, In: HUTZINGER, O. (Ed.), Springer-Verlag Berlin, Vol. 3, Part B: 117 - 161.
- MILLER, C.T. & WEBER, W.J. JR. (1988): Modeling the Sorption of Hydrophobic Contaminants by Aquifer Materials (II): Column Reactor Systems. – *Wat. Res.*, 22(4): 465 - 474.
- MISHRA, S.P. & SINGH, V.K. (1999): Removal of zinc and mercury ions from aqueous solution by hydrous ceric oxide. – *J. of Radioanal. and Nuclear Chemistry*, 241(1): 145 - 149.
- MITCHELL, P. (1997): Reactive Walls. – *Industrial Wastewater*, 7/8: 33 - 37.
- MISAEALIDES, P. & GODELITSAS, A. (1995): Removal of heavy metals from aqueous solutions using pretreated natural zeolitic materials: the case of Mercury (II). – *Toxicological and Environmental Chemistry*, 51: 21 - 29.
- MOHAN, D., GUPTA, V.K., SRIVASTAVA, S.K., CHANDER, S. (2001): Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertiliser waste. – *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177: 169 - 181.
- MONTEIL-RIVERA, F., MASSET, S., DUMONCEAU, J., FEDORFF, M., JEANJEAN, J. (1999): Sorption of selenite ions on hydroxyapatite. – *J. Mat. Sci. Let.*, 18: 1143 - 1145.
- MORENO, N., QUEROL, X., AYORA, C., PEREIRA, C.F., JANSSEN-JURKOVICOVA, M. (2001): Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the Purification of Acid Mine Waters. – *Environ. Sci. Technol.*, 35(17): 3526 - 3534.
- MORRISON, S.J. & SPANGLER, R.R. (1992): Extraction of Uranium and Molybdenum from Aqueous Solutions: A Survey of Industrial Materials for Use in Chemical Barriers for Uranium Mill Tailings Remediation. – *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1922 - 1931.
- MORRISON, S.J. & SPANGLER, R.R. (1993): Chemical Barriers for Controlling Groundwater Contamination. – *Env. Prog.*, 12(3): 175 - 181.
- MORRISON, S.J. & SPANGLER, R.R. (1995a): Adsorption of uranium(VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high concentrations of dissolved carbon (IV) and sulfur(VI). – *J. Cont. Hydrol.*, 17: 333 - 346.
- MORRISON, S.J. & SPANGLER, R.R. (1995b): Coupled reaction/transport modeling of a chemical barrier for controlling uranium(VI) contamination in groundwater. – *J. Cont. Hydrol.*, 17: 347 - 363.

- MORRISON, S.J., METZLER, D.R., CARPENTER, C.E. (2001): Uranium Precipitation in a Permeable Reactive Barrier by Progressive Irreversible Dissolution of Zerovalent Iron. – *Env. Sci. Technol.*, 35(2): 385 - 390.
- MORTIMER, C.E. (1987): *Chemie – Basiswissen der Chemie*. – Georg Thieme Verlag Stuttgart, 5. Auflage, 660 S.
- MULLIGAN, C.N., YONG, R.N., GIBBS, B.F. (2001): Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. – *Eng. Geol.*, 60: 193 – 207.
- MURPHY, E.M., ZACHARA, J.M., SMITH S.C. (1990): Influence of Mineral-Bound Humic Substances on the Sorption of Hydrophobic Organic Compounds. – *Env. Sci. Technol.*, 24(1): 1507 – 1516.
- NEEL, D. (1992): Quantification of BTX sorption to surface-altered zeolites. – Hydrology Open File Report No. H92-2, New Mexico Institute of Mining and Technology, 88 S.
- NIEDERBACHER, P. (2001): Monitoring long-term performance of permeable reactive barriers used for the remediation of contaminated groundwater. – SENSPOLE Workshop „Sensing Technologies For Contaminated Sites And Groundwater“, May 9-11, 2001, University of Alcalá, Madrid, Spain: 193 - 208.
- NIR, S., UNDA BEY TIA, T., YARON-MARCOVICH, D., EL-NAHHAL, Y., POLUBESOVA, T., SERBAN, C., RYTWO, G., LAGALY, G., RUBIN, B. (2000): Optimization of Adsorption of Hydrophobic Herbicides on Montmorillonite Preadsorbed by Monovalent Organic Cations: Interactions between Phenyl Rings. – *Env. Sci. Technol.*, 34(7): 1269 - 1274.
- NKEDI-KIZZA, P., BRUSSEAU, M.L., SURESH, P., RAO, P.S.C., HORNSBY, A.G. (1989): Non-equilibrium Sorption during Displacement of Hydrophobic Organic Chemicals and <sup>45</sup>Ca through Soil Columns with Aqueous and Mixed Solvents. – *Environ. Sci. Technol.*, 23: 814 - 820.
- NUTTALL, C.A. & YOUNGER, P.L. (2000): Zinc Removal from Hard, Circum-Neutral Mine Waters Using a Novel Closed-Bed Limestone Reactor. – *Wat. Res.*, 34(4): 1262 – 1268.
- OGAWA, M. (1998): Control of Interlayer Microstructures of a Layered Silicate by Surface Modification with Organochlorosilanes. – *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 7361 - 7362.

- O'HANNESIN, S.F. & GILLHAM, R.W. (1993): In Situ Degradation of Halogenated Organics by Permeable Reaction Wall. – Ground Water Currents, EPA/542/N-93/003: 1 - 2.
- O'HANNESIN, S.F. & GILLHAM, R.W. (1998): Long-Term Performance of an In Situ "Iron Wall" for Remediation of VOCs. – Ground Water, 36(1): 164 - 170.
- ORTIZ, N., PIRES, M.A.F., BRESSIANI, J.C. (2001): Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment. – Waste Management, 21: 631 - 635.
- OTT, N. (2000): Permeable Reactive Barriers for Inorganics. – prepared for US EPA, <http://www.clu-in.org>, Washington, 58 S.
- PANAYOTOVA, M.I. (2001): Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. – Waste Management, 21: 671 - 676.
- PANSINI, M. (1996): Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. – Mineral. Deposita, 31: 563 - 575.
- PEARLMAN, L. (1999): Subsurface Containments and Monitoring Systems: Barriers and Beyond (Overview Report). – EPA, <http://www.clu-in.org>, 61 S.
- PENICHE-COVAS, C., ALVAREZ, L.W., ARGÜELLES-MONAL, W. (1992): The Adsorption of Mercuric Ions by Chitosan. - J. of Appl. Polymer Science, 46: 1147 - 1150.
- PHILLIPS, D.H., GU, B., WATSON, D.B., ROH, Y., LIANG, L., LEE, S.Y. (2000): Performance Evaluation of a Zero Valent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characteristics. – Environ. Sci. Technol., 34: 4169 - 4176.
- PIATT, J.J., BACKHUS, D.A., CAPEL, P.D., EISENREICH, S.J. (1996): Temperature-Dependent Sorption of Naphthalene, Phenanthrene and Pyrene to Low Organic Carbon Aquifer Sediments. – Environ. Sci. Technol., 30(3): 751 - 760.
- PRADHAN, J., DAS, J., DAS, S., THAKUR, R.S. (1998): Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution Using Activated Red Mud. – J. Coll. Interf. Sci., 204: 169 - 172.
- PRADHAN, J., DAS, S., THAKUR, R.S. (1999): Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Using Activated Red Mud. – J. Coll. Interf. Sci., 217: 137 - 141.
- PREDEL, B. (1994): Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys – Group IV: Macroscopic Properties of Matter.

- In: Landolt-Börnstein, Eds.: Madelung, O. & Martienssen, W., Vol. 5: 168.
- PRIKRYL, J.D., JAIN, A., TURNER, D.R., PABALAN, T. (2001): Uranium<sup>VI</sup> sorption behaviour on silicate mineral mixtures. – *J. of Contaminant Hydrology*, 47: 241 - 253.
- PULS, R.W. & POWELL, R.M. (1997): Permeable Reactive Subsurface Barriers for the Interception and Remediation of Chlorinated Hydrocarbons and Chromium(VI) Plumes in Ground Water. – EPA/600/F-97/008 July 1997: 1 - 4.
- PULS, R.W., BLOWES, D.W., GILLHAM, R.W. (1999): Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elisabeth City, North Carolina. – *J. of Haz. Mat.*, 68: 109 - 124.
- RAU, I., GONZALO, A., VALIENTE, M. (2000): Arsenic(V) removal from aqueous solutions by iron(III) loaded chelating resin. – *J. of Radioanal. and Nucl. Chemistry*, 246(3): 597 - 600.
- REARDON, E.J. & WANG, Y. (2000): A Limestone Reactor for Fluoride Removal from Waste-waters. – *Environ. Sci. Technol.*, 34(15): 3247 - 3253.
- REED, B.E. & NONAVINAKERE, S.K. (1992): Metal Adsorption by Activated Carbon: Effect of Complexing Ligands, Competing Adsorbates, Ionic Strength, and Background Electrolyte. – *Sep. Sci. Technol.*, 27(14): 1985 - 2000.
- RIEBE, B., BORS, J., DULTZ, ST. (2001): Retardation capacity of organophilic bentonite for anionic fission products. – *J. of Contaminant Hydrology*, 47: 255 - 264.
- ROBERTSON, W.D. & CHERRY, J.A. (1995): In Situ Denitrification of Septic-System Nitrate Using Reactive Porous Media Barriers: Field Trials. – *Ground Water*, 33(1): 99 - 111.
- ROBERTSON, W.D., BLOWES, D.W., PTACEK, C.J., CHERRY, J.A. (2000): Long-Term Performance of In Situ Reactive Barriers for Nitrate Remediation. – *Ground Water*, 38(5): 689 - 695.
- ROBOLD, E. (1998): Vorstellung der „Funnel-and-Gate“-Sanierungstechnik am Beispiel des Gaswerkstandortes Karlsruhe-Ost. – *Mitt. d. Institutes und d. Versuchsanstalt für Geotechnik der TU Darmstadt*, 39: 137 - 151.
- ROCHMES, M. (2001): Funnel-and-Gate-System (Fe<sup>0</sup>-Reaktor) in Edenkobben-Bau und Inbetriebnahme einer Großanlage auf einem Industriegelände. – In: BURKHARDT, G., EGLOFFSTEIN, T., CZURDA, K. (Eds.): Alt-

- lasten 2001 – Neue Verfahren zur Sicherung und Sanierung, Beiträge zum Seminar, ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe, 4: 59 - 69.
- ROEHL, K.E. (1997): Experimentelle Untersuchungen zu Retardation und Bindungsformen von Schwermetallen in tonigen Barrieren. - *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 46: 197 S., Karlsruhe.
- ROEHL, K.E., CZURDA, K., SIMON, F.-G., MEGGYES, T. (2000): Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers used for the Remediation of Contaminated Water (EU FP5 Project PEREBAR)-Objectives and Approaches. – *ETCA Workshop on the Protection of European Water Resources*, Venedig, 21.-23.06.2000, 179 - 185.
- ROEHL, K.E., HUTTENLOCH, P., CZURDA, K. (2000a): Permeable Sorption Barriers for in-situ Remediation of Polluted Groundwater – Reactive Materials and Reaction Mechanisms. – *Green 3*, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Geotechnics Related to the European Environment, 21-23 June, Berlin 2000, chapter 41.
- ROEHL, K.E. & CZURDA, K. (2001): Reaktive Wände – Langzeitverhalten und Stabilität. In: BURKHARDT, G., EGLOFFSTEIN, T., CZURDA, K. (Eds.): *Altlasten 2001 – Neue Verfahren zur Sicherung und Sanierung*, Beiträge zum Seminar, ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe, 4: 27 - 36.
- ROWLEY, A.G., HUSBAND, F.M., CUNNINGHAM, A.B. (1984): Mechanism of Metal Adsorption from Aqueous Solutions by Waste Tire Rubber. – *Wat. Res.*, 18(8): 981 - 984.
- ROY, W.R. & GRIFFIN, R.A. (1985): Mobility of Organic Solvents in Water-Saturated Soil Materials. - *Env. Geol. Wat. Sci.*, 7(4): 241 - 247.
- SCHAD, H. & GRATHWOHL, P. (1998): Funnel-and-Gate Systems for In Situ Treatment of Contaminated Groundwater at Former Manufactured Gas Plant Sites. – *NATO/CCMS Special Session on Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers*, 1998, Vienna, Austria, EPA 542-R-98-003: 56 - 65.
- SCHAD, H. & TEUTSCH, G. (1998): Reaktive Wände - Aktueller Stand der Praxisanwendung. – *Geotechnik*, 21(2): 73 - 82.
- SCHAD, H., HAIST-GULDE, B., KLEIN, R., MAIER, D., MAIER, M., SCHULZE, B. (2000): Funnel-and-Gate at the Former Manufactured Gas Plant Site in Karlsruhe: Sorption Test Results, Hydraulic and Technical design, Construction. – *Proc. Of the ConSoil 2000*, 18. - 22.09.2000, Leipzig, S. 951 - 959.

- SCHERER, M.M., RICHTER, S., VALENTINE, R.L., ALVAREZ, P.J.J. (2000): Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean up. – Crit. Rev. in Environ. Sci. Technol., 30(3): 363 - 411.
- SCHIPPER, L.A. & VOJVODIC-VUKOVIC, M. (2000): Nitrate removal from groundwater and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdust. – Ecological Eng., 14: 269 - 278.
- SCHÜTH, C. (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser – Laborversuche. – Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), C19, 80 S.
- SCHULZ, H. & GRAMPP, H. (1978): Kieselgur-Eigenschaften und Verwendung. - Z. geol. Wiss., 6(7): 925 - 934, Berlin.
- SCHULZE, B. & MUBOTTER, T. (2001): Sanierung des ehemaligen Gaswerksgeländes Karlsruhe-Ost mit funnel-and-gate (Aktivkohle). - In: Altlasten 2001 – Neue Verfahren zur Sicherung und Sanierung, Beiträge zum Seminar, Ed.: Burkhardt, G., Egloffstein, T., Czurda, K., ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe, 4: 47 - 58.
- SCHWARTZ, D.L. (1999): Coal-Derived Humic Acid for Removal of Metals and Organic Contaminants. – Ground Water Currents, EPA 542-N-99-002, March, Issue 31: 1 - 2.
- SCHWEDT, G. (1995): Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis.- Georg Thieme Verlag, 441 S.
- SEDIVY, R.A., SHAFER, J.M., BILBREY, L.C. (1999): Design Screening Tools for Passive Funnel and Gate System. – Ground Water Monitoring and Remediation, 19: 125 - 133.
- SEMMENS, M.J. & MARTIN, W.P. (1988): The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of Clinoptilolite for metal ions. – Wat. Res., 22(5): 537 - 542.
- SEMMENS, M.J. & SEYFARTH, M. (1976): The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. – In: Sand & Mumpton (Ed.): Natural Zeolites, 517 - 526.
- SHARMA, D.C. & FORSTER, C.F. (1993): Removal of Hexavalent Chromium using Sphagnum Moss Peat. – Wat. Res., 27(7): 1201 - 1208.
- SHENG, G., XU, S., BOYD, A. (1999): A Dual Function Organoclay Sorbent for Lead and Chlorobenzene. – Soil Sci. Soc. Am. J., 63: 73 - 78.

- SHERMAN, J.D. (1978): Ion Exchange Separations with Molecular Sieve Zeolites.- In: Sherman, J.D. (Ed.): Adsorption and Ion Exchange Separations; AIChE Symp. Series, New York, 179(74): 98 - 116.
- SINEMUS, H.W., STABEL, H.H., KLEINER, J., RADZIUK, B. (1997): Automatische Bestimmung der Elemente As, Sb, Se und Hg in Wasser. - GIT Labor-Fachzeitschrift, 475 - 479.
- SMITH, J.V. (1988): Topochemistry of Zeolites and Related Materials.- 1. Topology and Geometry.- Chem. Rev., 88: 149 - 182.
- SMITH, C.C., ANDERSON, W.F., FREEWOOD, R.J. (2001): Evaluation of shredded tyre chips as sorption media for passive treatment walls. - Eng. Geology, 60: 253 - 261.
- SNOEYINK, V. & WEBER, W.J. JR. (1967): The Surface Chemistry of Active Carbon - A Discussion of Structure and Surface Functional Groups. - Environ. Sci. Technol., 1(3): 228 - 234.
- SONG, K. & SANDI, G. (2001): Characterisation of Montmorillonite Surfaces after Modification by Organosilane. - Clays and Clay Minerals, 49(2): 119 - 125.
- SONTHEIMER, H. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. - DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe (TH), ZfGW-Verlag Frankfurt, 640 S.
- SPINTI, M., ZHUANG, H., TRUJILLO, E.M. (1995): Evaluation of immobilized biomass beads for removing heavy metals from wastewaters. - Wat. Env. Res., 67: 943 - 952.
- STARR, R.C. & CHERRY, J.A. (1994): In Situ Remediation of Contaminated Ground Water: The Funnel-and-Gate System. - Ground Water, 32(3): 465 - 476.
- STIPP, S.L., HOCELLA, M.F., PARKS, G.A., LECKIE, J.O. (1992): Cd<sup>2+</sup> uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 56: 1941 - 1954.
- TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P., SCHAD, H., WERNER, P. (1996): In-situ Reaktionswände - ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen. - Grundwasser, 1/96: 12 - 20.
- TIEHM, A., SCHULZE, S., BÖCKLE, K., MÜLLER, A., LORBEER, H., WERNER, P. (2000): Elimination of Chloroorganics in a Reactive Wall System by Biodegradation on Activated Carbon. - Proc. Of the ConSoil 2000 (18. - 22.09.2000), Leipzig, 924 - 931.

- TORRES, M.O. & DE VARENNES, A. (1998): Remediation of a sandy soil artificially contaminated with copper using a polyacrylate polymer. – *Soil Use and Management*, 14: 106 - 110.
- TRIVEDI, P. & AXE, L. (1999): A Comparison of Strontium Sorption to Hydrous Aluminium, Iron and Manganese Oxides. – *J. of Colloid and Interface Science*, 218: 554 - 563.
- TSITSISHVILI, G.V., ANDRONIKASHVILI, T.G., KIROV, G.N., FILIZOVA, L.D. (1992): *Natural Zeolithes.- Great Britain (Ellis Horwood)*, 295 S.
- UPMEIER, M. (1996): Optimierung mineralischer Deponieabdichtungen durch natürliche Zeolithe und Aktivkohle. – *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 42: 162 S., Karlsruhe.
- VAN GENUCHTEN, M.TH. (1981): Non-Equilibrium Transport Parameters from Miscible Displacement Experiments. – Research Report No. 119, 88 S., US Department of Agriculture Science and Education Administration, California.
- VAN GENUCHTEN, M.TH. & WIERENGA, P.J. (1976): Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media (I): Analytical Solutions. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40(4): 473 - 480.
- VAN GENUCHTEN, M.TH. & WIERENGA, P.J., O'CONNOR, G.A. (1977): Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media (III): Experimental Evaluation with 2,4,5-T. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41: 278 - 285.
- VIDIC, R.D. & POHLAND, F.G. (1996): Treatment Walls. – GWRTAC, Pittsburgh, Technology Evaluation Report TE-96-01: 38 S.
- VIDIC, R.D. (2001): Permeable Reactive Barriers: Case Study Review. – GWRTAC, Pittsburgh, Technology Evaluation Report TE-01-01: 49 S.
- VIRARAGHAVAN, T. & KAPOOR, A. (1994): Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. - *Appl. Clay Sci.*, 9: 31 - 49.
- VIRARAGHAVAN, T. & SLOUGH K. (1999): Sorption of Pentachlorophenol on Peat-Bentonite Mixtures. – *Chemosphere*, 39(9): 1487 - 1496.
- VOGAN, J.L., FOCHT, R.M., CLARK, D.K., GRAHAM, S.L. (1999): Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater. – *J. Haz. Mat.*, 68: 97 - 108.
- VOICE, T.C. & WEBER, W.J. (1983): Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids-I. - *Wat. Res.*, 17 (10): 1433-1441.

- WAGNER, J.-F. (1992): Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponieabdichtungen. Ein Vergleich von Labor- und Geländestudien. – *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 22, 246 S., Karlsruhe.
- WALTHER, H.J., KÜMMEL, R., WORCH, E., TSAUSSIDES, E., HELLMIG, R. (1985): Zur Elimination organischer Verbindungen durch Adsorberpolymere. – *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 13(5): 567 - 581.
- WASAY, S.; BARRINGTON, S., TOKUNATA, S. (1999): Efficacy of GAC for Treatment of Leachate from Soil Washing Process. – *Water, Air and Soil Pollution*, 116(3): 449 - 460.
- WAYBRANT, K.R., BLOWES, D.W., PTACEK, C.J. (1998): Selection of Reactive Mixtures for Use in Permeable Reactive Walls for Treatment of Mine Drainage. – *Environ. Sci. Technol.*, 32(13): 1972 - 1979.
- WEBER, W. (1972): *Physicochemical processes for water quality control*. - XXVI, 640 S., Wiley New, York.
- WEBER, W.J. JR. & MILLER, C.T. (1988): Modeling the Sorption of Hydrophobic Contaminants by Aquifer Materials (I): Rates and Equilibria. – *Wat. Res.*, 22(4): 457 - 464.
- WEBER, W.J. JR., MC GINLEY, P.M., KATZ, L.E. (1991): Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport. – *Wat. Res.*, 25(5): 499 - 528.
- WEISS, H., TEUTSCH, G., DAUS, B., MERKEL, P., SCHIRMER, M. (2000): SAFIRA-Remediation Research in Regionally Contaminated Aquifers-Pilot-Scale Research Facility. – *Proc. ConSoil 2000*, 18.-22.09.2000, Leipzig, S. 1216 – 1217; London (Telford).
- WEISS, H. & MERKEL, P. (2001): SAFIRA-Sanierungsforschung In Regional kontaminierten Aquiferen. - In: *Altlasten 2001 – Neue Verfahren zur Sicherung und Sanierung*, Beiträge zum Seminar, Ed.: Burkhardt, G., Egloffstein, T., Czurda, K., ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe, 4: 93 - 108.
- WEFER-ROEHL, A. (1994): Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in feinkörnigen Sedimenten: Adsorption und mikrobieller Abbau. - *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 31: 156 S., Karlsruhe.
- WEFER-ROEHL, A., GRABER, E.R., BORISOVER, M.D., ADAR, E., NATIV, R., RONEN, Z. (2001): Sorption of organic contaminants in a fractured chalk formation. – *Chemosphere*, 44: 1121 - 1130.
- WELZ, B. (1997): *Atomabsorptionsspektrometrie*. - Wiley-VCH-Verlag, 4. Auflage, 994 S.

- WU, P.X., LIAO, Z.W., ZHANG, H.F., GUO, J.G. (2001): Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water. – *Environment International*, 26: 401 - 407.
- ZAMZOW, M.J., EICHBAUM, B.R., SANDGREN, K.R., SHANKS, D.E. (1990): Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. - *Sep. Sci. Technol.*, 25:1555 - 1569.
- ZHU, L., CHEN, B., SHEN, X. (2000): Sorption of Phenol, p-Nitrophenol, and Aniline to Dual-Cation Organobentonites from Water. - *Environ. Sci. Technol.*, 34:468 - 475.
- ZOUMIS, T., CALMANO, W., FÖRSTNER, U. (2000): Mine Water Treatment with Reactive Barriers – Problems and Solutions. - *Proc. ConSoil 2000*, 18.-22.09.2000, Leipzig, S. 1131 - 1132; London (Telford).
- ZOUMIS, T., CALMANO, W., FÖRSTNER, U. (2000a): Demobilization of Heavy Metals from Mine Waters. – *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 28 212 - 218.

#### **DIN Normen**

- DIN 18 124 (1989): Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte; Bestimmung der Korndichte; Kapillarpneumometer, Weithalspneumometer. - Fachnormausschuß Wasserwesen im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2 S., Berlin.
- DIN 18 132 (Entwurf 1993): Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte; Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens. - Normausschuß Bauwesen im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 5 S., Berlin.
- DIN 19 684, T1 (1977): Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau; Chemische Laboruntersuchungen; Bestimmung des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs. - Fachnormausschuß Wasserwesen im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2 S., Berlin.

## 8 ANHANG

Tab. 48: Chemisch-physikalische Daten und Grenzwerte der Schadstoffmenge im Grundwasser (LAWA 1994) der verwendeten Schwermetalle.

Allgemeine Daten	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Hg</b>
Ordnungszahl	29	30	80
Atomgewicht [g/mol]	63,546	65,39	200,59
Oxidationsstufe	0, +1, +2	0, +2	0, +1, +2
Radien [Å]			
<i>Elementar</i>	1,2	1,4	1,5
<i>Einwertig</i>	0,96	-	1,11 - 1,33
<i>Zweiwertig</i>	0,72	0,74	0,83 - 1,28
Smp. [°C]	1083	419	- 39
Sdp. [°C]	2595	908	357
Dampfdruck [mm]	-	-	$1,22 \cdot 10^{-3}$
Grenzwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	100 - 250	500 - 2000	2 - 5

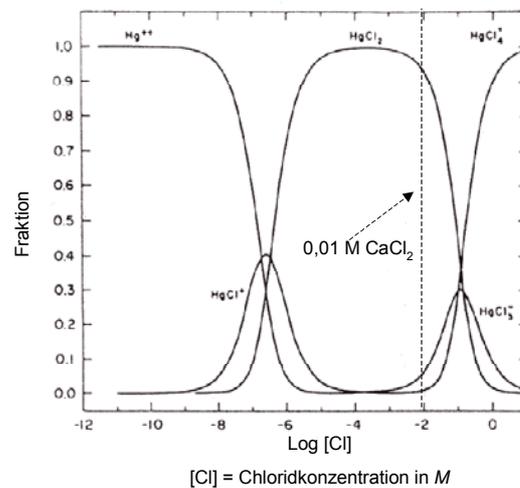


Abb. 53: Vorliegende Quecksilberspezies in Abhängigkeit der Chloridkonzentration in Mol (verändert, aus BODEK et al. 1988).

Tab. 49: Chemisch-physikalische Daten der eingesetzten organischen Schadstoffe und Grenzwerte im Grundwasser (LAWA 1994).

Allgemeine Daten	<b>o-Xylol</b>	<b>Toluol</b>	<b>Naphthalin</b>
Summenformel	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5CH_3$	$C_{10}H_8$
Molgewicht [g/mol]	106,09	92,08	128,11
Wasserlöslichkeit [mg/l]	175	515	31,7
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,86	0,87	1,14
Smp. [°C]	25,2	- 95	80,2
Sdp. [°C]	114	110,6	211
Dampfdruck [mm]	5,2	22,4	0,05
log K <sub>OW</sub> - Wert	3,15	2,69	3,36
Grenzwert [µg/l]	50 - 120 (BTX)		0,4 - 2 (PAK)

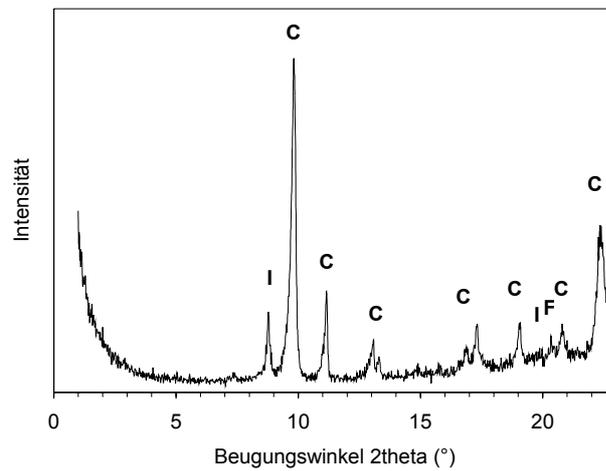


Abb. 54: Texturpräparat zur tonmineralogischen Auswertung des Klinoptilolithes (C = Klinoptilolith, I = Illit, F = Feldspat).

Tab. 50: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung des Zeolithes bei einem Klinoptilolithgehalt von > 65% (Daten aus technischem Datenblatt, Fa. *Greentrade Zeolith Handelsgesellschaft mbH*). Alle Angaben sind in % angegeben.

SiO <sub>2</sub>	66,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,30
CaO	2,09
MgO	1,07
Na <sub>2</sub> O	2,41
K <sub>2</sub> O	2,96
MnO	0,19
H <sub>2</sub> O	10,00

Tab. 51: Gaschromatographie: Geräteparameter, Meßprogramm und Retentionszeiten für die verwendeten organischen Stoffe.

Meßprogramm	
Injektor	250 °C
Detektor	250 °C
Kapillarsäule	HP-5, Länge 25 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Schichtdicke 0,52 µm
Gase	He-Flußrate (Splitausgang): 26 ml/min N <sub>2</sub> -Flußrate (Detektorausgang): 30 ml/min H <sub>2</sub> -Flußrate (Detektorausgang): 33 ml/min
Temperaturprogramm für Naphthalin	Ausgangstemperatur: 120 °C Heizrate: 10 °C/min Endtemperatur: 200 °C, für 2 min konstant
Temperaturprogramm für Toluol und Xylol	Ausgangstemperatur: 40 °C, 3 min konstant Heizrate: 5 °C/min bis 70 °C, dann 20 °C/min Endtemperatur: 110 °C, für 2 min konstant
Retentionszeiten	Toluol: 3,8 min      Isooktan: 3,1 min Xylol: 7,2 min Naphthalin: 2,8 min      Cyclohexan: 1 min

Tab. 52: Atomabsorptionsspektrometrie: Meßmethodik, verwendete Geräte und Nachweisgrenzen der gemessenen Alkali-, Erdalkali- und Schwermetalle.

Element	Meßtechnik / Gerät	Wellenlänge [nm]	Nachweisgrenze [µg/l]
Na	Flammen-AAS	598,0	0,5
K		766,5	1
Mg		285,0	0,1
Ca		422,7	0,1
Zn		213,9	1
Cu		324,8	1
Hg	Graphitrohr-AAS + FIAS	253,7	1

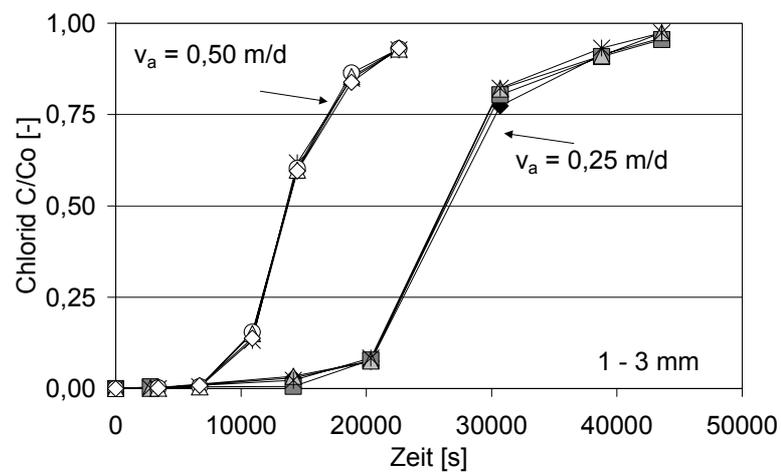
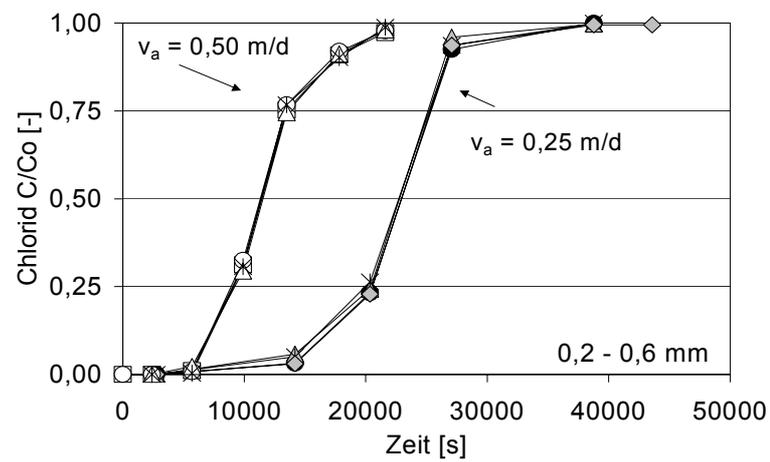


Abb. 55: Tracerdurchgangskurven (je vier Einzelversuche) in Abhängigkeit der Zeit für ein Sand-Zeolithgemisch (10 %) der Körnung 0,2 – 0,6 mm bzw. 1 – 3 mm und zwei Abstandsgeschwindigkeiten. Mithilfe dieser Darstellung können die  $D_L$  berechnet werden.

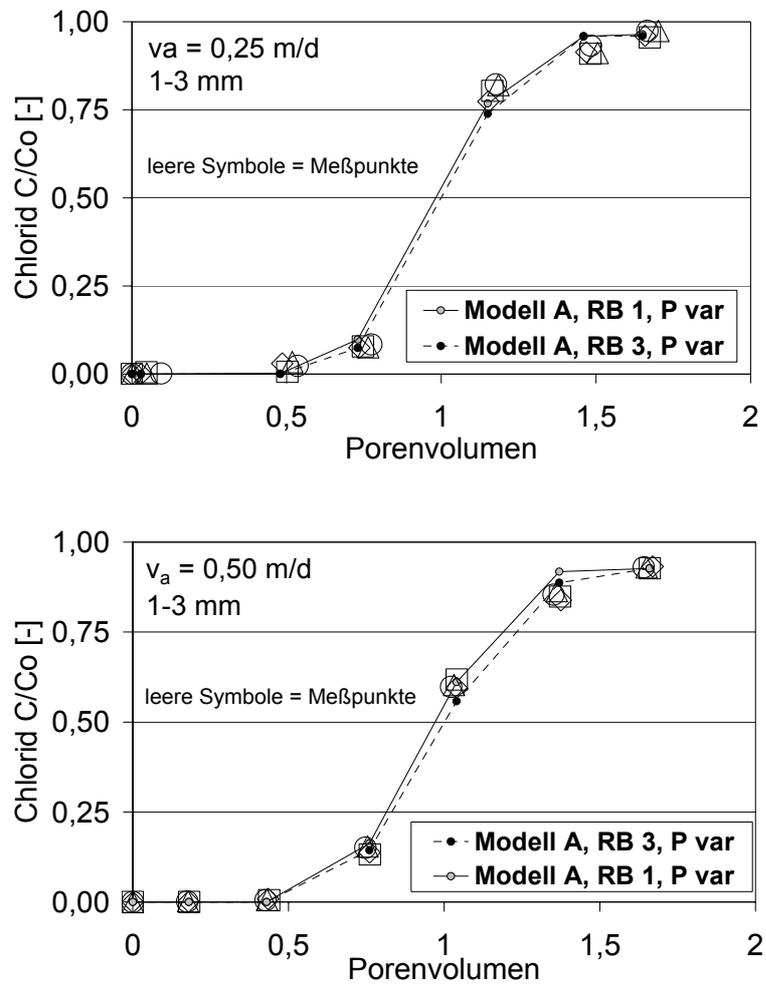


Abb. 56: Kurvenanpassung der Tracer-Versuche mit Klinoptilolith (1 – 3 mm) für unterschiedliche Abstandsgeschwindigkeiten. Hierfür wurde das Modell für symmetrische Durchbruchskurven (Modell A) angewendet.

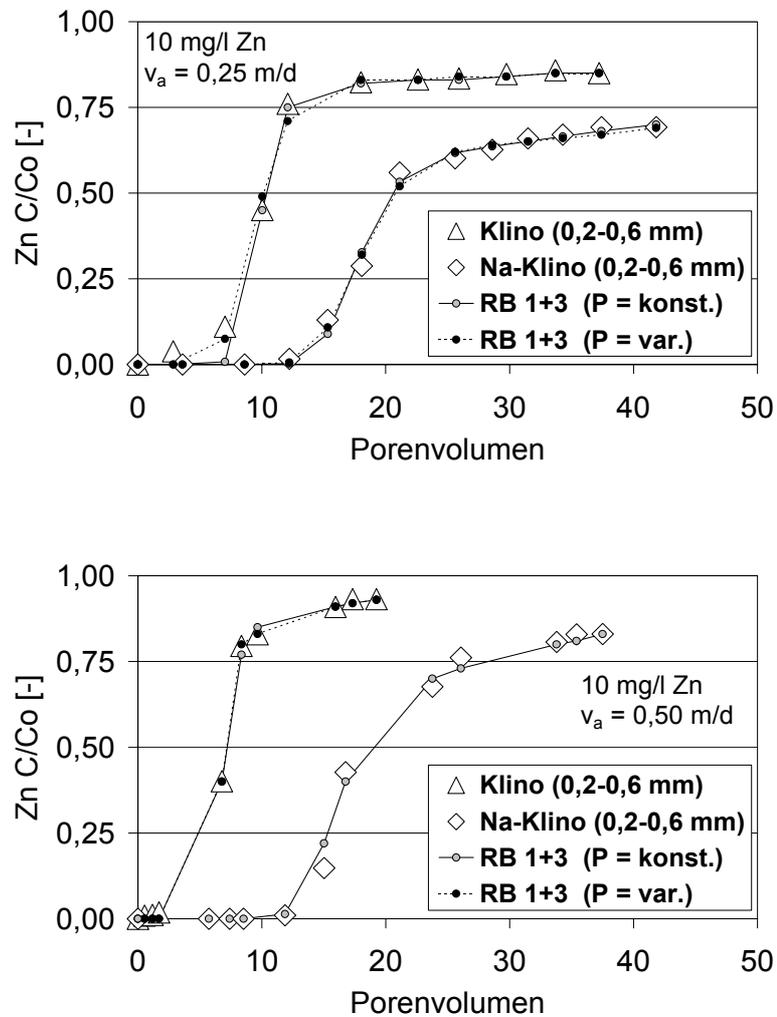


Abb. 57: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 10 mg/l Zn an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 – 0,6 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für  $v_a = 0,25\ m/d$  (oben) und  $v_a = 0,50\ m/d$  (unten) (leere Symbole = Meßwerte, ● = Modellanpassung).

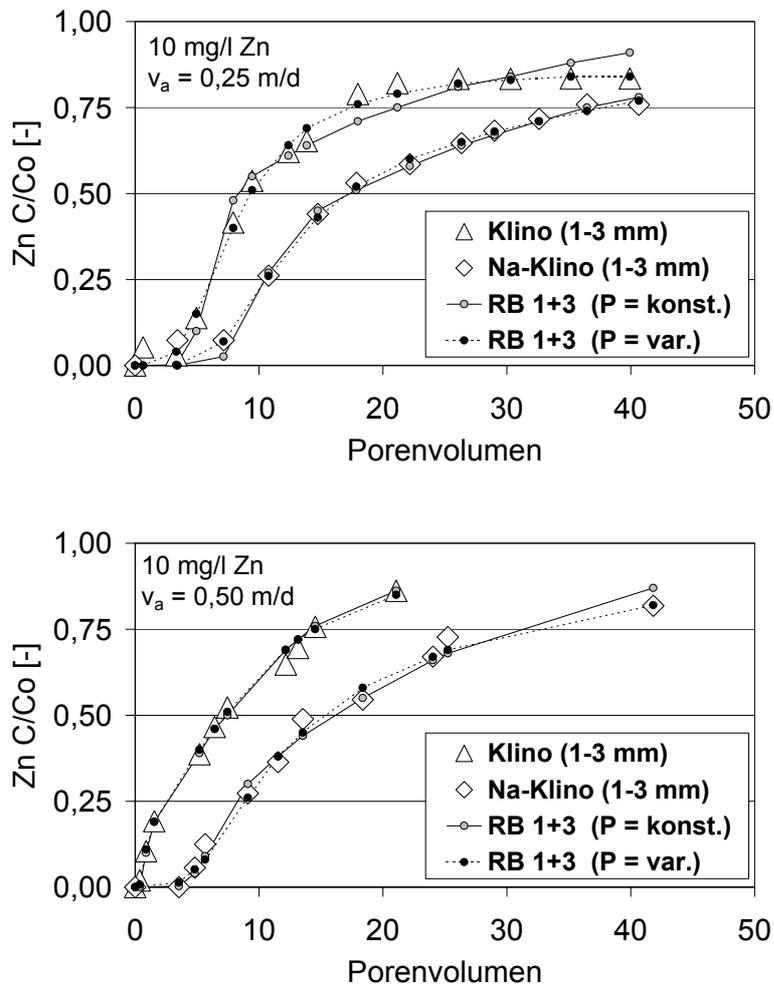


Abb. 58: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 10 mg/l Zn an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 1 – 3 mm mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für  $v_a = 0,25 \text{ m/d}$  (oben) und  $v_a = 0,50 \text{ m/d}$  (unten) (leere Symbole = Meßwerte, ● = Modellanpassung).

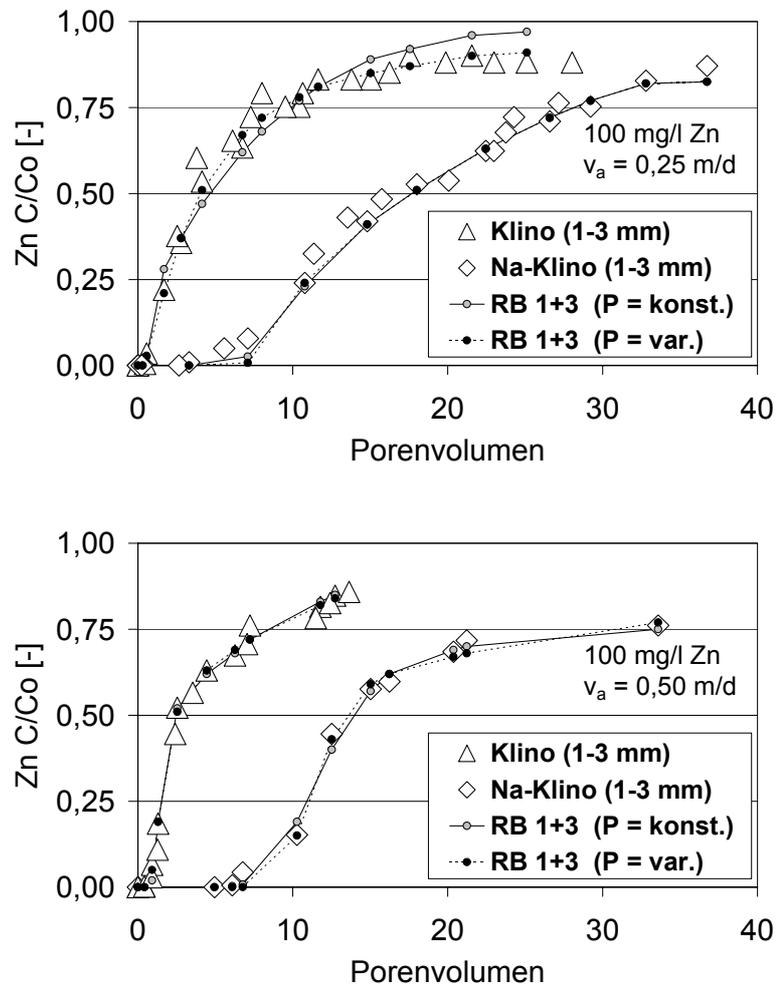


Abb. 59: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 100 mg/l Zn an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 1 – 3 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für  $v_a = 0,25\ m/d$  (oben) und  $v_a = 0,50\ m/d$  (unten) (leere Symbole = Meßwerte,  $\bullet$  = Modellanpassung).

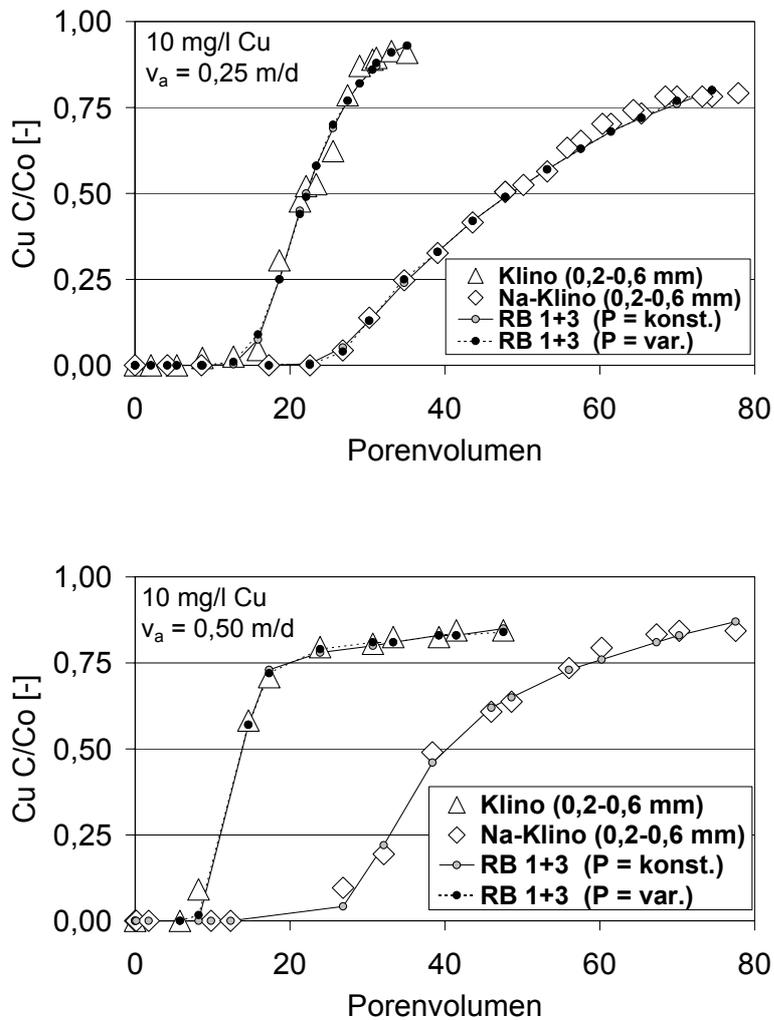


Abb. 60: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 10 mg/l Cu an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 – 0,6 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für  $v_a = 0,25 \text{ m/d}$  (oben) und  $v_a = 0,50 \text{ m/d}$  (unten) (leere Symbole = Meßwerte,  $\bullet$  = Modellanpassung).

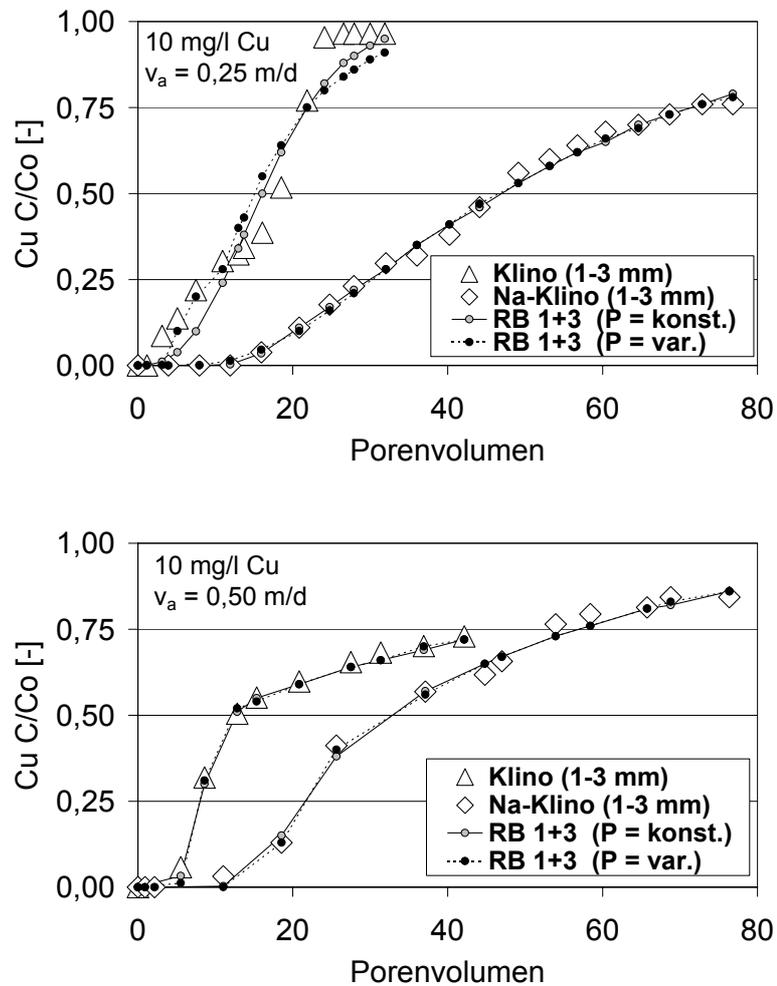


Abb. 61: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für  $10 \text{ mg/l Cu}$  an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße:  $1 - 3 \text{ mm}$ ) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für  $v_a = 0,25 \text{ m/d}$  (oben) und  $v_a = 0,50 \text{ m/d}$  (unten) (leere Symbole = Meßwerte,  $\bullet$  = Modellanpassung).

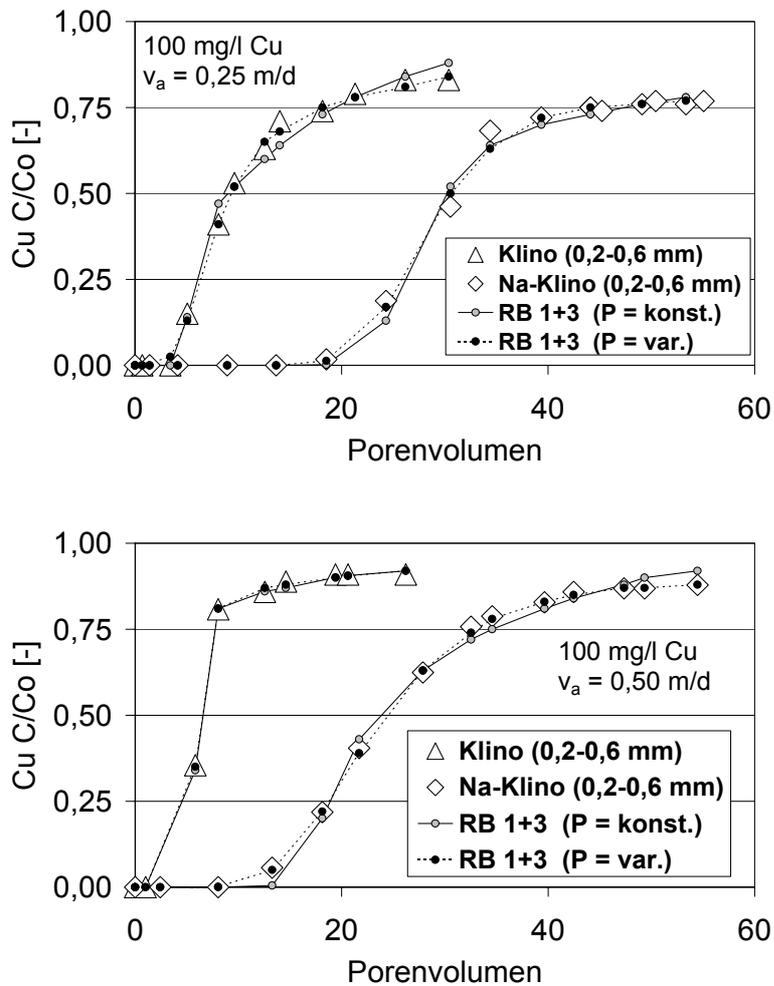


Abb. 62: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 100 mg/l Cu an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 – 0,6 mm) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für  $v_a = 0,25\ m/d$  (oben) und  $v_a = 0,50\ m/d$  (unten) (leere Symbole = Meßwerte,  $\bullet$  = Modellanpassung).

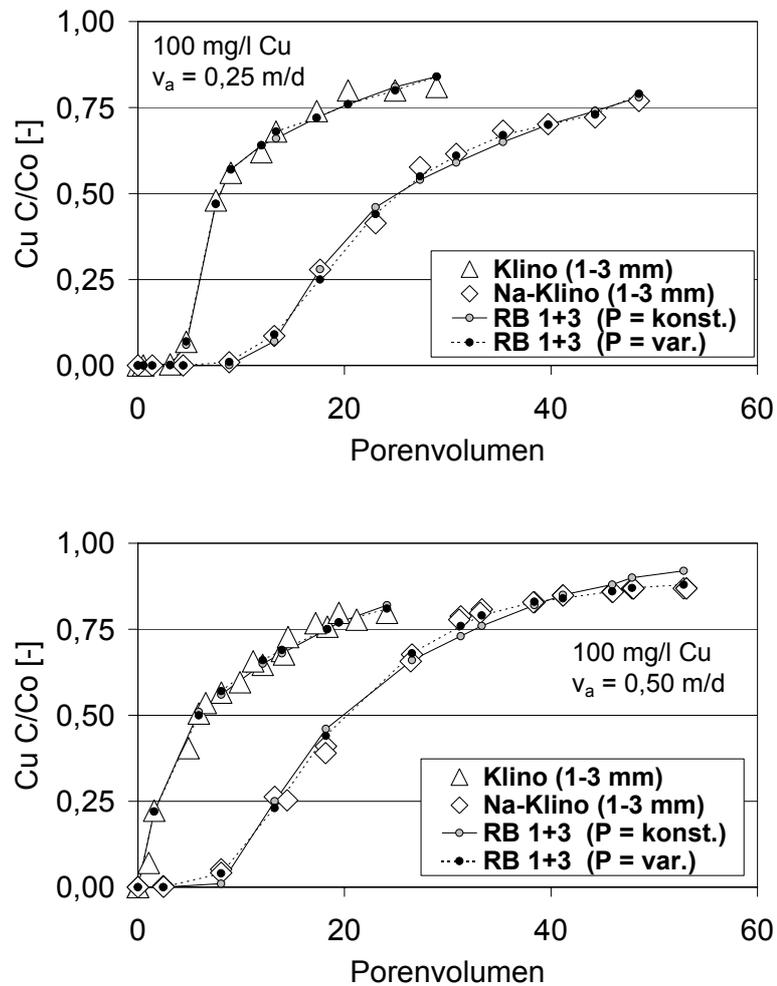


Abb. 63: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 100 mg/l Cu an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 1 – 3 mm mit variabler und konstanter Peclet-Zahl für  $v_a = 0,25 \text{ m/d}$  (oben) und  $v_a = 0,50 \text{ m/d}$  (unten) (leere Symbole = Meßwerte,  $\bullet$  = Modellanpassung).

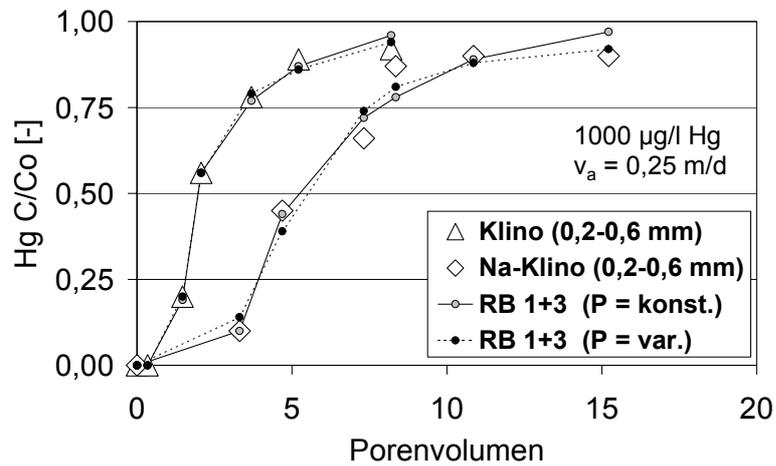


Abb. 64: Kurvenanpassung mit den Modellen B/C/D für 1000  $\mu\text{g/l}$  Hg an Klinoptilolith bzw. Na-Klinoptilolith (Korngröße: 0,2 – 0,6 mm,  $v_a = 0,25$  m/d) mit variabler und konstanter Peclet-Zahl (leere Symbole = Meßwerte,  $\bullet$  = Modellanpassung).

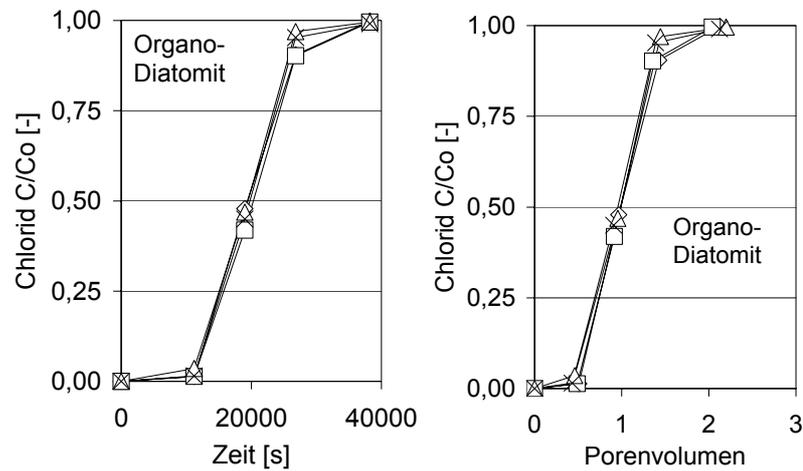


Abb. 65: Ergebnisse der Tracerversuche (4 Einzelversuche) in Abhängigkeit der Zeit und der Porenvolumen für ein Sand-Gemisch mit 10 Gew.-% Organo-Diatomit ( $v_a = 0,25$  m/d).

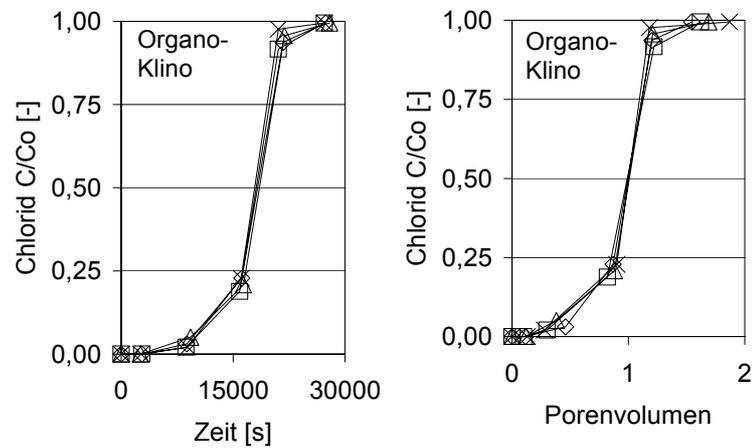


Abb. 66: Ergebnisse der Tracerversuche (4 Einzelversuche) in Abhängigkeit der Zeit und der Porenvolumen für ein Sand-Gemisch mit 10 Gew.-% Organo-Klinoptilolith ( $v_a = 0,25$  m/d).