

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6593

Sorption organischer Wasserschadstoffe an abgestorbene pflanzliche Biomasse

Andreas Kräuter

Institut für Technische Chemie

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) von der Fakultät für Chemieingenieurwesen
der Universität Fridericiana Karlsruhe genehmigte Dissertation**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2001

Kurzfassung

Der Versuch, Billigsorbentien aus Abfallbiomasse der Forst-, Agrar- und Fischereiwirtschaft sowie aus nachwachsenden Rohstoffen in der Wasserreinigung einzusetzen, ist eine Alternative zu konventionellen End-of-Pipe-Verfahren. Unter „Biosorption“ versteht man dabei allgemein eine passive physikalische, bzw. chemische Anlagerung eines Sorptivs an Biomasse. Im Besonderen ist damit die Bindung einer chemischen Substanz an ein Biopolymer ohne metabolische oder aktive Aufnahme durch lebende Zellen gemeint.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden naturbelassene und modifizierte Billig-Biosorbentien aus Hanfschäben zur Entfernung organischer Schadstoffe aus Wässern hergestellt und ihre physikalischen, chemischen und sorptiven Eigenschaften in Batch- und Filterversuchen untersucht. Wegen der Komplexheit des Systems „Biosorption organischer Wasserschadstoffe“ wurden die ermittelten Sorptionsisothermen mit den Ansätzen nach Langmuir und Freundlich beschrieben. Die Sorptionskinetik und das Durchbruchverhalten wurde ebenfalls mit einfachen Ansätzen modelliert.

Naturbelassene Hanfschäben erreichten Kationenaustauschkapazitäten von 0,1-0,3mmol/g, entsprechend modifizierte Hanfschäben ca. 2mmol/g. Kationisierte Hanfschäben dagegen erreichten Anionenaustauschkapazitäten von 0,34mmol/g und thermisch modifizierte Hanfschäben sorbierten bis über 1,2mmol/g Dichlorphenol. Bei der Behandlung eines Abwassers aus einer Textilfärberei beschränkte sich die Reinigungsleistung der hergestellten Biosorbentien auf eine Entfärbung. Nach Schadstoffbeladung können die Hanfschäben regeneriert, thermisch verwertet oder kompostiert werden.

Sorption of organic water pollutants on dead vegetable biomass

Abstract

The attempt to use low-cost sorbents from waste biomass arising in forestry, agriculture, and fishery as well as from regenerative resources for the cleaning of water represents an alternative to conventional end-of-pipe processes. “Biosorption” is generally understood to be a passive physical or chemical deposition of a sorbate on biomass. In particular, it includes the binding of a chemical substance to a biopolymer without a metabolic or active uptake by living cells.

Within the framework of the activities described here, natural and modified low-cost biosorbents from hemp shives have been produced for the removal of organic pollutants from water. Furthermore, their physical, chemical, and sorptive properties have been investigated in batch and filter experiments. Due to the complexity of the system of “biosorption of organic water pollutants”, the sorption isotherms obtained were described using the approaches of Langmuir and Freundlich. The sorption kinetics and break-through behavior were modeled using simple approaches.

Natural hemp shives reached cation exchange capacities of 0.1 - 0.3 mmol/g. A value of about 2 mmol/g was achieved for modified hemp shives. Cationic hemp shives reached anion exchange capacities of 0.34 mmol/g. By thermally modified hemp shives, more than 1.2 mmol/g dichlorophenol were sorbed. Treatment of waste waters from textile dyeing was limited to a decolorization using the biosorbents produced. Upon loading with the pollutants, the hemp shives can be regenerated, reused thermally, or composted.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

VII

<u>1.</u>	<u>Einleitung und Zielsetzung</u>	1
1.1	Einführung	1
1.2	Sorption an abgestorbene Biomasse	3
<u>1.2.1</u>	<u>Biosorption von Schwermetallen</u>	3
<u>1.2.2</u>	<u>Biosorption organischer Schadstoffe</u>	4
<u>1.2.3</u>	<u>Sorption an modifizierte Biomasse</u>	5
1.3	Zielsetzung	6
<u>2.</u>	<u>Biosorbentien und Sorptive</u>	7
2.1	Biosorbentien	7
<u>2.1.1</u>	<u>Aufbau und Eigenschaften abgestorbener pflanzlicher Biomasse</u>	7
<u>2.1.2</u>	<u>Verwendete Biosorbentien</u>	9
2.1.2.1	Hanfschäben	10
2.1.2.2	Chinaschilf	10
2.1.2.3	Baumrinden	10
2.1.2.4	Aufbereitung	10
2.1.2.5	Vergleichssorbens Aktivkohle F400	11
2.2	Sorptive	11
<u>2.2.1</u>	<u>Farbstoffe</u>	11
2.1.2.1	Kationische Farbstoffe	11
2.1.2.2	Anionische Farbstoffe	13
<u>2.2.2</u>	<u>Phenole</u>	14
<u>2.2.3</u>	<u>Aniline</u>	15
<u>2.2.4</u>	<u>Abwasser aus einer Textilfärberei</u>	16
<u>3.</u>	<u>Experimentelle Methoden</u>	17
3.1	Herstellung der Biosorbentien	17
<u>3.1.1</u>	<u>Chemische Modifikationen</u>	17
3.1.1.1	Wässrige Extraktion	17
3.1.1.2	Modifikationen mit Säuren	17
3.1.1.3	Modifikationen mit Laugen	18
3.1.1.2	Modifikation durch Phosphorylierung	18
3.1.1.3	Modifikation durch Kationisierung	19
<u>3.1.2</u>	<u>Thermische Modifikation</u>	21
<u>3.1.3</u>	<u>Biologische Modifikation</u>	22
3.2	Herstellung der Sorptivlösungen	23
3.3	Durchführung der Sorptionsversuche	23
<u>3.3.1</u>	<u>Ermittlung des Sorptionsgleichgewichts</u>	23
<u>3.3.2</u>	<u>Untersuchung der Sorptionskinetik</u>	24
<u>3.3.3</u>	<u>Filterversuche</u>	25
<u>4.</u>	<u>Eigenschaften der Biosorbentien</u>	28
4.1	Restfeuchte	28
4.2	Spezifische Oberfläche	28
4.3	Oberflächenstruktur	29
4.4	Quellung	30
4.5	Inhaltsstoffe	31
<u>4.5.1</u>	<u>Anorganische Inhaltsstoffe</u>	31
<u>4.5.2</u>	<u>Organische Inhaltsstoffe</u>	34
<u>5.</u>	<u>Untersuchungen zum Sorptionsgleichgewicht</u>	38

5.1	Sorptionsgleichgewichte naturbelassener Biosorbentien	38
5.1.1	<u>Variation des Sorbens</u>	38
5.1.2	<u>Variation der Sorbenspartikelgröße</u>	41
5.1.3	<u>Variation des Sorptivs</u>	43
5.1.4	<u>Variation der Sorptivausgangskonzentration</u>	46
5.1.5	<u>Variation des pH-Werts</u>	47
5.1.6	<u>Vergleichende Diskussion der Sorptionsgleichgewichte naturbelassener Biosorbentien</u>	52
5.2	Sorptionsgleichgewichte modifizierter Biosorbentien	54
5.2.1	<u>Chemische Modifikation</u>	55
5.2.1.1	Optimierung der Sorption kationischer Farbstoffe	55
5.2.1.2	Optimierung der Sorption anionischer Farbstoffe	60
5.2.2	<u>Thermische Modifikation</u>	64
5.2.3	<u>Biologische Modifikation</u>	67
5.2.4	<u>Vergleichende Diskussion der Sorptionsgleichgewichte modifizierter Biosorbentien</u>	68
5.3	Sorptionsgleichgewichte in Mehrstoffsyste	70
5.3.1	<u>Sorptionsgleichgewichte im Zweistoffsystem</u>	70
5.3.2	<u>Sorptionsgleichgewichte in realen Abwässern</u>	72
6.	<u>Untersuchungen zur Sorptionskinetik</u>	76
6.1	Sorptionskinetik naturbelassener Hanfschäben	76
6.2	Sorptionskinetik modifizierter Hanfschäben	79
6.3	Vergleichende Diskussion der Sorptionskinetik	81
7.	<u>Untersuchungen zur Sorption im Festbett</u>	83
7.1	Filterversuche mit naturbelassenen Hanfschäben	83
7.1.1	<u>Variation der Sorbenspartikelgröße</u>	84
7.1.2	<u>Variation der Schütthöhe</u>	86
7.1.3	<u>Variation des Volumenstroms</u>	88
7.1.4	<u>Variation der Sorptivzulaufkonzentration</u>	90
7.1.5	<u>Variation des Sorptivs</u>	92
7.1.6	<u>Variation des pH-Werts</u>	93
7.1.7	<u>Vergleichende Diskussion der Filterversuche</u>	96
7.2	Modellierung der Sorption von Einzelstoffen im Festbett	97
7.2.1	<u>BDST-Modell</u>	97
7.2.1.1	Beschreibung des BDST-Modells	97
7.2.1.2	BDST-Modell bei Variation der eingesetzten Sorbensmasse	98
7.2.1.3	BDST-Modell bei Variation des Volumenstroms	99
7.2.1.4	BDST-Modell bei Variation der Zulaufkonzentration	102
7.2.2	<u>Gleichgewichts-Kaskadenmodell</u>	103
7.2.2.1	Beschreibung des Gleichgewichts-Kaskadenmodells	103
7.2.2.2	Durchbruchskurven nach dem Gleichgewichts-Kaskadenmodell	103
7.2.3	<u>Kinetik-Kaskadenmodell</u>	108
7.2.3.1	Beschreibung des Kinetik-Kaskadenmodells	108
7.2.3.2	Durchbruchskurven nach dem Kinetik-Kaskadenmodell	108
7.2.4	<u>Vergleichende Diskussion der Modellierung</u>	110
7.3	Filterversuche mit Textilfärbereiabwasser	111
8.	<u>Verwertung beladener Biosorbentien</u>	114
8.1	Stoffliche Verwertung	114
8.1.1	<u>Regenerierung beladener Biosorbentien</u>	114
8.1.2	<u>Kompostierung beladener Biosorbentien</u>	116
8.2	Thermische Verwertung	116
9.	<u>Fazit</u>	117

<u>A.</u>	<u>Anhang</u>	118
A.1	Analytik	118
<u>A.1.1</u>	<u>pH-Wert</u>	118
<u>A.1.2</u>	<u>Farbstoffkonzentration</u>	118
<u>A.1.3</u>	<u>Phenol- und Anilinkonzentration</u>	118
<u>A.1.4</u>	<u>Acetat- und Phosphatkonzentration</u>	119
<u>A.1.5</u>	<u>Metallkationenkonzentration</u>	119
<u>A.1.6</u>	<u>Spezifische Leitfähigkeit</u>	120
<u>A.1.7</u>	<u>DOC / CSB / BSB_n</u>	120
<u>A.1.8</u>	<u>Restfeuchte</u>	121
<u>A.1.9</u>	<u>Spezifische Oberfläche</u>	121
<u>A.1.10</u>	<u>Rasterelektronenmikroskopie</u>	122
A.2	Bezugsquellen der Reagenzien	122
A.3	Symbole und Abkürzungen	122
A.4	Literatur	124
A.5	Kalibrierkurven	137
<u>A.5.1</u>	<u>Kationische Farbstoffe</u>	137
<u>A.5.2</u>	<u>Anionische Farbstoffe</u>	138
A.6	Meßwerttabellen	138
<u>A.6.1</u>	<u>Zu Kapitel 4</u>	139
<u>A.6.2</u>	<u>Zu Kapitel 5</u>	140
<u>A.6.3</u>	<u>Zu Kapitel 6</u>	148
<u>A.6.3</u>	<u>Zu Kapitel 7</u>	154

Zusammenfassung

Der Versuch, Billigsorbentien aus Abfallbiomasse der Forst-, Agrar- und Fischereiwirtschaft sowie aus nachwachsenden Rohstoffen in der Wasserreinigung einzusetzen, ist eine Alternative zu konventionellen End-of-Pipe-Verfahren. Unter „Biosorption“ versteht man dabei allgemein eine passive physikalische, bzw. chemische Anlagerung eines Sorptivs an Biomasse. Im Besonderen ist damit die Bindung einer chemischen Substanz an ein Biopolymer ohne metabolische oder aktive Aufnahme durch lebende Zellen gemeint.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Sorptionseigenschaften pflanzlicher cellulosehaltiger Biosorbentien aus Hanfschäben, Chinaschilf, Buchen- und Kiefernrinde untersucht, wobei der Schwerpunkt wegen der besseren generellen Eignung auf den Hanfschäben lag. Die ausgewählten Materialien waren aufgrund ihres strukturellen Aufbaus mit anionischen funktionellen Oberflächengruppen schwache Kationenaustauscher. Problematisch bei der Verwendung naturbelassener Biosorbentien war allerdings ihre Eigenschaft, anorganische und vor allem organische Bestandteile in wäßriger Lösung „auszubluten“. So erhöhten sich z.B. pro Gramm Hanfschäben, die mit Wasser in Kontakt gebracht wurden, die Parameter für organische Inhaltsstoffe der Lösung DOC, CSB und BSB₅ um 13,5mg, 30mg und 8mg.

Bei der Ermittlung der Sorptionsgleichgewichte naturbelassener Biosorbentien wurden die Parameter Sorbens, Sorbenspartikelgröße, Sorbensdosierung, Sorptiv, Sorptivausgangskonzentration und pH-Wert der Sorptivlösung variiert. Wegen der bekannten spezifischen Sorptionseigenschaften von naturbelassenen Biosorbentien wurden hauptsächlich ionische Farbstoffe als organische, wasserverunreinigende Modellsubstanzen gewählt. Daneben wurden auch 4-Nitrophenol, 2,4-Dichlorphenol und 3-Methoxyanilin als Sorptiv verwendet. Die untersuchten naturbelassenen Biosorbentien erreichten Austauschkapazitäten für kationische Farbstoffe wie z.B. Methylenblau im Bereich von 0,1 bis 0,3 mmol/g. Alle ermittelten Sorptionsgleichgewichte konnten gut mit der Langmuir-Isotherme beschrieben werden. Die Sorptionskapazitäten für anionische und schwach polare Moleküle betrugen dagegen nur ca. 10% der Werte, die für kationische Farbstoffe erreicht wurden. Dieses Phänomen deutet darauf hin, daß der Anlagerungsmechanismus über einen Kationenaustausch hinaus noch komplexer sein muß.

Für die Sorption kationischer Farbstoffe an naturbelassene Biosorbentien ist eine kleine Sorbenspartikelgröße vorteilhaft. Die Variation von Sorbensdosierung und Sorptivausgangskonzentration hat keinen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts. Der pH-Wert der Sorptivlösung ist allerdings ein wichtiger Parameter, da er die Größe der Oberflächenladung der Biosorbentien beeinflußt. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Dissoziation der anionischen funktionellen Gruppen und damit die Polarität der Sorbensoberfläche zu. Die Affinität gegenüber Kationen steigt. Zudem wird die Konkurrenz durch Protonen geringer. Ein gegenläufiger Effekt ist allerdings der abnehmende Dissoziationsgrad kationischer Farbstoffe mit zunehmendem pH-Wert. Außerdem kommt es zu einem zunehmenden Ausbluten der wasserlöslichen Inhaltsstoffe der Biosorbentien. Diese vermindern die Reichweite elektrostatischer Wechselwirkungskräfte. Trotzdem zeigte sich in allen durchgeführten Versuchen, daß ein hoher pH-Wert günstig für die Sorption kationischer Farbstoffe an naturbelassene Hanfschäben ist.

Mit Hilfe von chemischen und thermischen Modifikationen der Biosorbentien ist es möglich, die Sorptionseigenschaften gezielt zu verbessern, bzw. zu verändern. Durch eine Phosphorylierung von Hanfschäben der Fraktion 250-500µm konnte die maximale Austauschkapazität für den kationischen Farbstoff Diamantfuchsin bei einem pH-Wert von 4,7 von ursprünglich 0,18mmol/g auf einen Wert von 1,97mmol/g mehr als verzehnfacht werden. Durch Optimierung einer Kationisierungsreaktion gelang es, aus einem natürlichen Kationenaustauscher ohne signifikante Sorption von Anionen einen starken Anionenaustauscher mit einer maximalen Austauschkapazität für den anionischen Farbstoff Fuchsin S von 0,34mmol/g herzustellen. Eine thermische Modifikation der Hanfschäben ermöglichte die Physisorption von Nitro- und Chlorphenolen, bzw. Methoxyanilin. Die spezifische Oberfläche wurde von einem Wert von 1m²/g auf um die 600m²/g vergrößert. So betrug die maximale Sorptionskapazität der thermisch modifizierten Hanfschäben für 2,4-Dichlorphenol 1,23mmol/g. Eine enzymatische Modifikation hatte keinen Erfolg. Alle ermittelten Sorptionsgleichgewichte konnten wiederum gut mit der Langmuir-, bei thermisch modifizierten Biosorbentien auch mit der Freundlich-Isotherme beschrieben werden.

Bei den durchgeführten Versuchen zum Sorptionsgleichgewicht naturbelassener und modifizierter Biosorbentien wurde eine Kontaktzeit zwischen Sorbens und Sorptivlösung von 24 Stunden gewählt. Wie anhand der Versuche zur Sorptionskinetik gezeigt, ist diese Kontaktzeit zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes mehr als ausreichend. Bereits nach einem Zeitraum von vier Stunden wurden in allen untersuchten Fällen mehr als 90% der jeweils möglichen Sorbensbeladungen erreicht. Die mathematische Beschreibung der experimentellen Daten gelingt mit vereinfachten und abgewandelten Ansätzen zur Oberflächendiffusion. Die günstigste Sorptionskinetik besitzen die kationisierten Hanfschäben. Generell läuft der Sorptionsvorgang an modifizierten Hanfschäben schneller ab als an naturbelassenen Hanfschäben.

Naturbelassene Hanfschäben können auch in einem Festbett zur Sorption kationischer Farbstoffe eingesetzt werden. Voraussetzung hierfür war in den durchgeführten Filterversuchen die Verwendung von Fraktionen mit hinreichend kleinem Partikeldurchmesser. Durch das günstige Sorptionsgleichgewicht der kationischen Farbstoffe treten ab einer Mindestschütthöhe konstante Muster der Beladung auf, was zu einem linearen Zusammenhang zwischen eingesetzter Sorbensmasse und Durchbruchgrad führte. Die Sorbensbeladungen im Festbett erreichten bei vollständigem Durchbruch die in den Gleichgewichtsversuchen ermittelten Werte. Bei größeren Volumenströmen ließ sich aus der Form der Durchbruchkurven schließen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Stofftransports kationischer Farbstoffe die Diffusion im Sorbenskorn ist. Die Sorptivzulaufkonzentration und der pH-Wert der Sorptivlösung beeinflussten das Durchbruchverhalten wie man es aus den ermittelten Gleichgewichtsisothermen erwartete. Durch die höhere erreichbare Gleichgewichtsbeladung bei größerer Zulaufkonzentration und größerem pH-Wert konnten spezifisch mehr Farbstoffmoleküle aus der Lösung entfernt werden. Günstig sind weiterhin eine kleine Sorbenspartikelgröße und eine große Schütthöhe, wobei der Druckverlust und die Gefahr der Verstopfung steigt, sowie ein kleiner Volumenstrom.

Zur mathematischen Beschreibung des Durchbruchverhaltens von Einzelstoffen in Festbetten wurden das Bed-Depth/Service-Time-Model (BDST-Modell), ein auf dem Langmuir-Ansatz basierendes Gleichgewichts- Kaskadenmodell und ein Kinetik-Kaskadenmodell erfolgreich angewendet.

Mit dem BDST-Modell können brauchbare Vorhersagen über die erforderliche Schütthöhe, bzw. über die erforderliche einzusetzende Sorbensmenge in einem Festbett bei einer vorgegebenen Betriebszeit getroffen werden. Mit dem Gleichgewichts-Kaskadenmodell gelingt es zudem, ohne vorab durchzuführende Filterversuche und allein mit Hilfe der Kenntnis der Gleichgewichtsparameter komplette Durchbruchskurven zu berechnen. Die Übereinstimmung zwischen den aus der Theorie berechneten Werten und den Meßwerten war dabei sehr gut bei einer Filtergeschwindigkeit von maximal 1,5m/h und einer Schütthöhe von über 5cm. In allen anderen Fällen muß mit Hilfe des Kinetik-Kaskadenmodells der zunehmende Stofftransportwiderstand im Sorbenskorn berücksichtigt werden.

Mit der Reinigung eines Abwassers aus einer Textilfärberei sollte ein möglicher Anwendungsfall naturbelassener oder modifizierter Biosorbentien überprüft werden. Dabei beschränkte sich die Reinigungsleistung der hergestellten Biosorbentien auf eine effektive Entfärbung des Abwassers im Einrührungsverfahren. Andere Parameter, wie etwa die summarischen Größen CSB und spezifische Leitfähigkeit für die organischen und anorganischen Belastungen des Abwassers, wurden praktisch nicht vermindert. Der Einsatz der hergestellten Biosorbentien aus Hanfschäben in einem Filterverfahren war zur Entfärbung des Abwassers ungeeignet.

Die als Ionenaustauscher eingesetzten Biosorbentien können nach Schadstoffbeladung wie konventionelle synthetische Ionenaustauscher regeneriert und anschließend erneut zur Entfärbung von Wasser eingesetzt werden. Thermisch modifizierte Biosorbentien entsprechen handelsüblichen Aktivkohlen und können auch analog reaktiviert werden. Dabei beschränkt die relativ geringe physikalische und chemische Stabilität der Biosorbentien ihre Lebensdauer auf wenige Anwendungszyklen. Aufgrund der geringen bis vernachlässigbaren Kosten vor allem für naturbelassene ist deshalb die Wirtschaftlichkeit einer Regenerierung beladener Biosorbentien fraglich. Vielmehr bietet sich stets der Einsatz frischer, unbeladener Biosorbentien an. Zu klären ist dann aber der Verbleib der Biosorbentien nach einem Einsatz in der Wasserreinigung. Ein Vorteil von Biosorbentien gegenüber konventionellen Sorbentien ist die biologische Abbaubarkeit des Materials. Andererseits ist Biomasse auf Cellulosebasis leicht brennbar. Hanfschäben besitzen z.B. einen unteren Heizwert von 15450kJ/kg. Die thermische Verwertung kann somit ein zusätzlicher Beitrag zur Wirtschaftlichkeit von Biosorptionsverfahren sein.

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einführung

Ein wachsendes Umweltbewußtsein und das Wissen um die Endlichkeit der Ressourcen unseres Ökosystems führten zu der Erkenntnis, daß die Umweltgüter Wasser, Luft und Boden nicht unbegrenzt zur Verfügung stehen und nach Belieben für die Produktion, den Konsum und die Ablagerung genutzt werden können. Dieses Bewußtsein führte auch zu vermehrtem Anbau und Verwendung nachwachsender Rohstoffe, sowie zur Verwendung von Sekundärrohstoffen. Nachwachsende Rohstoffe sind in ökonomischer und auch ökologischer Hinsicht eine Alternative zur Bewirtschaftung stillgelegter Anbauflächen für die westeuropäische Landwirtschaft. Nachwachsende Rohstoffe sind sowohl bei einer stofflichen als auch energetischen Nutzung weitgehend CO₂-neutral. Sie können deshalb zu einer Schonung endlicher fossiler Ressourcen beitragen. Außerdem kann der Anbau nachwachsender Rohstoffe die Kulturlandschaft bereichern und einen Beitrag zur Stabilisierung ländlicher Räume leisten, indem dort Arbeitsplätze erhalten oder gar geschaffen werden (*Eierdanz, 1996*). Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG, 1994) stellt Grundsätze für eine ökologische, rückstandsarme Abfallwirtschaft auf. Abfälle sind demnach in erster Linie zu vermeiden. Ist das nicht möglich, sind sie stofflich oder energetisch zu verwerten. Nach Produktion oder Konsum anfallende Rückstände sind als Sekundärrohstoffe in den Wirtschaftskreislauf zurückzuführen oder zur Gewinnung von Energie zu nutzen. Nur bei nachgewiesener Nichtverwendbarkeit von Rückständen dürfen diese als Abfall entsorgt werden (*Nickel, 1996; Tiltmann, 1993*).

Sorptionsverfahren bieten vielfältige technische Möglichkeiten zur selektiven Abtrennung einzelner oder mehrerer Komponenten aus Substanzgemischen. Sie haben deshalb insbesondere als Reinigungsverfahren im Umweltbereich ein großes Anwendungsgebiet gefunden. Ein traditionelles Haupteinsatzgebiet ist die Wasserreinigung. Dort nehmen kohlenstoffhaltige Sorbentien, unter denen die klassische Aktivkohle nach wie vor die größte Bedeutung hat und synthetische Ionenaustauscher einen führenden Platz ein. Andere Prinzipien zur weitergehenden Wasserreinigung sind Membran- und Fällungs-/ Flockungsverfahren (*Aoyama, 1993*). Konventionelle Aktivkohleadsorptions- und Ionenaustauschverfahren verursachen durch die benötigten Sorbentien und durch eine notwendige Regeneration, bzw. Reaktivierung hohe Kosten. Voraussetzung für die breite technische Nutzung des Sorptionsphänomens gerade auch in Entwicklungs- und Schwellenländern ist allerdings die Verfügbarkeit geeigneter und preiswerter Sorbentien (*Klose, 1993*). Zusammen mit der wachsenden Notwendigkeit zur stofflichen Verwertung von Abfällen, bzw. der vermehrten Verwendung nachwachsender Rohstoffe führte dieser Sachverhalt zu dem Versuch, Abfallstoffe aus der Forst-, Agrar- und Fischereiwirtschaft sowie nachwachsende Rohstoffe als billige und weltweit verfügbare Sorbentien zur Wasserreinigung einzusetzen. Als solche Billigsorbentien wurden in bisherigen Arbeiten z.B. Baumrinden, Holzspäne, Nußschalen, Obst- und Gemüseabfälle, Zuckerrohrbagasse, Reishülsen, Knochen, Wolle, Haar, Kaffeesatz, Teesatz, Algen, Kompost und Chitin benutzt.

In jüngerer Zeit werden auch vermehrt Fermentationsrückstände wie Bakterien- und Pilzbiomasse verwendet (McKay, 1999, 1986 u. 1982; Niu, 1999; Zouboulis, 1999; Kefala, 1999; Brady, 1999; Yang, 1999; Bustard, 1998; Vazquez, 1994; Azab, 1989; Kumar, 1982; Henderson, 1977; Poonawala, 1976). Aufgrund der porösen Struktur besitzt pflanzliche Biomasse mit ihrer biologischen und chemischen Aktivität ähnlich wie Aktivkohle die Fähigkeit zur Sorption von Wasserinhaltsstoffen. Diese Eigenschaft kann mit der stofflichen Verwandtschaft der Biomasse zur Aktivkohle begründet werden. Naturbelassene pflanzliche Biomasse hat allerdings eine wesentlich geringere spezifische Oberfläche als Aktivkohle (Schalk, 1993). Neben der Adsorption spielen auch Bindungseffekte der Inhaltsstoffe wie z.B. Ionenaustausch eine bedeutende Rolle. In den veröffentlichten Artikeln wurde deshalb vorrangig die Eignung der alternativen Sorbentien zur Schwermetallentfernung aus Abwässern untersucht. Sie wurden dabei erfolgreich zur Entfernung von z.B. Cadmium, Kupfer, Zink, Blei, Nickel, Kobalt, Quecksilber und Chrom verwendet. Die Materialien wurden naturbelassen oder nach einer einfachen Modifikation als Sorbens eingesetzt. Weitaus weniger Arbeiten befassen sich bislang mit der Reinigung organisch verunreinigter Wässer mit Hilfe von alternativen Sorbentien aus nachwachsenden Sekundärrohstoffen. Nachteile von pflanzlicher Biomasse in der Wasserreinigung sind die oft nur mäßige auf die Schüttdichte bezogene Sorptionskapazität, sowie die geringe physikalische und chemische Stabilität. Wasserlösliche Inhaltsstoffe der Materialien führen zu einer erneuten Belastung des behandelten Wassers. Dieses Problem kann durch eine Modifikation der Materialien vor dem Einsatz als Sorbens gelöst werden (Deshkar, 1990).

Besondere wissenschaftliche Beachtung unter den als Biosorbentien bezeichneten Materialien finden Baumrinden. Sie sind z.T. vergleichbar mit herkömmlichen Sorbentien bzw. Ionenaustauscherharzen, aber wesentlich billiger (Meisch, 1998; Gauer, 1996). Baumrinden fallen zum großen Teil bei der Entrindung im Sägewerk an. Früher wurde die Rinde oft als Abfall deponiert oder verbrannt. Seit einigen Jahren wird Baumrinde jedoch zunehmend stofflich verwertet. (Vaucher, 1990). Im Gegensatz zu Baumrinde ist Chinaschilf kein Neben-, sondern ein landwirtschaftliches Hauptprodukt, das ausschließlich als nachwachsender Rohstoff angebaut wird. Stoffliche Verwendung findet Chinaschilf bisher vor allem als Dämmstoff, bei der Herstellung von Faserplatten, Textilien, Verpackungstoffen, Verbundwerkstoffen, bei der Papierherstellung und Zellstoffgewinnung (Hesch, 1994). In der Wasseraufbereitung kommt Chinaschilf bereits als Füllstoff für biologische Filter und als Absorptionsmaterial für hydrophobe Flüssigkeiten zum Einsatz. Eine weitere Möglichkeit zur stofflichen Verwertung für Chinaschilf ist die Verwendung als Biosorbens. Hanf ist ein weiterer nachwachsender Rohstoff, der als billiges Biosorbens eingesetzt werden kann. Seit 1996 ist es durch eine Änderung des Betäubungsmittelgesetzes in Deutschland wieder möglich, suchstoffarme Hanfsorten anzubauen. Der Hanfstengel läßt sich durch eine geeignete Aufbereitungsmethode in die wertvollen, weil sehr langen Fasern und die holzigen Teile, die man Schäben nennt, trennen. Stofflich verwertet werden bislang vor allem die Hanffasern und die Hanfsamen. Die Schäben, die 60-70% des Ertrages ausmachen, werden bislang als Abfall angesehen und hauptsächlich thermisch verwertet. Hanf benötigt für ein optimales Wachstum zwar ausreichend Wärme, Feuchtigkeit und Nährstoffe, kann aber trotzdem als anspruchslos bezeichnet werden. Der Einsatz von Unkrautbekämpfungs- und Pflanzenschutzmitteln ist wie bei Chinaschilf nicht nötig. Der Ertrag beträgt in unseren Breiten für Chinaschilf 20-25t, für Hanf 10-15t und für Wälder nur ca. 2,2t Trockensubstanz pro Jahr und Hektar (Schweiger, 1996 u. 1994).

1.2 Sorption an abgestorbene Biomasse

Der Ausdruck „Biosorption“ zur Bezeichnung passiver oder physikalischer, bzw. chemischer Anlagerung eines Sorptivs an Biomasse hat sich allgemein durchgesetzt. Im Besonderen wird damit die Bindung einer chemischen Substanz an ein Biopolymer verstanden. Die Definition schließt ausdrücklich metabolische oder aktive Aufnahme durch lebende Zellen aus (*Wase, 1997*). Für den Fall, daß Biosorption an lebender Biomasse stattfindet, folgt auf den Anlagerungsschritt oft eine aktive Aufnahme durch die Zellmembran in die Zelle. Solch ein Transportvorgang erfordert normalerweise Energie von der Zelle und kann sehr selektiv und oft irreversibel sein, sofern die Zelle nicht zerstört wird. Dieser Prozeß wird „Bioakkumulation“ genannt. Der genaue Anlagerungsvorgang bei der Biosorption ist weitgehend unbekannt. *Gadd (1990)* erwähnt, daß eine Vielzahl von physikalischen, chemischen und biologischen Prozessen beteiligt sind, hauptsächlich Ionenaustausch an funktionelle Gruppen der Biopolymere (Carboxyl-, Sulfat-, Phosphat- und Amin-Gruppen), aber auch z.B. Adsorption, Fällung, Komplexbildung und Chelatbildung. Durch die verwendeten komplexen Biopolymerstrukturen können diese Vorgänge gleichzeitig ablaufen (*Volesky, 1999*). Im Grunde kann Biosorption also als ein Sorptionsprozeß aufgefaßt werden, d.h. als Stofftransport von einer freien Flüssigkeit und Anlagerung an eine Grenzschicht.

Nach *Gadd (1992)* können praktisch alle biologischen Materialien als Biosorbentien fungieren. So läßt sich auch die große Anzahl an wissenschaftlichen Publikationen zu diesem Themengebiet erklären, über die im Folgenden ein kurzer Überblick gegeben wird. Je nach regionaler Verfügbarkeit wird in diesen Arbeiten auf eine Vielzahl möglicher naturbelassener oder modifizierter Biosorbentien zurückgegriffen, wobei die Auswahl des am besten geeigneten Materials vom jeweiligen Anwendungsfall abhängt. Bis zum heutigen Tag existieren großtechnisch allerdings lediglich einige auf dem Einsatz von Torf basierende Filterverfahren zur kommunalen Abwasserreinigung in Finnland und Kanada (*Viraraghavan, 1987*). Weitere, kommerziell angebotene, aber kaum angewandte Biosorptionsverfahren sind das AMT-Bioclaim-Verfahren, das Biofix- und das Algasorb-Verfahren. Dabei wird in Polyethylen oder Silicagel immobilisierte, granuliert Bakterien- oder Algenmasse als Biosorbens eingesetzt (*Eccles, 1995*). Die Literatur zu Biosorption läßt sich einteilen in Untersuchungen zur Schwermetallentfernung, bzw. zur Entfernung organischer Schadstoffe aus Abwässern durch pflanzliche oder tierische Biomasse. Einen Überblick geben die Übersichtsartikel von *McKay (1999)*, *Kratochvil (1998)*, *Wase (1997)*, *Volesky (1995)*, *Namasivayam (1995)*, *Hartmeier (1994)* und *Couillard (1994, 1992)*.

1.2.1 Biosorption von Schwermetallen

Biosorbentien sind natürliche Ionenaustauscher mit hauptsächlich schwach sauren, teilweise aber auch basischen Gruppen. Die anionischen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von Biosorbentien bilden in wäßriger Lösung Bindungsplätze für Schwermetallkationen. Für diese liegen gewichtsbezogene Sorptionskapazitäten z.T. über denen synthetischer Ionenaustauscherharze. Darüber hinaus werden Metallkationen von Biosorbentien selektiv sorbiert (*Röhricht, 1990*).

Das Potential der Schwermetallanreicherung durch abgestorbene Biomasse wurde deshalb in den vergangenen zwei Jahrzehnten umfangreich erforscht. Die Sorption von Cadmium, Kupfer, Zink, Blei, Nickel, Kobalt, Mangan, Quecksilber und Chrom an Bakterien- und Pilzmasse, Chitin, Tierhaare, Algen, Torf, Baumrinden, Reishülsen, Sonnenblumenschrot, Raps, Teeblätter, Kokosnußfasern, Nußschalen, Trester, Zitrus-, Obst- und Gemüseschalen untersuchten in jüngerer Zeit z.B. *Ho (1999 u. 1995)*, *Zouboulis (1999)*, *Aksu (1999)*, *Bakkaloglu (1998)*, *Butter (1998)*, *Vasconcelos (1998 u. 1994)*, *Al-Asheh (1998 u. 1997)*, *McKay (1998)*, *Namasivayam (1997)*, *Tiwari (1997)* und *Lassak (1996)*.

Als Verwertungsmöglichkeit beladener Biosorbentien nach einem Einsatz in bewährten Einrührungs- oder Filterverfahren wird bei hinreichend billigen Biosorbentien eine Metallrückgewinnung durch metallurgische Verhüttung angestrebt. Eine teure Regeneration, die das Problem der Schwermetallbelastung lediglich in ein anderes Medium verlagert, ist so nicht mehr erforderlich. Problematische Eigenschaften von Biosorbentien sind das große spezifische Volumen und damit die geringe volumenbezogene Sorptionskapazität, das Ausbluten färbender Substanzen in wäßriger Lösung und die immer gegebene Inhomogenität natürlicher Materialien. Die Ionenaustauschgleichgewichte werden mit Hilfe der bekannten, einfachen Ansätze nach Langmuir oder Freundlich beschrieben. Die Sorptionskinetik wird mit reaktionskinetischen oder einfachen Korndiffusionsansätzen modelliert.

1.2.2 Biosorption organischer Schadstoffe

Der Forschungsschwerpunkt im Bereich Biosorption organischer Schadstoffe liegt eindeutig bei der Entfernung von ionischen Farbstoffen aus Wässern. Die Zellwände naturbelassener Biomasse enthalten wie schon beschrieben polare funktionelle Gruppen, welche vorzugsweise die Sorption von polaren Molekülen ermöglichen. Mehrfach wurden in der Literatur aber auch Ergebnisse zur Biosorption von Chlor- und Nitrophenolen, bzw. Pestiziden veröffentlicht (*Bras, 1999*; *Aksu, 1998*; *Viraraghavan, 1998 u. 1994*; *Danis, 1997*; *Tsezos, 1989*; *Bell, 1987*; *Cloutier, 1985*).

Seit 1976 publizieren *McKay et al.* Ergebnisse zur Sorption von anionischen und kationischen Farbstoffen an naturbelassene Biosorbentien aus Torf, Rinde, Holz, Bagasse, Reishülsen, Maiskolbenabfällen, Chitin und Tierhaaren (*Ho, 1999 u. 1998*; *Nassar, 1997 u. 1991*; *El-Geundi, 1991*; *McKay, 1988, 1987, 1986, 1984, 1982 u. 1980*; *Asfour, 1985*; *Poots 1978 u. 1976*). *Namasivayam (1998, 1993 u. 1992)* untersucht eingehend die Sorptionseigenschaften von Bananenstaudenmark bezüglich Farbstoffen aus Abwässern. Über die Möglichkeiten der Entfernung von Farbstoffen aus Abwässern mit Hilfe von Biosorbentien berichten in jüngerer Zeit auch z.B. *Bustard (1998)*, *Bousher (1997)*, *Liversidge (1997)*, *Ramakrishna (1997)*, *Viraraghavan (1995)*, *Allen (1994, 1988 u. 1987)*, *Low (1990)* und *Nawar (1989)*.

Die Ergebnisse dieser Autoren lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß kationische Farbstoffe von naturbelassenen Biosorbentien durch Wechselwirkungen der kationischen Zentren der Farbstoffmoleküle und den anionischen Plätzen auf der Sorbensoberfläche in signifikanten Mengen sorbiert, anionische Farbstoffe von pflanzlichen Biosorbentien dagegen nur in Spuren aufgenommen werden. Die ermittelten Sorptionsgleichgewichte lassen sich i.a. gut mit den einfachen Langmuir- oder Freundlich-Isothermen beschreiben.

Die Sorptionskinetik wird mit einfachen reaktionskinetischen Ansätzen modelliert. Nach dem Einsatz als Sorbens kann die Biomasse thermisch verwertet oder kompostiert werden. Günstig für die Sorption kationischer Farbstoffe an naturbelassene Biosorbentien sind eine kleine Sorbenspartikelgröße, ein neutraler oder basischer pH-Wert und eine hohe Temperatur der Sorptivlösung. Naturbelassene Biosorbentien sorbieren kationische Farbstoffe in einem kombinierten Ionenaustausch- und chemischen Bindungsprozeß. Das Sorptionsgleichgewicht stellt sich schon nach wenigen Minuten, bzw. Stunden ein. Die Sorption ist dabei nur teilweise reversibel. Die Sorptionskapazität steigt mit der Dichte an anionischen funktionellen Gruppen auf der Sorbensoberfläche, welche sich durch eine Modifikation der Biomasse erhöhen läßt. Ebenso ist die Einführung von kationischen funktionellen Gruppen und damit eine nennenswerte Sorption anionischer Substanzen möglich.

1.2.3 Sorption an modifizierte Biomasse

Durch einfache Modifikationen der Biomasse wurde vielfach versucht, die von Natur aus gegebenen Sorptionseigenschaften zu verbessern oder zu verändern und bestehende Nachteile naturbelassener Biosorbentien zu beseitigen. In der Literatur sind chemische, thermische und sogar biologische Modifikationen mittels Enzymen (*Lassak, 1996*) von Biomasse beschrieben.

Yang (1999), Vasconcelos (1997), Gloaguen (1997), Baes (1996), Vazquez (1994), Deshkar (1990), Freer (1989) und Randall (1976) steigerten die Sorptionskapazität für Kationen mit Hilfe von Modifikationen mit Säuren und z.T. Formaldehyd durch eine Erhöhung der Anzahl an anionischen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Biosorbentien und Vernetzung der Biopolymerstrukturen. Ebenso wie synthetische Ionen-austauscher können dann auch Biosorbentien durch Waschen mit Laugen in verschiedenen ionischen Formen (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) hergestellt werden (*Kratchovil, 1998*). Die Sorptionskapazität für Kationen kann auch durch die Einführung neuer funktioneller Gruppen in die Struktur der Biopolymere gesteigert werden. Einen vielversprechenden Ansatz hierzu beschreibt z.B. *Gauer (1996)* mit der Methode der Phosphorylierung.

Ein ganz anderer Ansatz wird mit der Kationisierung von Biosorbentien verfolgt. Durch die Einführung von quaternären Ammoniumgruppen gelingt schließlich auch die Sorption von anionischen Substanzen an Biosorbentien. Verschiedene Verfahren zur Herstellung eines stark basischen Anionenaustauschers werden z.B. ausführlich bei *Laszlo (1997, 1996, 1995 u. 1994)* beschrieben. Nachteil dieser Modifikationen ist die Verwendung z.T. stark gesundheitsgefährdender Reagenzien.

Aus Biosorbentien lassen sich durch die drei Schritte Imprägnierung, Karbonisierung und Aktivierung auch Aktivkohlen herstellen. Diese Möglichkeiten werden in der Literatur ebenfalls sehr ausführlich diskutiert (*Rengaraj, 1999; Edgehill, 1998; Ozoh, 1997; Gonzalez, 1997 u. 1995; Molina-Sabio, 1996 u. 1995; Rodriguez-Reinoso, 1984 u. 1995; Namasivayam, 1993 u. 1994; Pollard, 1992; Alaerts, 1989; Linares-Solano, 1984; Lopez-Gonzalez, 1980*).

1.3 Zielsetzung

Die Sorption von organischen oder anorganischen Schadstoffen aus Wässern an naturbelassene oder modifizierte Biomasse kann sich als preisgünstige Alternative zur Sorption an konventionelle Sorbentien anbieten. Biosorbentien sind aufgrund der umfangreichen Syntheseverleistungen der Natur konkurrenzfähige Ersatzstoffe, die durch Erhöhung von Art und Anzahl potentiell bindungsfähiger Zentren entsprechend noch veredelt werden können. Für bestimmte Anwendungsfälle hat sich in vielfach durchgeführten Untersuchungen bereits die Sorption an naturbelassene Biomasse als effektiv und konkurrenzfähig erwiesen. Zur Verbesserung oder Veränderung der spezifischen Sorptionseigenschaften können die naturbelassenen Ausgangsmaterialien auf einfache Weise unter Erhaltung der stützenden Matrix modifiziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen naturbelassene und modifizierte Billig-Biosorbentien auf Cellulosebasis zur sorptiven Entfernung organischer Schadstoffe aus Wässern hergestellt und untersucht werden. Ausgangssubstanzen der Untersuchungen sind dabei Biosorbentien aus Baumrinden, Chinaschilf und Hanfschäben. Die Modifikationen sollen chemisch mit Hilfe bekannter organischer Synthesen, d.h. Reaktionen der Kohlenhydratchemie, thermisch oder biologisch mit Enzymen erfolgen. Dadurch soll sowohl eine optimierte Funktionalisierung der makroporösen Matrix des Ausgangsmaterials erreicht als auch die Porenstruktur im Hinblick auf eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche verändert werden. Daneben soll auch eine Verbesserung der physikalischen und chemischen Stabilität erzielt werden. Es sollen die physikalischen und chemischen Eigenschaften und dann hauptsächlich die Sorptionseigenschaften der ausgewählten Biosorbentien in Batch- und Filterversuchen untersucht werden. Wegen der Komplexheit des Systems „Biosorption organischer Wasserschadstoffe“ sollen die ermittelten Sorptionsisothermen mit den Ansätzen nach Langmuir und Freundlich beschrieben werden. Die Sorptionskinetik und das Durchbruchverhalten sollen ebenfalls mit einfachen Ansätzen modelliert werden.

Die Billigsorbentien sollen schließlich bei der Reinigung von Abwässern aus der textilverarbeitenden Industrie erprobt und bewertet werden. In der textilverarbeitenden Industrie kommen bisher, wenn überhaupt, konventionelle Reinigungsverfahren zum Einsatz. Auf dem Gebiet der Abwasserbehandlung besteht in diesem Industriezweig national und besonders international ein großer Nachholbedarf (*Schönberger, 1994*).

Angestrebt wird also eine teilweise Substituierung von Aktivkohle und synthetischer Ionenaustauscherharze durch biologisch abbaubare Biosorbentien und die damit verbundene Rohstoffeinsparung, sowie die stoffliche Wiederverwertung von Rest- und Abfallstoffen aus der Forst- und Agrarwirtschaft zur Schließung von Stoffkreisläufen. Nach der Beladung mit Schadstoffen und eventueller Regeneration von Biosorbentien verbleibt ein thermisch verwertbares oder biologisch abbaubares Produkt, das nach seiner Zersetzung Düngecharakter besitzt.

2. Biosorbentien und Sorptive

2.1 Biosorbentien

2.1.1 Aufbau und Eigenschaften abgestorbener pflanzlicher Biomasse

Die weltweit durch Photosynthese entstandene Substanz wird als pflanzliche Biomasse bezeichnet. Bei der Verwendung von Biomasse als Biosorbentien bedingt der strukturelle und biochemische Aufbau die Eigenschaften dieser Materialien in wäßriger Lösung. Deshalb wurden zu Aufbau und resultierenden Eigenschaften abgestorbener pflanzlicher, cellulosehaltiger Biomasse grundlegende Untersuchungen durchgeführt. Makroskopisch muß hierbei die Gerüstsubstanz der Zellwände betrachtet werden. Durch die ehemals wasser- und nährstoffleitenden Strukturen abgestorbener pflanzlicher Biomasse entsteht ein poröser Festkörper. Abbildung 2.1 zeigt mit Hilfe einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme beispielhaft den strukturellen Aufbau von zerkleinerter Buchenrinde.

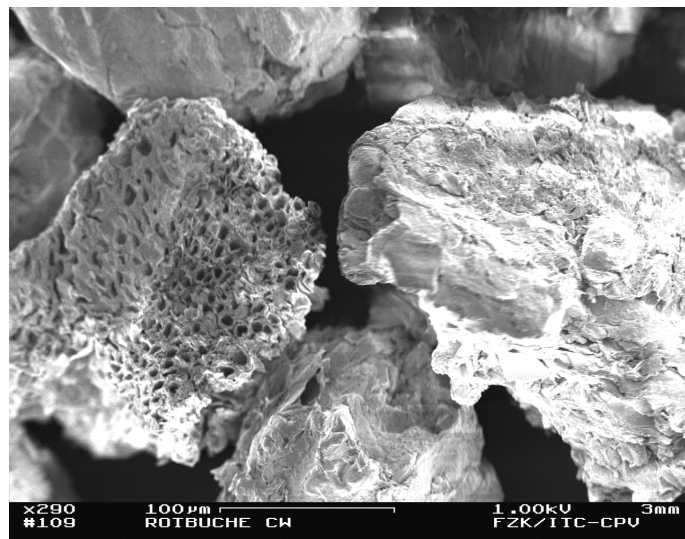


Abb. 2.1 REM – Aufnahme von zerkleinerter Buchenrinde

Die Hauptbestandteile der Gerüstsubstanz der Zellwände von abgestorbener pflanzlicher Biomasse sind die Kohlenhydrate Cellulose und Hemicellulose, sowie Lignin und Pektin. Daneben können abgestorbene Pflanzenzellen noch weitere Substanzen in größeren Mengen beinhalten wie z.B. Humin- und Fulvinsäuren aus einem bereits begonnenen biologischen Abbauprozess oder weitere Kohlenhydrate wie Saccharose, dem wichtigsten Pflanzennährstoff und Stärke, dem wichtigsten pflanzlichen Reservestoff (*Vasconcelos, 1997; Asfour, 1985; Christen, 1985*).

Cellulose ist sowohl von der Menge als auch von ihrer Verbreitung her das häufigste und bedeutendste Biopolymer in der Natur. Cellulose ist ein wasserunlösliches Polysaccharid der formalen Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ und besteht aus vielen Cellubiose-Einheiten. Cellubiose wiederum besteht aus zwei Molekülen Glucose, die 1,4 beta-glykosidisch verknüpft sind. Ungefähr 500 bis 5000 Glucoseeinheiten sind kettenförmig unverzweigt miteinander verbunden, was durchschnittliche Molmassen von 50000 bis 500000g/mol bedingt. Die Cellulosemoleküle besitzen eine flache, bandartige Struktur. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Cellulosemolekülen bewirken eine feste Aneinanderhaftung dieser bandartigen Moleküle, so daß sich parallele Gefüge von 60-70 Celluloseketten mit der gleichen Polarität ausbilden. Diese hochgeordneten Aggregate werden Cellulose-Mikrofibrillen genannt und sind charakteristisch für pflanzliche Organismen. Auf der Basis von Cellulose lassen sich sogenannte Cellulose-Ionenaustauscher herstellen (Roempp, 1995).

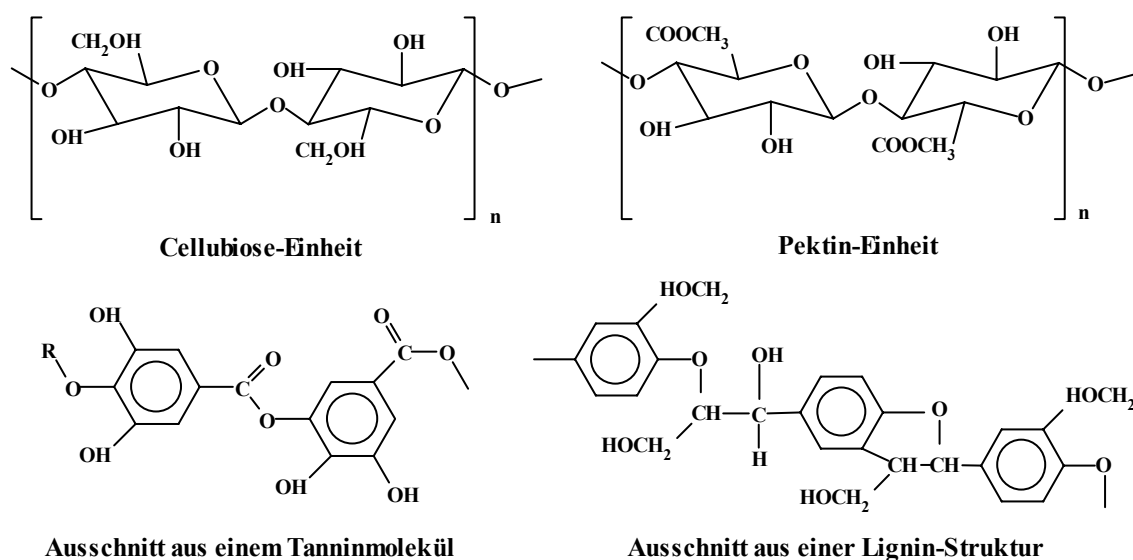


Abb. 2.2 Prinzipieller Aufbau von Cellulose, Pektin, Tannin und Lignin

Hemicellulose ist der Name für eine bestimmte heterogene Klasse von verzweigten Polysacchariden, die sich an die Oberfläche der Cellulose-Mikrofibrillen binden, sie umhüllen und durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einem komplexen Netzwerk quervernetzen (Alberts, 1990). Lignin ist ein hochmolekularer aromatischer Stoff, der in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und zu Holz werden läßt. Auf diese Weise entsteht ein Mischkörper aus druckfestem Lignin und zugfester Cellulose. Pektine sind hochmolekulare glykoside Pflanzenstoffe. Tannine ist die Bezeichnung für eine Gruppe natürlicher Polyphenole sehr vielfältiger Zusammensetzung. Abbildung 2.2 zeigt den prinzipiellen strukturellen Aufbau von Cellulose, Lignin, Pektin und Tannin. In Holz z.B. ist die Cellulose (40-50 %) mit 20-30% Lignin, 10-30% Begleitsubstanzen sowie ca. 1% Mineralstoffen vergesellschaftet (Roempp, 1995).

Die genannten Hauptbestandteile der Gerüstsubstanz pflanzlicher Zellwände besitzen eine Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen wie Carbonsäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Phenole und Ether. Diese polaren, bzw. dissoziationsfähigen funktionellen Gruppen bewirken, daß die Oberfläche naturbelassener pflanzlicher Biomasse in wäßrigen Lösungen negativ geladen ist. Wegen dieses polaren Charakters der Oberfläche von i.a. Biosorbentien genannten Materialien in wäßrigen Lösungen ist die spezifische Sorption von Metallkationen und polaren organischen Molekülen hoch. Pflanzliche Biosorbentien aus nachwachsenden Rohstoffen, bzw. Abfällen aus der Forst- und Agrarwirtschaft sind also Kationenaustauscher mit vorwiegend Carboxylgruppen als Festionen und werden deshalb als schwach sauer bezeichnet.

Ein möglicher Mechanismus für die Sorption von Kationen an die Oberfläche naturbelassener pflanzlicher Biomasse ist demnach der Ionenaustausch an funktionelle Gruppen. Kationen können sich im Austausch mit Protonen aus aliphatischen und polyphenolischen Hydroxyl- und Carboxylgruppen an die Biosorbentioberfläche anlagern. Die Sorptionskapazität steigt deshalb mit steigender Anzahl an funktionellen Gruppen.

Der Sorptionsvorgang an naturbelassene pflanzliche Biomasse ist in ungepufferten oder nur schwach gepufferten Lösungen mit einem Absinken des pH-Werts verbunden. Das führt dazu, daß die negative Oberflächenladung kleiner und die konkurrierende Sorption von Protonen größer wird. Umgekehrt kann man mit einer Erhöhung des pH-Werts die Polarität der Oberfläche der Biosorbentien vergrößern. Allerdings können diese Oberflächengruppen nicht allein für die Sorption von Kationen verantwortlich gemacht werden, da auch bei einem pH-Wert von pH=2 eine Sorption stattfindet (*Gloaguen, 1997; Lee, 1997; Ozoh, 1997; Ramakrishna, 1997; Baes, 1996; Viraraghavan, 1995*). Bei Versuchen zum Sorptionsgleichgewicht von Biosorbentien zur Ermittlung von Ionenaustauschisothermen muß daher aber der pH-Wert konstant gehalten werden (*Kratochvil, 1998*).

Ein Problem bei einem Einsatz von pflanzlichen Biosorbentien in der Wasserreinigung besteht in der Eigenschaft dieser Materialien, zusätzliche anorganische und organische, z.T. färbende Inhaltsstoffe in die Lösung abzugeben. Es handelt sich dabei um die leicht wasserlöslichen, niedermolekularen Komponenten der Sorbentien (*Bousher, 1997*). Bei Baumrinden sind dies an organischen Substanzen im wesentlichen monomolekulare Komponenten wie einfache Zucker und Phenole (*Burmester, 1986*). Dieses im weiteren „Ausbluten“ genannte Phänomen hat einen Einfluß auf Trübung, pH-Wert und Geruch der mit den Biosorbentien in Kontakt kommenden wäßrigen Lösungen, sowie auf deren Sorptionseigenschaften. Eine weitere Schwierigkeit bei experimentellen Untersuchungen ist die naturgegebene Inhomogenität der Biosorbentien (*McKay, 1988*).

2.1.2 Verwendete Biosorbentien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Biosorbentien aus abgestorbener pflanzlicher, cellulosehaltiger Biomasse auf ihre Sorptionseigenschaften hin untersucht. Die Materialien wurden naturbelassen oder modifiziert eingesetzt. Im Mittelpunkt des Interesses standen Sorbentien aus den nachwachsenden Rohstoffen Faserhanf, hier wurden lediglich die Schäben verwendet, und Chinaschilf. Diese Pflanzen werden von der heimischen Landwirtschaft in den letzten Jahren vermehrt angebaut (*Schweiger, 1996 u. 1994*).

Daneben wurden auch zwei Baumrinden untersucht. Kiefern- und Buchenrinde, also eine Weichholz- und eine Hartholzrinde, fallen in Sägewerken als Abfallstoffe in großen Mengen an. Alle verwendeten Biosorbentien entstammen dem Erntejahrgang 1997.

2.1.2.1 Hanfschäben

Hanfschäben sind Abfälle aus der Fasergewinnung der suchstoffarmen Sorte *Cannabis sativa*. Es sind die holzigen inneren Teile, die bei der Abtrennung der wertvollen Faserbündel vom ganzen Hanfstengel anfallen. Sie machen ungefähr 60% des Trockengewichts aus. Eine hochwertige stoffliche Verwertungsmöglichkeit für dieses Abfallprodukt gibt es bislang nicht. Ausführliche Informationen über Hanfschäben findet man bei *Herer (1993)*. Angebaut und geerntet wurde der verwendete Hanf bei der Landesanstalt für Pflanzenbau, Kutschenweg 20, 76287 Rheinstetten. Die Auftrennung in Faser- und Schäbenanteil erfolgte bei der Badische Naturfaseraufbereitung GmbH, Stephanstraße 2, 76316 Malsch.

2.1.2.2 Chinaschilf

Chinaschilf (*Miscanthus sinensis*) ist ein besonders ertragreicher nachwachsender Rohstoff zur energetischen und stofflichen Nutzung. Eine Auftrennung in Faser- und Schäbenanteil ist hier nicht möglich. Chinaschilf wird deshalb bei der Ernte in 5-50 mm lange Stücke gehäckselt und in dieser Form der weiteren Verwertung zugeführt. Chinaschilf wurde direkt über die Landesanstalt für Pflanzenbau, Kutschenweg 20, 76287 Rheinstetten bezogen. Das Material wurde dort getrocknet und in einer Schneidmühle vorzerkleinert.

2.1.2.3 Baumrinden

Baumrinden gelten als ein Naturprodukt von geringem Wert, fallen aber in der Holzverarbeitenden Industrie in großen Mengen an, da sie 6-22% des Stammholzes ausmachen. Baumrinden schützen den Organismus Baum vor äußeren Einflüssen, Wasser- und Nährstoffverlust. Sie sind ein physikalisch-chemischer Schutzmantel. In der Baumrinde finden sich deshalb hohe Gehalte einer Vielzahl anorganischer und organischer Inhaltsstoffe. Jahreszeitlich bedingt ist aber mit einer ständigen Änderung der chemischen Zusammensetzung zu rechnen, die sich auf die physikalischen und biologischen Eigenschaften auswirkt. (*Vaucher, 1990, Burmester, 1986*). Die verwendete Kiefernrinde (Gemeine Kiefer (*pinus sylvestris*), Holzwerke Rahner GmbH, Ferdinand-Rahner-Straße 7, 76571 Gaggenau) wurde maschinell, die Buchenrinde (Rotbuche (*fagus sylvatica*), Sägewerk Kampmann, Am Bahnhof 19, 76297 Stutensee) von Hand entrindet. Beide Rinden sind Produkte der heimischen Forstwirtschaft.

2.1.2.4 Aufbereitung

Die Materialien wurden nach Anlieferung für 48 Stunden bei $T=45^{\circ}\text{C}$ in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Die Lagerung erfolgte danach in Kunststoffbehältern.

Zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und zur besseren Handhabbarkeit wurden die Ausgangsmaterialien zerkleinert. Die Zerkleinerung erfolgte, falls erforderlich, nach einer groben Vorzerkleinerung von Hand, in einer Scheibenschwingmühle (Herzog, HSM 250 P) oder in einer Labor-Schneidmühle (Fritsch, Pulverisette 19; Siebweite <0,5-1mm). Die so zerkleinerte Biomasse wurde durch Sieben (Fritsch, Analysette 03.502, Prüfsiebe nach DIN 4188 mit den Maschenweiten 50 μm , 125 μm , 250 μm und 500 μm) in verschiedene Partikelgrößenfraktionen d_p aufgetrennt. Dadurch wurden die Fraktionen $d_p < 50 \mu\text{m}$, 50-125 μm , 125-250 μm , 250-500 μm und $> 500 \mu\text{m}$ erhalten. Die so hergestellten naturbelassenen Biosorbentien wurden in Braunglasgefäßen im Exsikkator gelagert.

2.1.2.5 Vergleichssorbens Aktivkohle F400

Als Vergleichssorbens wurde die aus Steinkohle gewonnene und wasserdampfaktivierte Aktivkohle F400 der Firma Chemviron verwendet. Diese Kornkohle wurde in der oben genannten Scheibenschwingmühle zu Pulverkohle gemahlen. Die spezifische Oberfläche beträgt $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ (Chemviron, 1998).

2.2 Sorptive

2.2.1 Farbstoffe

Farbstoffe haben meist eine aromatische oder heterocyclische Struktur und sind entweder ionische oder nichtionische Verbindungen. Bei den ionischen Farbstoffen unterscheidet man zwischen kationischen und anionischen Farbstoffen. Kationische Farbstoffe haben ein positiv geladenes, anionische Farbstoffe ein negativ geladenes Farbstoffion. Wegen der bekannten spezifischen Sorptionseigenschaften von naturbelassenen Biosorbentien und der einfachen Analytik wurden deshalb ionische Farbstoffe als organische, wasserverunreinigende Modellsubstanzen gewählt.

2.2.1.1 Kationische Farbstoffe

Kationische Farbstoffe finden in der Industrie zur Färbung von Fasern, Leder und Papier, sowie zur Herstellung von Druckfarben und Tinten als auch in der Medizin Anwendung. Als Sorptive verwendet wurden einige Vertreter der kationischen Triarylmethan-Farbstoffe, hauptsächlich Diamantfuchsin, sowie Methylenblau, der wichtigste Vertreter der kationischen Phenothiazin-Farbstoffe (Sigma-Aldrich, 1999; Römpf, 1995). Methylenblau wird auch bei Untersuchungen zu Sorptionseigenschaften von Aktivkohle als Modellsorptiv eingesetzt (Sontheimer, 1985; Kienle, 1980).

Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die verwendeten kationischen Farbstoffe. Dort sind außerdem noch nähere Informationen über alternative Bezeichnungen, Farbstoffgehalte, Summenformeln und Molmassen M , sowie die für die Analytik wichtigen Wellenlängen λ_{max} der maximalen Absorption aufgeführt.

Tab. 2.1 Verwendete kationische Farbstoffe

Name	Gehalt	CAS-Nr.	C.I.	Summenformel	$\lambda_{\max}$	Molmasse M
Methylenblau (Basic Blue 9)	>85%	7220-79-3	52015	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	664nm	319,86g/mol
Diamantfuchsin (Basic Violet 14)	>65%	632-99-5	42510	$C_{20}H_{20}ClN_3$	546nm	337,89g/mol
Kristallviolett (Basic Violet 3)	>88%	548-62-9	42555	$C_{25}H_{30}ClN_3$	590nm	407,99g/mol
Viktoriablau B (Basic Blue 26)	>85%	2580-56-5	44045	$C_{33}H_{32}ClN_3$	617nm	506,07g/mol
Diamantgrün (Basic Green 1)	>95%	633-03-4	42040	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$	625nm	482,60g/mol

Abbildung 2.3 und 2.4 zeigen die Strukturformeln des kationischen Farbstoffs Methylenblau und der verwendeten kationischen Triarylmethanfarbstoffe Diamantfuchsin, Kristallviolett, Viktoriablau und Diamantgrün, deren Moleküle wegen ihrer Form auch Propellermoleküle genannt werden. Die kationischen Triarylmethanfarbstoffe, deren photometrische Absorption vom pH-Wert der Lösung abhängig ist, werden in der Form von Carbenium-Ionen dargestellt (Grune, 1998).

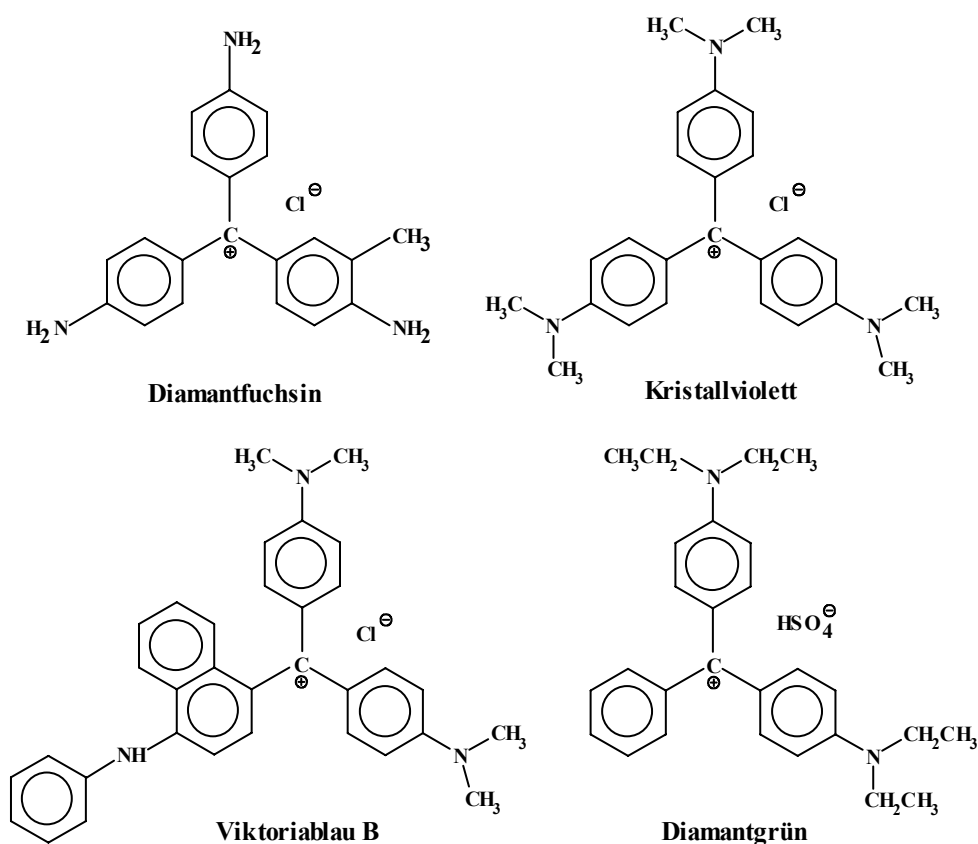
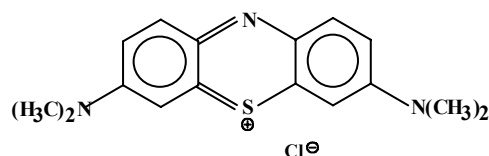


Abb. 2.3 Strukturformeln der verwendeten kationischen Triarylmethanfarbstoffe



Methylenblau

Abb. 2.4 Strukturformel von Methylenblau

2.2.1.2 Anionische Farbstoffe

Bei den verwendeten anionischen Farbstoffen unterscheidet man je nach Färbemechanismus verschiedene Farbstoffklassen. Indigocarmin und Säurefuchsin (Fuchsin S) werden i.a. als Säurefarbstoffe bezeichnet. Brilliantgelb ist ein Direktfarbstoff und Remazolschwarz B ein Reaktivfarbstoff. Anionische Farbstoffe werden vorwiegend in der Textilfärbung eingesetzt (Römpp, 1995). Tabelle 2.2 listet die verwendeten anionischen Farbstoffe auf.

Tab. 2.2 Verwendete anionische Farbstoffe

Name	Gehalt	CAS-Nr.	C.I.	Summenformel	$\lambda_{\max}$	Molmasse M
Indigocarmin (Acid Blue 74)	>80%	860-22-0	73015	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	610nm	466,36g/mol
Fuchsin S (Acid Violet 19)	>70%	3244-88-0	42685	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$	543nm	585,53g/mol
Brilliantgelb (Direct Yellow 4)	>70%	3051-11-4	24890	$C_{26}H_{20}N_4O_8S_2$	401nm	624,56g/mol
Remazolschwarz B (Reactive Black 5)	>55%	17095-24-8	-	$C_{26}H_{25}N_5O_{19}S_6$	597nm	991,82g/mol

Indigocarmin wird in der Wollfärberei benutzt. Fuchsin S wird durch Sulfonieren von kationischem Fuchsin hergestellt und ist somit ein anionischer Triarylmethanfarbstoff. Der Direktfarbstoff Brilliantgelb eignet sich zum direkten Färben pflanzlicher Fasern. Remazolschwarz B ist ein Vertreter für eine Gruppe Farbstoffe, die in ihrem Molekulaufbau neben einer färbenden Komponente eine spezielle reaktionsfreudige Komponente, die sogenannte Reaktivkomponente enthält, über die sie durch Reaktion mit funktionellen Gruppen der Faser kovalent an diese gebunden werden (Sigma-Aldrich, 1999; Römpp, 1995). Diese Gruppe der Reaktivfarbstoffe hat einen ständig wachsenden Anteil am Farbstoffeinsatz in der Textilindustrie, ist aber in ihrer ursprünglichen oder hydrolysierten Form durch konventionelle Reinigungsverfahren schwer aus dem Abwasser entfernbar und gelangt somit in hohen Anteilen ins Abwasser. Abbildung 2.5 zeigt die Strukturformeln der verwendeten anionischen Farbstoffe Indigocarmin, Fuchsin S, Brilliantgelb und Remazolschwarz B.

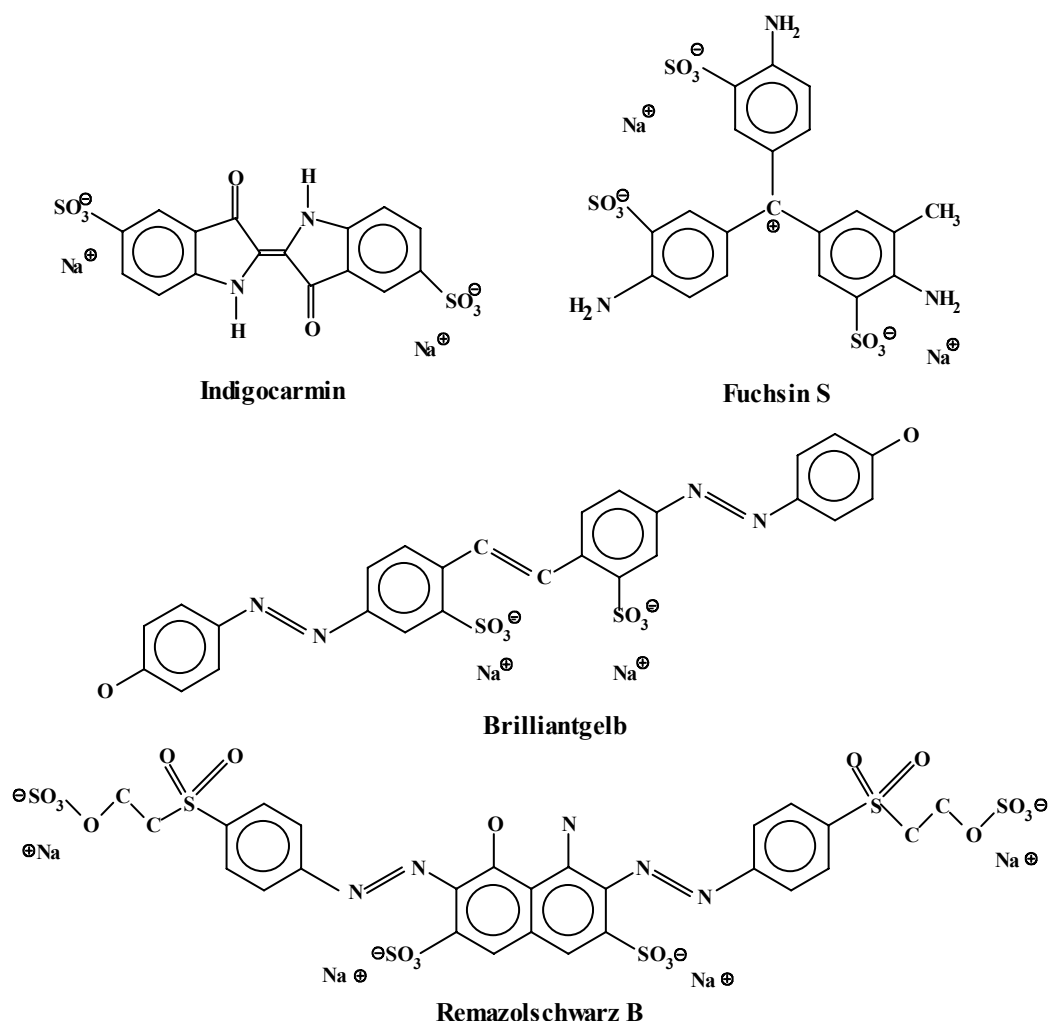


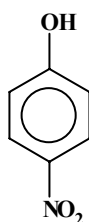
Abb. 2.5 Strukturformeln von Indigocarmin, Fuchsin S, Brilliantgelb und Remazolschwarz B

2.2.2 Phenole

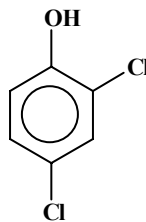
Für die Sorptionsuntersuchungen wurden neben den oben genannten Farbstoffen auch Phenole eingesetzt. Hierbei wurde jeweils eine Substanz aus der Gruppe der Nitrophenole und der Chlorphenole als Sorptiv verwendet. Das zur Charakterisierung von Aktivkohlen als Modellsorptiv eingesetzte 4-Nitrophenol reagiert schwach sauer und liegt je nach pH-Wert in wässriger Lösung als Anion vor ($\text{pK}_\text{s}=7,2$) (Kienle, 1980; Hart, 1989). 4-Nitrophenol findet als Zwischenprodukt bei der Synthese von Farbstoffen, Photochemikalien, Schädlingsbekämpfungsmitteln und Medikamenten, als Fungizid und in der Mineralöl-industrie Verwendung. 2,4-Dichlorphenol ist der wichtigste Vertreter der Dichlorphenole und ein Zwischenprodukt für organische Synthesen ($\text{pK}_\text{s}=7,7$) (Ullmann, 1979). Tabelle 2.3 stellt einige Informationen über die verwendeten Phenole zusammen (Merck, 1999; Sigma-Aldrich, 1999). Abbildung 2.6 zeigt die Strukturformeln der untersuchten Phenole 4-Nitrophenol und 2,4-Dichlorphenol.

Tab. 2.3 Verwendete Phenole

Name	Gehalt	CAS-Nr.	Summenformel	Molmasse M
4-Nitrophenol z. S.	> 99 %	100-02-7	$C_6H_5NO_3$	139,11 g/mol
2,4-Dichlorphenol z. S.	> 99 %	120-83-2	$Cl_2C_6H_3OH$	163,01 g/mol



4 - Nitrophenol



2,4 - Dichlorphenol

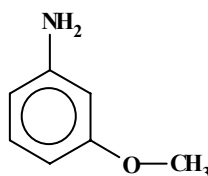
Abb. 2.6 Strukturformeln von 4-Nitrophenol und 2,4-Dichlorphenol

2.2.3 Aniline

Als dritte Art von Sorptiven wurde ein Stoff aus der Gruppe der Aniline ausgewählt. Aniline sind wichtige Ausgangsmaterialien bei der Synthese von Farbstoffen, Pharmazeutika und Kunststoffen. Aus dieser Substanzgruppe wurde die Sorption von 3-Methoxyanilin untersucht. Informationen zu diesem Stoff zeigt Tabelle 2.4 und seine Strukturformel ist in Abbildung 2.7 dargestellt (Merck, 1999).

Tab. 2.4 3-Methoxyanilin

Name	Gehalt	CAS-Nr.	Summenformel	Molmasse M
3-Methoxyanilin z. S.	> 98 %	536-90-3	C_7H_9NO	123,16 g/mol



3 - Methoxyanilin

Abb. 2.7 Strukturformel von 3-Methoxyanilin

2.2.4 Abwasser aus einer Textilfärberei

Zur Untersuchung der Sorptionseigenschaften der ausgewählten Biosorbentien wurden abschließend neben der Sorption der oben beschriebenen Reinsubstanzen die Reinigungsleistungen für ein Abwasser aus einer Textilfärberei ermittelt. Dazu wurden von der Firma ErpaTex, Meeraner Str. 16, 08371 Glauchau Abwasserproben zur Verfügung gestellt. Dabei handelte es sich um Proben der Endflotten zweier Produktionstage, an denen Naturfasern mit Reaktivfarbstoffen gefärbt wurden.

Die erste Probe entstammt einer Viskosefärbung mit Remazol-Farbstoffen der Firma DyStar, die zweite Probe einer Schafwollfärbung mit Lanazol-Farbstoffen der Firma Ciba. Den Färbebädern werden Natriumcarbonat, Natronlauge, Natrium- und Ammoniumsulfat, sowie Essigsäure und Ammoniak zugegeben. Die Textilfärberei leitet als Indirekteinleiter ihr Abwasser ohne jegliche Vorbehandlung in die örtliche Kanalisation ein. Die Endflotten der Färbebäder werden lediglich durch sonstiges, nur schwach belastetes Prozeßwasser ca. um den Faktor zehn verdünnt. Dieses der Kanalisation zulaufende Abwasser wurde durch entsprechendes Verdünnen der Proben aus den Endflotten mit Leitungswasser simuliert. Tabelle 2.5 zeigt das Ergebnis einer Analyse dieser simulierten Abwasserproben.

Tab. 2.5 Analyse der Abwasserproben aus der Viskose- u. Wollfärbung mit Remazol-, bzw. Lanazol-Farbstoffen der ErpaTex, Glauchau

	Remazol-Färbung	Lanazol-Färbung
pH-Wert	7,4	9,4
κ in $\mu\text{S}/\text{cm}$	1855	961
SAK(λ_{max}) in 1/m	40,9	14,4
DOC in mg/L	23,2	51,1
CSB in mg/L	108	246
BSB₅ in mg/L	34	75
Ca in mg/L	100,80	80,44
Mg in mg/L	13,29	10,81
S in mg/L	214,70	75,76
Si in mg/L	5,82	6,24

Für das Abwasser der textilverarbeitenden Industrie sind große Mengen mit einer großen Vielfalt an anorganischen und organischen Stoffen in stark verdünnten Lösungen oder Suspensionen kennzeichnend (*Schönberger, 1994*). Von den bei den durchgeführten Färbeprozessen ursprünglich eingesetzten Mengen gelangen von den Lanazol-Farbstoffen ca. 10%, von den Remazol-Farbstoffen ca. 20% ins Abwasser. Das Abwasser der Textilfärberei bei den durchgeführten Reaktivfärbungen ist auch, wie die Analyse zeigt, bis auf eine starke Färbung durch den ungenutzten, hydrolysierten Anteil der Farbstoffe insgesamt nur schwach belastet. Schwermetalle und Phosphat konnten nicht in nennenswerten Mengen analysiert werden. Ziel einer Reinigung dieses Abwassers ist also eine Entfärbung.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung der Biosorbentien

Naturbelassene Biosorbentien, wie sie in Kapitel 2.1.2 beschrieben werden, zeigen eine spezifische und meist nur mäßige Sorption von Kationen. Sie belasten außerdem das behandelte Wasser mit wasserlöslichen, niedermolekularen organischen Komponenten. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls die Sorptionseigenschaften von modifizierten Biosorbentien untersucht. Durch gezielte Modifikationen der Biomasse war es möglich, die Sorptionseigenschaften zu verbessern, bzw. zu ändern, wobei ein weiterer Effekt solcher Modifikationen eine höhere chemische und physikalische Stabilität sein konnte. Die durchgeführten Modifikationen der Biosorbentien erfolgten auf chemische, physikalische oder biologische Weise. Ziele waren dabei die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, die Erhöhung der Anzahl an funktionellen Gruppen durch Oxidation, die Einführung neuer funktioneller Gruppen mit anionischen oder kationischen Anlagerungsplätzen oder die Eliminierung der Protonen aus den funktionellen Gruppen. Es wurden auch mehrere Modifikationen miteinander gekoppelt.

3.1.1 Chemische Modifikationen

3.1.1.1 Wäßrige Extraktion

Naturbelassene Biosorbentien enthalten eine Vielzahl leicht wasserlöslicher organischer und anorganischer Komponenten, die z.T. das behandelte Wasser färben. Zur Entfernung dieser Substanzen wurden die zerkleinerten Biosorbentien einem wäßrigen Extraktionsprozeß unterzogen. Die durchgeführte Modifikation bewirkt außerdem eine Vorquellung der Ausgangsmaterialien. In einen Scheidetrichter ($L=2L$) wurde eine Sorbensmenge von $m=25g$ gegeben und dieser mit entmineralisiertem Wasser aufgefüllt. Nach einer Quellzeit t von 24h wurde im Aufstrom $L=10L$ entmineralisiertes Wasser durch den Scheidetrichter geleitet. Anschließend wurden die gewaschenen Biosorbentien bei $T=45^{\circ}C$ bis zur Gewichtskonstanz in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Das gewaschene, trockene Biosorbens wurde danach wie in Kapitel 2.1.2.4 beschrieben weiter aufgearbeitet.

3.1.1.2 Modifikationen mit Säuren

Zur Erhöhung der Austauschfähigkeit für Kationen wurden die zerkleinerten Biosorbentien mit verschiedenen Säuren modifiziert (*Vasconcelos, 1997*). Eine Sorbensmenge von $m=50g$ wurde dabei in $L=1L$ Säurelösung der Konzentration c für eine definierte Zeit t bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz über eine Glasfaserfritte abfiltriert und sorgfältig mit entmineralisiertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat einen pH-Wert von ca. $pH=5$ erreichte.

Die so behandelten Biosorbentien wurden bis zur Gewichtskonstanz in einem Umluft-trockenschrank bei $T=45^{\circ}\text{C}$ getrocknet und anschließend in Braunglasgefäßen in einem Exsikkator gelagert. Schließlich wurden die chemisch behandelten, aufgequollenen Biosorbentien nach 2.1.2.4 in verschiedene Partikelgrößenfraktionen aufgetrennt. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Versuchsbedingungen der durchgeführten Modifikationen mit Säuren.

Tab. 3.1 Versuchsbedingungen bei den durchgeführten Säuremodifikationen

Säure	Konzentration c in % (m/m)	Schüttelzeit t in h
H_2SO_4	5; 30	2
H_3PO_4	5; 30	2
HCl	30	2
HNO_3	5; 30	2; 24; 72
HCl/ HNO_3	30 (1:3)	2
H_2O_2	30	2

3.1.1.3 Modifikationen mit Laugen

Eine weitere Möglichkeit, mit Hilfe einer chemischen Modifikation die Kationenaustauschkapazität zu steigern, ist die Eliminierung der austauschbaren Protonen von der Sorbensoberfläche. Dazu wurden die Biosorbentien mit Laugen modifiziert. Die Durchführung erfolgte analog zur Modifikation mit Säuren nach Kapitel 3.1.1.2. Tabelle 3.2 zeigt verwendete Laugen und Versuchsbedingungen.

Tab. 3.2 Versuchsbedingungen bei den durchgeführten Modifikationen mit Laugen

Lauge	Konzentration c in % (m/m)	Schüttelzeit t in h
NaOH	3	2
NH_3	25	2

3.1.1.4 Modifikation durch Phosphorylierung

Die Kationenaustauschfähigkeit der Biosorbentien kann neben den oben beschriebenen Methoden auch durch die gezielte Einführung neuer funktioneller Gruppen in die Sorbensmatrix gesteigert werden. Eine Methode hierzu ist die Phosphorylierung (*Gauer, 1996*). Dabei werden vorwiegend Hydroxylgruppen der Hauptbestandteile der Biosorbentien mit dem mehrfach polaren phosphorylierenden Agens Diammoniumhydrogenphosphat (DAHP) verestert. DAHP ist einer der Hauptbestandteile einiger industriell hergestellter Mischdünger und damit preiswert verfügbar. Diese Methode der Phosphorylierung läßt sich in wäßriger Lösung in einem Reaktionsschritt durchführen.

Sie gelingt durch eine einfache Umsetzung der Biosorbentien (R-OH) in Gegenwart von DAHP ((NH₄)₂HPO₄) und Harnstoff ((H₂N)CO) bei erhöhter Temperatur. Die Hauptreaktion der Phosphorylierung lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung 3.1 beschreiben.



Zur experimentellen Durchführung wurde eine Menge von m=5g zerkleinerter Biosorbentien zusammen mit 13,2g DAHP und 21g Harnstoff entsprechend einem Molverhältnis von MV=1:3,5 in einer Petrischale unter Zugabe von L=30ml entionisiertem Wasser zu einem dickflüssigen Brei verrührt. Das Reaktionsgemisch reagierte anschließend für 30 Minuten bei Raumtemperatur, dann 50 Minuten bei T=75°C in einem Trockenschrank vor. Zur Hauptreaktion wurde das rotbraune Zwischenprodukt für 150 Minuten bei einer Temperatur von 170°C in einen vorgeheizten Muffelofen überführt. Durch das Ausgasen von NH₃ und CO₂ veränderte sich das Derivat in ein wasserunlösliches, braunes Pulver. Die phosphorylierten Biosorbentien wurden abschließend mit entmineralisiertem Wasser über einer Glasfritte gewaschen. Durch diese Modifikation kam es zu einer Gewichtszunahme von ca. 45% (Guter, 1999). Abbildung 3.1 zeigt beispielhaft einen Strukturformelausschnitt einer phosphorylierten Celluloseeinheit.

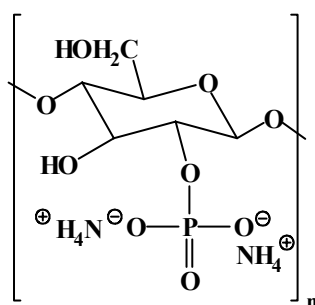


Abb. 3.1 Strukturformelausschnitt einer phosphorylierten Celluloseeinheit

3.1.1.5 Modifikation durch Kationisierung

Die Modifikationsmethode der Kationisierung beruht ebenso wie die Phosphorylierung auf der Einführung einer bestimmten funktionellen Gruppe. Um den Biosorbentien auch die Fähigkeit zum Anionenaustausch zu verleihen, werden durch Verätherung der Hydroxylgruppen vorwiegend der Cellulose quaternäre Ammoniumgruppen eingeführt (Laszlo, 1996 u. 1995; Low, 1997).

Die im Rahmen dieser Arbeit gewählte Modifikation lässt sich in einem Reaktionsschritt durchführen. Dazu wurde das kationisierende Epoxid 2,3-Epoxypropyl-trimethylammoniumchlorid (EPTA) unter Zugabe von Natronlauge mit den zerkleinerten Biosorbentien umgesetzt (Käufer, 1982).

Das reaktive EPTA, das aus Stabilitätsgründen in Form des entsprechenden Chlorhydrins 3-Chlor-2-hydroxy-propyl-trimethyl-ammoniumchlorid CHMAC erhältlich ist, wurde durch Zugabe von einer mindestens äquimolaren Menge NaOH hergestellt (Abb. 3.2).

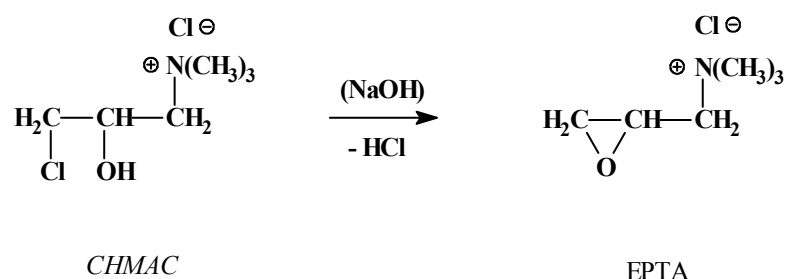


Abb. 3.2 Aktivierung des Chlorhydrins CHMAC zum Kationisierungsgens EPTA

Die Hydroxylgruppen der Cellulose wurden ebenfalls durch die Hinzugabe von NaOH in eine reaktive Form überführt. Nach nucleophilem Angriff der aktivierten Cellulose am Epoxidring von EPTA entstand ein Celluloseäther, aus sterischen Gründen wohl vorzugsweise 2-Hydroxy-3-trimethyl-ammonio-propyl-cellulosechlorid. Die so hergestellte kationisierte Cellulose (Abb. 3.3) ist ein stark basischer Anionenaustauscher (Käufer, 1981 u. 1980).

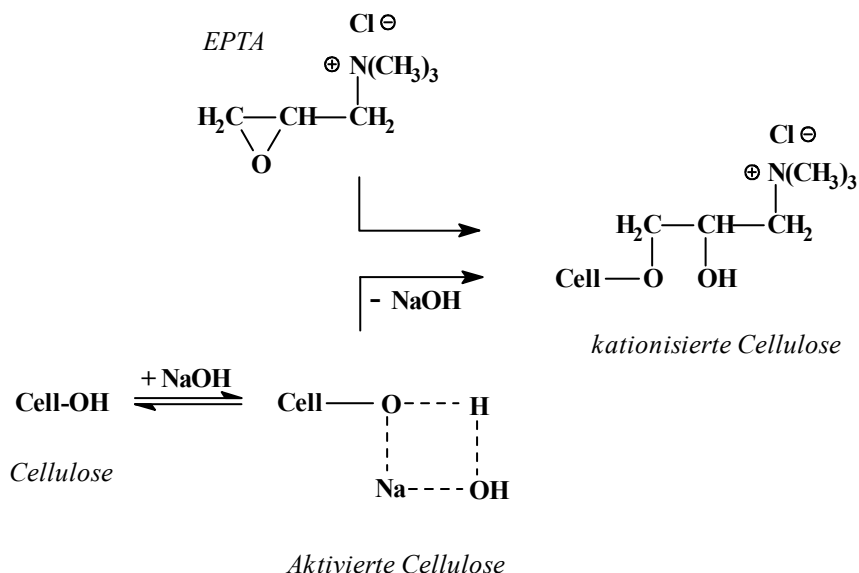


Abb. 3.3 Heterogene Kationisierungsreaktion an Cellulose

Als Nebenprodukt entstand, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, durch eine homogene, NaOH-katalysierte Hydrolyse des Epoxids ein Glykol (2,3-Di-hydroxy-propyl-trimethyl-ammoniumchlorid), welches nicht zur Reaktion mit Cellulose fähig ist.

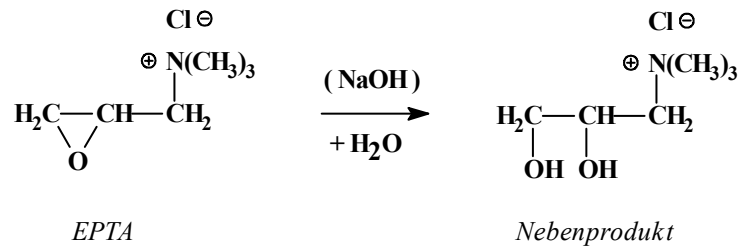


Abb. 3.4 Hydrolyse von EPTA (homogene Nebenreaktion)

Zur Optimierung der gewünschten Kationisierungsreaktion wurde der Einfluß der Reaktionsparameter Temperatur, Reagenzienmenge und –verhältnis näher untersucht. Die Durchführung der Modifikation der Kationisierung der Biosorbentien wird im folgenden beschrieben. Das Kationisierungsgagens CHMAC wurde mit Natronlauge in verschiedenen Molverhältnissen (MV) gemischt, um den entsprechenden Einfluß auf den Substitutionsgrad zu untersuchen. Das Molverhältnis war hierbei wie folgt definiert:

$$MV = \frac{n_{\text{CHMAC}}}{n_{\text{NaOH}}} \quad (3.2)$$

Gewählt wurden Molverhältnisse von 1:1 bis 1:5. In jeweils 30g CHMAC-Lösung, die herstellungsbedingt einen Wasseranteil von 40% (m/m) besaß, wurde die entsprechende Menge NaOH gelöst. Entmineralisiertes Wasser wurde bis zum Erreichen einer Masse von 50g zugegeben. Anschließend wurde der Ansatz mit einer Sorbensmenge von 6g verrührt. Dabei entstand ein zäher Brei. Diese Mischung wurde in einem Trockenschrank bei Temperaturen zwischen 40°C und 90°C für eine Reaktionszeit von 24 Stunden gegeben. Das Produkt wurde anschließend mehrfach mit entmineralisiertem Wasser gewaschen, abfiltriert und im Trockenschrank entfeuchtet. Das so modifizierte Biosorbens entwickelte eine gelbbraune Färbung, die mit zunehmendem Molverhältnis an Intensität zunahm. Die Färbung ging jedoch mit dem Auswaschen der nicht umgesetzten Reagenzien und während der anschließenden Trocknung wieder deutlich zurück (Neubrand, 1999). Analog zu der beschriebenen Modifikation der Kationisierung von Biosorbentien wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Reagenzien CHMAC und Natronlauge in zehnfach geringerer Konzentration eingesetzt wurden. Die Herstellung definierter Partikelgrößenfraktionen erfolgte stets gemäß Kapitel 2.1.2.4.

3.1.2 Thermische Modifikation

Zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche A_{spez} wurden die Biosorbentien thermisch modifiziert. Die Durchführung dieser Modifikationen orientierte sich an der Herstellung von Aktivkohle (Kienle, 1980; Jüntgen, 1975). Die thermische Modifikation gliederte sich dabei in bis zu drei Schritte. Nach einer Imprägnierung der zerkleinerten Biosorbentien mit einer Säure kann das cellulosehaltige Ausgangsmaterial unter Stickstoffatmosphäre bei hoher Temperatur karbonisiert und abschließend unter Kohlendioxidatmosphäre aktiviert werden (Edgehill, 1998; Gonzalez, 1997 u. 1995; Molina-Sabio, 1996 u. 1995).

Für eine Imprägnierung wurden $m=50\text{g}$ zerkleinerte Biosorbentien analog der Modifikation mit Säuren für 6 Stunden in $L=1\text{L}$ Schwefelsäure (20 Massen-%) behandelt, anschließend in entmineralisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Die eigentliche thermische Behandlung erfolgte dann in einem regelbaren elektrischen Röhrenofen unter einer definierten Gasatmosphäre.

Tabelle 3.3 listet die verschiedenen untersuchten Versuchsbedingungen bei den durchgeführten thermischen Modifikationen mit oder ohne Imprägnierung, Karbonisierung und Aktivierung auf. Die bei den thermischen Modifikationen auftretenden Massenverluste lagen zwischen 70 und 80%.

Tab. 3.3 Durchgeführte thermische Modifikationen

Imprägnierung	Karbonisierung	Aktivierung
--- / H_2SO_4	800°C ; N_2 ; 2,5h	---
--- / H_2SO_4	---	800°C ; CO_2 ; 2,5h
--- / H_2SO_4	800°C ; N_2 ; 2,5h	800°C ; CO_2 ; 2,5h
--- / H_2SO_4	350°C ; Luft; 2,5h	800°C ; CO_2 ; 2,5h

3.1.3 Biologische Modifikation

Als biologische Modifikation wurde eine enzymatische Reaktion (*Hartmann, 1992*) der Biosorbentien mit Cellulase durchgeführt. Ziel dieser biologischen Modifikation war wie bei der Modifikation mit Säuren eine Verbesserung der Kationenaustauschfähigkeit durch Erhöhung der Anzahl an anionischen funktionellen Gruppen (*Lassak, 1996*).

Die Cellulase bewirkt durch eine Hydrolysereaktion eine 1,4-glykosidische Spaltung und damit eine Zerkleinerung der Cellulosefibrillen. Daraus kann eine Erhöhung der Zahl der funktionellen Gruppen resultieren. Zur Versuchsdurchführung stand ein Cellulasepräparat (Merck, *aspergillus niger niger*, 0.3Units/mg , $\text{pH}=4,5$) zur Verfügung. Ein Unit entsprach der Enzymmenge, die $1\mu\text{mol}$ Glucose aus Natrium-Carboxy-Methyl-Cellulose pro Minute bei einem pH-Wert von $\text{pH}=4,5$ und einer Temperatur von $T=37^\circ\text{C}$ hydrolysiert.

Das gelöste Enzym wurde mit den zerkleinerten Biosorbentien in einem Erlenmeyerkolben mit einem Glasrührer in einem Wasserbad bei einer Temperatur von $T=37^\circ\text{C}$ gerührt. Die Versuche wurden mit einer Sorbensmenge von $m=15\text{g}$ und 600mg Cellulase in $L=500\text{mL}$ Leitungswasser bei einem pH-Wert von $\text{pH}=4,5$ durchgeführt. Der pH-Wert wurde mit HCl eingestellt. Die Reaktionszeit betrug $t=24$, bzw. 72 Stunden (*Guter, 1999*).

Die Probe wurde danach kurz auf ca. $T=50^\circ\text{C}$ erhitzt, um das Enzym zu denaturieren. Anschließend wurden die biologisch modifizierten Biosorbentien mit entionisiertem Wasser gewaschen und in einem Trockenschrank bei $T=45^\circ\text{C}$ getrocknet. Die weitere Aufarbeitung in definierte Partikelfractionen erfolgte wie in allen anderen Fällen entsprechend Kapitel 2.1.2.4.

3.2 Herstellung der Sorptivlösungen

Die Sorptivlösungen wurden bis auf die Untersuchungen des Abwassers aus einer Textilfärberei durch Verdünnen von Vorratslösungen mit deionisiertem Wasser auf die gewünschte Ausgangs-, bzw. Zulaufkonzentration c_0 einer Substanz hergestellt, wobei der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure, konzentrierter Natronlauge oder einer Pufferlösung eingestellt wurde. Dabei wurde ein Acetatpuffer zur Einstellung eines pH-Werts von pH=4,7, bzw. ein Phosphatpuffer zur Einstellung von pH=7,0 zugegeben (*Yoshida, 1991*). Die beiden Pufferlösungen wurden jeweils aus äquimolaren Mischungen von Natriumacetat und Essigsäure, bzw. Natriumhydrogen- und Natriumdihydrogenphosphat hergestellt. Bei der Zugabe eines Puffers zu der Sorptivlösung betrug dessen Konzentration stets $c=5\text{mmol/L}$.

3.3 Durchführung der Sorptionsversuche

3.3.1 Ermittlung des Sorptionsgleichgewichts

Alle Versuche zum Sorptions-, bzw. Desorptionsgleichgewicht wurden in 500ml – Braunglas-Steilbrustflaschen durchgeführt. Die entsprechende Sorbensmenge m mit der Anfangsbeladung q_0 wurde eingewogen und $L=100\text{mL}$ der jeweiligen Sorptivlösung mit der gewünschten Anfangskonzentration c_0 nach dem Messen des pH-Werts eingefüllt. Nach Ablauf der entsprechenden Schüttelzeit t wurde die Lösung durch eine $0,45\mu\text{m}$ -Membran filtriert, der pH-Wert bestimmt und die verbleibende Konzentration c des Sorptivs in der Lösung analysiert. Die resultierende Sorbensbeladung q wurde aus einer Massenbilanz nach Gleichung 3.3 berechnet.

$$q = q_0 + \frac{L}{m} \cdot (c_0 - c) \quad (3.3)$$

Die Gleichgewichtsisothermen $q=f(c)$ wurde dabei nach zwei bekannten Methoden ermittelt. Entweder wurden gleiche Sorbensdosierungen m/L zu Sorptivlösungen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen c_0 gegeben oder unterschiedliche Sorbensdosierungen m/L wurden zu Sorptivlösungen mit konstanter Anfangskonzentration c_0 gegeben. Die Anfangsbeladung q_0 des Sorbens mit dem Sorptiv war dabei immer gleich null.

Zur einfachen mathematischen Beschreibung der experimentell ermittelten Gleichgewichtsdaten für Einzelstoffe wurde die Eignung der Langmuir- und der Freundlich-Isothermengleichung (Gleichung 3.4 und 3.5) überprüft (*Sontheimer, 1985*).

$$q = q_m \cdot \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (3.4)$$

$$q = K_F \cdot c^n \quad (3.5)$$

Mit Hilfe des Softwarepakets SigmaPlot können die Parameter q_m , K_L , K_F und n der Gleichungen 3.4 und 3.5 direkt durch Regressionsrechnung ermittelt werden. Zur Beurteilung der ermittelten Isothermen ist eine normierte Auftragung erforderlich. Dazu wurde eine auf die Ausgangskonzentration c_0 bezogene Konzentration X und eine auf q_0 bezogene Beladung Y verwendet, siehe Gleichung 3.6 und 3.7.

$$X = \frac{c}{c_0} \quad (3.6)$$

$$Y = \frac{q}{q_0} = \frac{q \cdot (1 + K_L \cdot c_0)}{q_m \cdot K_L \cdot c_0} \quad (3.7)$$

Der Trennfaktor R ist ein Maß für den nicht genutzten Anteil der für ein Sorptiv maximal verfügbaren Sorbenskapazität (Gleichung 3.8).

$$R = \frac{1}{1 + K_L \cdot c_0} \quad (3.8)$$

Zum Vergleich der Sorptionsleistungen der hergestellten Biosorbentien wurde eine operationelle Entfernungsleistung definiert. Diese entspricht dem Rückgang einer Sorptivkonzentration nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts bei festgelegten Bedingungen ($m/L=1\text{g/L}$, $d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$, $c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) in Prozent.

3.3.2 Untersuchung der Sorptionskinetik

Die Sorptionskinetik der Biosorbentien wurde ebenfalls nach zwei verschiedenen Methoden ermittelt. Zur Ermittlung der Zeit t , die bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes benötigt wird, wurden sie analog zu den Versuchen zum Sorptionsgleichgewicht (3.3.1) durchgeführt, wobei die Schüttelzeit t variiert wurde. Naturbelassene Biosorbentien besitzen i.d.R. eine hohe Aufnahmerate für kationische Stoffe zu Beginn des Sorptionsvorgangs (Yang, 1999). Um deshalb das Sorptionsverhalten der Biosorbentien auch für kurze Kontaktzeiten beschreiben zu können, wurde eine andere experimentelle Vorgehensweise gewählt. In ein Glasgefäß wurde dabei $L=1\text{L}$ Sorptivlösung mit einer Anfangskonzentration c_0 gegeben. Die Sorptivlösung wurde mit Hilfe eines Magnetrührers intensiv gerührt. Der Versuch wurde durch die Zugabe einer gewissen Sorbensmenge m gestartet. In regelmäßigen Abständen wurden kleine Proben von ca. 10mL genommen und die Konzentration c des Sorptivs in der Lösung analysiert. Nach Gleichung 3.3 wurden die zugehörigen Sorbensbeladungen q berechnet. Der pH-Wert der Lösung wurde während des gesamten Versuchs gemessen. Durch das intensive Rühren der Suspension wird der äußere Stoffübergangswiderstand in der Flüssigkeitsgrenzschicht um das Sorbenskorn vernachlässigbar klein. Bei den gewählten Versuchsbedingungen ist also der Stofftransport im Sorbenskorn maßgeblich (Yang, 1999).

Zur Beschreibung des zeitlichen Ablaufs des Sorptionsvorgangs bis zum Gleichgewicht wurde deshalb zunächst ein vereinfachter, linearer Ansatz für den Stofftransport in ein Sorbenskorn gewählt (*Sontheimer, 1985*). Die Beladung q ist dabei in Gleichung 3.9 die gemittelte Beladung im Sorbenskorn, der Parameter k_1 ist ein mittlerer Stofftransportkoeffizient, und die Beladung q_1 eine definierte Beladung am äußeren Sorbensrand.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_1 - q) \quad (3.9)$$

Neben diesem „Pseudo-1. Ordnung“ genannten linearen Ansatz wurde eine empirische quadratische Beziehung „Pseudo-2. Ordnung“ (Gleichung 3.10) zur Beschreibung der Sorptionskinetik überprüft (*Ho, 1999; McKay, 1999; Namasivayam, 1998; Nassar, 1997*). Die darin enthaltenen Parameter entsprechen in ihrer Bedeutung denen aus Gleichung 3.9.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_2 - q)^2 \quad (3.10)$$

Als Beladungen q_1 und q_2 am Kornrand wurden die jeweils sich im Sorptionsgleichgewicht mit der verbleibenden Restsorptivkonzentration in der Lösung einstellenden Beladungen gewählt. Nach Integration der Gleichungen 3.9 und 3.10 ergeben sich explizite zeitliche Abhängigkeiten der Sorbensbeladung (siehe Gleichung 3.11 und 3.12). Die in Gleichung 3.12 auftretende Kombination der Parameter $q_2^2 k_2$ lässt sich zu der Anfangssorptionsrate w_2 zusammenfassen. Alle Parameter können auch hier aus den experimentellen Daten mit Hilfe des Softwarepakets SigmaPlot bestimmt werden.

$$q = q_1 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (3.11)$$

$$q = \frac{t}{\frac{1}{q_2^2 \cdot k_2} + \frac{1}{q_2} \cdot t} \quad (3.12)$$

3.3.3 Filterversuche

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens der Biosorbentien im Festbett wurden Filterversuche durchgeführt. Ein Fließbild der dazu errichteten Versuchsanlage zeigt Abbildung 3.5. Zur Realisierung der Filterversuche wurden bestimmte Sorbensmengen m eingewogen und in eine Plexiglas-Filtersäule mit einem Durchmesser von $d_F=2,07\text{cm}$ trocken eingefüllt. Die Querschnittsfläche des Filters betrug damit $A_F=3,37\text{cm}^2$. Zur Verkleinerung des Hohlraumvolumenanteils ϵ wurden die Partikel mit einem Stößel auf ca. die Hälfte ihres Schüttvolumens V_F und damit ihrer Schütthöhe h verdichtet. Das verbleibende Restvolumen der Säule wurde mit Glaskugeln ($\varnothing 4\text{mm}$), die durch ein Metallgewebe von der Sorbenspackung getrennt waren, aufgefüllt. Das Festbettvolumen konnte sich so während der Filterlaufzeit t_F durch Quellung der Biosorbentien nicht ausdehnen.

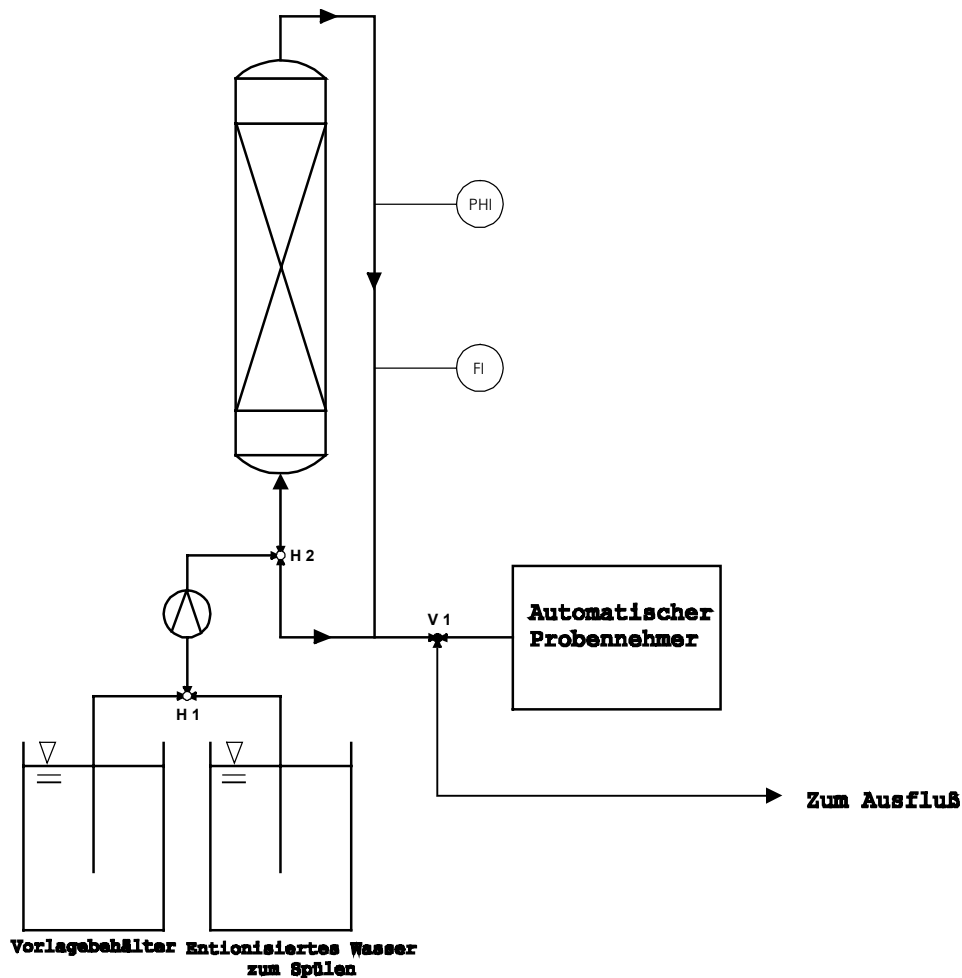


Abb. 3.5 Fließbild der Versuchsanlage zur Durchführung der Filterversuche

Am Säuleneingang befand sich ebenfalls eine Glaskugelpackung, damit eine gleichmäßige Anströmung der Sorbenspackung gewährleistet war. Um Schlauchbruch vorzubeugen, wurden alle Schlauchverbindungen an der Anlage in regelmäßigen Abständen gewechselt. Die Farbstofflösungen wurden bei den Filterversuchen aus einem 25L-Vorlagebehälter über eine Schlauchpumpe (Firma Ismatec, Typ BVP; Schlauch Norton Tygon Norprene) mit dem Volumenstrom Q_F durch die Filterpackung gepumpt, die zuvor bereits ca. 20min lang mit entionisiertem Wasser gespült wurde. Um Homogenität zu gewährleisten, wurde die Farbstofflösung im Vorlagebehälter mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt. In regelmäßigen Abständen wurde am Ablauf der Säule der Volumenstrom Q_F gemessen und gegebenenfalls über die Drehzahl der Pumpe korrigiert. Bei Bedarf konnte auch der pH-Wert gemessen und aufgezeichnet werden. Zur Probenahme stand ein automatischer Probennehmer (Pharmacia Biotech) zur Verfügung. Über das Ventil V1, das von einer Zeitschaltuhr angesteuert wurde, floß die Lösung entweder in den Ausguß oder in den Probennehmer. Aus dem Volumenstrom wurden ferner die Filtergeschwindigkeit v_F , die mittlere Überströmgeschwindigkeit v und das bis zur Filterlaufzeit t_F durchgesetzte Lösungsvolumen V_L berechnet. Die effektive Aufenthaltszeit τ der Lösung im Festbett wurde aus dem Quotient aus Hohlraumvolumen $\epsilon \cdot V_F$ und Volumenstrom Q_F ermittelt.

Diese Zeit steht für die Entfernung der organischen Stoffe aus der freien Lösung im Mittel zur Verfügung und ist damit für den Stofftransport von Bedeutung. Um die aus den Filterversuchen als Ergebnis bestimmten Durchbruchkurven auch unabhängig von der Filtergröße vergleichen zu können, wurde der Durchsatz zudem auf die eingesetzte Sorbensmasse bezogen. Diese Größe bezeichnet man als spezifischen Durchsatz V_{spez} . Unter Bettvolumen BV versteht man den auf das Festbettvolumen bezogenen Durchsatz. Als Durchbruchkurve bezeichnet man i.a. die zeitliche Abhängigkeit der Ablaufkonzentration c von der Filterlaufzeit t_F .

Zur Bestimmung des Hohlraumvolumenanteils ε in der Filterpackung wurde nach einem Versuch das mit Flüssigkeit gesättigte Festbett mit einem Stößel vorsichtig aus der Säule herausgedrückt und in ein Becherglas gegeben. Das Sorbens wurde dann bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Differenz des Gewichts vor und nach dem Trocknen ergab die Masse des verdampften Wassers. Mit zusätzlicher Kenntnis der Sorbensmasse m , des Festbettvolumens V_F und der Restfeuchte RF der Biosorbentien vor dem Filterversuch konnte der Hohlraumvolumenanteil ε berechnet werden.

Die insgesamt im Festbett entfernte Sorptivmenge läßt sich über das Integral in Gleichung 3.13 berechnen. Der Wert dieses Integrals ist damit ein Maß für die Gesamtsorptionskapazität des Filters und kann mit den erreichten Gleichgewichtsbeladungen verglichen werden.

$$q = \frac{Q_F}{m} \cdot \int_0^{\infty} (c_0 - c) dt \quad (3.13)$$

Mit Hilfe der Softwarepakete TableCurve und MathCad kann der Verlauf der experimentell bestimmten Durchbruchkurven $c(t_F)$ funktional beschrieben und der Wert des Integrals aus Gleichung 3.13 berechnet werden. Zur mathematischen Beschreibung des Durchbruchverhaltens von Einzelstoffen wurden das Bed-Depth / Service-Time-Modell (BDST-Modell) (*Hutchins, 1973*), ein Gleichgewichts- und ein Kinetik-Kaskadenmodell überprüft. Die Modelle werden in Kapitel 7.2 näher erläutert.

4. Eigenschaften der Biosorbentien

In den ab Kapitel 5 beschriebenen durchgeführten Sorptionsversuchen werden neben Chinaschilf, Kiefern- und Buchenrinde hauptsächlich Biosorbentien aus naturbelassenen und modifizierten Hanfschäben untersucht. Daher wird der Schwerpunkt bereits in diesem Kapitel auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Hanfschäben gelegt. Die mechanischen Eigenschaften der Biosorbentien lassen sich mit den gängigen Bestimmungsmethoden nicht reproduzierbar ermitteln. Es werden wie im Anhang beschrieben Restfeuchten, spezifische Oberflächen, Oberflächenstrukturen, Quellungserscheinungen und Sorbensinhaltsstoffe des naturbelassenen Materials analysiert. Ermittelte relevante Eigenschaften modifizierter Hanfschäben sind zur besseren Zuordnungsmöglichkeit bei den entsprechenden Sorptionsversuchen in Kapitel 5 aufgeführt.

4.1 Restfeuchte

Für die verschiedenen Partikelgrößenfraktionen der naturbelassenen Biosorbentien Hanfschäben, Chinaschilf, Buchen- und Kiefernrinde wurden die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Restfeuchten (RF) bestimmt. Kontrollmessungen zeigten, daß sich der Wassergehalt der Sorbentien, die in geschlossenen, lichtgeschützten Gläsern im Exsikkator aufbewahrt wurden, über die Zeit nicht änderten. Die Restfeuchte stieg von Fraktionen mit größeren Partikeln hin zu Fraktionen mit kleinerem Partikeldurchmesser kontinuierlich an.

Tab. 4.1 Restfeuchten der hergestellten naturbelassenen Biosorbentien

Sorbens	Restfeuchte RF in Gewichts - %			
	Gesamtfraktion	50-125µm	125-250µm	250-500µm
Hanfschäben	9,9	10,2	9,8	9,8
Chinaschilf	6,2	6,3	6,1	6,0
Buchenrinde	4,6	5,8	4,4	4,3
Kiefernrinde	10,3	10,6	10,1	9,8

4.2 Spezifische Oberfläche

Weiterhin wurden die spezifischen Oberflächen A_{spez} der verschiedenen Partikelgrößenfraktionen von allen hergestellten naturbelassenen Biosorbentien bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die gemessenen spezifischen Oberflächen der ausgewählten Biosorbentien bewegten sich in der Größenordnung von ca. $1\text{m}^2/\text{g}$ und sind damit im Vergleich zu spezifischen Oberflächen konventioneller Sorbentien klein.

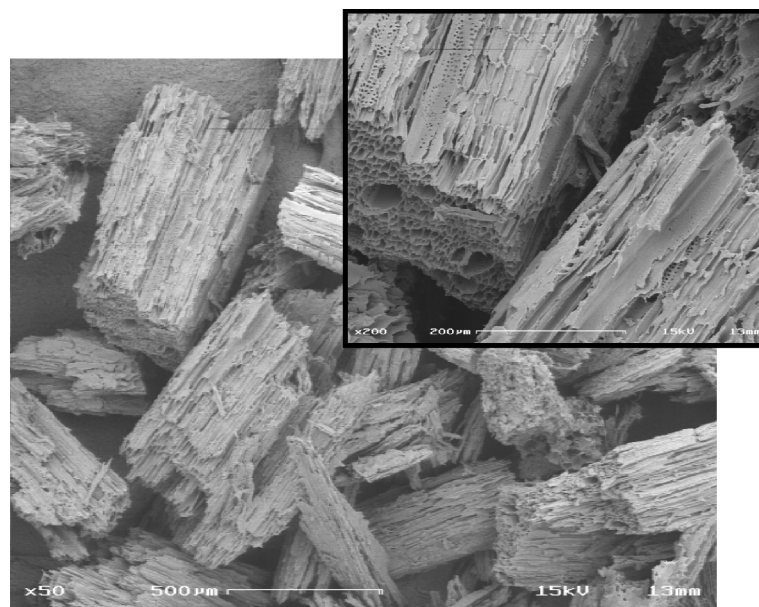
Tab. 4.2 Spezifische Oberflächen der hergestellten naturbelassenen Biosorbentien

Sorbens	Spezifische Oberfläche A_{spez} in m^2/g			
	Gesamtfraction	50-125 μm	125-250 μm	250-500 μm
Hanfschäben	1,29	1,54	1,18	1,05
Chinaschilf	1,37	1,49	0,91	0,82
Buchenrinde	1,10	1,20	0,96	0,87
Kiefernrinde	0,72	0,78	0,69	0,61

Sie wurden zudem, wie die Restfeuchten, mit wachsender Partikelgröße kleiner. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen Partikelgröße und spezifischer Oberfläche, bzw. Restfeuchte. Die gefundene Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Partikelgröße der Biosorbentien läßt sich nur zu einem geringen Teil mit der Zunahme der äußeren Oberfläche bei kleineren Partikeln erklären. Vielmehr wird bei einer weitergehenden Zerkleinerung Zugang zu innerer Oberfläche geschaffen, die sich bei größeren Partikeln in geschlossenen Hohlräumen befindet. Nach *Grune (1998)* sind die Partikelgrößen der verwendeten Fraktionen im Bereich der Abmessungen pflanzlicher Zellen.

4.3 Oberflächenstruktur

Um Aufschlüsse über die Struktur der Sorbensoberflächen zu erhalten, wurden raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten naturbelassenen Biosorbentien erstellt. Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft Hanfschäbenpartikel der Fraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$.

Abb. 4.1 REM-Aufnahme naturbelassener Hanfschäbenpartikel ($d_p=250-500\mu\text{m}$)

Es sind besonders gut die wasser- und nährstoffleitenden Strukturen zu erkennen. Dieses Kapillarsystem trägt entscheidend zur Größe der spezifischen Oberfläche bei. Gut sichtbar ist ebenso die stäbchenförmige Gestalt der Hanfschäbenpartikel, die auch bei Chinaschilfpartikeln beobachtet wurde. Dagegen lagen die Rindenpartikel in kugeliger Form vor.

4.4 Quellung

Die Biosorbentien sind hygroskopisch und verändern ihre Eigenschaften in Abhängigkeit des Wassergehaltes. Werden die Sorbentien mit Wasser in Kontakt gebracht, sind zwei Erscheinungen von Bedeutung. Die Sorbentien vergrößern ihr Volumen durch Quellung und die wasserlöslichen Inhaltsstoffe der Sorbentien werden ausgewaschen und gehen in Lösung. Beide Effekte haben eine Vergrößerung der für eine Anlagerung von Sorptivmolekülen zur Verfügung stehenden Oberfläche gegenüber den trockenen Sorbentien (A_{spez}) zur Folge. Das Porenvolumen naturbelassener Hanfschäben der Fraktion $d_p=250\text{--}500\mu\text{m}$ wurde in wäßriger Lösung zu $5,7\text{cm}^3/\text{g}$ bestimmt.

Der Quellungsmechanismus kann theoretisch dadurch erklärt werden, daß die sich an der Oberfläche befindlichen Hydroxylgruppen der pflanzlichen Gerüstsubstanz von den umgebenden polaren Wassermolekülen hydratisiert werden. Auf der Oberfläche z.B. der Cellulose bildet sich eine polar geordnete Wasserschicht aus und versucht, Elementarfibrillen der Cellulose zu lösen. Durch diesen Lockerungsvorgang im Gefüge der Sorbentien werden neue Hydroxylgruppen im Inneren der Sorbentien für weitere Wassermoleküle zugänglich. Diese Interpretation folgt der beschriebenen Modellvorstellung zum Sorptionsgleichgewicht an Adsorberharzen (*Cornel, 1983*). Danach teilt sich eine Anlagerung eines Sorptivs in zwei Schritte auf. Zunächst kann eine Sorption an bestehende Grenzflächen stattfinden. Diese ist abhängig von der Affinität des Sorptivs zur Sorbentioberfläche und deren Größe und Zugänglichkeit. Gleichzeitig kommt es durch die Aufnahme von Sorptivmolekülen zu Quellungserscheinungen und damit zu einer sorptivabhängigen Zunahme der zur Verfügung stehenden Oberfläche.

Einen Hinweis auf einen solchen Vorgang bei den untersuchten Biosorbentien liefert die nach der Methylenblaumethode bestimmte Oberfläche A_{MB} in Kapitel 5.1.1. Des Weiteren zeigte sich bei durchgeführten Quellversuchen eines Festbetts mit naturbelassenen Hanfschäben und Chinaschilfpartikeln der Fraktion $d_p=50\text{--}125\mu\text{m}$ eine Ausdehnung des Bettvolumens in wäßriger Lösung um ca. 50%. Dieses Phänomen war dabei in einem Bereich von pH=2 bis pH=11 unabhängig vom pH-Wert der Lösung. Allerdings zeigte sich mit steigendem pH-Wert eine zunehmende Färbung der wäßrigen Lösung durch die wasserlöslichen, organischen Sorbensinhaltsstoffe (*Grune, 1998*).

4.5 Inhaltsstoffe

Eine Analyse des verwendeten Ausgangsmaterials wurde vom Lieferanten der Hanfschäben bereitgestellt (*Badische Naturfaseraufbereitung GmbH, 1998*). Die ermittelte Zusammensetzung der Inhaltsstoffe ist in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tab. 4.3 Zusammensetzung der Hanfschäben (*BAFA, 1998*)

Restfeuchte:	10%	K₂O:	0,96–1,50%
Cellulose:	45–55%	CaO:	0,89–1,40%
Hemicellulose:	15–20%	MgO:	0,02–0,06%
Lignin:	20–30%	Na:	0,09%
Aschegehalt:	4–5%	S:	0,16%
N:	0,4–1,0%	Ba:	0,21%
P₂O₅:	0,2–0,5%	Cu:	0,06%

Um Erkenntnisse über das Verhalten und die Eigenschaften aller verwendeter Biosorbentien in wässrigen Lösungen zu erhalten, wurden eigene Untersuchungen zu den wasserlöslichen anorganischen und organischen Inhaltsstoffen der Sorbentien durchgeführt. Dazu wurden analog zu den unter Kapitel 3 beschriebenen Gleichgewichtsversuchen unterschiedliche Sorbentmengen $m=1-10\text{g}$ der verschiedenen Partikelgrößenfraktionen d_p mit Hilfe von $L=100\text{mL}$ deionisiertem Wasser für eine Zeit von $t=24\text{h}$ eluiert. Nach Abtrennung des Sorbens wurden schließlich die interessierenden Größen und Parameter bestimmt.

4.5.1 Anorganische Inhaltsstoffe

Die mit Wasser eluierbaren anorganischen Inhaltsstoffe wurden auf verschiedene Weise charakterisiert. Neben der Messung der pH-Werte und der spezifischen Leitfähigkeiten κ wurde das Eluat auch auf bekannte anorganische Inhaltsstoffe hin analysiert. Mit dem durchgeführten Analysenverfahren ICP-AES war eine gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente möglich. Abbildung 4.2 zeigt das Ergebnis von Elutionsversuchen der verwendeten naturbelassenen Biosorbentien Hanfschäben, Chinaschilf, Buchen- und Kiefernrinde der Fraktion $d_p=50-125\mu\text{m}$. Aufgetragen ist die Menge des analysierten Elements, das pro Gramm Sorbentmenge in die wässrige Lösung eluiert wurde.

Neben Phosphor sind die hohen Gehalte an Calcium und Magnesium im Eluat der Biosorbentien auffällig. Dabei werden aus den Hanfschäben mit $685\mu\text{g/g}$ Calcium und $225\mu\text{g/g}$ Magnesium im Vergleich die größten Mengen eluiert. Erwähnenswert ist außerdem die gefundene Aluminiumkonzentration im Eluat der Kiefernrinde, die in diesem Ausmaß nur dort nachgewiesen werden konnte. Neben den in Abbildung 4.2 aufgeführten waren noch weitere Elemente detektierbar. Allerdings bewegten sich die Konzentrationen von Arsen, Barium, Kupfer, Eisen, Blei und Zink im Eluat im Bereich der Nachweisgrenzen. Nicht gefunden wurden Cadmium, Kobalt, Chrom und Nickel.

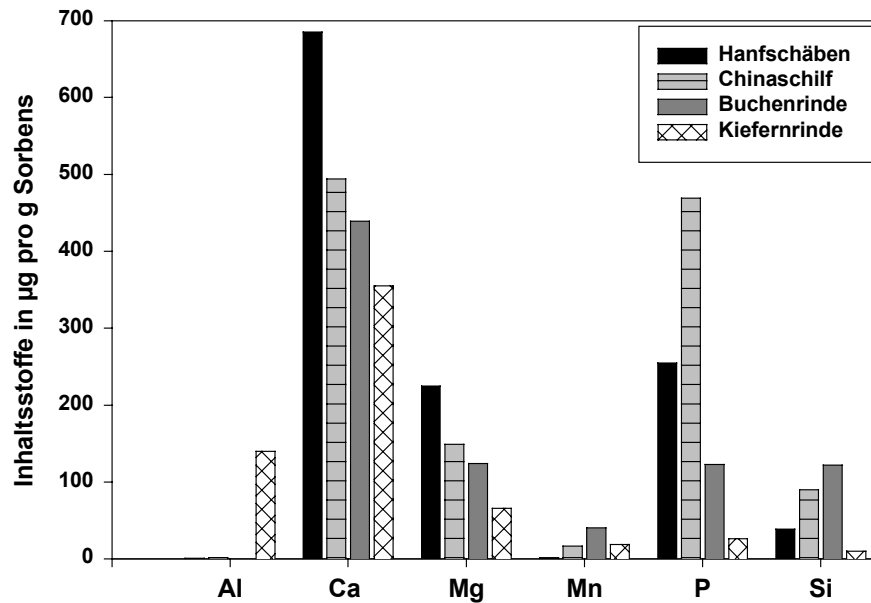


Abb. 4.2 Anorganische wasserlösliche Inhaltsstoffe der Biosorbentien ($d_p=50-125\mu\text{m}$)

Als Summenparameter für die in den Eluaten enthaltenen Ionen wurde die spezifische Leitfähigkeit κ bestimmt. In Abbildung 4.3 ist die gemessene spezifische Leitfähigkeit der Eluate der verwendeten naturbelassenen Biosorbentien der Partikelgrößenfraktion $d_p=50-125\mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Sorbensdosierung dargestellt. Das verwendete entmineralisierte Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $0,3\mu\text{S/cm}$.

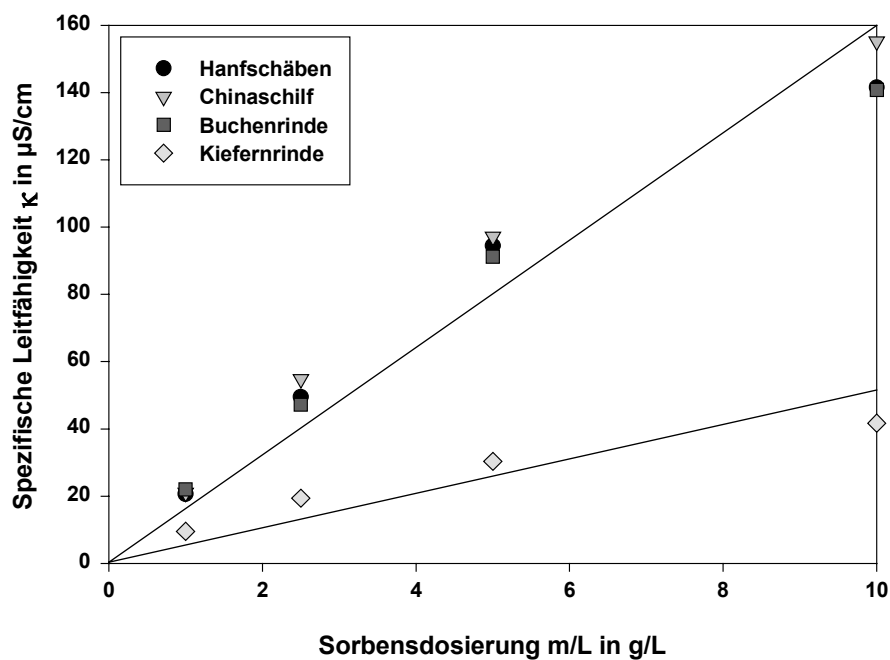


Abb. 4.3 Spezifische Leitfähigkeiten der Eluate der Biosorbentien ($d_p=50-125\mu\text{m}$)

Die ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten sind nahezu proportional zur eingesetzten Sorbensmenge. Die Eluate der naturbelassenen Biosorbentien aus Hanfschäben, Chinaschilf und Buchenrinde besitzen dabei bei gleichen Sorbensdosierungen sehr ähnliche spezifische Leitfähigkeiten. Dagegen sind die entsprechenden gemessenen Werte für κ bei den Eluaten der Kiefernrinde wesentlich kleiner. Pro Gramm Kiefernrinde erhöht sich die spezifische Leitfähigkeit um ca. $5\mu\text{S}/\text{cm}$, bei den anderen Materialien um ca. $16\mu\text{S}/\text{cm}$. Aus der Kiefernrinde werden also wesentlich weniger Ionen eluiert als aus den übrigen Biosorbentien.

Den Einfluß der naturbelassenen Biosorbentien auf den pH-Wert einer wäßrigen Lösung veranschaulicht Abbildung 4.4. Dort sind die gemessenen pH-Werte der Eluate in Abhängigkeit der Sorbensdosierung aufgetragen. Auch hier wurde die Partikelgrößenfraktion $d_p=50\text{-}125\mu\text{m}$ der Biosorbentien aus Hanfschäben, Chinaschilf, Buchen- und Kiefernrinde verwendet.

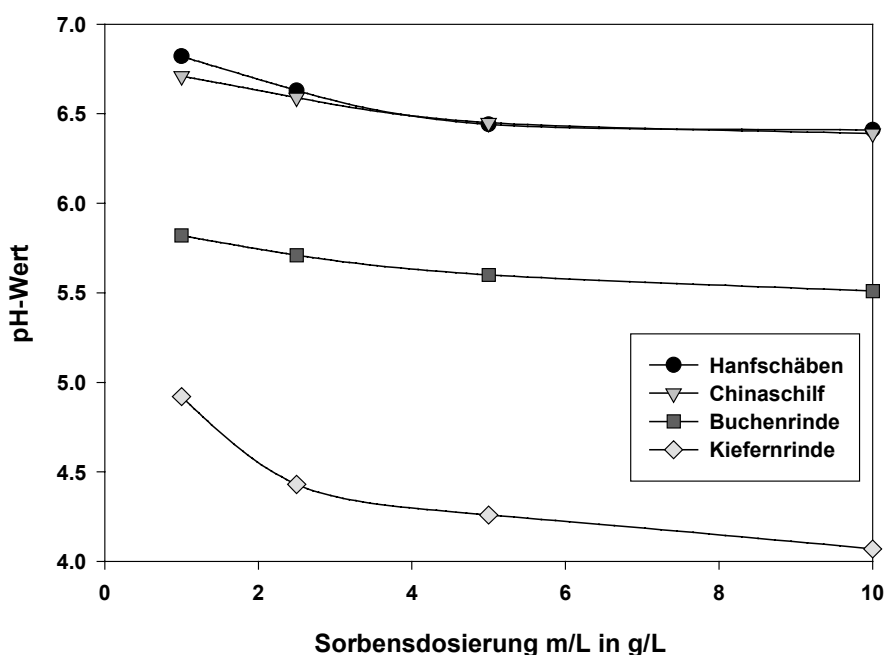


Abb. 4.4 pH-Werte der Eluate der Biosorbentien ($d_p=50\text{-}125\mu\text{m}$)

Die naturbelassenen Biosorbentien reagieren sauer. Der pH-Wert der Eluate wird bei allen Sorbentien mit zunehmender Sorbensdosierung kleiner. Der quantitative Einfluß der Materialien auf den pH-Wert ist allerdings sehr unterschiedlich. Während die Biosorbentien aus den Pflanzenstengeln Hanf und Chinaschilf nur eine relativ geringe Auswirkung haben und sich dort der pH-Wert der Eluate ab einer Sorbensdosierung von $m/L=5\text{g}/L$ bei ungefähr $\text{pH}=6,4$ einpendelt, beeinflussen die Baumrinden den pH-Wert der Eluate schon wesentlich stärker. Deutlicher noch als die Buchenrinde bewirkt die Kiefernrinde eine Absenkung der pH-Werte der Eluate. Bei einer Sorbensdosierung von $10\text{g}/L$ beträgt in diesem Fall der pH-Wert der Lösung nur noch $\text{pH}=4,1$.

4.5.2 Organische Inhaltsstoffe

Zur Charakterisierung der organischen Inhaltsstoffe der Eluate wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda=278\text{nm}$, der Gehalt an gelöstem, organisch gebundenem Kohlenstoff DOC, der chemische Sauerstoffbedarf CSB und der biochemische Sauerstoffbedarf in 5 Tagen BSB₅ bestimmt. Aus dem Wert der Absorption wurde zur Normierung der spektrale Absorptionskoeffizient SAK(278nm) berechnet. Bei einer Wellenlänge von $\lambda=278\text{nm}$ besitzen die Spektren aller Eluate der verwendeten Biosorbentien ein wohldefiniertes Absorptionsmaximum. In Abbildung 4.5 ist der ermittelte spektrale Absorptionskoeffizient SAK(278nm) der Eluate in Abhängigkeit von der Sorbensdosierung der verwendeten naturbelassenen Biosorbentien der Fraktion $d_p=50\text{-}125\mu\text{m}$ aufgetragen. Der SAK-Wert ist ein Maß für die Färbung der wässrigen Lösungen durch die Biosorbentien. Eine Färbung des mit den Biosorbentien in Kontakt kommenden Wassers stellt eine Beeinträchtigung der Wasserqualität dar und ist im konkreten Fall einer praktischen Anwendung unerwünscht.

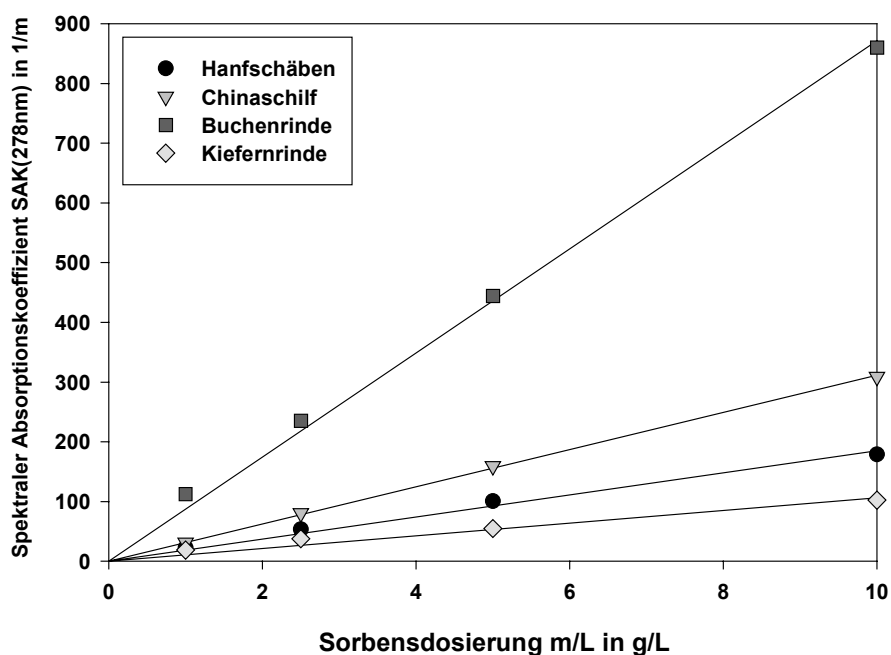


Abb. 4.5 Spektraler Absorptionskoeffizient SAK(278nm) der Eluate der Biosorbentien ($d_p=50\text{-}125\mu\text{m}$)

Bei allen Eluaten gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der gemessenen Absorption und der eingesetzten Sorbensmenge. Die Färbung der wässrigen Lösungen durch die Biosorbentien ist unterschiedlich stark. Mit Abstand die höchsten Absorptionswerte haben die Eluate der Buchenrinde, dann folgen die Eluate von Chinaschilf, Hanfschäben und schließlich von Kiefernrinde. Die Eluate der Kiefernrinde haben dafür mit deutlichem Abstand den intensivsten Geruch. Nicht dargestellt ist die Abhängigkeit des spektralen Absorptionskoeffizienten von den zur Elution eingesetzten Partikelgrößenfraktionen der naturbelassenen Biosorbentien.

Mit Ausnahme von Chinaschilf ist ein Einfluß der Partikelgröße auf die Färbung des Eluats vernachlässigbar. Für Hanfschäben veranschaulicht Abbildung 4.6 diese Tatsache. Die Chinaschilffractionen sind sehr inhomogen in ihrer Zusammensetzung, da sie sowohl einen Schäben-, als auch einen Faseranteil haben. Die SAK(278nm)-Werte werden mit wachsenden Partikelgrößen kleiner und erreichen bei der Fraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$ nur noch ca. 65% der in Abbildung 4.5 dargestellten Werte. Es existiert oftmals ein linearer Zusammenhang zwischen dem spektralen Absorptionskoeffizienten und dem DOC-Wert. Da die gemessenen DOC-Werte der Eluate der naturbelassenen Biosorbentien genauso wie schon gezeigt die SAK(278nm)-Werte linear von der Sorbensdosierung abhängen, existiert auch hier diese Korrelation, die in Abbildung 4.6 für Hanfschäben gezeigt ist. Verwendet wurden dabei Hanfschäben der Partikelgrößenfraktionen $d_p=50-125\mu\text{m}$, $125-250\mu\text{m}$ und $250-500\mu\text{m}$ bei einer Sorbensdosierung von $m/L=1\text{g/L}$ bis $m/L=10\text{g/L}$. Zum Vergleich sind zusätzlich die entsprechenden Meßwerte für gewaschene Hanfschäben der Fraktion $d_p=50-125\mu\text{m}$ aufgetragen. Durch eine wäßrige Extraktion der naturbelassenen Hanf-schäben läßt sich erwartungsgemäß die Färbung und der DOC-Gehalt des Eluats deutlich reduzieren.

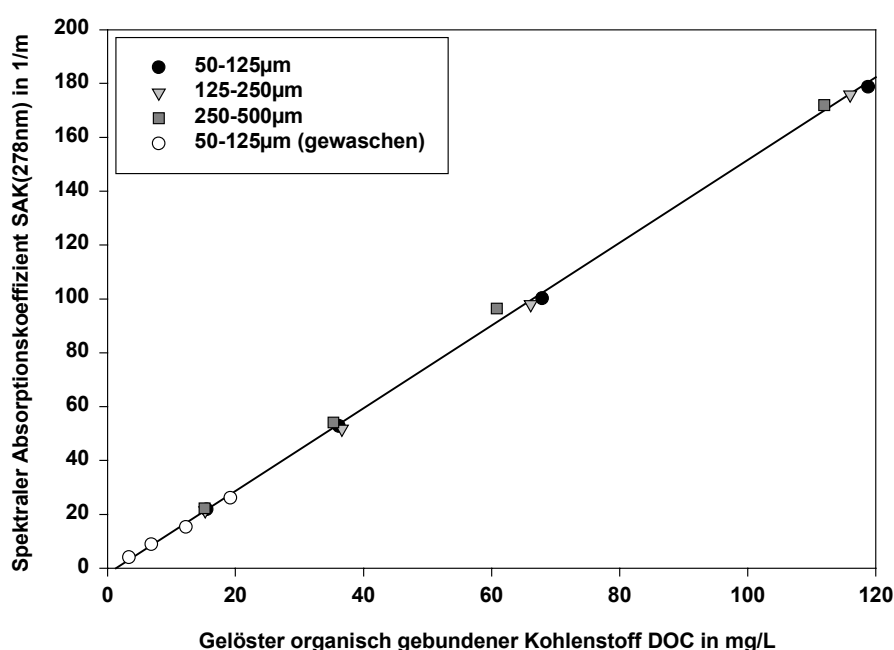


Abb. 4.6 Zusammenhang zwischen SAK(278nm)- und DOC-Werten der Eluate von Hanfschäben ($m/L=1-10\text{g/L}$)

Durch diesen linearen Zusammenhang zwischen den gemessenen SAK(278nm)- und DOC-Werten, der auch für die gewaschenen Hanfschäben beobachtet wurde, besteht bei den gewählten Versuchsbedingungen auch eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Ausmaß der Färbung der Eluate aus Hanfschäben und der ausgewaschenen Menge an organischen Stoffen. Das Verhältnis von SAK- zu DOC-Wert bezeichnet man als spezifischen Absorptionskoeffizienten. Der Wert beträgt hier $1,48\text{m}^2/\text{g}$.

Wie erwartet ergibt sich in Abbildung 4.6 keine Ursprungsgerade. Es sind im Eluat also auch organische Stoffe vorhanden, die zwar über den DOC, nicht aber über die Messung der UV-Absorption erfaßt werden können.

Zur weiteren Charakterisierung der organischen Inhaltsstoffe der Eluate wurden weiterhin die CSB- und BSB₅-Werte bestimmt. Auch hier waren die erhaltenen Werte proportional zur eingesetzten Sorbensdosierung. Damit besteht zwischen allen 4 gemessenen Parametern zur Charakterisierung der organischen Inhaltsstoffe der Eluate der naturbelassenen Biosorbentien ein linearer Zusammenhang und es genügt die Messung einer Größe, der analytischen Einfachheit halber der Wert des spektralen Absorptionskoeffizienten SAK(278nm). Abbildung 4.7 veranschaulicht aber noch einmal die Gehalte an DOC, CSB und BSB₅, die aus einem Gramm Hanfschäben der hergestellten Partikelgrößenfraktionen eluiert werden.

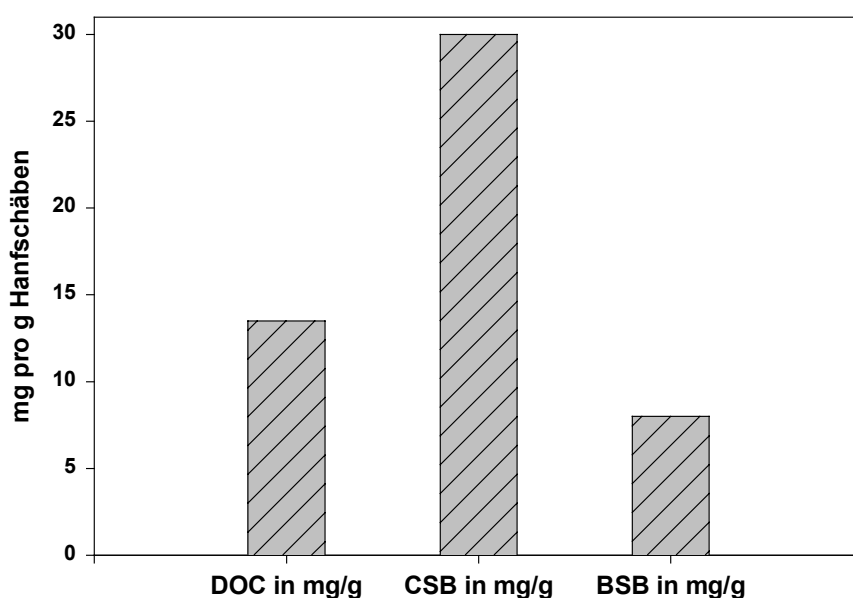


Abb. 4.7 DOC-, CSB- und BSB₅-Gehalte pro g Hanfschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$) im Eluat

Zusammenfassend zeigt Tabelle 4.4 den Anstieg der Charakterisierungsparameter organischer Inhaltsstoffe, die sich mit Wasser pro Gramm Hanfschäben aller Partikelgrößenfraktionen eluieren lassen sowie Verhältnisse dieser Parameter. Der SAK(278nm)-Wert steigt um $20,0\text{m}^{-1}$, der DOC-Wert um $13,5\text{mg}$, der CSB-Wert um 30mg und der BSB-Wert um 8mg pro Gramm Hanfschäben. Die erhaltenen Werte sind proportional zur eingesetzten Sorbensdosierung. Der spezifische Sauerstoffbedarf CSB / DOC beträgt 2,22. Das ermittelte CSB zu BSB-Verhältnis von 3,75 zu 1 deutet auf eine schlechte biologische Abbaubarkeit der eluierten Stoffe hin. Die löslichen Bestandteile der hergestellten naturbelassenen Biosorbentien verunreinigen das mit ihnen in Kontakt kommende Wasser. Bei einem praktischen Einsatz, z.B. bei Verwendung in der Abwasserreinigung, kommt es daher zu einer Belastung des behandelten Wassers durch die Biosorbentien. Es ist deshalb zu prüfen, inwieweit dieser unerwünschte Effekt tolerierbar ist.

Tab. 4.4 Ermittelter Anstieg der Charakterisierungsgrößen organischer Inhaltsstoffe pro Gramm Hanfschäben im Eluat sowie Parameterverhältnisse

SAK(278nm)	DOC	CSB	BSB	CSB / DOC	SAK / DOC	CSB / BSB
20,0m ⁻¹	13,5mg/L	30mg/L	8mg/L	2,22	1,48m ² g ⁻¹	3,75

Schönberger (1996) schlägt zur 6. Novelle des §7a des Wasserhaushaltsgesetzes eine Änderung und Erweiterung des Anhangs 38 zur Allgemeinen Rahmen-Abwasser VwV vor. Neben klassischen Grenzwerten für Einzelsubstanzen und Summen-, bzw. Gruppenparametern werden auch Grenzwerte für die Restfärbung von Abwasser aus der Textilveredelungsindustrie bei der Einleitung in die Kanalisation oder einen Vorfluter festgelegt, siehe Tabelle 4.5.

Tab. 4.5 Vorgeschlagene Grenzwerte zum Anh. 38 Allg. Rahmen-Abwasser VwV, §7a Whg

SAK(436nm):	7m ⁻¹	CSB:	160mg/L
SAK(535nm):	5m ⁻¹	BSB₅:	25mg/L
SAK(620nm):	3m ⁻¹	P:	2mg/L

Die in Tabelle 4.5 aufgeführten relevanten Grenzwerte werden z.B. bei naturbelassenen Hanfschäben ab einer Sorbensdosierung von über m/L=3g/L für den BSB überschritten. Die neuen Grenzwerte für die Restfärbung von Abwässern werden ab einer Sorbensdosierung an Hanfschäben von m/L=10g/L allein durch den Kontakt des zu behandelnden Wassers mit dem Biosorbens verletzt. Diese Werte für die Sorbensdosierung sind bei dem Einsatz von Biosorbentien durchaus üblich.

5. Untersuchungen zum Sorptionsgleichgewicht

5.1 Sorptionsgleichgewichte naturbelassener Biosorbentien

Im folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchungen zum Sorptionsgleichgewicht von organischen Molekülen an die ausgewählten naturbelassenen Biosorbentien dargestellt. Aufgrund des spezifischen Sorptionsvermögens von pflanzlicher Biomasse wurden hier hauptsächlich Experimente zur Sorption von kationischen Farbstoffen durchgeführt. In dem Bereich der Entfärbung von speziellen Abwässern der textilverarbeitenden Industrie liegt neben einer möglichen Schwermetallbindung, deren Untersuchung nicht Gegenstand dieser Arbeit war, auch ein mögliches Einsatzgebiet naturbelassener Biosorbentien. Im einzelnen wurde der Einfluß der Parameter Sorbens, Partikelgröße, Sorptiv, Ausgangskonzentration und pH-Wert der Sorptivlösung auf die Sorption kationischer geklärt. Ein Schwerpunkt war dabei die Untersuchung der naturbelassenen Hanfschäben, da diese den Motivationsgründen zu der vorliegenden Arbeit am besten entsprachen.

5.1.1 Variation des Sorbens

Zur Klärung des Sorptionsverhaltens der naturbelassenen Biosorbentien aus Hanfschäben, Chinaschilf, Buchen- und Kiefernrinde gegenüber kationischen Farbstoffen wurden Sorptionsgleichgewichte von Methylenblau und Diamantfuchsin bestimmt. Abbildung 5.1 und 5.2 zeigen die ermittelten Meßwerte und den Verlauf der dazugehörigen Langmuir-Isothermen. Die Sorptivausgangskonzentrationen betrugen bis auf die aufgenommenen Isothermen für Hanfschäben in allen Fällen $c_0=100\text{mg/L}$. Das entsprach einer Konzentration von $c_0=0,313\text{mmol/L}$ Methylenblau und $c_0=0,296\text{mmol/L}$ Diamantfuchsin. Bei der Untersuchung der Hanfschäben wurde neben der Sorbensdosierung m/L auch die Sorptivausgangskonzentration c_0 variiert.

Da der pH-Wert der Sorptivlösung auf die Anlagerung von Ionen an naturbelassene Biosorbentien einen großen Einfluß haben müßte, wurde dieser durch einen Acetatpuffer auf $\text{pH}=4,7$ eingestellt (siehe Kapitel 5.1.5). Der pH-Wert blieb im Verlauf der Experimente nahezu konstant ($\pm 0,2$ pH-Wert-Einheiten). Die gezeigten Ergebnisse der Versuche wurden mit einer bestimmten Sorbenspartikelgrößenfraktion ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$) durchgeführt.

Bei den Ergebnissen zum Sorptionsgleichgewicht von Methylenblau fällt besonders Kiefernrinde auf. Sie erreicht mit Abstand die größte Sorptionskapazität. Danach folgen die naturbelassenen Biosorbentien aus Hanfschäben, Buchenrinde und zuletzt Chinaschilf. Bei der Sorption von Diamantfuchsin erreichen Kiefernrinde und Hanfschäben annähernd die gleichen Sorptionskapazitäten. Mit deutlichem Abstand folgen Chinaschilf und Buchenrinde, die ebenfalls ähnliche Kapazitäten erreichen. Unterstrichen wird dieses erste optische Ergebnis aus Abbildung 5.1 und 5.2 durch die ermittelten Langmuir-Parameter q_m und K_L , die in Tabelle 5.1 aufgeführt sind.

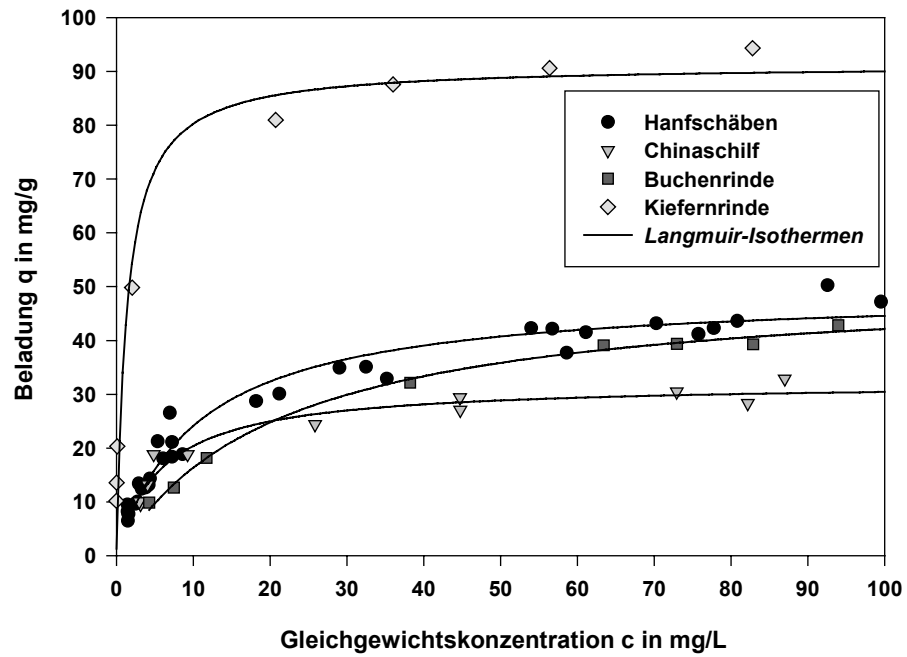


Abb. 5.1 Sorption von Methylenblau ($c_0=10-200\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) an die naturbelassenen Biosorbentien ($d_p=250-500\mu\text{m}$, $m/L=0,2-10\text{g/L}$)

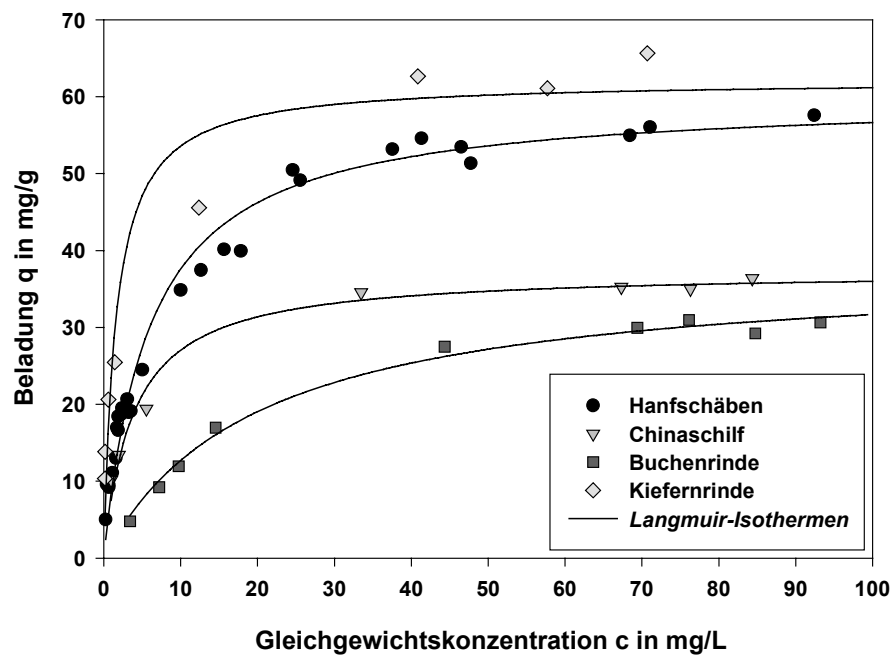


Abb. 5.2 Sorption von Diamantfuchsin ($c_0=10-200\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) an die naturbelassenen Biosorbentien ($d_p=250-500\mu\text{m}$, $m/L=0,2-10\text{g/L}$)

Tab. 5.1 Langmuir-Parameter der Isothermen von Methylenblau und Diamantfuchsin an die naturbelassenen Biosorbentien ($d_p=250-500\mu\text{m}$, $\text{pH}=4,7$)

<i>Sorbens</i>	Hanfschäben	Chinaschilf	Buchenrinde	Kiefernrinde
<i>Sorptiv</i>	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg
Methylenblau	0,96344 49,02 0,0962	0,94470 32,18 0,1762	0,99483 51,09 0,0470	0,95129 91,23 0,7301
Diamantfuchsin	0,97726 60,01 0,1676	0,97934 37,37 0,2616	0,99113 37,98 0,0503	0,94084 62,14 0,6260

Die ermittelten Korrelationsmaße r^2 machen deutlich, daß sich die erhaltenen Meßwerte zum Sorptionsgleichgewicht gut mit der Langmuir-Isotherme beschreiben lassen. Dabei ist der Wert des Langmuir-Parameters K_L ein Maß für die Anfangssteigung der Isotherme und damit neben dem Wert der maximal erreichbaren Sorptionskapazität q_m ein wichtiges Beurteilungskriterium für die Güte eines Sorbens. Eine große Anfangssteigung einer Isotherme bedeutet eine hohe Beladung des Sorbens auch bei kleinen Gleichgewichtskonzentrationen. Bei einem guten Sorbens paart sich also ein hoher Wert für die maximale Sorptionskapazität q_m mit einer großen Anfangssteigung der Sorptionsisotherme, ausgedrückt durch einen hohen Wert für K_L .

Unter den geschilderten Gesichtspunkten ist Kiefernrinde das beste untersuchte naturbelassene Biosorbens für die Sorption von Methylenblau und Diamantfuchsin. Sie hat aber andere, auf eine mögliche technische Anwendung bezogene Nachteile wie eine schlechte Konditionierbarkeit (hoher Verschleiß der Zerkleinerungsmaschinen durch Baumrinden), schlechte Benetzbarkeit mit Wasser, sowie eine starke Geruchsveränderung des behandelten Wassers.

Bei der Betrachtung der auf die Molmasse bezogenen maximalen Beladungen fällt auf, daß die beiden kationischen Farbstoffe Methylenblau und Diamantfuchsin in unterschiedlichem Maß sorbiert werden. Es existiert eine Bevorzugung des einen oder anderen Farbstoffs durch die einzelnen Biosorbentien. Hanfschäben und Chinaschilf sorbieren mehr Diamantfuchsin, die Baumrinden mehr Methylenblau. Auch die Größe der ermittelten jeweiligen spezifischen Oberfläche A_{spez} aus Kapitel 4.2 läßt keine direkten Rückschlüsse auf die Sorptionskapazität zu. Berechnet man die Oberflächen der naturbelassenen Biosorbentien nach der Methylenblaumethode, so erhält man $A_{\text{MB}}=48,28\text{m}^2/\text{g}$ für Hanfschäben, $31,69\text{m}^2/\text{g}$ für Chinaschilf, $50,31\text{m}^2/\text{g}$ für Buchen- und $89,85\text{m}^2/\text{g}$ für Kiefernrinde. Diese in wäßriger Lösung ermittelten Oberflächen liegen um ein bis zwei Größenordnungen über den durch Stickstoffadsorption im trockenen Zustand bestimmten. Ein Zusammenhang zwischen beiden Größen läßt sich nicht finden.

Es existiert also offensichtlich eine für das jeweilige Biosorbens typische Oberflächenstruktur, bzw. -zusammensetzung und damit Affinität zu den Sorptiven. Beachtenswert ist der Zusammenhang zwischen der Menge an Substanzen, die in wäßriger Lösung aus den Sorbentien in Lösung gehen und den erzielten Sorptionskapazitäten (Grune, 1998).

Zieht man hierzu die Ergebnisse aus Kapitel 4.5 heran, so wird deutlich, daß die Sorptionskapazität bei den jeweiligen Biosorbentien mit steigendem Ausmaß des Ausblutens zurückgeht. Sowohl die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten κ , wie auch die gemessenen Werte des spektralen Absorptionskoeffizienten SAK der Eluate sind bei Kiefernrinde am kleinsten.

Hanfschäben haben ebenfalls noch eine relativ geringe Auswirkung auf die Färbung und damit auf die organische Belastung der Eluate durch die Biosorbentien, während Chinaschilf und vor allem Buchenrinde die wäßrige Lösung stärker verunreinigen. Zieht man nun noch in Betracht, daß Hanfschäben bislang ein in großen Mengen anfallendes Abfallprodukt ohne höherwertige stoffliche Verwertungsmöglichkeiten sind, außerdem gut mit Wasser benetzbar und gut konditionierbar, so erkennt man, daß Hanfschäben ein vielversprechendes Billig-Biosorbens sind. Deshalb stützen sich die weiteren Untersuchungen auf Biosorbentien aus Hanfschäben.

5.1.2 Variation der Sorbenspartikelgröße

Zur Klärung der Frage, ob die verwendete Sorbenspartikelgröße der naturbelassenen Biosorbentien, im Gegensatz zu z.B. Aktivkohle, einen Einfluß auf die Sorption kationischer Farbstoffe hat, wurden exemplarisch Sorptionsisothermen von Diamantfuchsin bei zwei unterschiedlichen pH-Werten an Hanfschäben dreier Partikelgrößenfraktionen ($d_p=50-125\mu\text{m}$, $125-250\mu\text{m}$, $250-500\mu\text{m}$) aufgenommen. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 und 5.4 dargestellt. Außerdem sind auch hier die Verläufe der berechneten Langmuir-Isothermen aufgetragen.

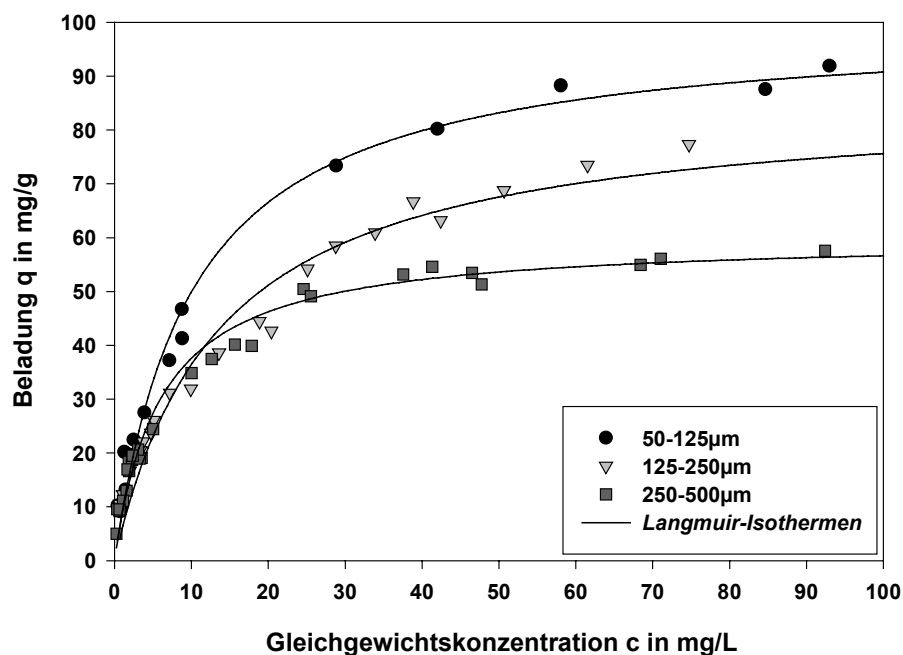


Abb. 5.3 Sorption von Diamantfuchsin ($c_0=10-200\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) an Hanfschäben ($m/L=0,2-10\text{g/L}$)

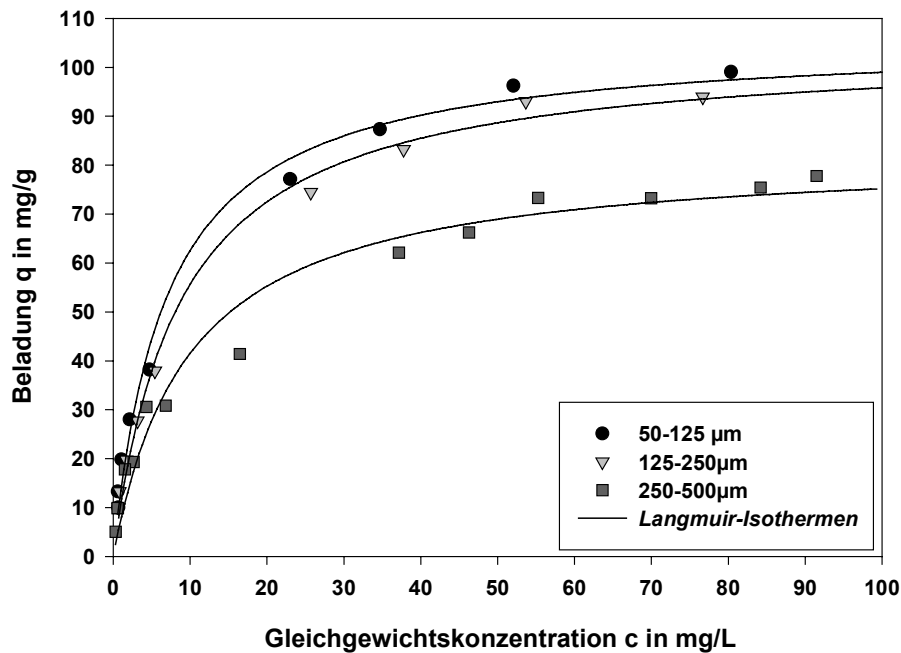


Abb. 5.4 Sorption von Diamantfuchsin ($c_0=10-100\text{mg/L}$, $\text{pH}=7,0$) an Hanfschäben ($m/L=0,2-10\text{g/L}$)

Der pH-Wert von $\text{pH}=4,7$ wurde wiederum durch die Zugabe eines Acetatpuffers, $\text{pH}=7,0$ durch die Zugabe eines Phosphatpuffers zu der Sorptivlösung erhalten. Die Konzentration beider Puffer in den Sorptivlösungen wurde wie stets auf $c=5\text{mmol/L}$ eingestellt. Die gewählten Puffersysteme haben, wie in Kapitel 5.1.5 gezeigt, praktisch keinen meßbaren Einfluß auf die Sorption kationischer Farbstoffe an naturbelassene Hanfschäben.

Es existiert eine klare Abhängigkeit der Sorptionskapazität von der verwendeten Partikelgrößenfraktion. Fraktionen mit kleineren Partikeldurchmessern besitzen eine größere Kapazität. Die Form der Isothermen hingegen wird praktisch nicht durch die verwendete Partikelgröße beeinflusst. Das verdeutlicht auch noch einmal die Zusammenstellung der ermittelten Parameter der Langmuir-Isothermen in Tabelle 5.2.

Tab. 5.2 Langmuir-Parameter der Isothermen von Diamantfuchsin an Hanfschäben

Sorbenspartikelgröße d_p	50-125µm	125-250µm	250-500µm
	r^2	r^2	r^2
pH-Wert	q_m in mg/g K_L in L/mg	q_m in mg/g K_L in L/mg	q_m in mg/g K_L in L/mg
pH=4,7 (Acetatpuffer)	0,98585 99,86 0,1000	0,96236 85,90 0,0736	0,97726 60,01 0,1676
pH=7,0 (Phosphatpuffer)	0,99003 105,84 0,1443	0,99417 104,18 0,1144	0,97116 82,64 0,1008

Ebenfalls von der Partikelgrößenfraktion abhängig ist die gemessene spezifische Oberfläche im trockenen Zustand A_{spez} (vergleiche Kapitel 4.2). Diese wird wie die Sorptionskapazität für kationische Farbstoffe bei Fraktionen mit kleinerem Partikeldurchmesser größer. Es existiert allerdings kein direkter Zusammenhang zwischen Sorptionskapazität in wäßriger Lösung und spezifischer Oberfläche in trockenem Zustand (Tabelle 5.3).

Tab. 5.3 Auf die spezifische Oberfläche bezogene Langmuir-Parameter q_m der Isothermen von Diamantfuchsin an Hanfschäben

<i>Sorbenspartikelgröße d_p</i>	50-125 μm	125-250 μm	250-500 μm
<i>pH-Wert</i>	q_m/A_{spez} in mg/m^2	q_m/A_{spez} in mg/m^2	q_m/A_{spez} in mg/m^2
pH=4,7 (Acetatpuffer)	64,84	72,80	58,10
pH=7,0 (Phosphatpuffer)	68,73	88,24	78,70

Neben den während des Sorptionsprozesses wie in Kapitel 4.4 beschrieben ablaufenden Quellungsvorgängen ist es deshalb auch wahrscheinlich, daß die verschiedenen Partikelgrößenfraktionen der naturbelassenen Hanfschäben auch unterschiedlich zusammengesetzt sind. Somit variiert die Dichte an sauren funktionellen Gruppen in den jeweiligen Fraktionen. Damit sind die verschieden großen und tendenzlosen, auf die spezifische Oberfläche bezogenen Werte für die maximal erreichbare Sorptionskapazität q_m zu erklären. Auf die in Abbildung 5.3 und 5.4 ebenfalls erkennbare pH-Wert-Abhängigkeit der Sorption wird in Kapitel 5.1.5 eingegangen.

Ergänzend sind hier noch zwei später in Kapitel 7.2 zur Modellierung von Festbettversuchen relevante Ergebnisse nicht dargestellter Versuche zu Sorptionsgleichgewichten erwähnt. Bei der Sorption von Methylenblau an naturbelassene Hanfschäben der Fraktion $d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$ wurden bei einem pH-Wert von pH=4,7 die Langmuir-Parameter $q_m=69,43\text{mg}/\text{g}$ und $K_L=0,0741$ erhalten. Bei der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfschäben der Fraktion $d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$ wurden in einer ungepufferten Sorptivlösung mit einem pH-Wert von ca. pH=6,7 aus den Meßwerten die Langmuir-Parameter $q_m=110,91\text{mg}/\text{g}$ und $K_L=0,0899$ berechnet. Die Ausgangskonzentration der Sorptivlösung betrug dabei $c_0=10\text{-}100\text{mg}/\text{L}$. Die Sorbensdosierung lag zwischen $m/L=0,2\text{g}/\text{L}$ und $10\text{g}/\text{L}$.

5.1.3 Variation des Sorptivs

Bei der Untersuchung des Einflußparameters Sorptiv auf die Sorption an naturbelassene Hanfschäben steht aufgrund der spezifischen Sorptionsleistung von cellulosehaltiger, unmodifizierter Biomasse die Gruppe der kationischen Farbstoffe im Vordergrund. Dazu ist der besseren Übersichtlichkeit wegen zunächst in Abbildung 5.5 der Vergleich der Isothermen von Methylenblau und Diamantfuchsin aufgetragen. Die Sorption erfolgte in einer Lösung mit einem pH-Wert von pH=4,7 an die Fraktion $d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$. Wie schon in 5.1.1 angedeutet, wird Diamantfuchsin in größeren Mengen sorbiert als Methylenblau. Die maximalen Beladungen gemäß der Langmuirdarstellung betragen $q_m=0,153\text{mmol}/\text{g}$ für Methylenblau und $0,178\text{mmol}/\text{g}$ für Diamantfuchsin.

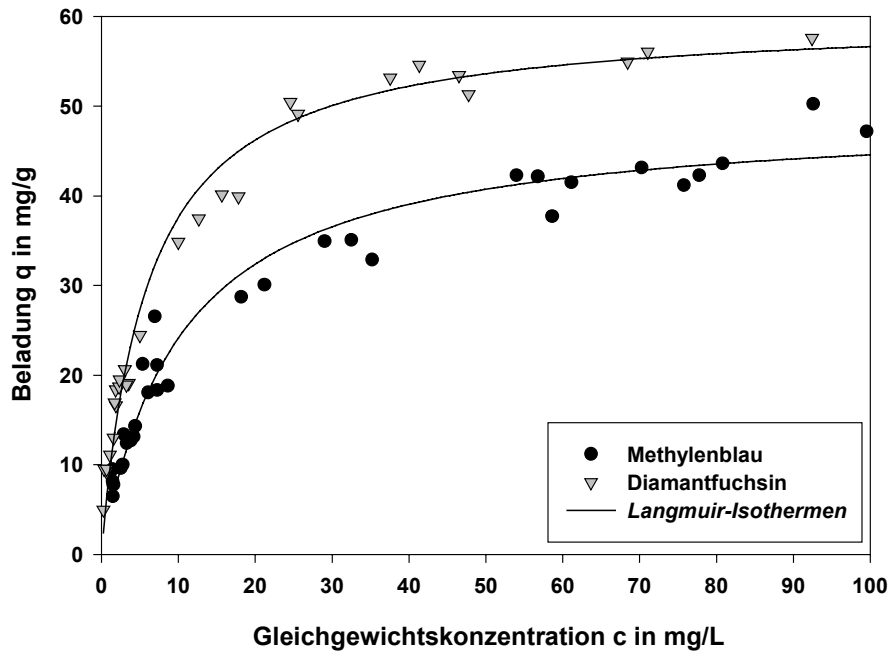


Abb. 5.5 Sorption von Methylenblau und Diamantfuchsin ($c_0=10-200\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) an Hanfshäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$, $m/L=0,2-10\text{g/L}$)

Die Sorptionsisothermen der restlichen untersuchten kationischen Farbstoffe Kristallviolett, Viktoriablau und Diamantgrün sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

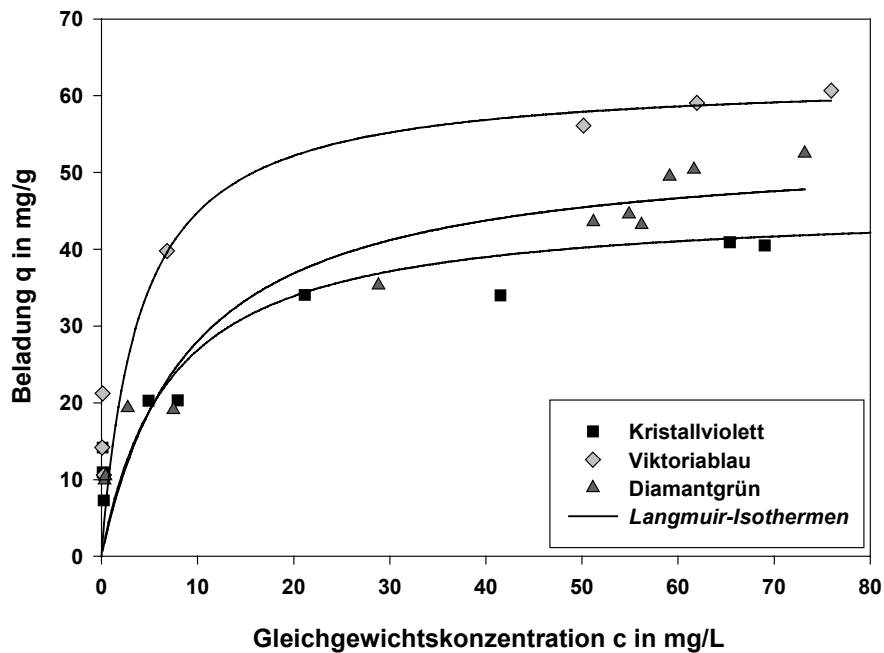


Abb. 5.6 Sorption von Kristallviolett, Viktoriablau und Diamantgrün ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) an Hanfshäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$, $m/L=0,2-10\text{g/L}$)

Der Sorptionsvorgang fand auch hier bei einem durch Acetat gepufferten pH-Wert der Sorptivlösung von pH=4,7 statt. Ebenfalls abgebildet sind wie in Abbildung 5.5 die berechneten Langmuir-Isothermen. Im Anschluß zeigt Tabelle 5.4 die ermittelten Langmuir-Parameter für die experimentell bestimmten Sorptionsisothermen aller untersuchten kationischen Farbstoffe an naturbelassene Hanfshäben der Fraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$.

Tab. 5.4 Langmuir-Parameter der Isothermen kationischer Farbstoffe an naturbelassene Hanfshäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$, pH=4,7)

<i>Sorptiv</i>	Methylenblau	Diamantfuchsin	Kristallviolett	Viktoriablau	Diamantgrün
<i>Sorbens</i>	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg
Hanfshäben	0,96344 49,02 0,0962	0,97726 60,01 0,1676	0,77049 45,88 0,1410	0,99808 62,45 0,2538	0,89210 53,82 0,1085

Alle experimentell bestimmten Isothermen lassen sich in den betrachteten Konzentrationsbereichen gut mit dem Langmuir-Ansatz beschreiben. Die auf die Molmasse bezogenen maximalen Beladungen sind mit $q_m=0,112\text{mmol/g}$ für Kristallviolett, bzw. Diamantgrün und $0,123\text{mmol/g}$ für Viktoriablau deutlich geringer als für Methylenblau oder Diamantfuchsin. Die schlechtere Sorption kann aufgrund des größeren Molekulargewichts sterische Gründe haben. Alle kationischen Farbstoffe werden also bei den genannten Bedingungen in nennenswertem Umfang an die naturbelassenen Hanfshäben sorbiert.

Einen Überblick auch über das Verhalten der restlichen untersuchten Sorptive gibt Abbildung 5.7. Dort ist die Sorptiventfernung nach Gleichgewichtseinstellung in Prozent für alle kationischen und anionischen Farbstoffe, sowie für 4-Nitrophenol, 2,4-Dichlorphenol und 3-Methoxyanilin aufgetragen ($c_0=100\text{mg/L}$, pH=4,7, $d_p=250-500\mu\text{m}$, $m/L=1\text{g/L}$). Naturbelassene Hanfshäben sorbieren, wie aufgrund ihres strukturellen Aufbaus erwartet, vorzugsweise kationische Farbstoffe. Sie sind also Kationenaustauscher und demnach ist ein Hauptsorptionsmechanismus der Ionenaustausch. Die maximalen Austauschkapazitäten für die hier untersuchten monovalenten kationischen Farbstoffe liegen bei einem pH-Wert von pH=4,7 zwischen $q=0,112\text{mmol/g}$ und $0,178\text{mmol/g}$. Die Sorption von anionischen Farbstoffen und der bei dem gewählten pH-Wert wenig polaren Moleküle von 4-Nitrophenol, 2,4-Dichlorphenol und 3-Methoxyanilin bleibt gering. Dieses Phänomen deutet aber darauf hin, daß neben dem Kationenaustausch noch weitere Anlagerungsmechanismen eine Rolle spielen müssen. Trotzdem lautet die Schlußfolgerung aus den gezeigten Ergebnissen, daß naturbelassene Hanfshäben für eine wirksame Elimination dieser Substanzen ungeeignet sind.

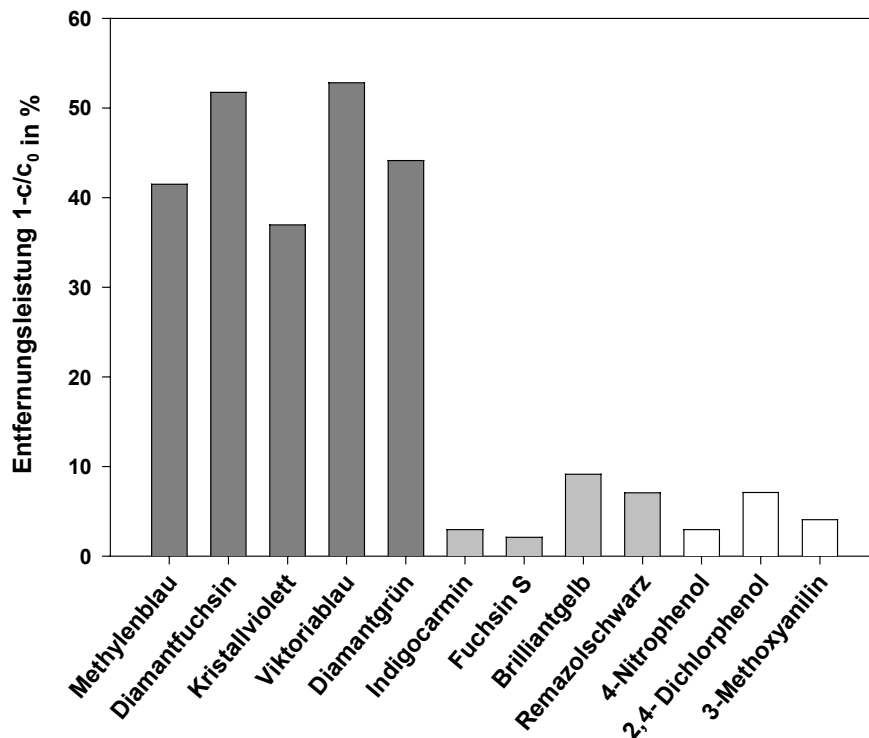


Abb. 5.7 Sorptiventfernung ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) in % durch naturbelassene Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$, $m/L=1\text{g/L}$) bei festgelegten Bedingungen

5.1.4 Variation der Sorptivausgangskonzentration

Die Versuche zum Sorptionsgleichgewicht wurden sowohl unter Variation der Sorptivausgangskonzentration als auch unter Variation der Sorbensdosierung durchgeführt. Bei der Sorption von Einzelstoffen müssen beide Vorgehensweisen zu gleichen Ergebnissen führen. Bei der gleichzeitigen Sorption mehrerer gelöster Stoffe konkurrieren diese miteinander um die Belegung der Plätze auf der Oberfläche des Sorbens. Bei Variation der Anzahl der zur Sorption zu Verfügung stehenden Plätze durch variable Sorbensdosierungen wird diese Konkurrenz am Isothermenverlauf der schlechter sorbierbaren Komponenten deutlich. Bei kleinen Sorbensdosierungen lagern sich dann bevorzugt die Moleküle der besser sorbierbaren Komponente an die begrenzte Anzahl an Sorptionsplätzen an. Als Folge werden für die nicht bevorzugten Stoffe bei großen Gleichgewichtskonzentrationen, d.h. für immer kleinere Sorbensdosierungen zunehmend kleinere Beladungen erreicht. Die Frage, ob die Sorptivausgangskonzentration einen Einfluß auf die Sorptionsisotherme eines kationischen Farbstoffs an naturbelassene Hanfschäben hat, läßt sich anhand der Abbildung 5.8 beantworten. Dort sind die Isothermen der Sorption von Diamantfuchsin an Hanfschäben der Fraktion $d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$ bei einem pH-Wert von $\text{pH}=4,7$ dargestellt. Die Ausgangskonzentrationen betragen zwischen $c_0=10\text{mg/L}$ und 200mg/L , die Sorbensdosierungen zwischen $m/L=0,25\text{g/L}$ und 10g/L . Als Konkurrenten von Diamantfuchsin könnten die Komponenten des Acetatpuffers und die ausblutenden wasserlöslichen, organischen und anorganischen Sorbensinhaltsstoffe auftreten.

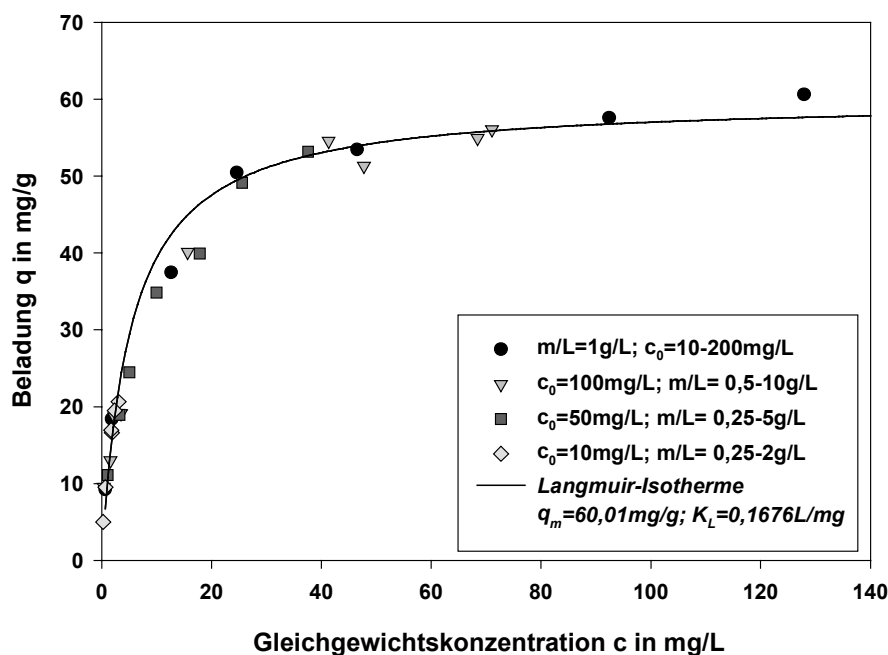


Abb. 5.8 Sorption von Diamantfuchsin (pH=4,7) an Hanfshäben ($d_p=250-500\mu m$)

Alle experimentell bestimmten Meßwerte zum Sorptionsgleichgewicht von Diamantfuchsin an Hanfshäben aus Abbildung 5.8 können durch eine einzige Isotherme beschrieben werden. Der bei Variation der Sorbensdosierung für konkurrierende Sorption auftretende abfallende Verlauf der Isotherme der nicht bevorzugten Komponente hin zu großen Gleichgewichtskonzentrationen durch die begrenzte Anzahl an Sorptionsplätzen tritt hier nicht auf. Diamantfuchsin ist in diesem System offensichtlich die bevorzugte Komponente. Das Puffersystem der Sorptivlösung und die wasserlöslichen Inhaltsstoffe naturbelassener Hanfshäben besitzen keine sichtbaren Auswirkungen auf die Sorption.

5.1.5 Variation des pH-Werts

Der pH-Wert einer Lösung kationischer Farbstoffe hat wie schon gezeigt einen Einfluß auf die Sorption dieser Sorptive an naturbelassene Biosorbentien. Der pH-Wert beeinflusst dabei die Dissoziation und das Ausbluten des Feststoffs, bzw. die Dissoziation des Sorptivs und das Ausmaß der Konkurrenz durch Protonen und durch die verwendeten Pufferspezies.

Bei Untersuchungen zu den Sorptionsgleichgewichten naturbelassener Biosorbentien unter Variation des pH-Werts der Sorptivlösung müssen daher mehrere Aspekte beleuchtet werden. Einerseits muß die Frage nach der quantitativen Abhängigkeit der erreichbaren Sorptionskapazität vom pH-Wert geklärt werden. Daneben stellt sich auch die Frage, wie naturbelassene pflanzliche Biomasse in wäßriger Lösung auf unterschiedliche pH-Werte reagiert. Eine andere, durch die gewählten Versuchsbedingungen hervorgerufene Fragestellung ist die nach der möglichen Beeinflussung des Sorptionsvorgangs durch die eingesetzten Puffersysteme. Eine erste Klärung dieses letzten Aspekts lieferte das Kapitel 5.1.4.

Zur weitergehenden Beantwortung wurden Blindversuche durchgeführt. Diese erfolgten analog zu den Versuchen zum Sorptionsgleichgewicht kationischer Farbstoffe an naturbelassene Hanfschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$), nur wurde hier auf die Zugabe des Sorptivs verzichtet. Nach einer Kontaktzeit zwischen Sorbens und Pufferlösung von 24 Stunden wurde die verbliebene Acetat- und Phosphatkonzentration ionenchromatographisch bestimmt. Bei einer Ausgangskonzentration von $c_0=5\text{mmol/L}$ des jeweiligen Puffers und einer Sorbensdosierung zwischen $m/L=1\text{g/L}$ und 10g/L wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Rückgang und somit keine Sorption von Acetat oder Phosphat festgestellt. Mit diesem und bereits erzielten Ergebnissen kann darauf geschlossen werden, daß die ausgewählten Puffersysteme die Sorption an naturbelassene Hanfschäben praktisch nicht beeinflussen und die Pufferspezies somit nicht in Konkurrenz zu den ausgewählten Sorptiven stehen.

Wesentlicher Problempunkt bei der Verwendung naturbelassener Biosorbentien ist der schon mehrfach angesprochene Effekt des Ausblutens. Wasserlösliche, z.T. färbende Substanzen gehen aus der pflanzlichen Biomasse in Lösung. Das Ausmaß dieses Phänomens für Hanfschäben zeigt Abbildung 5.9. Dort ist das Ergebnis einer Versuchsreihe zur pH-Wert-Abhängigkeit der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfschäben aufgetragen. Die experimentelle Durchführung war analog zu den übrigen Versuchen zum Sorptionsgleichgewicht. Allerdings wurde zu der Sorptivlösung kein Puffer zugegeben, sondern es wurde mit konzentrierter Salzsäure oder Natronlauge der Anfangs-pH-Wert in weiten Bereichen variiert. Nach Gleichgewichtseinstellung wurde der pH-Wert bestimmt und neben der Konzentration an Diamantfuchsin in der Lösung auch der spektrale Absorptionskoeffizient SAK bei $\lambda=278\text{nm}$ gemessen.

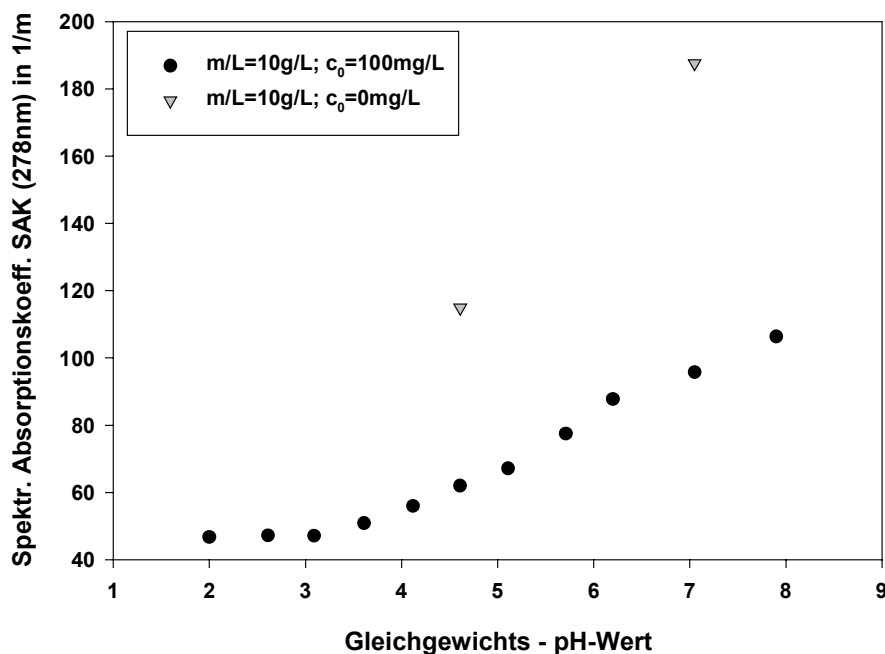


Abb. 5.9 Spektraler Absorptionskoeffizient SAK(278nm) bei u. ohne Sorption von Diamantfuchsin an Hanfschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$) nach Gleichgewichtseinstellung bei variablen pH-Werten

Dieser ist ein Maß für die durch das Sorbens hervorgerufene Färbung und für die organische Belastung des Wassers durch das Ausbluten des Sorbens. Ausblutende ionische Komponenten vermindern die Reichweite elektrostatischer Wechselwirkungskräfte zwischen polarer Sorbensoberfläche und polarem Sorptiv. Zusätzlich sind in Abbildung 5.9 noch zwei Punkte aus den Blindversuchen zur Acetat- und Phosphatsorption eingetragen. Sie repräsentieren SAK-Werte, die ohne simultan ablaufende Sorption von Diamantfuchsin erhalten wurden. Die Werte des spektralen Absorptionskoeffizienten SAK bei 278nm steigen bei simultaner Sorption von Diamantfuchsin ab einem pH-Wert von ca. 3,5 linear von 47m^{-1} auf 106m^{-1} bei pH=8 an. Das Ausbluten hängt also stark vom pH-Wert der Lösung ab. Auf einen interessanten Aspekt deutet aber der Vergleich mit den beiden Meßwerten hin, die ohne Anwesenheit von Diamantfuchsin in der Lösung erhalten wurden. Die SAK-Werte sind hier bei entsprechenden pH-Werten wesentlich größer, nämlich fast doppelt so hoch. Naturbelassene Hanfschäben geben also deutlich weniger färbende Substanzen in Lösung ab, wenn gleichzeitig mit dem Wasserkontakt eine Sorption von Kationen stattfindet. Zu der entsprechenden Erkenntnis kommt auch *Vasconcelos (1997)* bei der Untersuchung der Sorption von Blei an Kiefernrinde. Den Einfluß des Ausblutens auf die Sorption kationischer Farbstoffe an Chinaschilf und Buchenrinde beschreibt *Grune (1998)*.

Ein weiteres Ergebnis der durchgeführten Versuchsreihe zur pH-Wert-Abhängigkeit der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfschäben ist in Abbildung 5.10 aufgetragen. Damit wird der erstgenannte Aspekt der quantitativen Abhängigkeit der erreichbaren Sorptionskapazität vom pH-Wert der Sorptivlösung und damit von der Dissoziation der Sorbensoberfläche und des kationischen Farbstoffs untersucht.

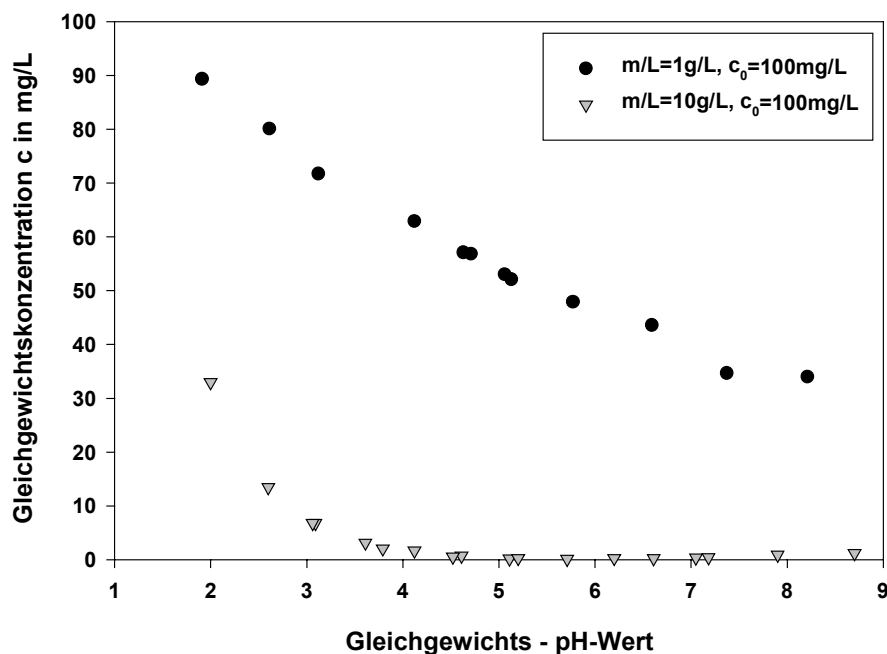


Abb. 5.10 Gleichgewichtskonzentrationen bei der Sorption von Diamantfuchsin an Hanfschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$) bei variablen pH-Werten

Die verbleibenden Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung werden mit steigendem pH-Wert bei konstanter Sorbensdosierung kleiner. Die erreichte Beladung und damit die Sorptionskapazität wächst also mit zunehmendem pH-Wert durch die zunehmende negative Oberflächenladung der Hanfeschäben. Bei einer Sorbensdosierung von 1g/L fällt die Gleichgewichtskonzentration von ca. 90mg/L bei pH=2 auf ca. 34mg/L bei pH=8. Die erreichte Beladung steigt so von etwa 10mg/g auf 66mg/g. Bei einer Sorbensdosierung von 10g/L erhält man bei pH=2 eine Gleichgewichtskonzentration an Diamantfuchsin von 33mg/L, oberhalb eines pH-Werts von 4,5 liegt die verbleibende Konzentration immer unter 1mg/L. Das sich einstellende Sorptionsgleichgewicht wird dabei durch den pH-Wert reversibel beeinflusst (Grune, 1998). Die schwächere Dissoziation des kationischen Farbstoffs bei hohen pH-Werten wirkt sich nicht sichtbar negativ auf die Sorption aus.

In den Abbildungen 5.11 und 5.12 sind Sorptionsisothermen dargestellt, die durch die Zugabe von Acetat- (pH=4,7) und Phosphatpuffer (pH=7,0) zur Sorptivlösung erhalten wurden. Daneben sind aber auch Isothermen aufgetragen, die ohne Beeinflussung des pH-Werts der Sorptivlösung durch einen Puffer bestimmt wurden. Der pH-Wert variierte in diesem letzten Fall leicht mit der eingesetzten Sorbensmenge um die in den Abbildungen angegebenen Werte. Eine eventuell erwartbare Tendenz durch den Austausch von Protonen gegen Farbstoffkationen wurde aber nicht festgestellt.

Bei der Sorption von Methylenblau an Hanfeschäben werden bei höheren pH-Werten größere Sorbensbeladungen erreicht. Die aufgenommene Isotherme bei pH=7,2 ohne Puffersystem ist praktisch deckungsgleich mit der Isotherme bei pH=7,0, die in einem Phosphatpuffersystem ermittelt wurde. Die Form der Isothermen und damit die Anfangssteigungen sind in allen drei Fällen ähnlich (Abbildung 5.11).

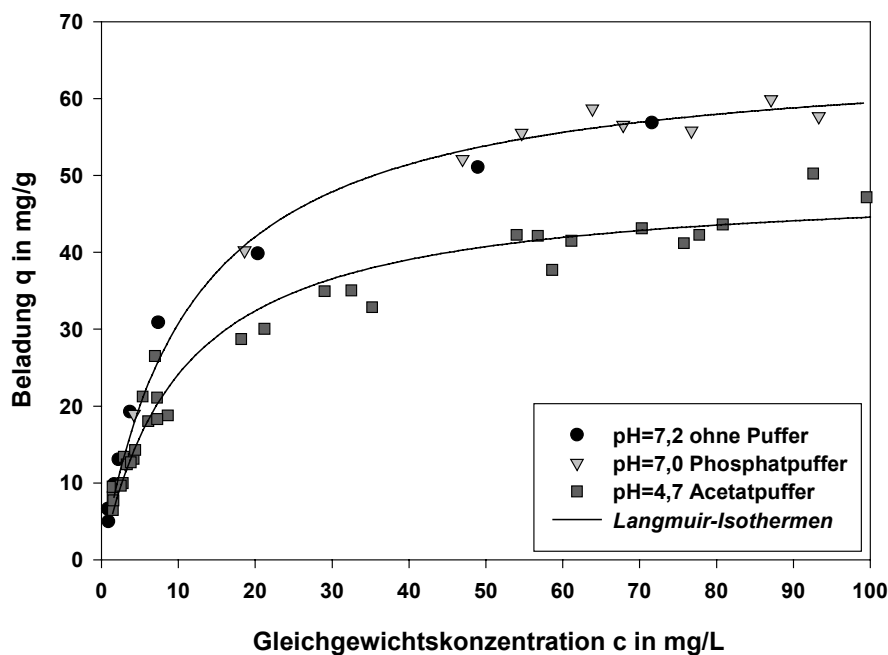


Abb. 5.11 Sorption von Methylenblau ($c_0=10-200\text{mg/L}$) an Hanfeschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$, $m/L=0,2-10\text{g/L}$)

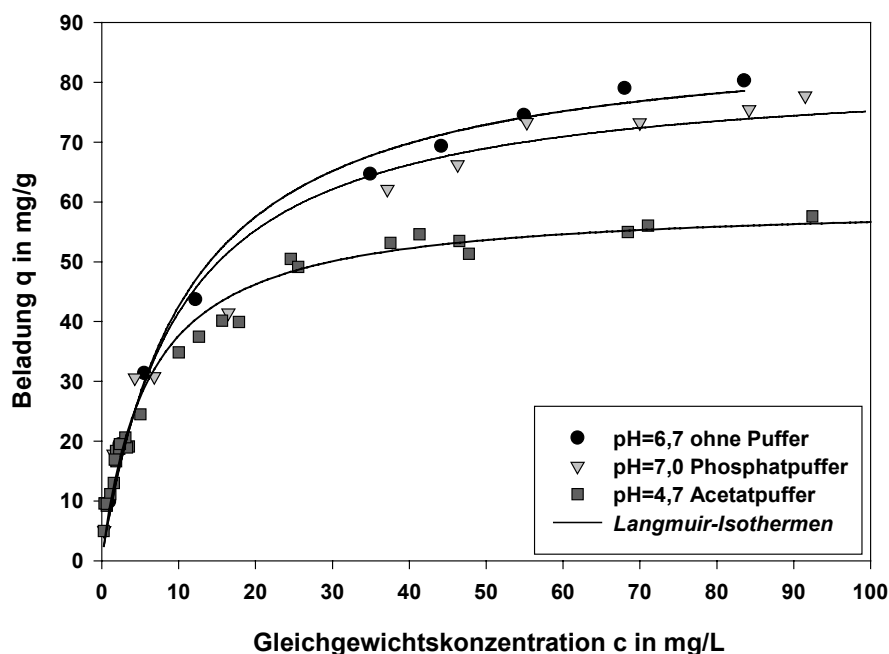


Abb. 5.12 Sorption von Diamantfuchsin ($c_0=10\text{-}200\text{mg/L}$) an Hanfeschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$, $m/L=0,25\text{-}10\text{g/L}$)

Die Folgerungen aus Abbildung 5.11 zur Sorption von Methyleneblau an naturbelassene Hanfeschäben bei verschiedenen pH-Werten lassen sich prinzipiell auf die Sorption von Diamantfuchsin (Abbildung 5.12) übertragen. Lediglich die ermittelten Meßwerte um $\text{pH}=6,7$ ohne Puffersystem liegen etwas über den Werten bei $\text{pH}=7,0$ im Phosphatpuffersystem. In Zahlenwerte gefaßt sind die Ergebnisse in Tabelle 5.5, wo die berechneten Langmuir-Parameter der Isothermen aus Abbildung 5.10 und 5.11 aufgelistet sind.

Tab. 5.5 Langmuir-Parameter der Isothermen von Diamantfuchsin und Methyleneblau an Hanfeschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$)

pH-Wert	pH=4,7 (Acetatpuffer)	pH=7,2 / pH=6,7 (ohne Puffer)	pH=7,0 (Phosphatpuffer)
Sorbens / Sorbent	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg
Hanfeschäben / Methyleneblau	0,96344 49,02 0,0962	0,97833 66,62 0,0841	0,99408 66,37 0,0862
Hanfeschäben / Diamantfuchsin	0,97726 60,01 0,1676	0,99044 88,79 0,0918	0,97116 82,64 0,1008

5.1.6 Vergleichende Diskussion der Sorptionsgleichgewichte naturbelassener Biosorbentien

Bei den Untersuchungen zum Sorptionsgleichgewicht naturbelassener Biosorbentien wurden die Parameter Sorbens, Sorbenspartikelgröße, Sorbensdosierung, ausgewähltes Sorptiv, Sorptivausgangskonzentration und pH-Wert der Sorptivlösung variiert. Sorbentien aus naturbelassener, cellulosehaltiger Biomasse sind schwache Kationenaustauscher. An organischen Substanzen sorbieren diese Biosorbentien deshalb lediglich kationische Farbstoffe in nennenswertem Maße. Allerdings werden auch anionische und schwach polare Moleküle angelagert. Wenn auch die Sorptionskapazitäten für solche Sorptive nur ca. 10% der Kapazitäten für kationische Farbstoffe erreichen, so deutet dieses Phänomen darauf hin, daß der Anlagerungsmechanismus über den Ionenaustausch hinaus noch komplexer sein muß.

Kiefernrinde erreicht im Vergleich zu Hanfeschäben und den restlichen untersuchten naturbelassenen Biosorbentien größere maximale Beladungen an kationischen Farbstoffen. Hanfeschäben bieten aber die schon erwähnten Vorteile. Zum Vergleich sind in Tabelle 5.6 die Langmuir-Parameter q_m der naturbelassenen Biosorbentien Hanfeschäben, Chinaschilf, Buchen- und Kiefernrinde für Methylenblau und Diamantfuchsin einander gegenübergestellt.

Tab. 5.6 Ermittelte maximale Beladungen q_m der Langmuir-Isothermen von Methylenblau und Diamantfuchsin (pH=4,7) an die naturbelassenen Biosorbentien ($d_p=250-500\mu m$)

<i>Sorbens</i>	Hanfeschäben	Chinaschilf	Buchenrinde	Kiefernrinde
<i>Sorptiv</i>	<i>q_m in mmol/g</i>	<i>q_m in mmol/g</i>	<i>q_m in mmol/g</i>	<i>q_m in mmol/g</i>
Methylenblau	0,153	0,101	0,160	0,285
Diamantfuchsin	0,178	0,111	0,112	0,184

Eine kleine Sorbenspartikelgröße ist für die Sorption kationischer Farbstoffe an naturbelassene Biosorbentien vorteilhaft. Die spezifische Sorbensoberfläche A_{spez} ist bei Fraktionen mit kleineren Partikeln größer, da durch eine weitergehende Zerkleinerung der Biomasse Pflanzenzellen aufgebrochen werden und so vermehrt Zugang zu innerer Oberfläche geschaffen wird. Allerdings konnte gezeigt werden, daß neben der Größe der spezifischen Oberfläche noch andere Effekte, wie z.B. eine unterschiedliche Zusammensetzung der Fraktionen für die höhere Sorptionskapazität kleinerer Partikel verantwortlich sein müssen.

Während die Ausgangskonzentration kationischer Farbstoffe offensichtlich keinen Einfluß auf das Sorptionsgleichgewicht an naturbelassene Hanfeschäben besitzt, ist der pH-Wert der Sorptivlösung ein wichtiger Parameter. Dieser beeinflusst die Größe der Oberflächenladung der Biosorbentien. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Dissoziation der sauren funktionellen Gruppen und damit die Polarität der Sorbensoberfläche zu. Die Affinität gegenüber Kationen steigt. Zudem wird die Konkurrenz durch Protonen geringer. Ein gegenläufiger Effekt ist allerdings der abnehmende Dissoziationsgrad kationischer Farbstoffe mit zunehmendem pH-Wert. Außerdem kommt es zu einem zunehmenden Ausbluten der wasserlöslichen Inhaltsstoffe der Biosorbentien.

Die extrahierten organischen Komponenten sind u.a. Huminsäuren mit aktiven Kationenaustauschplätzen. Überdies vermindern ausblutende ionische Komponenten die Reichweite elektrostatischer Wechselwirkungskräfte. Trotzdem hat sich in allen durchgeführten Versuchen gezeigt, daß ein hoher pH-Wert günstig für die Sorption kationischer Farbstoffe an naturbelassene Hanfschäben ist (Tabelle 5.7).

Tab. 5.7 Ermittelte maximale Beladungen q_m der Langmuir-Isothermen kationischer Farbstoffe an naturbelassene Hanfschäben

<i>pH-Wert</i>	<i>Sorbenspartikelgröße</i>	50-125µm	125-250µm	250-500µm
	<i>Sorptiv</i>	<i>q_m in mmol/g</i>	<i>q_m in mmol/g</i>	<i>q_m in mmol/g</i>
pH=4,7	Methylenblau	- - -	0,217	0,153
	Diamantfuchsin	0,296	0,254	0,178
	Kristallviolett	- - -	- - -	0,112
	Viktoriablau	- - -	- - -	0,123
	Diamantgrün	- - -	- - -	0,112
ohne Puffer	Methylenblau pH=7,2	- - -	- - -	0,208
	Diamantfuchsin pH=6,7	- - -	0,328	0,263
pH=7,0	Methylenblau	- - -	- - -	0,207
	Diamantfuchsin	0,313	0,308	0,245

Abbildung 5.13 stellt die Auswirkungen des pH-Werts der Sorptivlösung auf das System „Biosorption“ zusammen. Ergänzend ist auch der Einfluß des pH-Werts auf anionische Substanzen dargestellt. Hier begünstigt ein niedriger pH-Wert die Sorption anionischer Substanzen an naturbelassene Biomasse (Ramakrishna, 1997).

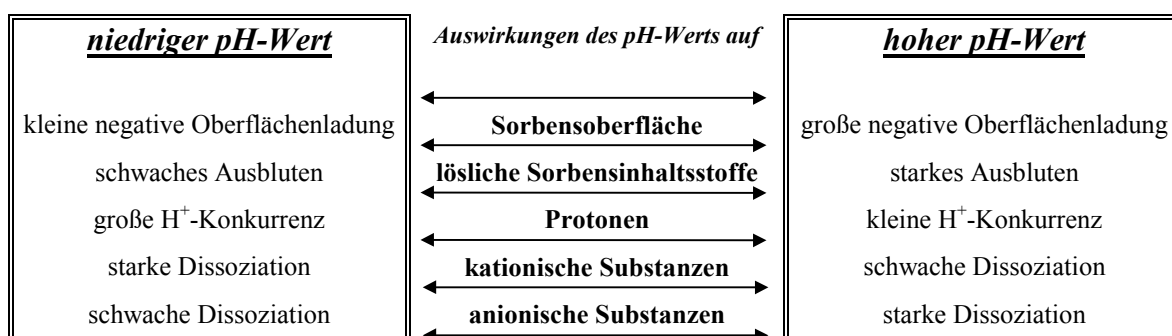


Abb. 5.13 Auswirkungen des pH-Werts der Sorptivlösung auf das System „Biosorption“

Wichtig für eine Diskussion der später gezeigten Durchbruchkurven aus den durchgeführten Filterversuchen ist eine Bewertung der Sorptionsgleichgewichte. Deshalb werden zum Abschluß der Diskussion über Sorptionsgleichgewichte naturbelassener Biosorbentien in Abbildung 5.14 die Sorptionsisothermen von Methylenblau und Diamantfuchsin in normierter dimensionsloser Form dargestellt.

Die Auftragung der dimensionslosen Beladung Y über der dimensionslosen Gleichgewichtskonzentration X läßt erkennen, daß das Sorptionsgleichgewicht von Methylblau und Diamantfuchsin an Hanfschäben „günstig“ ist. Der Trennfaktor bewegt sich dabei für Methylblau im Bereich $R=0,05-0,53$ und für Diamantfuchsin im Bereich $R=0,03-0,38$.

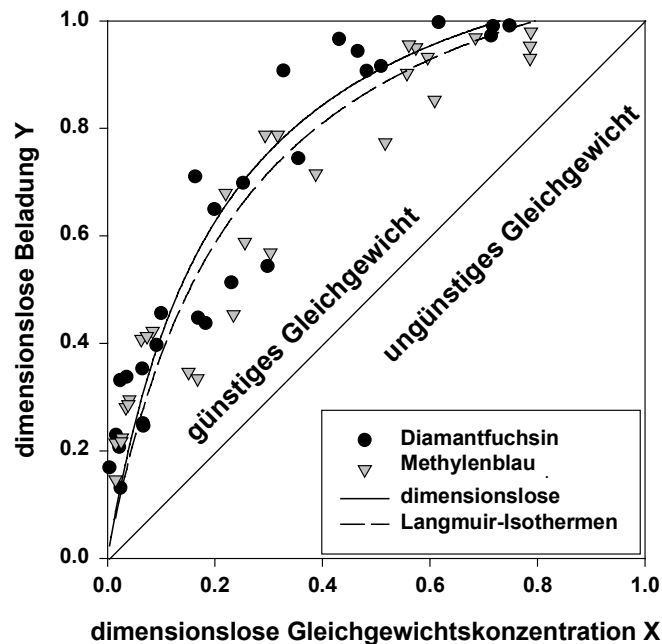


Abb. 5.14 Normierte Isothermen ($c_0=10-200\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$); Hanfschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$, $m/L=0,2-10\text{g/L}$)

5.2 Sorptionsgleichgewichte modifizierter Biosorbentien

Mit Hilfe von chemischen, thermischen und biologischen Modifikationen, bzw. einer Kombination einzelner Modifikationen der Biosorbentien ist es möglich, die Sorptionseigenschaften gezielt zu verbessern, bzw. zu verändern. Bei der Verwendung modifizierter Biosorbentien ist man im Gegensatz zu naturbelassenen Biosorbentien nicht ausschließlich auf die Sorption von Kationen beschränkt, obwohl man natürlich auch die Kationenaustauschfähigkeit verbessern kann. Außerdem kann durch eine Modifikation das Problem des Ausblutens vermindert werden. Wegen der besseren generellen Eignung wurden entsprechende Untersuchungen nur mit Hanfschäben durchgeführt. Nachfolgend werden ausschließlich die Sorptionsgleichgewichte von Sorbens / Sorptiv - Paarungen gezeigt und diskutiert, bei denen hinreichend große Beladungen erreicht werden konnten.

5.2.1 Chemische Modifikation

Eine chemische Modifikation kann die Sorptionskapazität von Hanfschäben für Kationen vergrößern oder die Sorption von Anionen ermöglichen. Zudem findet durch jeden Reaktionsschritt in wässriger Lösung ein Waschprozeß statt, der das Problem des Ausblutens der Hanfschäben in der Sorptivlösung reduzieren kann.

5.2.1.1 Optimierung der Sorption kationischer Farbstoffe

In Abbildung 5.15 sind Gleichgewichte der Sorption des kationischen Farbstoffs Diamantfuchsin an allein nach Kapitel 3.1.1.1 gewaschene Hanfschäben der Fraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$ ($A_{\text{spez}}=1,02\text{m}^2/\text{g}$) im Vergleich zur entsprechenden Isotherme der naturbelassenen Hanfschäben dargestellt.

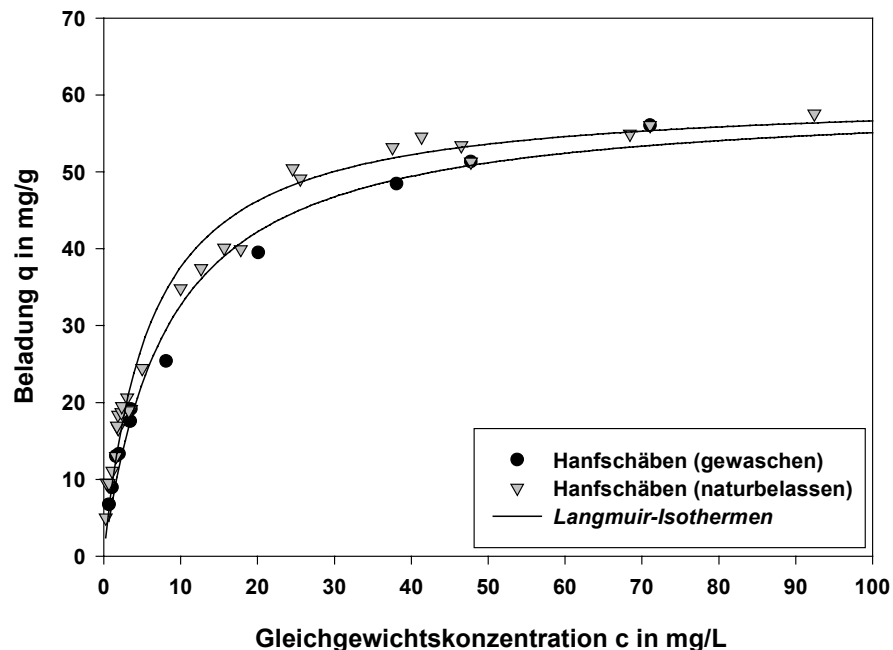


Abb. 5.15 Sorption von Diamantfuchsin ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) an naturbelassene und gewaschene Hanfschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$; $m/L=0,2-10\text{g/L}$)

Durch eine wässrige Extraktion der Hanfschäben wird die Sorptionskapazität für kationische Farbstoffe offenbar nicht beeinträchtigt. Die Beschreibung der Meßwerte durch die Langmuir-Isothermengleichung liefert praktisch die selben Gleichgewichtsparameter, wie man sie auch für naturbelassene Hanfschäben berechnet. Die Belastung der Sorptivlösung durch das Ausbluten (SAK, DOC und κ) wird jedoch um mehr als 80% vermindert. Umgekehrt wird offensichtlich die Sorptionskapazität der naturbelassenen Hanfschäben für kationische Farbstoffe durch Konkurrenz der ausblutenden Komponenten im Gegensatz zu Chinaschilf und Buchenrinde nicht wesentlich beeinflusst (Grune, 1998).

Eine erste Möglichkeit zur Erhöhung der Austauschfähigkeit für Kationen ist die Modifikation der Hanfschäben mit Oxidationsmitteln, bzw. Säuren nach Kapitel 3.1.1.2. Dabei wird die Zahl der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Hanfschäben vorwiegend durch Oxidation aliphatischer Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen erhöht (Vasconcelos, 1997; Baes, 96). Neben der Wahl der Säure lassen sich auch deren Konzentration und Einwirkzeit variieren. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß der Erfolg der Säuremodifikation praktisch nicht von der Einwirkzeit abhängt, wohl aber von der Konzentration. Mit Ausnahme der Phosphorsäure verbessert sich die Sorptionskapazität bei der Wahl einer Säurekonzentration von 30 Massen-% erheblich (H_2O_2 : 25%). Abbildung 5.16 gibt Aufschluß über den Erfolg der Modifikationen mit Säuren bei einer Konzentration von 30% und einer Einwirkzeit von $t=2\text{h}$.

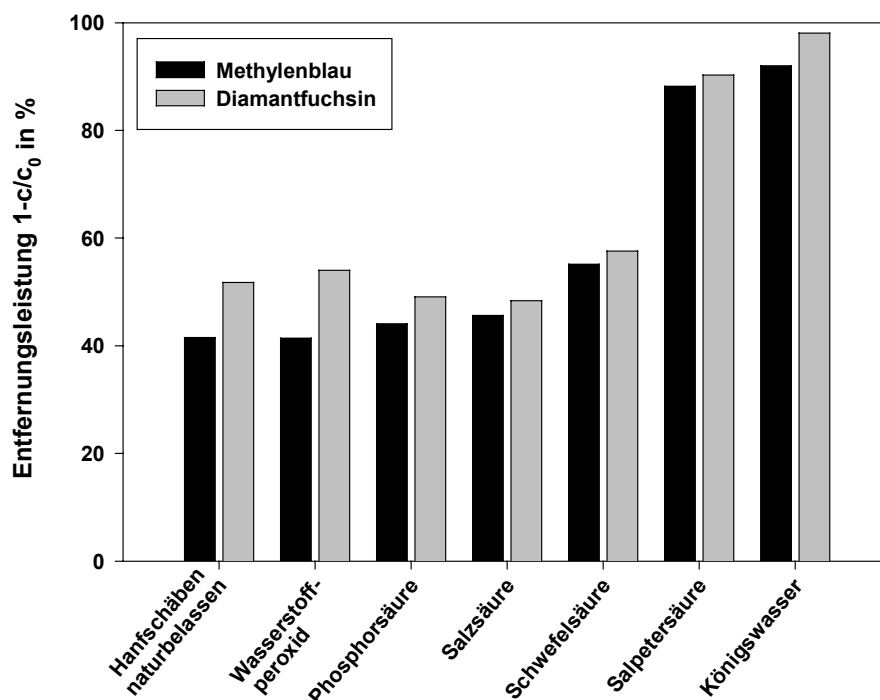


Abb. 5.16 Entfernung kationischer Farbstoffe ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) durch naturbelassene u. säure-modifizierte (30%) Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$; $m/L=1\text{g/L}$) bei festgelegten Bedingungen

Es sind die Entfernungsleistungen der einzelnen modifizierten Biosorbentien bei einem festgelegten Versuch zum Gleichgewicht der Sorption von Methylenblau und Diamantfuchsin im Vergleich zu naturbelassenen Hanfschäben aufgetragen ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$, $d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$, $m/L=1\text{g/L}$). Eine wesentliche Erhöhung der Sorptionskapazität verspricht lediglich die Modifikation der Hanfschäben mit Salpetersäure und Königswasser. Diese wirken stark oxidierend. Die spezifischen Oberflächen der entsprechenden Fraktionen modifizierter Hanfschäben wachsen von $A_{\text{spez}}=1,05\text{m}^2/\text{g}$ für naturbelassene Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$) auf $A_{\text{spez}}=1,36$ und $1,47\text{m}^2/\text{g}$ an. Mit der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche allein läßt sich allerdings der Anstieg der Sorptionskapazität nicht erklären.

Vielmehr muß es zudem zu einer spezifischen Erhöhung der Anzahl an austauschfähigen Gruppen kommen. Das Sorptionsverhalten der mit Salpetersäure modifizierten Hanfschäben wird im folgenden näher untersucht. Die entsprechende Isotherme der Sorption von Diamantfuchsin ist in Abbildung 5.17 im Vergleich mit der Isotherme bei Verwendung naturbelassener Hanfschäben dargestellt. Beide Meßwertreihen werden durch die Langmuir-Isotherme beschrieben. Die Modifikation mit Königswasser wurde wegen der ungleich schwierigeren Handhabung bei einer Steigerung der Sorptionskapazität von lediglich ca. 10% gegenüber Salpetersäure nicht weitergehend untersucht.

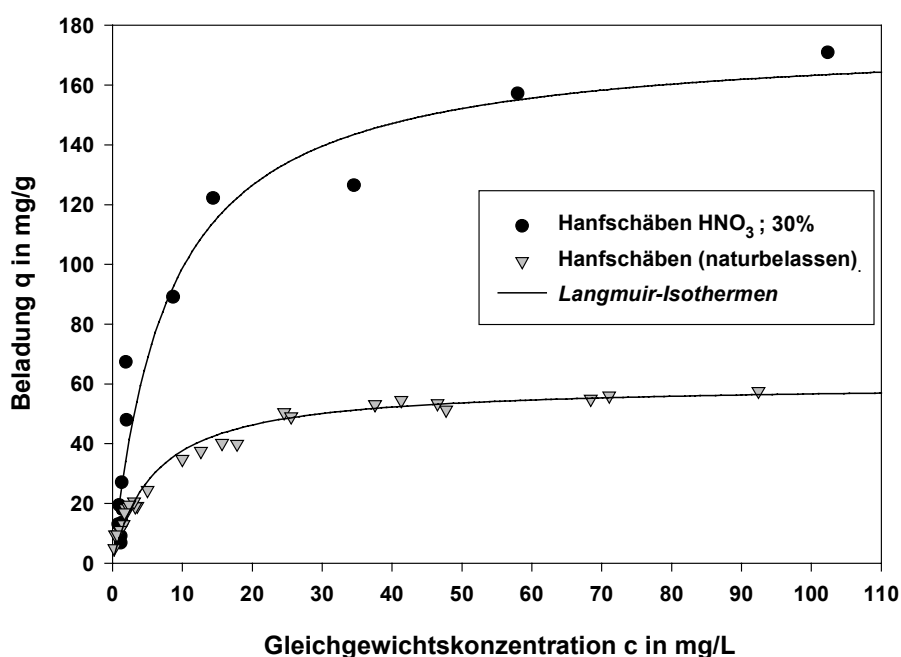


Abb. 5.17 Sorption von Diamantfuchsin ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) an naturbelassene und mit Salpetersäure modifizierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$; $m/L=0,2\text{-}10\text{g/L}$)

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Austauschfähigkeit der Hanfschäben für Kationen ist die Modifikation mit Laugen. Ziel dabei ist die Elimination von Protonen aus den funktionellen Gruppen der Oberfläche von Biosorbentien und der Ersatz durch leichter austauschbarer Kationen (*Vasconcelos, 1997*). Zudem kommt es z.B. bei der Modifikation mit Natronlauge zu einem Aufquellen der Hanfschäben und damit zu einer Vergrößerung der zur Verfügung stehenden Oberfläche. Bei der Verwendung von Natronlauge kommt es im Gegensatz zur Modifikation mit Ammoniaklösung auch zu einem nennenswerten Anstieg der Sorptionskapazität. Die Entfernungsleistung bei dem schon oft gezeigten standardisierten Sorptionsversuch ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$, $d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$, $m/L=1\text{g/L}$) erreicht ca. 61%.

Eine ganz andere Möglichkeit zur Verbesserung der Kationenaustauschfähigkeit ist die Methode der Phosphorylierung (DAHP; Harnstoff), wie sie in Kapitel 3.1.1.4 beschrieben ist. Hierbei werden gezielt neue, mehrfach polare funktionelle Gruppen in die Oberflächenstruktur der Hanfschäben eingebracht.

Die Entfernungsleistung für Methylenblau und Diamantfuchsin erreicht bei Verwendung phosphorylierter Hanfschäben nahezu 100% (siehe Abbildung 5.18).

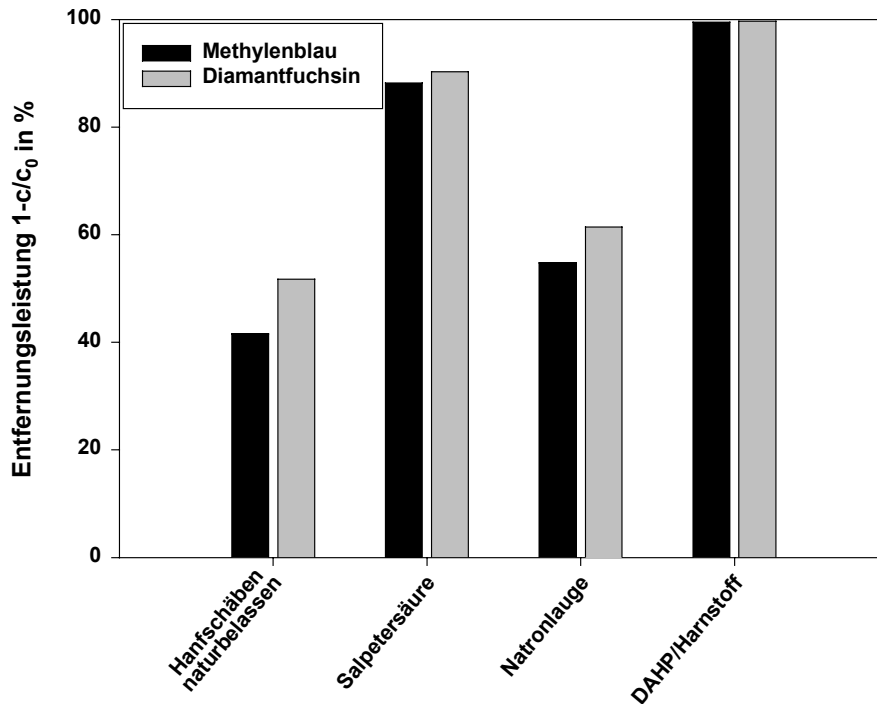


Abb. 5.18 Entfernung kationischer Farbstoffe ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) in % durch naturbelassene, säure- u. laugenmodifizierte, bzw. phosphorylierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$; $m/L=1\text{g/L}$)

Die für die Sorption von kationischen Farbstoffen vielversprechende Fraktion der phosphorylierten Hanfschäben wurde deshalb weitergehend untersucht. Abbildung 5.19 zeigt die ermittelten Meßwerte zum Gleichgewicht der Sorption von Diamantfuchsin an die phosphorylierten Hanfschäben. Die Isotherme wurde mit der Langmuir-Gleichung beschrieben. Sie besitzt eine große Anfangssteigung und erreicht eine mehr als zehnmal so große maximale Beladung q_m im Vergleich zu naturbelassenen Hanfschäben, deren entsprechende Isotherme ebenfalls in Abbildung 5.19 dargestellt ist.

Die Langmuir-Isotherme eignet sich offensichtlich wie auch bei der Sorption kationischer Farbstoffe an naturbelassene Biosorbentien gut zur Beschreibung der Meßwerte zum Sorptionsgleichgewicht an chemisch modifizierte Hanfschäben. Eine Zusammenstellung der berechneten Langmuir-Parameter q_m und K_L für die Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene, gewaschene und ausgewählte, zur Verbesserung der Kationenaustauschfähigkeit chemisch modifizierte Hanfschäben zeigt Tabelle 5.8.

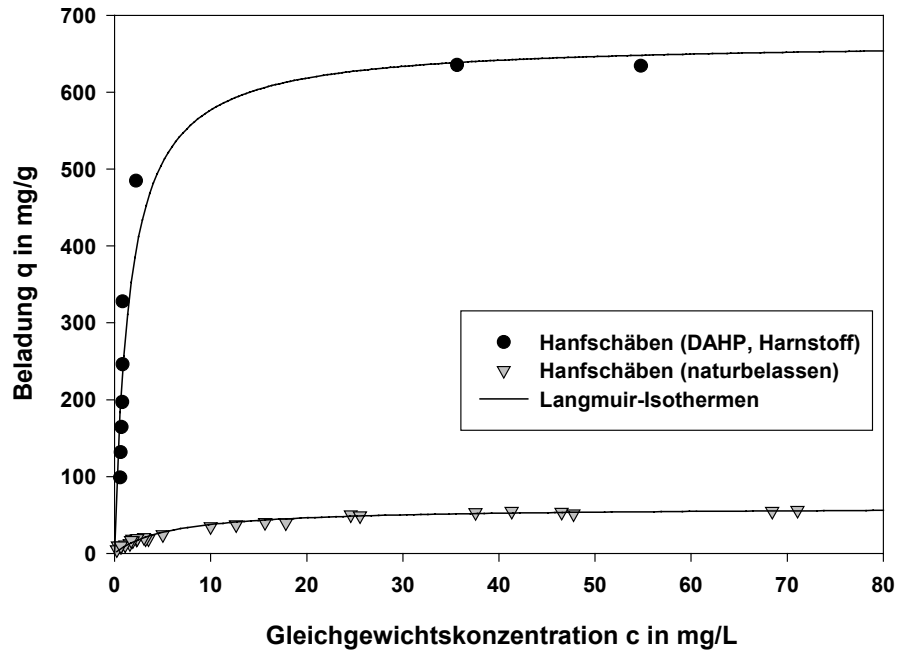


Abb. 5.19 Sorption von Diamantfuchsin ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) an naturnelassene u. phosphorylierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$; $m/L=0,2\text{-}10\text{g/L}$)

Tab. 5.8 Langmuir-Parameter der Isothermen von Diamantfuchsin ($\text{pH}=4,7$) an naturnelassene, gewaschene und ausgewählte, chemisch modifizierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$)

	naturbelassen	gewaschen	HNO_3 ; 30%	NaOH ; 3%	DAHP; Harnstoff
	r^2	r^2	r^2	r^2	r^2
	q_m in mg/g	q_m in mg/g	q_m in mg/g	q_m in mg/g	q_m in mg/g
	K_L in L/mg	K_L in L/mg	K_L in L/mg	K_L in L/mg	K_L in L/mg
Hanfschäben / Diamantfuchsin	0,97726 60,01 0,1676	0,98282 59,67 0,1207	0,94759 176,00 0,1274	0,98889 106,99 0,0334	0,91408 666,54 0,6433

Das beste durch chemische Modifikation zur Optimierung der Sorption kationischer Farbstoffe hergestellte Biosorbens sind offensichtlich phosphorylierte Hanfschäben. Ein günstiger Verlauf der Isotherme ist hier mit einer sehr großen Sorptionskapazität kombiniert. Zudem spielt bei dieser Modifikation eine Belastung der Sorptivlösung durch das Phänomen des Ausblutens praktisch keine Rolle mehr. Die Modifikation durch Phosphorylierung ist allerdings die aufwendigste und mit minimal 2DM Herstellungskosten pro Kilogramm Sorbens (*Meisch, 1998*) teuerste Methode zur Optimierung der Sorption kationischer Farbstoffe.

Eine einfachere Möglichkeit mit immer noch befriedigendem Ergebnis liefert die Modifikation mit Salpetersäure. Findet nach der eigentlichen Modifikation jedoch keine wäßrige Extraktion des Sorbens statt, so verstärkt man den Effekt des Ausblutens. Ähnliche Beobachtungen macht auch *Vasconcelos (1997)* bei der Modifikation von Kiefernrinde mit Salpetersäure.

5.2.1.2 Optimierung der Sorption anionischer Farbstoffe

Biosorbentien auf Cellulosebasis sind von Natur aus Kationenaustauscher. Um diesen Materialien nun auch Anionenaustauschereigenschaften zu verleihen, müssen geeignete Oberflächengruppen erzeugt oder eingebracht werden. Durch die Einführung einer quaternären Ammoniumgruppe in die Oberflächenstruktur der Biosorbentien gemäß Kapitel 3.1.1.5 wird dieses Ziel erreicht. Der Erfolg dieser Modifikation durch Kationisierung hängt allerdings sehr stark von den gewählten Parametern während des Modifizierungsvorgangs ab. Da neben der eigentlichen Kationisierungsreaktion an den Biosorbentien gleichzeitig eine Nebenreaktion zwischen den beiden eingesetzten Reagenzien Natronlauge und aktiviertem CHMAC stattfindet, scheint das gewählte Molverhältnis MV dieser beiden Substanzen ein Haupteinflußparameter zu sein. In einem ersten Vorversuch wurde deshalb die Entfernungsleistung unter Variation des Molverhältnisses MV=1:1 bis 1:5 kationisierter Hanfschäben für den Säurefarbstoff Fuchsin S bei festgelegten Bedingungen bestimmt (*Guter, 1999*). Tabelle 5.9 zeigt das Ergebnis.

Tab. 5.9 Entfernung von Fuchsin S ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) in % durch kationisierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$; $m/L=1\text{g/L}$); Variation des Molverhältnisses bei 45°C

Molverhältnis MV (CHMAC : NaOH)	Entfernung 1-c/c ₀ in %
1 : 1	17,77
1 : 1,5	99,90
1 : 2	92,04
1 : 4	91,56
1 : 5	89,97

Das Molverhältnis hat offensichtlich einen großen Einfluß auf die erreichbare Entfernungsleistung und damit auf die Sorptionskapazität. Günstig scheinen Werte für das Verhältnis zwischen CHMAC und Natronlauge von MV=1:1 bis MV=1:2 zu sein. *Laszlo (1996)* ermittelt einen optimalen Wert von MV=1:1,5 für die Kationisierung von Biopolymeren.

Dieser Sachverhalt läßt sich durch nochmalige Betrachtung der Reaktionsmechanismen (Abbildungen 3.2 –3.4). Natronlauge wird sowohl äquimolar bei der Aktivierung des Chlorhydrins CHMAC als auch bei der unerwünschten Nebenreaktion verbraucht. Außerdem wird Natronlauge zunächst auch zur Aktivierung der Cellulose benötigt, vor der eigentlichen Kationisierungsreaktion aber wieder freigegeben. Bei lediglich äquimolarem Verhältnis von Natronlauge zu CHMAC kann folglich keine optimale Kationisierung stattfinden. Natronlauge muß deshalb immer im Überschuß zugegeben werden.

Durch die parallel ablaufende Nebenreaktion gibt es allerdings einen optimalen Wert für das einzusetzende Molverhältnis. Das Ergebnis einer durchgeführten Optimierung der Modifikation der Kationisierung hinsichtlich der Parameter Molverhältnis und Temperatur ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Dort sind wieder die Entfernungsleistungen der einzelnen hergestellten Fraktionen an kationisierten Hanfschäben bezüglich des Säurefarbstoffs Fuchsin S aufgetragen ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$; $d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$; $m/L=1\text{g/L}$).

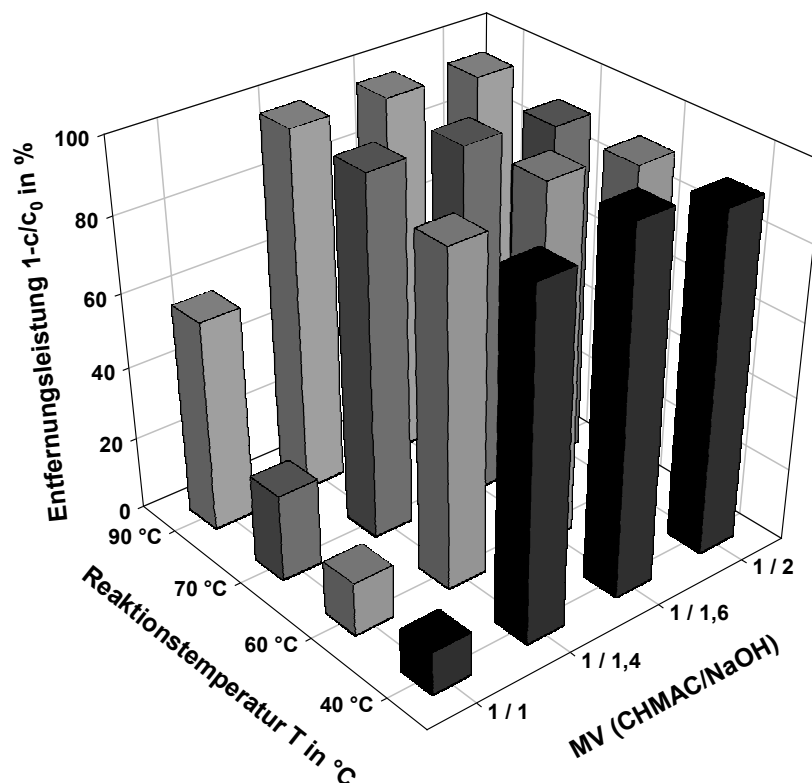


Abb. 5.20 Entfernung von Fuchsin S ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) in % durch kationisierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$; $m/L=1\text{g/L}$); Variation der Reaktionstemperatur und des Molverhältnisses

Die niedrige Sorptionskapazität bei einem Molverhältnis von $MV=1:1$ wird noch einmal sehr deutlich. Diese steigt jedoch mit zunehmender Reaktionstemperatur. Bei den übrigen gewählten Molverhältnissen hat die Reaktionstemperatur praktisch keinen Einfluß mehr. Das beste Ergebnis wurde bei einem Molverhältnis von $MV=1:1,6$ und einer Reaktionstemperatur von $T=90^\circ\text{C}$ erreicht (Neubrand, 1999).

Mit der genannten Fraktion wurden auch die weiteren Untersuchungen zum Sorptionsgleichgewicht anionischer Farbstoffe durchgeführt, nachdem nachgewiesen wurde, daß die Kationisierungsreaktion an Hanfschäben bei einer zehnfach geringeren Konzentration der Reagenzien bei gleicher eingesetzter Sorbensmenge zu keinem befriedigendem Ergebnis führte. Ergebnisse der Versuche zum Sorptionsgleichgewicht des Reaktivfarbstoffs Remazol-schwarz B, der Säurefarbstoffe Indigocarmin und Fuchsin S und des Direktfarbstoffs Brilliantgelb sind in Abbildung 5.21 zu sehen.

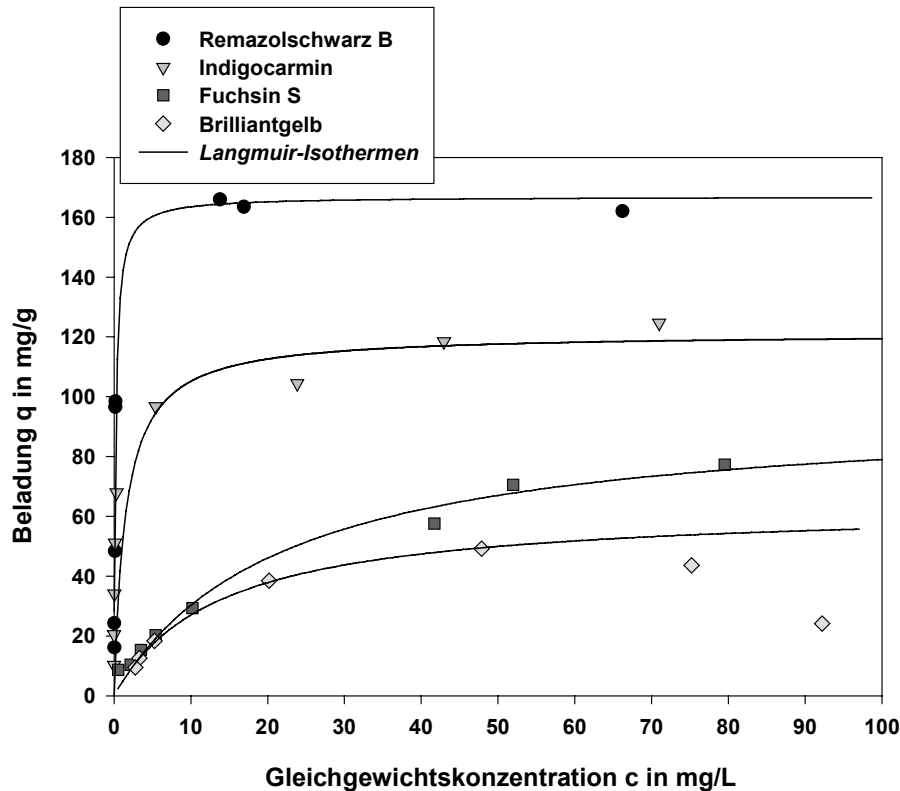


Abb. 5.21 Sorption anionischer Farbstoffe ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) an kationisierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$; $m/L=0,2\text{-}10\text{g/L}$)

Der Erfolg der Kationisierung der Hanfschäben wird aus diesen Ergebnissen deutlich. Alle anionischen Farbstoffe werden in ähnlichem Ausmaß wie die kationischen Farbstoffe an naturbelassene Hanfschäben sorbiert. Es ist also gelungen, aus dem Kationenaustauschermaterial der naturbelassenen Hanfschäben einen Anionenaustauscher herzustellen. Die Kationisierungsreaktion findet an Hydroxylgruppen der Oberfläche von Hanfschäben statt. Daher lag es nahe, eine weitere Steigerung der Anionenaustauschkapazität durch eine Erhöhung der Anzahl dieser funktionellen Gruppen vor der eigentlichen Kationisierungsreaktion zu erreichen. Dazu wurden die mit Salpetersäure modifizierten Hanfschäben anschließend zusätzlich der ausgewählten Kationisierungsreaktion unterzogen. Dadurch wurde eine weitere deutliche Steigerung der Sorptionskapazität bezüglich anionischer Farbstoffe erzielt (Abbildung 5.22).

Alle Versuche zum Sorptionsgleichgewicht anionischer Farbstoffe wurden zur besseren Vergleichbarkeit wieder bei einem durch einen Acetatpuffer konstant gehaltenen pH-Wert von $\text{pH}=4,7$ durchgeführt. Hierbei muß man sich aber der Tatsache bewußt sein, daß die Acetat anionen bei der Sorption in Konkurrenz zu den anionischen Farbstoffen treten. Das zeigt auch ein durchgeführter Blindversuch zur alleinigen Sorption von Acetat durch kationisierte Hanfschäben. Acetat wird im Gegensatz zu den naturbelassenen Hanfschäben in nicht mehr zu vernachlässigender Weise von den kationisierten Hanfschäben sorbiert. Die Sorption anionischer Farbstoffe an kationisierte Hanfschäben wird also offenbar wesentlich von der gleichzeitigen Anwesenheit von Acetat anionen beeinflusst.

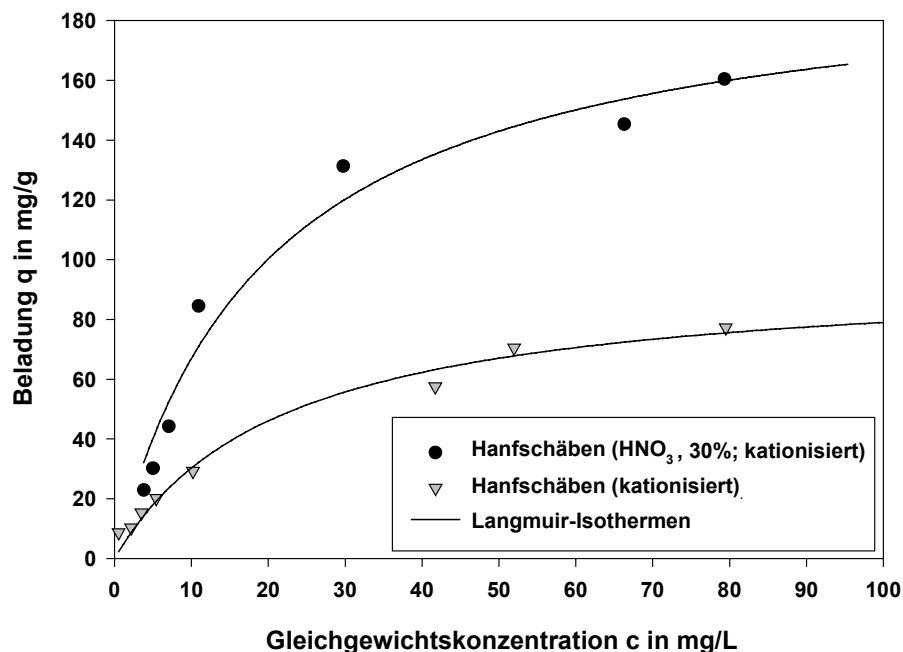


Abb. 5.22 Sorption von Fuchsin S ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) an kationisierte, bzw. an säuremodifizierte und kationisierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$; $m/L=0,2\text{-}10\text{g/L}$)

Aus der Form der Isothermen wird jedoch deutlich, daß Remazolschwarz B, Indigocarmin und Fuchsin S in den jeweiligen Sorptionssystemen die bevorzugten Komponenten sind. Ein abfallender Verlauf der Isotherme hin zu großen Gleichgewichtskonzentrationen, d.h. bei kleinen Sorptionsdosierungen wird nur bei der Sorption von Brilliantgelb an kationisierte Hanfschäben beobachtet. In diesem Fall wird offensichtlich die Sorption von Acetatanionen begünstigt. Obwohl die Langmuir-Isotherme bei der konkurrierenden Sorption von anionischen Farbstoffen und Acetatanionen ohne tieferen Hintergrund ist, wird sie als Anpassungsfunktion zur Beschreibung der Meßwerte gewählt. Somit besteht eine Vergleichsmöglichkeit der ermittelten Parameter mit denen anderer Biosorbentien aus Hanfschäben.

Eine Übersicht über die ermittelten Parameter der als Anpassungsfunktion gewählten Langmuir-Isotherme bietet Tabelle 5.10. Die erreichten maximalen Sorptionskapazitäten der lediglich kationisierten Hanfschäben für anionische Farbstoffe bewegen sich in einem Bereich von $q_m=0,102$ bis $0,260\text{mmol/g}$. Sie liegen damit in der Größenordnung der erreichbaren Beladungen naturbelassener Hanfschäben für kationische Farbstoffe. Vergleicht man hierbei die sich im Molekulaufbau entsprechenden Farbstoffe Diamantfuchsin und Fuchsin S, so gleichen sich die jeweils erreichbaren Kapazitäten. Offenbar werden nahezu alle relevanten funktionellen Gruppen der naturbelassenen Hanfschäben kationisiert, weshalb kationisierte Hanfschäben praktisch kein Aufnahmevermögen mehr für kationische Farbstoffe besitzen.

Eine vorangehende Säuremodifizierung verleiht kationisierten Hanfschäben eine doppelt so hohe maximale Sorptionskapazität für anionische Farbstoffe. Modifikation der Wahl bei einer Optimierung der Sorption anionischer Farbstoffe an Biosorbentien aus Hanfschäben ist also eine Kationisierung der säuremodifizierten Sorbentien.

Die Modifikation der Kationisierung ist allerdings ebenso wie die Phosphorylierung kostenintensiv. Die Herstellungskosten für ein Kilogramm Sorbens betragen zwischen 4DM und 160DM und bewegen sich so im Rahmen der Kosten für ein synthetisches Ionenaustauschermaterial (Neubrand, 1999; Laszlo, 1996; Röhricht, 1990).

Tab. 5.10 Langmuir-Parameter der Isothermen anionischer Farbstoffe (pH=4,7) an kationisierte, bzw. von Fuchsin S an säuremodifizierte und kationisierte Hanfshäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$)

	Indigocarmin r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	Fuchsin S r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	HNO_3 ; 30% Fuchsin S r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	Brilliantgelb *) r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	Remazol- schwarz B r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg
Hanfshäben, kationisiert	0,987114 121,19 0,6531	0,98727 96,19 0,0458	0,96790 199,82 0,0503	0,99779 63,47 0,0736	0,95181 163,42 4,9985

*) bei ausschließlicher Berücksichtigung von Gleichgewichtskonzentrationen $c < 50 \text{ mg/L}$

5.2.2 Thermische Modifikation

Vorrangiges Ziel bei einer thermischen Modifikation der Biosorbentien ist eine substanzielle Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Damit soll eine Physisorption von wenig oder gar unpolaren Molekülen möglich, bzw. verbessert werden. Optimal wäre zudem die Schaffung von funktionellen Oberflächengruppen, damit auch bei thermisch modifizierten Sorbentien eine Sorption von Ionen möglich bleibt. Bei der thermischen Modifikation von Biosorbentien hat die Wahl des Ausgangsmaterials einen entscheidenden Einfluß auf die Sorptionseigenschaften. Die Rohstoffe sollen zudem keine störenden Verunreinigungen wie z.B. Schwermetalle enthalten (Graham, 1997). Eine Imprägnierung des Ausgangsmaterials mit Säuren vor der eigentlichen thermischen Modifikation hydrolysiert die lignin- und cellulosehaltigen Bestandteile. Die Biosorbentien erfahren eine Vorquellung und eine Kontraktion während der sich anschließenden Karbonisierung wird verhindert (Molina-Sabio, 1996). Bei der Karbonisierung findet eine thermische Zersetzung der nicht-kohlenstoffhaltigen Spezies statt und es entsteht ein Zwischenprodukt mit rudimentärer Porenstruktur (Gonzalez, 1997). Eine abschließende Aktivierung beseitigt die Pyrolyserückstände in den Poren, vergrößert die Porendimensionen und schafft so weitere Porosität (Pollard, 1992).

Ein wichtiges Ergebnis der durchgeführten thermischen Modifizierungen von Hanfshäben ist, daß alle untersuchten Karbonisierungs- und Aktivierungsbedingungen praktisch keinen Einfluß auf das Sorptionsvermögen bezüglich 4-Nitrophenol, 2,4-Dichlorphenol oder 3-Methoxyanilin besitzen. Die entscheidende Rolle spielt die vorangehende Imprägnierung mit Schwefelsäure.

Die Entfernungsleistung für die genannten Sorptive läßt sich dadurch um ca. 50% steigern, die spezifische Oberfläche wächst dadurch bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen mit $A_{\text{spez}} \approx 600 \text{ m}^2/\text{g}$ auf fast dreimal so große Werte. Durch eine Imprägnierung der Hanfschäben vor der eigentlichen thermischen Modifikation vergrößert sich auch die Entfernungsleistung für kationische und anionische Farbstoffe um 50-300%. Generell sind die Sorptionseigenschaften aller thermisch modifizierten Hanfschäben für diese Substanzgruppe jedoch sehr unbefriedigend. Offenbar gelingt es mit den durchgeführten thermischen Modifikationen, die spezifischen Oberflächen von Biosorbentien auf Werte zu steigern, die in Bereichen handelsüblicher Aktivkohlen liegen. Funktionelle Oberflächengruppen zur Anlagerung ionischer Substanzen, deren Bildung sehr stark von dem zeitlichen Verlauf der Aktivierungsbedingungen abhängt (Boehm, 1974), werden allerdings nur in sehr begrenztem Maße gebildet.

Als bestes selbst hergestelltes thermisch modifiziertes Biosorbens aus Hanfschäben stellte sich die mit Schwefelsäure imprägnierte, im Stickstoffstrom karbonisierte und unter Kohlendioxidatmosphäre aktivierte Fraktion heraus. Dabei wurde eine spezifische Oberfläche von $A_{\text{spez}} = 566 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt. Die Entfernungsleistung dieser Fraktion erreichte für 4-Nitrophenol und 3-Methoxyanilin ca. 92,5%, 2,4-Dichlorphenol wurde bei den gewählten Bedingungen durch die thermisch modifizierten Hanfschäben sogar vollständig entfernt. Eine Sorptionsisotherme von 2,4-Dichlorphenol ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen wird die bessere Übereinstimmung der Meßwerte mit der berechneten Freundlich-Isotherme deutlich. Besonders der steile und damit überaus günstige Verlauf der experimentell ermittelten Isotherme bei kleinen Gleichgewichtskonzentrationen wird durch diese besser wiedergegeben.

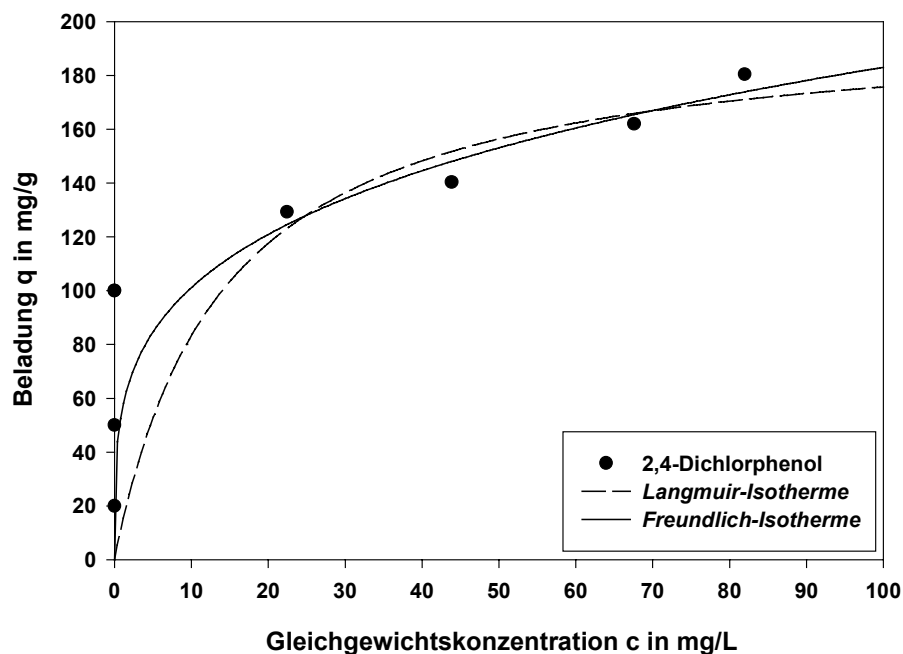


Abb. 5.23 Sorption von 2,4-Dichlorphenol ($c_0=100 \text{ mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) an thermisch modifizierte Hanfschäben ($d_p=250-500 \mu\text{m}$; $m/L=0,1-5 \text{ g/L}$)

Dieser Sachverhalt deckt sich mit dem allgemeinen Befund, daß sich die Langmuir-Isotherme gut zur Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte bei Ionenaustauschprozessen eignet, während die Freundlich-Isotherme bevorzugt für die Korrelation von Gleichgewichten bei Physisorptionsprozessen eingesetzt wird (Sontheimer, 1985).

Ein Vergleich der Sorptionsergebnisse für 4-Nitrophenol an thermisch modifizierte Hanfschäben und an Aktivkohle F400 zeigt Abbildung 5.24. Es sind wieder die berechneten Isothermen nach Langmuir und Freundlich eingezeichnet.

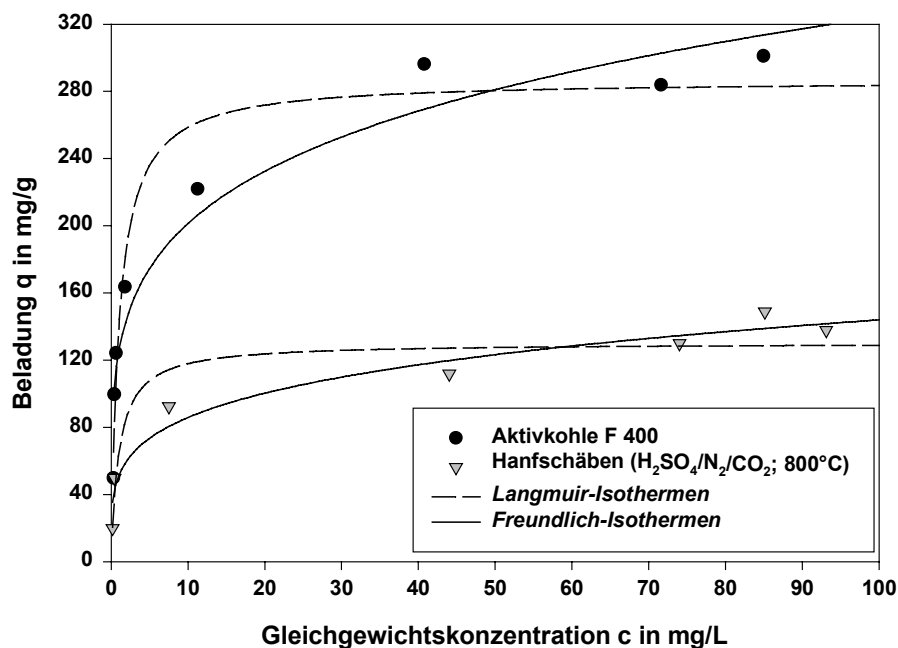


Abb. 5.24 Sorption von 4-Nitrophenol ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) an Aktivkohle F400 und thermisch modifizierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$; $m/L=0,05\text{-}5\text{g/L}$)

Tabelle 5.11 stellt die ermittelten Parameter der Langmuir- und Freundlich-Isothermen für die Sorption von 4-Nitrophenol und 2,4-Dichlorphenol an thermisch modifizierte Hanfschäben der Fraktion $d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$ und Aktivkohle F400 zusammen. Thermisch modifizierte Hanfschäben erreichen für die maximal erreichbare Beladung nach Langmuir Werte von $q_m=1,23\text{mmol/g}$ für 2,4-Dichlorphenol und $q_m=0,936\text{mmol/g}$ für 4-Nitrophenol. Die handelsübliche Aktivkohle F400 mit ihrer gegenüber den thermisch modifizierten Hanfschäben doppelt so großen spezifischen Oberfläche von $A_{\text{spez}}=1100\text{m}^2/\text{g}$ erreicht auch eine doppelt so große Beladung von $q_m=2,06\text{mmol/g}$ für 4-Nitrophenol.

Tab. 5.11 Langmuir- und Freundlich-Parameter der Isothermen von 4-Nitro- u. 2,4-Dichlorphenol (pH=4,7) an thermisch modifizierte Hanfschäben und Aktivkohle F400 ($d_p=250-500\mu\text{m}$)

<i>Sorptiv</i>	2,4-Dichlorphenol	2,4-Dichlorphenol	4-Nitrophenol	4-Nitrophenol
<i>Sorbens</i>	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 K_F in (mg/g)/(mg/L) ⁿ n	r^2 q_m in mg/g K_L in L/mg	r^2 K_F in (mg/g)/(mg/L) ⁿ n
Hanfschäben, H ₂ SO ₄ ; N ₂ /CO ₂ ; 800°C	0,97683 200,54 0,0709	0,98954 55,87 0,2577	0,90288 130,15 0,9559	0,95411 51,13 0,2249
Aktivkohle F400	- - -	- - -	0,94697 286,53 0,9233	0,93211 124,97 0,2071

5.2.3 Biologische Modifikation

Eine biologische Modifikation der Hanfschäben wurde mit Hilfe des Enzyms Cellulase durchgeführt (Kapitel 3.1.3). Die partielle enzymatische Spaltung der Cellulose führte jedoch zu keiner signifikanten Veränderung des Sorptionsverhaltens der biologisch modifizierten Fraktionen gegenüber den kationischen Farbstoffen (Abbildung 5.25).

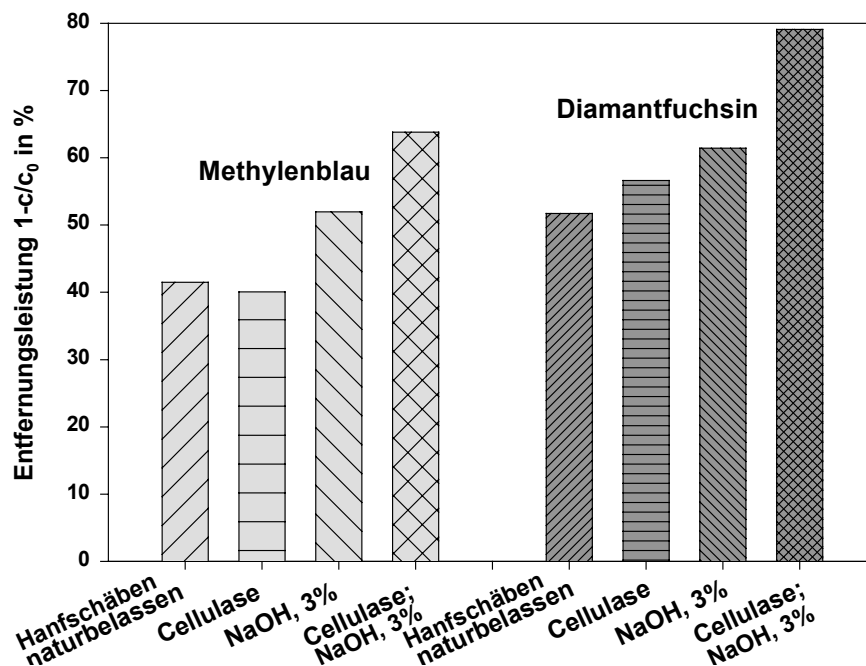


Abb. 5.25 Sorptiventfernung ($c_0=100\text{mg/L}$; pH=4,7) durch naturbelassene, mit Natronlauge und mit Cellulase biologisch modifizierte Hanfschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$; $m/L=1\text{g/L}$)

Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit von $t=24$ auf 72h beeinflusste dieses Ergebnis nicht (Guter, 1999). Die spezifische Oberfläche wurde durch die biologische Modifikation gegenüber naturbelassenen Hanfschäben sogar geringfügig kleiner ($A_{\text{spez}}=0,83\text{m}^2/\text{g}$).

Eine merkliche Erhöhung der Entfernungsleistung biologisch modifizierter Hanfschäben bezüglich Methylenblau und Diamantfuchsin wurde erst nach einer zusätzlichen Modifikation mit Natronlauge festgestellt. Insgesamt gesehen ist aber die gewählte biologische Modifikation der enzymatischen Behandlung naturbelassener Hanfschäben mit Cellulase nicht geeignet, die Sorptionseigenschaften entscheidend zu verbessern.

5.2.4 Vergleichende Diskussion der Sorptionsgleichgewichte modifizierter Biosorbentien

Ziel einer chemischen, thermischen oder biologischen Modifizierung naturbelassener Biomasse war eine Verbesserung, bzw. Veränderung der Sorptionseigenschaften. Für die untersuchten Biosorbentien aus Hanfschäben wurde dieses Ziel ohne die Verwendung gesundheitsgefährdender Chemikalien erreicht. Einen Überblick über die Erfolge der durchgeführten Modifizierungen gibt Abbildung 5.26. Dort ist jeweils ein Vergleich der Entfernungsleistung von naturbelassenen Hanfschäben, dem besten durch Modifikation hergestellten Biosorbens und Aktivkohle F400 für Vertreter der ausgewählten Sorptive dargestellt.

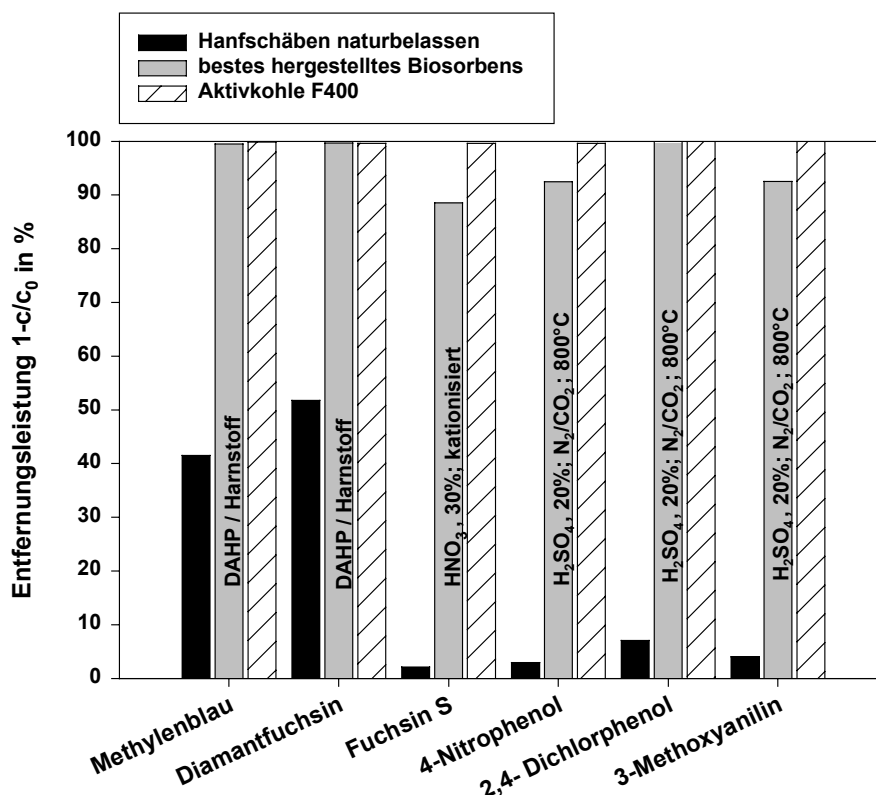


Abb. 5.26 Sorptiventfernung ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) in % durch naturbelassene und modifizierte Hanfschäben u. Aktivkohle F400 ($d_p=250-500\mu\text{m}$; $m/L=1\text{g/L}$) bei festgelegten Bedingungen

Durch eine Phosphorylierung von Hanfschäben der Fraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$ konnte die maximale Austauschkapazität für den kationischen Farbstoff Diamantfuchsin bei einem pH-Wert von 4,7 von ursprünglich $q_m=0,178\text{mmol/g}$ auf einen Wert von über $1,97\text{mmol/g}$ mehr als verzehnfacht werden. Durch Optimierung einer Kationisierungsreaktion gelang es, aus einem natürlichen Kationenaustauscher ohne signifikante Sorption von Anionen einen starken Anionenaustauscher mit einer maximalen Austauschkapazität für den anionischen Farbstoff Fuchsin S von $q_m=0,341\text{mmol/g}$ herzustellen. Eine thermische Modifikation der Hanfschäben ermöglichte die Physisorption von Nitro- und Chlorphenolen, bzw. Methoxyanilin. Die spezifische Oberfläche wurde von einem Wert von $A_{\text{spez}}=1,05\text{m}^2/\text{g}$ auf um die $600\text{m}^2/\text{g}$ vergrößert. So betrug die maximale Sorptionskapazität der thermisch modifizierten Hanfschäben für 2,4-Dichlorphenol $q_m=1,23\text{mmol/g}$. Eine biologische Modifikation mit Hilfe des Enzyms Cellulase führte zu keiner signifikanten Erhöhung der Sorptionskapazität für Kationen. Allerdings konnte dieses Ziel hier durch eine Überführung der biologisch modifizierten Materialien in eine Salzform erreicht werden. Bei allen anderen Biosorbentien führte dieser zweite Modifikationsschritt allerdings nicht zu einer weiteren Steigerung der Sorptionskapazität.

Mit Hilfe der beschriebenen Modifikationen wurden also Sorbentien hergestellt, die zwar gute, aber nur auf bestimmte Substanzgruppen beschränkte Sorptionseigenschaften besitzen. Biosorbentien sind damit für konkrete Reinigungsaufgaben geeignet, bei denen die Zielkomponenten bekannt sind. Es gelang nicht, ein „Universalsorbens“ wie es z.B. die Aktivkohle F400 ist, herzustellen.

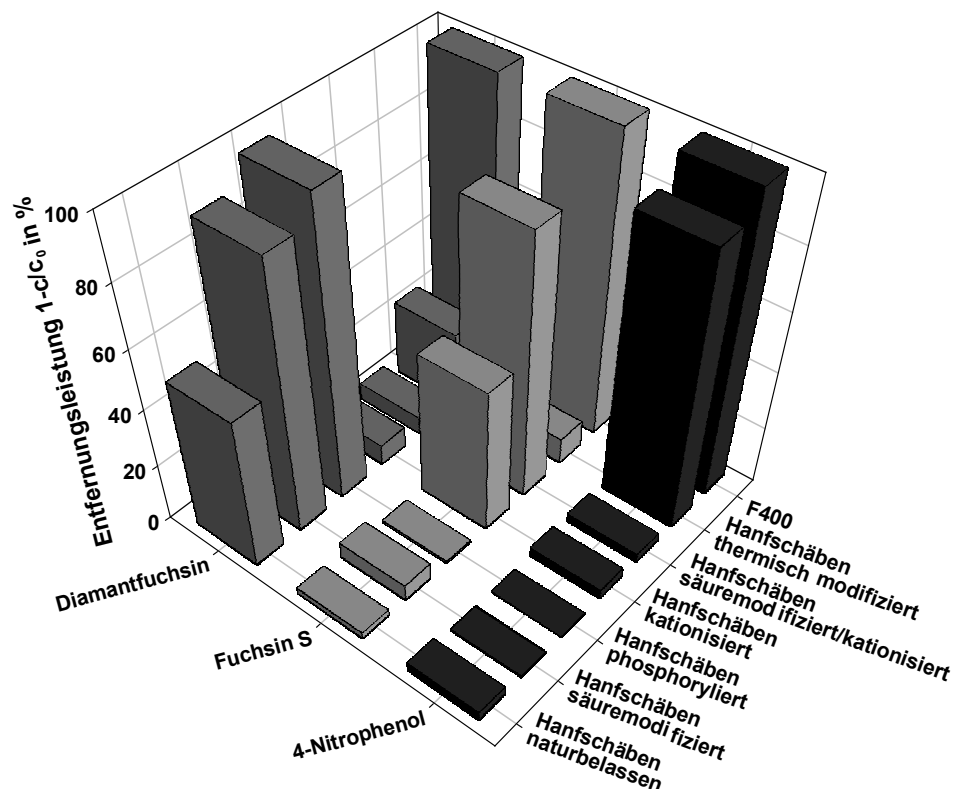


Abb. 5.27 Spezifische Sorptiventfernung ($c_0=100\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$) in % durch naturbelassene u. modifizierte Hanfschäben u. Aktivkohle F400 ($d_p=250-500\mu\text{m}$; $m/L=1\text{g/L}$)

Die spezifischen Sorptionseigenschaften der naturbelassenen und modifizierten Biosorbentien aus Hanfschäben bezüglich definierter Substanzgruppen werden abschließend noch einmal bei Betrachtung von Abbildung 5.27 deutlich. In dieser Abbildung ist ein direkter Vergleich der schon diskutierten Entfernungsleistungen ausgewählter Biosorbentien bezüglich drei Sorptiven aus den Substanzgruppen kationischer und anionischer Farbstoffe, bzw. wenig polarer Moleküle möglich.

5.3 Sorptionsgleichgewichte in Mehrstoffsystemen

5.3.1 Sorptionsgleichgewichte im Zweistoffsystem

In wässrigen Lösungen, in denen nur eine sorbierbare Substanz vorliegt, hängt die im Sorptionsgleichgewicht aufgenommene Sorptivmenge neben z.B. dem pH-Wert hauptsächlich von der Sorptivkonzentration in der Lösung ab. Enthält die Lösung jedoch mehrere sorbierbare Substanzen, so konkurrieren die gelösten Stoffe miteinander um die Belegung der Plätze auf der Sorbensoberfläche. Dadurch verringert sich i.a. die bei einer bestimmten Restkonzentration erreichbare Einzelstoffbeladung, verglichen mit dem Wert, der für die gleiche Substanz ohne Anwesenheit anderer Stoffe erzielt werden kann. Dieser Rückgang der Sorptionskapazität für jeden der miteinander konkurrierenden Stoffe hängt von den Gleichgewichtskonzentrationen der gelösten Stoffe ab, sowie von deren Sorptionsverhalten als Einzelsubstanz. Haben die gelösten Stoffe eine ähnliche Isotherme, so werden sie sich etwa ähnlich stark gegenseitig beeinflussen. Dagegen wird in einem System, das Substanzen von sehr unterschiedlicher Sorbierbarkeit enthält, der besser sorbierbare Stoff den schwächer sorbierbaren erheblich stärker beeinflussen als das umgekehrt der Fall ist (Sontheimer, 1985). Wie in Abbildung 5.28 zu sehen, lassen sich diese für Aktivkohleadsorption getroffenen Aussagen auch auf die Biosorption übertragen.

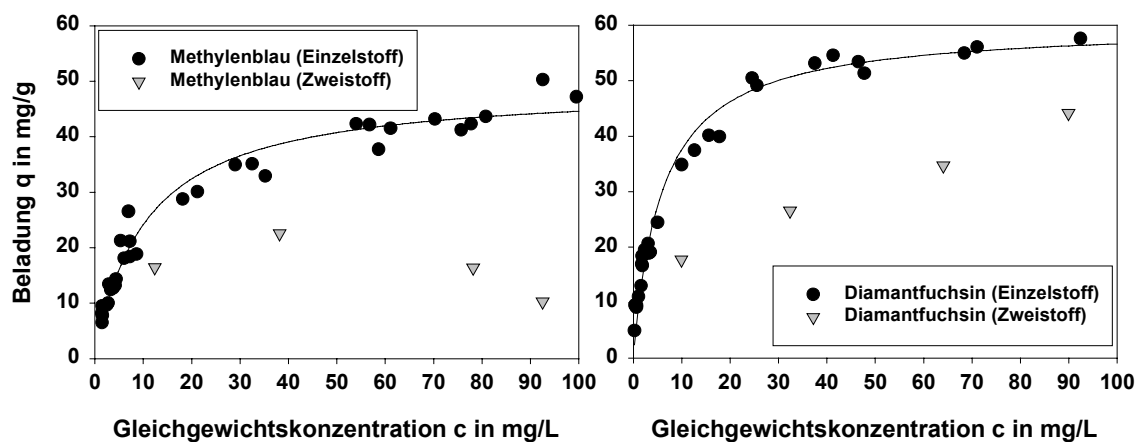


Abb. 5.28 Sorption des Zweistoffsystems Methylblau und Diamantfuchsin (jeweils $c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) an naturbelassene Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$, $m/L=0,2\text{-}10\text{mg/L}$)

Da es sich bei der Biosorption aber zum großen Teil um Ionenaustauschprozesse handelt, werden zur Untersuchung der konkurrierenden Sorption von Zweistoffgemischen zunächst gleichsinnig geladene Sorptive betrachtet. Untersucht wurde im konkreten Fall die konkurrierende Sorption der kationischen Farbstoffe Methylenblau und Diamantfuchsin mit einer festen Ausgangskonzentration von jeweils $c_0=100\text{mg/L}$ an naturbelassene Hanfschäben ($d_p=250\text{--}500\mu\text{m}$, $m/L=0,2\text{--}10\text{g/L}$) bei einem pH-Wert von $\text{pH}=4,7$. Zum direkten Vergleich sind ebenfalls die entsprechenden Isothermen der Einzelstoffsorption aus Kapitel 5.1 aufgetragen. Wie erwartet gehen durch die konkurrierende Sorption die Sorptionskapazitäten für beide Farbstoffe zurück. Die Sorption von Methylenblau wird dabei aber durch die Anwesenheit von Diamantfuchsin offensichtlich etwas stärker beeinflusst als umgekehrt. Die Beladungen werden bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen wieder kleiner. Methylenblau wird auch bei der Sorption als Einzelstoff schwächer sorbiert als Diamantfuchsin.

Das Ergebnis eines entsprechenden Versuchs mit einem Zweistoffgemisch aus den anionischen Farbstoffen Indigocarmin und Fuchsin S ist in Abbildung 5.29 zu sehen. Dabei wurde die konkurrierende Sorption an kationisierte Hanfschäben bei einem pH-Wert von 4,7 untersucht. Die Ausgangskonzentration der Sorptive von jeweils $c_0=100\text{mg/L}$ bei Variation der Sorbensdosierungen ($m/L=0,2\text{--}10\text{g/L}$) wurde wieder konstant gehalten.

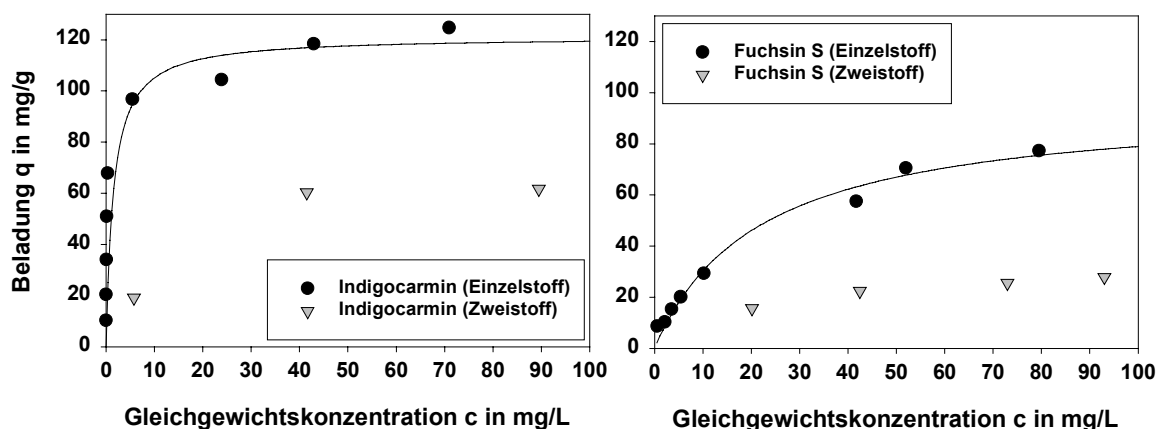


Abb. 5.29 Sorption des Zweistoffsystems Indigocarmin und Fuchsin S (jeweils $c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) an kationisierte Hanfschäben ($d_p=250\text{--}500\mu\text{m}$, $m/L=0,2\text{--}10\text{mg/L}$)

Wieder gehen die erreichbaren Beladungen im Sorptionsgleichgewicht bei der Sorption im Zweistoffsystem durch Konkurrenz zurück. Allerdings tritt der bei konkurrierender Sorption oft zu beobachtende Rückgang der Beladung des schlechter sorbierbaren Stoffs bei großen Gleichgewichtskonzentrationen und damit bei kleinen Sorbensdosierungen, bzw. wenig zur Verfügung stehenden Austauschplätzen auf der Sorbensoberfläche in dem betrachteten Konzentrationsbereich nicht auf. Beide Farbstoffe beeinflussen sich offenbar ähnlich stark. Neben der Untersuchung von Zweistoffgemischen, bei denen beide Sorptive entweder Kationen oder Anionen sind, wäre auch die Klärung des Konkurrenzeinflusses von entgegengesetzt geladenen Sorptivkomponenten auf die Sorption an naturbelassene oder modifizierte Biosorbentien interessant.

Diese Untersuchungen scheiterten aber an den starken gegenseitigen Wechselwirkungen kationischer und anionischer Farbstoffe in Lösung. Es kam offenbar durch Agglomeration der Ionen zu einer teilweisen Entfärbung der Sorptivlösung. Somit konnte dieser Effekt nicht mehr von einer Sorption an Biosorbentien unterschieden werden. Eine Untersuchung des Sorptionsgleichgewichts war dadurch nicht mehr möglich.

5.3.2 Sorptionsgleichgewichte in realen Abwässern

Die bisherigen Untersuchungen zum Gleichgewicht der Sorption an Biosorbentien konzentrierten sich maßgeblich auf eine Sorption von definierten Einzelsubstanzen aus definierten Modellösungen. Bislang ist aber die Frage offen geblieben, ob sich die hergestellten Biosorbentien auch zur Reinigung eines realen Abwassers eignen. Aufgrund der gefundenen guten Sorptionseigenschaften bezüglich Farbstoffen wurde deshalb überprüft, ob sich naturbelassene und modifizierte Biosorbentien aus Hanfschäben zur Entfärbung eines Textilfärbereiabwassers einsetzen lassen. Zur Verfügung stand dazu Abwasser der Firma ErpaTex aus Glauchau (Kapitel 2.2.4). Durch einen chargenweisen Betrieb der Textilfärberei kommt es zu einer ständig variierenden Zusammensetzung des Abwassers. Die Abwasserproben wurden deshalb direkt aus den Endflotten der Färbebäder entnommen. Von diesem hochkonzentrierten Abwasser fallen täglich ca. 25m³ an. Bis zur Einleitung in die örtliche Kanalisation wird es jedoch durch sonstige, nur schwach belastete Prozeßwässer ungefähr zehnfach verdünnt. Die gesamte anfallende Abwasser-menge beträgt demnach pro Tag ca. 250 m³.

Die Firma ErpaTex setzt vorrangig Reaktivfarbstoffe zur Färbung von Naturfasern ein. Deshalb wurde die Endflotte einer Reaktivfärbung von Viskose mit Remazol-Farbstoffen der Firma DyStar und von Schafwolle mit Lanazol-Farbstoffen der Firma Ciba untersucht. Bei einer eventuellen Entfärbung des Abwassers vor Ort wäre zum einen die Behandlung des hochkonzentrierten Teilstroms des Abwassers oder zum anderen die Reinigung des gesamten Abwasserstroms vor Einleitung in die Kanalisation möglich. Beide Varianten wurden überprüft.

Da die eingesetzten Reaktivfarbstoffe zur Gruppe der anionischen Farbstoffe zählen, war beim Einsatz von kationisierten Hanfschäben mit den besten Entfärbungsleistungen zu rechnen. Es wurden aber auch, wie in Abbildung 5.30 zu sehen, die Sorptionseigenschaften von naturbelassenen Hanfschäben in den zehnfach verdünnten Endflotten untersucht.

Dazu wurde der Rückgang der Absorption bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums bei bekannter Sorbensdosierung betrachtet. Interessanterweise kommt es entgegen den Erwartungen zumindest bei den Remazol-Farbstoffen zu einer merklichen Entfärbung des Abwassers. Naturbelassene Hanfschäben sorbieren aus einem Abwasser mit großer Ionenstärke offensichtlich auch anionische Farbstoffe. Dabei sind die pH-Werte nach Gleichgewichtseinstellung mit pH=7,0 (Remazol) und pH=9,4 (Lanazol) für eine Sorption von Anionen an naturbelassene Biomasse eher ungünstig. Daß hohe Salzgehalte in der Sorptivlösung einen solchen positiven Effekt haben können, hat auch schon *Gabrisch (1999)* festgestellt. Als Fazit läßt sich hierbei ziehen, daß das beobachtete Phänomen ein weiters Indiz dafür ist, daß bei naturbelassenen, pflanzlichen Biosorbentien neben dem Kationenaustausch noch weitere Anlagerungsmechanismen eine Rolle spielen müssen.

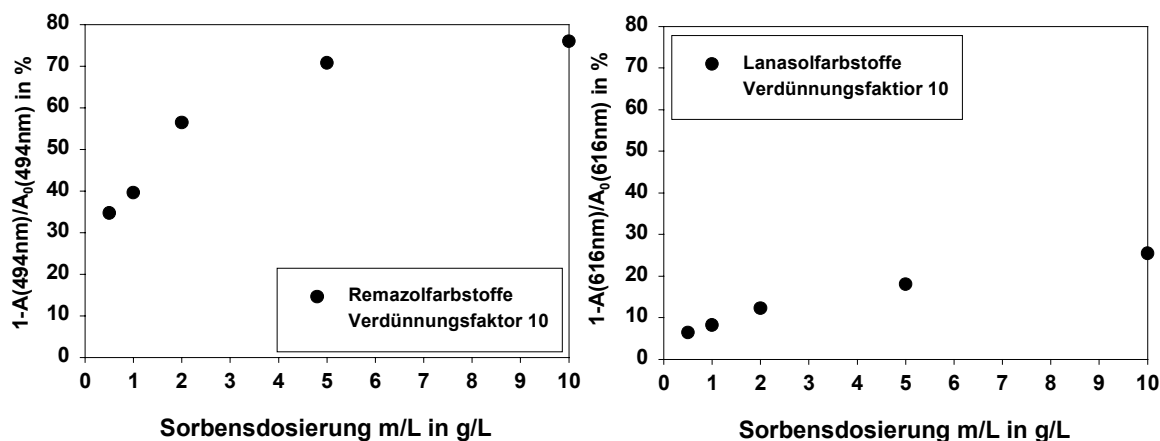


Abb. 5.30 Entfärbungsleistung naturbelassener Hanfshäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$) für zehnfach verdünnte Endflotten aus der Viskose- u. Wollfärbung mit Remazol- und Lanazol-Farbstoffen

Die Sorptionseigenschaften von kationisierten Hanfshäben zeigen die Abbildungen 5.31 und 5.32. Die Endflotten wurden zunächst wieder mit Leitungswasser zehnfach verdünnt, um das in die Kanalisation eingeleitete Abwasser zu simulieren. Erwähnenswert ist, daß kein anderes der hergestellten modifizierten Biosorbentien, auch thermisch modifizierte Hanfshäben, eine nennenswerte Entfärbungsleistung besitzt. Im Gegensatz dazu entfärbt das untersuchte Vergleichssorbens, die Aktivkohle F400, die untersuchten Abwässer bei den gewählten Bedingungen stets zu 100%.

Aus den Abbildungen wird die sehr gute Sorptionsleistung der hergestellten kationisierten Hanfshäben deutlich. Selbst bei einer Sorbensdosierung von $\text{m/L}=0,5\text{g/L}$ werden beide Abwässer vollständig entfärbt. Somit kann nun die sinnvolle Variante der direkten Reinigung der konzentrierten Teilströme untersucht werden. Abbildung 5.32 zeigt die Entfärbungsleistung kationisierter Hanfshäben bezüglich der unverdünnten Endflotten aus der Viskose- und Wollfärbung mit Remazol- und Lanazol-Farbstoffen.

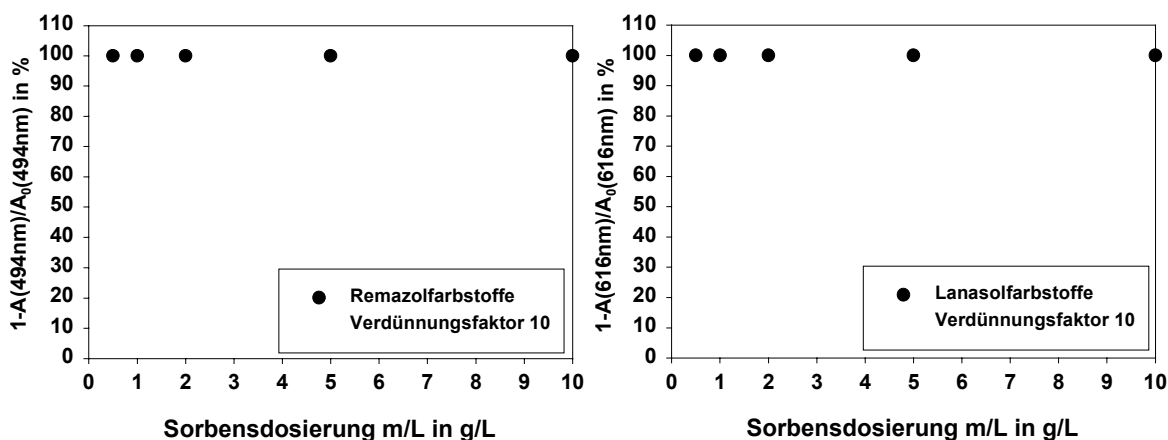


Abb. 5.31 Entfärbungsleistung kationisierter Hanfshäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$) für zehnfach verdünnte Endflotten aus der Viskose- u. Wollfärbung mit Remazol- und Lanazol-Farbstoffen

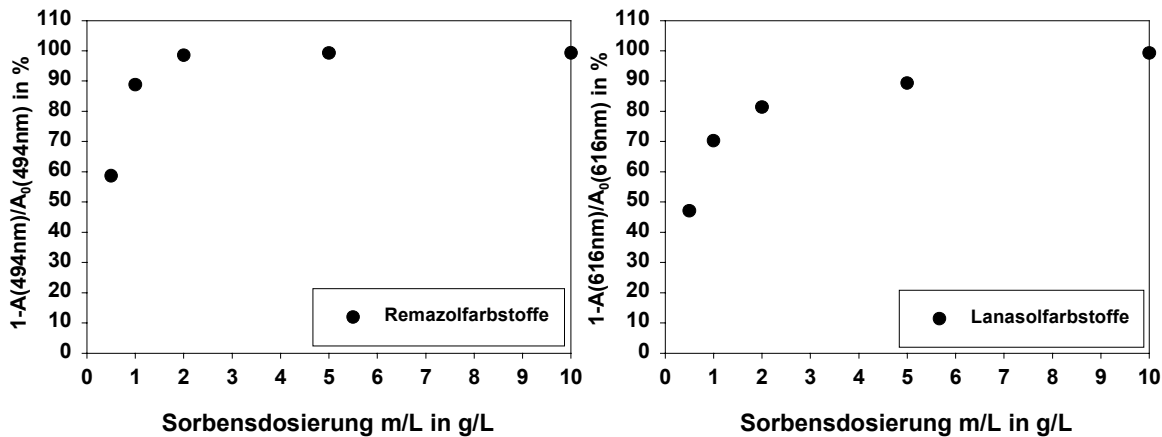


Abb. 5.32 Entfärbungsleistung kationisierter Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$) für Endflotten aus der Viskose- u. Wollfärbung mit Remazol- und Lanazol-Farbstoffen

Wiederum ist die Sorptionsleistung der kationisierten Hanfschäben sehr gut. Bei einer Dosierung von $\text{m/L}=1\text{g/L}$ lassen sich 70-90% der Restfärbung entfernen. Naturbelassene Hanfschäben erreichen hier immerhin noch eine Entfärbungsleistung von ca. 10%. Auffallend ist ebenfalls, daß wie bei den naturbelassenen Hanfschäben die Remazol-Farbstoffe von den kationisierten Hanfschäben besser sorbiert werden als die Lanazol-Farbstoffe. Ausgewählte hergestellte Biosorbentien eignen sich also auch zur spezifischen Reinigung eines realen Abwassers einer Textilfärberei. Allerdings beschränkt sich die Reinigungsleistung tatsächlich auf eine Entfärbung. Andere Parameter, wie etwa die summarischen Größen CSB und spezifische Leitfähigkeit für die gesamten organischen und anorganischen Belastungen des Abwassers, werden praktisch nicht vermindert, z.T. sogar erhöht. Dieser Effekt wurde auch von *Bousher (1997)* und *Yeh (1993)* beobachtet.

Für die Restfärbung von Abwässern bei Einleitung in einen Vorfluter (Direkteinleiter) oder in die Kanalisation (Indirekteinleiter) gibt es bislang keine Grenzwerte. Allerdings ist seit langem eine Novellierung des Anhangs 38 zur Rahmen-Abwasser VwV zu §7a Wasserhaushaltsgesetz im Gespräch (*Schönberger, 1996*). Dort sollen u.a. als Grenzwerte für die Restfärbung Werte für den spektralen Absorptionskoeffizienten bei drei verschiedenen Wellenlängen festgelegt werden (Tabelle 4.5).

In Abbildung 5.33 sind die spektralen Absorptionskoeffizienten SAK bei den drei Wellenlängen 436nm, 535nm und 620nm der von der Textilfärberei in die Kanalisation eingeleiteten Abwasserströme, der vorgeschlagenen Grenzwerte und der Lösungen nach erfolgter Sorption aufgetragen. Die Diagramme machen deutlich, daß die vorgeschlagenen Grenzwerte bei der Verwendung von kationisierten Hanfschäben als Biosorbens zur Entfärbung der zwei untersuchten Abwässer wesentlich unterschritten werden können. Naturbelassene und kationisierte Hanfschäben wurden mit einer Dosierung von 1g/L eingesetzt.

Die Grenzwerte für die Restfärbung können mit kationisierten Hanfschäben bereits bei einer Sorbendosierung von $\text{m/L}=0,5\text{g/L}$ eingehalten werden, während bei Verwendung von naturbelassenen Hanfschäben die Grenzwerte selbst bei einer Dosierung von $\text{m/L}=10\text{g/L}$ auch wegen dem Effekt des Ausblutens nicht unterschritten werden können.

Bei der Entfärbung der konzentrierten Teilströme sind zur Einhaltung der vorgeschlagenen Grenzwerte Sorbensdosierungen der kationisierten Hanfschäben von $m/L=2\text{g/L}$ bei der Endflotte aus der Viskosefärbung und $m/L=10\text{g/L}$ bei der Endflotte aus der Wollfärbung nötig. Bei einem anfallenden Volumen von jeweils 25m^3 pro Tag entspricht das einem Sorbensverbrauch von täglich $m=50\text{kg}$, bzw. 250kg .

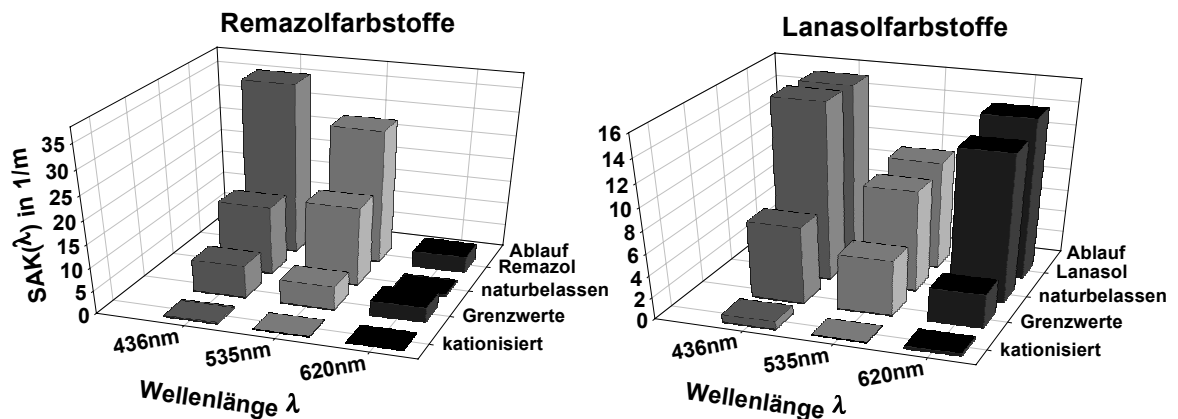


Abb. 5.33 SAK-Werte des Abwassers vor und nach den Sorptionsversuchen mit naturbelassenen u. kationisierten Hanfschäben ($d_p=125\text{-}250\text{nm}$, $m/L=1\text{g/L}$) im Vergleich mit den Grenzwerten

6. Untersuchungen zur Sorptionskinetik

Der stabile Zustand, der sich nach hinreichend langer Kontaktzeit zwischen der Sorptivkonzentration in der flüssigen Phase und der Beladung des Sorbenskorns einstellt, wird als Sorptionsgleichgewicht bezeichnet. Den zeitlichen Ablauf des Sorptionsvorgangs nennt man Sorptionskinetik. Die Sorptivmoleküle müssen dabei zunächst aus der freien Lösung durch die Flüssigkeitsgrenzschicht an das Sorbenskorn heran und von dort weiter in das Korninnere transportiert werden, um sich schließlich an der Sorbensoberfläche anzulagern.

Wesentliche Transportwiderstände während des Sorptionsvorgangs treten i.a. nur bei der Diffusion durch die Flüssigkeitsgrenzschicht um das Sorbenskorn und bei der Diffusion in das Sorbenskorn auf. Die Größe dieser Widerstände bei der sogenannten Film- und Korndiffusion wird von den Sorptiv- und Sorbenseigenschaften, sowie von den hydrodynamischen Verhältnissen im Sorptionssystem beeinflusst. Die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs des Sorptionsvorgangs ist einerseits zur Festlegung der Kontaktzeit zwischen Sorptivlösung und Sorbens bei Versuchen zum Sorptionsgleichgewicht und andererseits zur Auslegung technischer Sorptionsverfahren wie Einrührungsverfahren und evtl. auch Filterverfahren nötig.

Mit naturbelassenen und modifizierten Biosorbentien aus Hanfschäben wurden Versuche zur Sorptionskinetik durchgeführt, bei denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Transport der Sorptivmoleküle im Sorbenskorn war (Kapitel 3.3.2). Der experimentell erhaltene zeitliche Verlauf der Beladung wurde mit vereinfachten Ansätzen zur Beschreibung der Korndiffusion modelliert (*Ho, 1999; Yang, 1999; Sontheimer, 1985*).

6.1 Sorptionskinetik naturbelassener Hanfschäben

Die Sorptionskinetik der beiden kationischen Farbstoffe Methylenblau und Diamantfuchsin wurde mit der Partikelgrößenfraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$ der naturbelassenen Hanfschäben untersucht. Die Sorptivausgangskonzentration betrug stets $c_0=100\text{mg/L}$. Die pH-Werte wurden auf $\text{pH}=4,7$, bzw. $\text{pH}=7,0$ eingestellt. Es wurden jeweils Sorbensdosierungen von $m=1\text{g/L}$, 2g/L , 5g/L und 10g/L eingesetzt.

Die experimentellen Daten wurden mit den beschriebenen Ansätzen Pseudo-1. Ordnung und Pseudo-2. Ordnung modelliert. Die sich bei Erreichen des Sorptionsgleichgewichts nach sehr langer Kontaktzeit t einstellenden Beladungen q_1 und q_2 , die in den gewählten Ansätzen als Parameter vorkommen, wurden aus den Experimenten zur Sorptionskinetik vorgegeben ($q_1=q_2$). Damit gibt es in beiden Ansätzen nur jeweils einen freien Parameter (k_1 , u. k_2 , bzw. w_2), der über eine Regressionsrechnung ermittelt wurde. Der Parameter w_2 hängt dabei von der Sorbensdosierung m/L ab (*Ho, 1999*).

Abbildung 6.1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Sorption von Methylenblau bei einem pH-Wert von $\text{pH}=4,7$. In Abbildung 6.2 sind die entsprechenden Ergebnisse bei einem pH-Wert von $\text{pH}=7,0$ dargestellt.

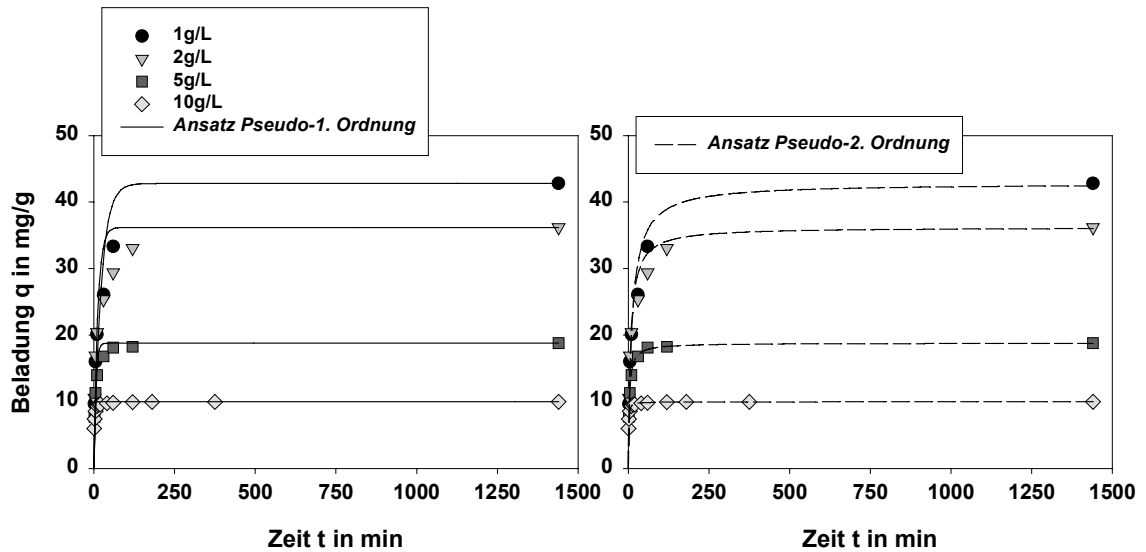


Abb. 6.1 Sorption von Methylenblau ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) an naturbelassene Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$) in Abhängigkeit von der Zeit

Das Sorptionsgleichgewicht bei der Sorption von Methylenblau an Hanfschäben stellt sich bereits nach wenigen Stunden ein. Dabei läuft die Sorption mit zunehmender Sorbensdosierung schneller ab. Bei einer Sorbensdosierung von $m/L=10\text{g/L}$ und einem pH-Wert der Sorptivlösung von $\text{pH}=4,7$ ist der Sorptionsvorgang bereits nach 10 Minuten zu über 90% abgelaufen. Die experimentellen Daten können mit den beiden ausgewählten Ansätzen zur Sorptionskinetik beschrieben werden. Dabei liefert der Ansatz Pseudo-2. Ordnung generell eine bessere Übereinstimmung als der Ansatz Pseudo-1. Ordnung.

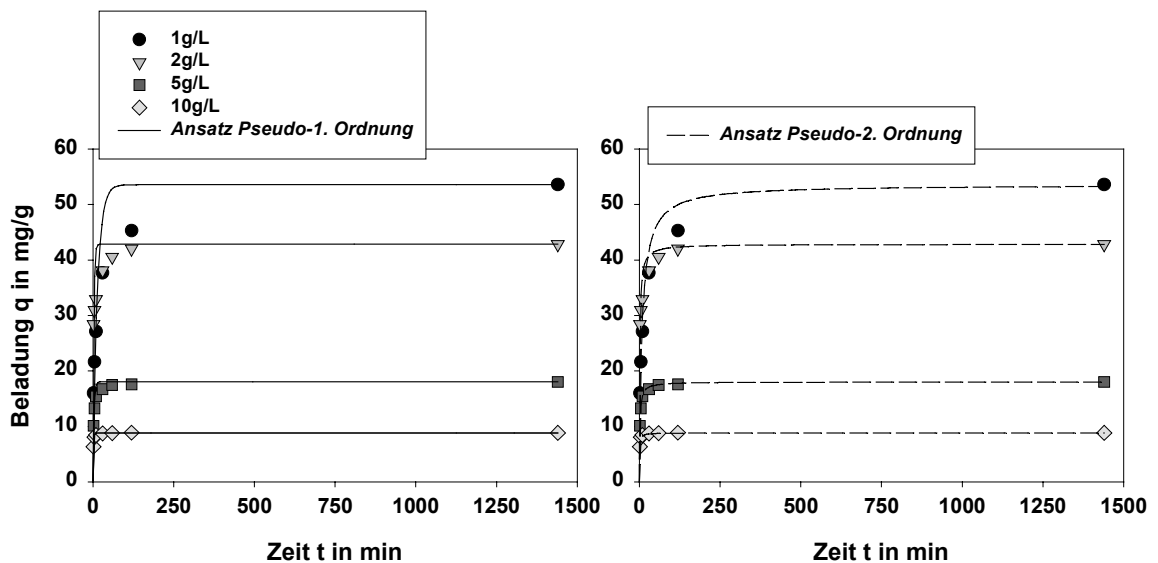


Abb. 6.2 Sorption von Methylenblau ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=7,0$) an naturbelassene Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$) in Abhängigkeit von der Zeit

Bei einem pH-Wert der Sorptivlösung von $\text{pH}=7,0$ wird das Sorptionsgleichgewicht innerhalb eines kürzeren Zeitraums erreicht als bei $\text{pH}=4,7$. Die erreichten Sorbensbeladungen sind in diesem Fall erwartungsgemäß höher. Auch bei einem pH-Wert von $\text{pH}=7,0$ beschreibt der gewählte Ansatz Pseudo-2. Ordnung die experimentell beobachtete Sorptionskinetik von Methylenblau besser als der Ansatz Pseudo-1. Ordnung. In Tabelle 6.1 sind die berechneten Parameter der beiden Kinetikansätze der Sorption von Methylenblau an naturbelassene Hanfschäben zusammengestellt. Der Parameter w_2 kann dabei als eine Sorptionsrate zu Beginn des Sorptionsvorgangs aufgefaßt werden. Zum Vergleich mit den Parametern q_1 , bzw. q_2 sind zudem die entsprechenden, bei den Gleichgewichtsversuchen in Kapitel 5 bestimmten Sorbensbeladungen q_{GGW} aufgeführt.

Tab. 6.1 Kinetikparameter der Sorption von Methylenblau ($c_0=100\text{mg/L}$) an naturbelassene Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$) und entsprechende Beladungen aus den Gleichgewichtsversuchen

	q_{GGW} in mg/g	$q_{1,2}$ in mg/g	k_1 in 1/min	r_1^2	k_2 in g/mgmin	w_2 in mg/gmin	r_2^2
m/L=1g/L, pH=4,7	41,98	42,79	0,0449	0,74290	0,0020	3,66	0,93032
m/L=2g/L, pH=4,7	35,00	36,20	0,0858	0,68441	0,0038	4,98	0,92937
m/L=5g/L, pH=4,7	18,39	18,80	0,1812	0,89386	0,0169	5,97	0,99625
m/L=10g/L, pH=4,7	9,71	10,00	0,7631	0,83472	0,1442	14,42	0,99665
m/L=1g/L, pH=7,0	52,14	53,56	0,0714	0,74073	0,0022	6,31	0,92384
m/L=2g/L, pH=7,0	40,24	42,85	0,1548	0,75103	0,0045	8,28	0,86436
m/L=5g/L, pH=7,0	18,97	18,03	0,3149	0,81103	0,0334	10,86	0,99391
m/L=10g/L, pH=7,0	9,75	8,84	0,6013	0,94214	0,1647	12,87	0,96225

Die Korrelationsmaße r^2 machen deutlich, daß der Ansatz Pseudo-2. Ordnung die experimentellen Daten gut beschreibt. In Abbildung 6.3 ist der zeitliche Verlauf der Sorption von Diamantfuchsin an Hanfschäben dargestellt.

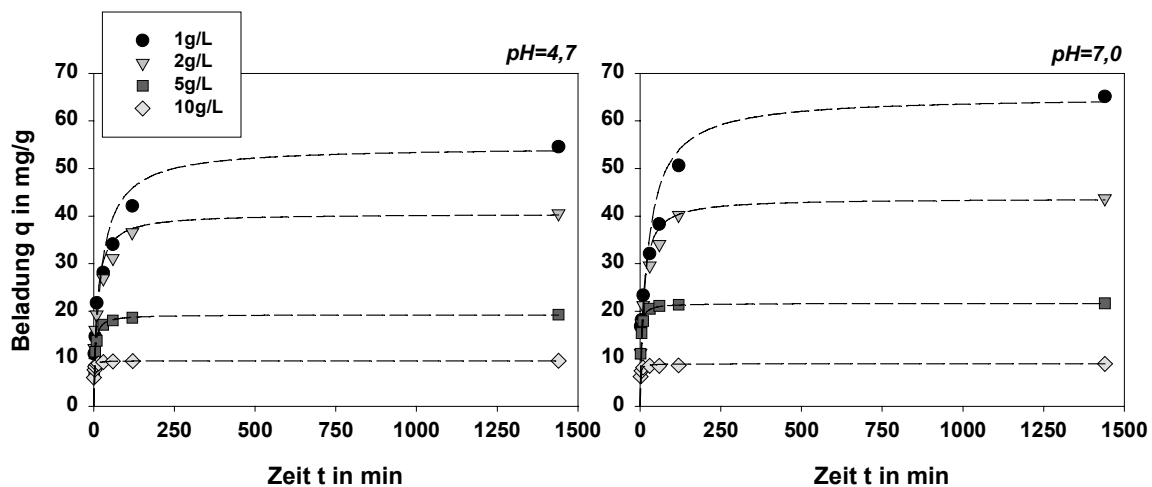


Abb. 6.3 Sorption von Diamantfuchsin ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$ u. $7,0$) an naturbelassene Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$) in Abhängigkeit von der Zeit, Ansatz Pseudo-2. Ordnung

Dabei ist der zeitliche Verlauf der Sorption in einer Lösung mit einem pH-Wert von pH=4,7 und pH=7,0 einander direkt gegenübergestellt. Da auch bei der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfscäben der Ansatz Pseudo-2. Ordnung gegenüber dem Ansatz Pseudo-1. Ordnung die ermittelten Meßwerte besser beschreibt, wird nur noch dieser in Abbildung 6.3 und allen folgenden Abbildungen zur Sorptionskinetik dargestellt. Tabelle 6.2 zeigt noch einmal die berechneten Parameter beider Ansätze und die erreichten Sorbensbeladungen aus den Gleichgewichtsversuchen.

Tab. 6.2 Kinetikparameter der Sorption von Diamantfuchsin ($c_0=100\text{mg/L}$) an naturbelassene Hanfscäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$) und entsprechende Beladungen aus den Gleichgewichtsversuchen

	q_{GGW} in mg/g	$q_{1,2}$ in mg/g	k_1 in 1/min	r_1^2	k_2 in g/mgmin	w_2 in mg/gmin	r_2^2
m/L=1g/L, pH=4,7	53,12	54,59	0,0221	0,73055	0,0008	2,38	0,89818
m/L=2g/L, pH=4,7	40,13	40,50	0,0547	0,67888	0,0024	3,94	0,90767
m/L=5g/L, pH=4,7	18,92	19,24	0,1698	0,87279	0,0152	5,63	0,99365
m/L=10g/L, pH=4,7	9,56	9,55	0,7776	0,66471	0,1607	14,66	0,98595
m/L=1g/L, pH=7,0	62,13	65,14	0,0199	0,68250	0,0006	2,55	0,84337
m/L=2g/L, pH=7,0	41,42	43,71	0,0563	0,76149	0,0023	4,39	0,94751
m/L=5g/L, pH=7,0	19,32	21,63	0,2700	0,88369	0,0236	11,04	0,99852
m/L=10g/L, pH=7,0	9,87	8,92	0,5167	0,62088	0,1222	9,72	0,96277

Im Gegensatz zur Sorption von Methylenblau wird die Geschwindigkeit des Sorptionsvorgangs bei der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfscäben nur unwesentlich vom pH-Wert der Lösung beeinflusst. Außerdem wird unter den gegebenen Bedingungen bei einem Vergleich der Tabellen 6.1 und 6.2 deutlich, daß die Sorption von Methylenblau schneller abläuft als die von Diamantfuchsin. In allen Fällen wird jedoch die maximal mögliche Beladung schon nach 4 Stunden zu über 90% erreicht.

6.2 Sorptionskinetik modifizierter Hanfscäben

Die Sorptionskinetik der Sorption an modifizierte Biosorbentien aus Hanfscäben wurde ebenfalls mit der Partikelgrößenfraktion $d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$ untersucht. Dazu wurden die experimentell ermittelten zeitlichen Verläufe der Sorption von ausgewählten Sorptiven ($c_0=100\text{mg/L}$, pH=4,7) an entsprechend modifizierte Hanfscäben (m/L=1g/L) mit den berechneten Verläufen des Ansatzes Pseudo-2. Ordnung verglichen. Abbildung 6.4 zeigt eine solche Darstellung für die Sorption des kationischen Farbstoffs Diamantfuchsin an zur Erhöhung der Kationenaustauschkapazität mit Salpetersäure modifizierte Hanfscäben zusammen mit dem zeitlichen Verlauf der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfscäben aus Kapitel 6.1.

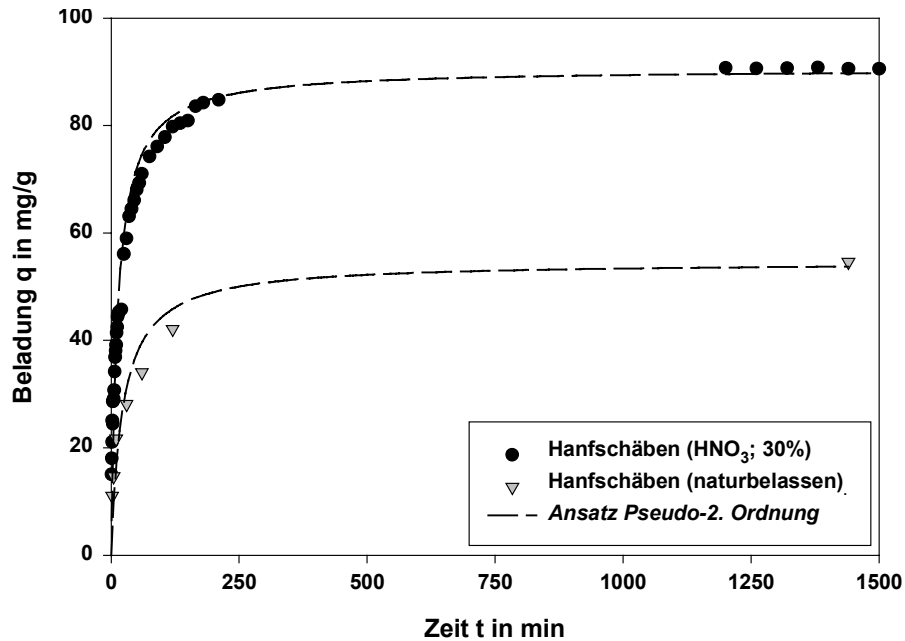


Abb. 6.4 Sorption von Diamantfuchsin ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) an naturl belassene und mit Salpetersäure modifizierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$, $m/L=1\text{g/L}$) in Abhängigkeit von der Zeit

Abbildung 6.5 zeigt abschließend den zeitlichen Verlauf der Sorption des anionischen Farbstoffs Fuchsin S an kationisierte Hanfschäben und von 4-Nitrophenol an thermisch modifizierte Hanfschäben in Übereinstimmung mit der mathematischen Beschreibung.

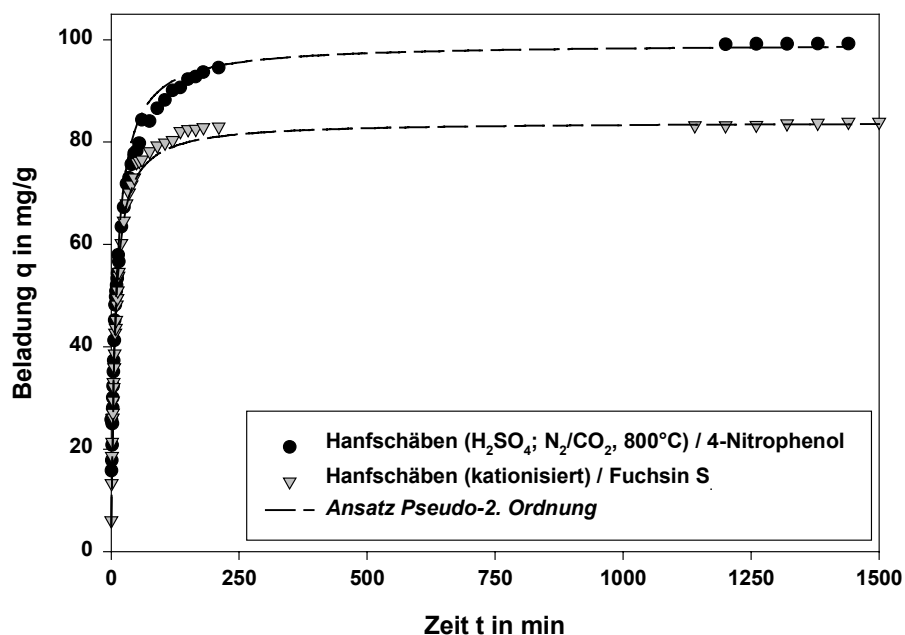


Abb. 6.5 Sorption von Fuchsin S und 4-Nitrophenol ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) an thermisch modifizierte und kationisierte Hanfschäben ($d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$, $m/L=1\text{g/L}$) in Abhängigkeit von der Zeit

In Tabelle 6.3 sind die Parameter beider Kinetikansätze zusammen mit den erreichten Gleichgewichtsbeladungen dargestellt.

Tab. 6.3 Parameter der Sorptionskinetik modifizierter Hanfeschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$, $m/L=1\text{g/L}$) und entsprechende Beladungen aus den Gleichgewichtsversuchen ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$)

	q_{GGW} in mg/g	$q_{1,2}$ in mg/g	k_1 in 1/min	r_1^2	k_2 in g/mgmin	w_2 in mg/gmin	r_2^2
HNO₃, 30% / Diamantfuchsin	89,09	90,56	0,0454	0,84568	0,0009	7,38	0,96647
Kationisiert / Fuchsin S	77,26	83,93	0,0797	0,95029	0,0016	11,27	0,99306
H₂SO₄;N₂; CO₂ / 4-Nitrophenol	92,46	99,22	0,0631	0,85582	0,0011	10,83	0,97176

Das Sorptionsgleichgewicht der Sorption von Diamantfuchsin, Fuchsin S und 4-Nitrophenol an modifizierte Hanfeschäben wurde in den gezeigten Fällen wie bei der Sorption an naturbelassene Hanfeschäben bereits nach wenigen Stunden erreicht. Die Beladungen im Gleichgewichtszustand wurden von säurebehandelten und thermisch modifizierten Hanfeschäben bei einer Sorbensdosierung von $m/L=1\text{g/L}$ nach ca. zwei Stunden zu über 90% erreicht. Bei der Sorption von Fuchsin S an kationisierte Hanfeschäben wurden 90% der erreichbaren Gleichgewichtsbeladung nach 50 Minuten überschritten.

6.3 Vergleichende Diskussion der Sorptionskinetik

Durch die gewählten Bedingungen bei den durchgeführten Versuchen zur Kinetik der Sorption an naturbelassene und modifizierte Hanfeschäben wurde ein Einfluß des Stofftransportwiderstands in der das Sorbenskorn umgebenden Flüssigkeitsgrenzschicht vernachlässigbar. Maßgeblich für den gemessenen zeitlichen Verlauf der Sorption war somit die Diffusion der Sorptivmoleküle im Sorbenskorn.

Die mathematische Beschreibung der experimentellen Daten gelang mit Ansätzen Pseudo-1. und Pseudo-2. Ordnung. Dabei zeigte der Ansatz mit einem quadratischen treibenden Beladungsgefälle eine bessere Übereinstimmung mit den Meßdaten als der Ansatz mit linearem Gefälle. Dies könnte das Ergebnis ablaufender Quellungsvorgänge sein.

Der Vergleich der Versuchsergebnisse zur Sorptionskinetik im Bereich kleiner Zeiten ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Dort ist die auf den erreichbaren Endwert normierte Beladung q naturbelassener und modifizierter Hanfeschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$, $m/L=1\text{g/L}$) in ausgewählten Sorptivlösungen ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$) über der Zeit t aufgetragen.

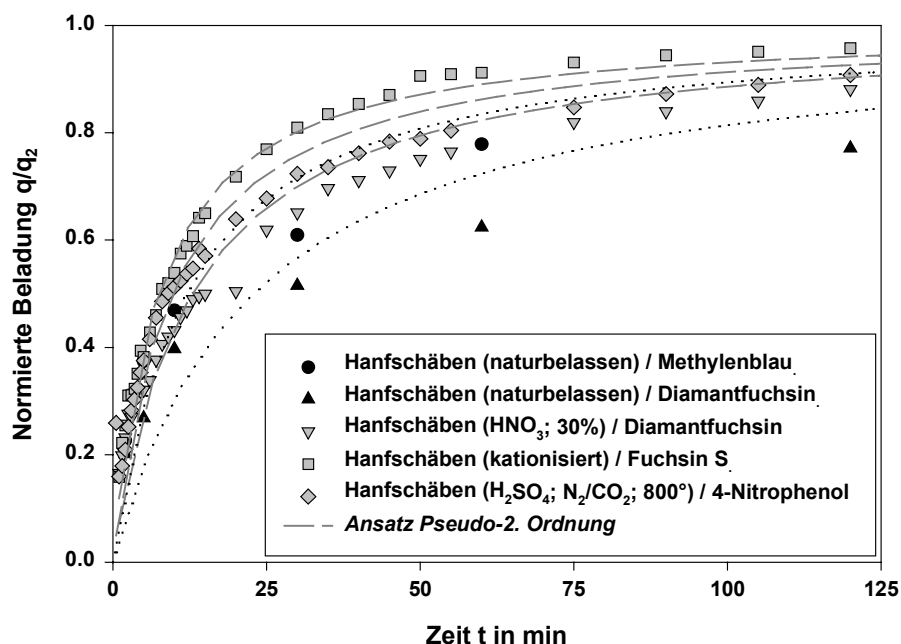


Abb. 6.6 Vergleich der Ergebnisse zur Sorptionskinetik von naturl belassenen und modifizierten Hanfeschäben im Bereich kleiner Zeiten t ($c_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$, $d_p=250\text{-}500\mu\text{m}$, $m/L=1\text{g/L}$)

Den günstigsten zeitlichen Verlauf zeigt die Sorption des anionischen Farbstoffs Fuchsin S an kationisierte Hanfeschäben. Generell sind bei der Sorption an modifizierte Hanfeschäben die auf die erreichbaren Endwerte normierten Beladungen q/q_2 in den ersten zwei Stunden größer als bei der Sorption kationischer Farbstoffe an naturl belassene Hanfeschäben. Dabei hat auch die Wahl des Sorptivs einen Einfluß. Die Sorption des kompakten Moleküls des kationischen Farbstoffs Methylenblau verläuft schneller als die Sorption des Propeller-moleküls von Diamantfuchsin.

Die durchgeführten Versuche zur Sorptionskinetik zeigen, daß die gewählte Kontaktzeit von 24 Stunden bei den Versuchen zum Sorptionsgleichgewicht naturl belassener und modifizierter Biosorbentien zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes mehr als ausreichend ist. Bereits nach einem Zeitraum von vier Stunden wurden in allen untersuchten Fällen mehr als 90% der jeweils möglichen Sorbensbeladungen erreicht.

7. Untersuchungen zur Sorption im Festbett

Für die praktische Anwendung von Biosorbentien in der Wasserreinigung stehen hauptsächlich zwei Verfahrensvarianten zur Verfügung (*Kunz, 1995*). Das Biosorbens kann in einer ersten Variante in den zu behandelnden Wasserstrom suspendiert und nach hinreichender Kontaktzeit durch einen Fest-Flüssig-Trennschritt wieder abgeschieden werden. Diese Variante entspricht z.B. der Anwendung von Pulverkohle und läßt sich allein durch ermittelte Sorptionsgleichgewichte $q(c)$ modellieren (*Sontheimer, 1985*). Nachteile und Probleme dieses ersten Verfahrens gegenüber einer Anwendung von Sorbentien in einem Festbett sind allerdings der nötige Abtrennschritt und ein höherer Sorbensverbrauch.

Als alternative Variante kommt der Einsatz in Festbettfiltern in Betracht, bei der ein Fest-Flüssig-Trennschritt nicht erforderlich ist. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, daß ein Sorbenskorn aus der vorbei strömenden Lösung solange Sorptivmoleküle aufnehmen kann, bis seine Beladung q im Gleichgewicht mit der Zulaufkonzentration c_0 steht. Die zur Verfügung stehende Kapazität des Sorbens kann so besser als bei einem Einrührungsverfahren ausgenutzt werden.

Bei der Sorption in durchströmten Filterschüttungen ist die Lage des Gleichgewichts maßgeblich. Daneben spielt durch vorhandene Stofftransportwiderstände auch die Sorptionskinetik eine Rolle. Es kommt deshalb zur Ausbildung von Beladungs- und Konzentrationsprofilen $q(z, t_F)$, bzw. $c(z, t_F)$ längs der Durchströmungsrichtung z des Filters. Den Bereich sich zeitlich ändernder Konzentration im Filter nennt man Beladungszone, den entsprechenden Bereich des Konzentrationsprofils Welle. Diese Welle läuft mit zunehmender Filterlaufzeit t_F in Richtung Filterablauf. Die Güte eines Filters hängt ab von Ausdehnung und Form der Welle. Je kompakter diese ist, desto günstiger wirkt sich das auf die Betriebszeit und die erreichbare Beladung aus.

Ist das Sorptionsgleichgewicht zwischen Sorptiv und Sorbens günstig und ist das System im Festbett in einem gleichgewichtsnahen Zustand, dann wandert eine große Sorptivkonzentration schneller durch das Filter als eine kleine. Das Profil der Welle versucht sich aufzurichten. Es wird von einem selbstschärfenden Profil gesprochen. Die Schärfung ist allerdings durch die Sorptionskinetik begrenzt. Ab einer Mindestschütthöhe kommt es dann zu einer Ausbildung von sogenannten konstanten Mustern der Beladung.

7.1 Filterversuche mit naturbelassenen Hanfschäben

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens kationischer Farbstoffe in einem mit naturbelassenen Hanfschäben gefüllten Filter wurde eine entsprechende Versuchsanlage aufgebaut (*Geier, 1999*). Bei den im Folgenden gezeigten Versuchen zur Festbettsorption kationischer Farbstoffe an naturbelassene Hanfschäben wurden dann die Parameter Sorbenspartikelgröße, Schütthöhe, Volumenstrom, Sorptivzulaufkonzentration, Sorptiv und pH-Wert der Sorptivlösung variiert.

7.1.1 Variation der Sorbenspartikelgröße

Bei Untersuchungen zur Sorption kationischer Farbstoffe in einem Festbett naturbelassener Hanfschäben wurde zunächst die Sorbenspartikelgröße variiert. Aus den Ergebnissen des Kapitels 5 zur Gleichgewichtslage folgt, daß die verwendete Partikelgröße einen Einfluß auf das Sorptionsgleichgewicht kationischer Farbstoffe an Hanfschäben hat. Die erreichbare Sorptionskapazität wächst mit abnehmendem Partikeldurchmesser.

Abbildung 7.1 zeigt die Auswirkungen der verwendeten Partikelgrößenfraktion auf das Durchbruchverhalten von Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$; $Q_F=0,5\text{L/h}$) durch ein Festbett naturbelassener Hanfschäben bei einer Einwaage von $m=5\text{g}$. Die Sorptivausgangskonzentration c_0 wurde bei den durchgeführten Versuchen mit $c_0=50\text{mg/L}$ so gewählt, daß sie in üblichen Bereichen eines Abwassers aus der Textilfärbeindustrie liegt (Schönberger, 1994).

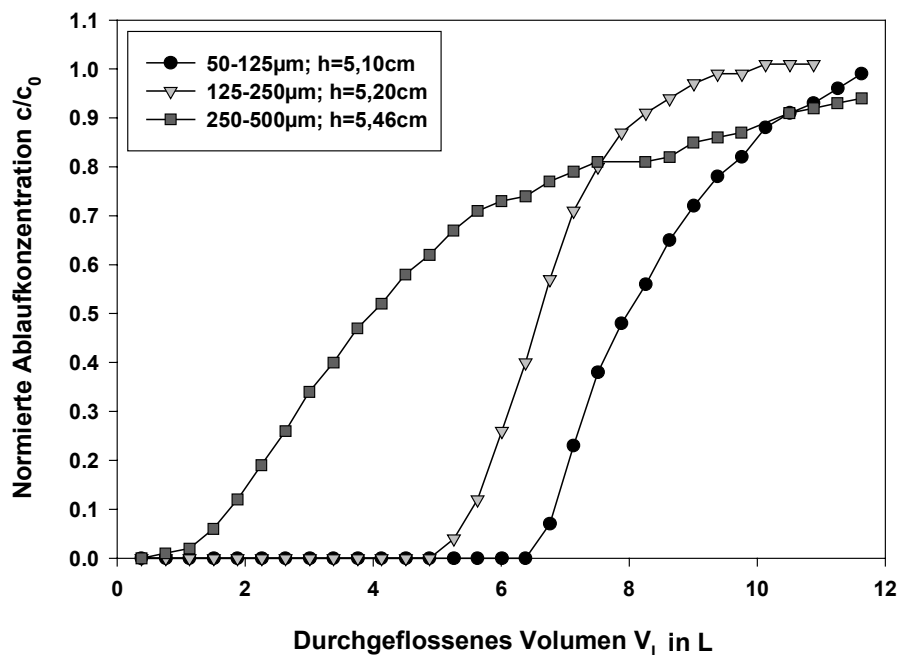


Abb. 7.1 Durchbruchkurven für verschiedene Sorbenspartikelgrößenfraktionen d_p Hanfschäben ($m=5\text{g}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$); $Q_F=0,5\text{L/h}$

Die verwendete Partikelgrößenfraktion beeinflusst den Verlauf der Durchbruchkurven wie aus den erhaltenen Ergebnissen der durchgeführten Gleichgewichtsversuche erwartet. Die Sorptionsleistung wird bei der Verwendung kleinerer Sorbenspartikel besser, d.h. der Durchbruch von Diamantfuchsin in den Ablauf beginnt später. Einen besonderen Verlauf nimmt die Durchbruchskurve der Fraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$. Der Durchbruch beginnt bereits sehr früh und die Kurve verläuft danach sehr flach. Im Gegensatz dazu ist die Form der Durchbruchkurven der beiden kleineren Fraktionen ähnlich steil.

In diesen Fällen lassen sich auch während der Sorptionsversuche durch die verwendete Plexiglassäule hindurch gleichmäßig wandernde, scharfe Beladungs- und Konzentrationsprofile beobachten. Bei der Fraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$ hingegen traten in allen untersuchten Fällen von Beginn an Kanalströmungen auf und es stellte sich keine räumlich begrenzte, durch das Festbett wandernde Beladungszone ein. Die Fraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$ der naturbelassenen Hanfschäben ist daher für die Filterversuche ungeeignet. Alle nachfolgenden Ergebnisse wurden durch Verwendung der Fraktion $d_p=125-250\mu\text{m}$ erhalten.

Die erreichten Beladungen des Biosorbens im Festbett bei drei festgelegten Durchbruchsraten von 5, 50 und 90% wurden nach Gleichung 3.12 berechnet und sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Dazu wurde zunächst die experimentell erhaltene Durchbruchskurve mit dem Softwarepaket TABLE CURVE 2D durch eine rationale Funktion beschrieben. Dann wurde die Betriebszeit des Filters t_F bis zum jeweiligen Durchbruch aus den Meßdaten durch lineare Interpolation bestimmt und die Integrale mit MATHCAD 7.0 berechnet.

Zum Vergleich, insbesondere mit den berechneten Sorbensbeladungen bei einem Durchbruch von 90%, sind in Tabelle 7.1 auch Gleichgewichtswerte aufgeführt. Der Parameter q_m ist die maximal erreichbare Sorptionskapazität nach Langmuir und der Wert q_{50} entspricht der aus der Langmuir-Isothermengleichung berechneten Gleichgewichtsbeladung bei einer Sorptivkonzentration von $c=50\text{mg/L}$.

Tab. 7.1 Beladung des Festbetts bei definierten Durchbruchsraten, sowie Gleichgewichtsbeladung q_{50} bei $c=50\text{mg/L}$ und Langmuirparameter q_m ($m=5\text{g}$, $c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$, $Q_F=0,5\text{L/h}$)

Durchbruch in %	50-125 μm q in mg/g	125-250 μm q in mg/g	250-500 μm q in mg/g
5	68,84	53,89	12,47
50	78,54	63,65	32,52
90	85,14	67,54	47,68
q_{50} in mg/g	83,22	67,55	53,61
q_m in mg/g	99,86	85,90	60,01

Anhand der Zahlenwerte lassen sich die Beobachtungen aus Abbildung 7.1 genauer diskutieren. Der durch Kanalströmungen verursachte frühzeitige Durchbruch von Diamantfuchsin bei der Fraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$ äußert sich in einer sehr geringen Beladung des Sorbens bei einem Durchbruch von 5%. Auch der flache Verlauf der entsprechenden Durchbruchskurve läßt sich aus den im Vergleich kleinen Zahlenwerten ablesen. Das Sorbens wird nicht vollständig ausgenutzt und die Beladungen bei 90%igem Durchbruch reichen im Gegensatz zu den beiden kleineren Partikelfractionen nicht an die Gleichgewichtswerte heran. Maßgeblich hierbei ist der Parameter q_{50} , da bei einem vollständigen Durchbruch jedes Sorbenskorn im Festbett mit der Zulaufkonzentration $c_0=50\text{mg/L}$ im Gleichgewicht steht. Das Gleichgewicht der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfschäben ist günstig (Kapitel 5.1.6). Stofftransportwiderstände sind bei den Fraktionen $d_p=50-125\mu\text{m}$ und $125-250\mu\text{m}$ vernachlässigbar, da die erreichten Beladungen im Festbett mit den entsprechenden Gleichgewichtsbeladungen übereinstimmen.

7.1.2 Variation der Schütthöhe

Die Schütthöhe h eines Sorptionsfilters hat Auswirkungen auf die erzielbaren Filterlaufzeiten t_F . Die Schütthöhe eines Festbetts aus naturbelassenen Hanfschäben ist allerdings durch seine Kompressibilität eine sehr variable Größe. Deshalb ist es ratsam, als zu untersuchende Größe hier die eingesetzte Sorbensmasse heranzuziehen. Durch Verdichtung des Festbetts vor den Sorptionsversuchen und konstruktionsbedingter Verhinderung einer Ausdehnung durch Quellung entsprach der Sorbensmasse von einem Gramm bei der Fraktion $d_p=125-250\mu\text{m}$ eine durchschnittliche Schütthöhe von ca. $h=1,04\text{cm}$ bei einem Filtersäulendurchmesser von $d_F=2,07\text{cm}$. Der Hohlraumvolumenanteil lag bei allen Filterversuchen mit der Fraktion $d_p=125-250\mu\text{m}$ bei $\varepsilon=0,65$. Durchbruchkurven für drei verschiedene Sorbenseinwaagen ($m=3, 5$ u. 7g) zeigt Abbildung 7.2. Aufgetragen ist hier wie in Abbildung 7.1 die auf die Zulaufkonzentration bezogene Ablaufkonzentration c/c_0 als Funktion des durchgeflossenen Gesamtvolumens an Sorptivlösung V_L .

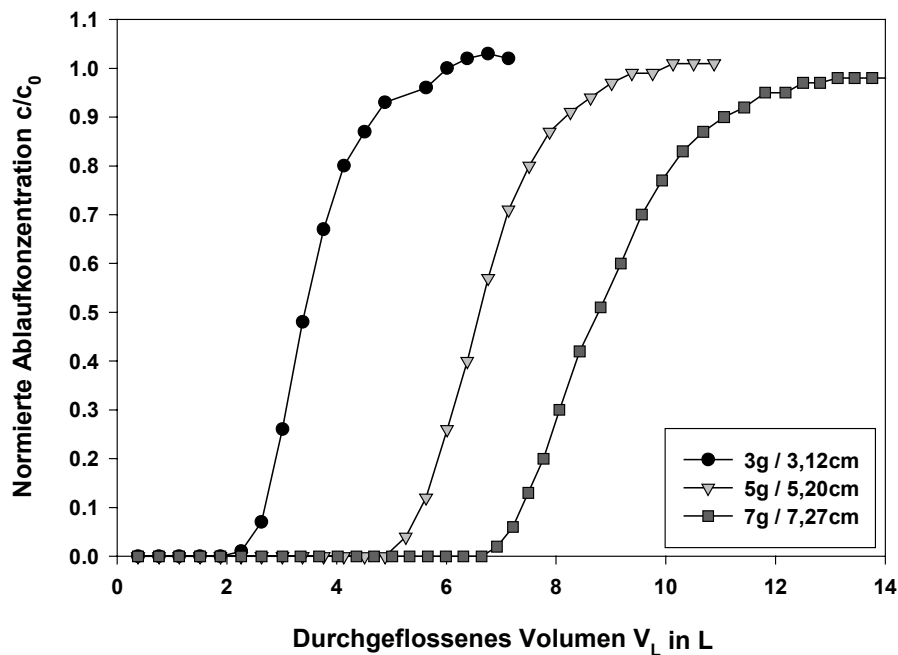


Abb. 7.2 Durchbruchkurven für verschiedene Sorbensmassen m , bzw. Schütthöhen h Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$); $Q_F=0,5\text{L/h}$

Die experimentell erhaltenen Durchbruchkurven aus Filterversuchen mit unterschiedlichen Sorbensmengen besitzen alle eine ähnliche Steigung und eine ähnliche Gesamtform. Mit zunehmender Sorbensmenge und damit Schütthöhe verschiebt sich der beginnende Durchbruch erwartungsgemäß zu immer größeren durchgeflossenen Volumina V_L , bzw. Filterlaufzeiten t_F . Bei den entsprechenden Versuchen wurde der Volumenstrom mit $Q_F=0,5\text{L/h}$ wie in Kapitel 7.1.1 gewählt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit scheint ein linearer Zusammenhang zwischen eingesetzter Sorbensmasse und einem bestimmten Durchbruchgrad zu bestehen (Kapitel 7.2.1).

Man spricht in einem solchen Fall von der Ausbildung eines konstanten Musters der Beladung (Sontheimer, 1985). Die entstehende Welle wird durch das bestehende günstige Sorptionsgleichgewicht bei hinreichend großer Schütthöhe parallel durch das Filter verschoben. Die Breite der Welle, d.h. die Ausdehnung der Beladungszone bleibt konstant. Bei exaktem Zutreffen des beschriebenen Sachverhalts müßten die drei Durchbruchkurven bei einer Auftragung deckungsgleich sein, bei der die normierte Ablaufkonzentration über dem auf die eingesetzte Sorbensmasse bezogenen spezifischen Durchfluß V_{spez} aufgetragen wird. Abbildung 7.3 zeigt diese Variante der Darstellung. Im Gegensatz zur Laufzeit oder dem durchgeflossenen Gesamtvolumen hängt der spezifische Durchsatz nicht von der jeweiligen Filtergröße ab. So besteht bei der entsprechenden Auftragung der Durchbruchkurven die Möglichkeit des direkten Vergleichs von Filterversuchen mit verschiedenen Versuchsparametern und unterschiedlicher Filtergeometrie.

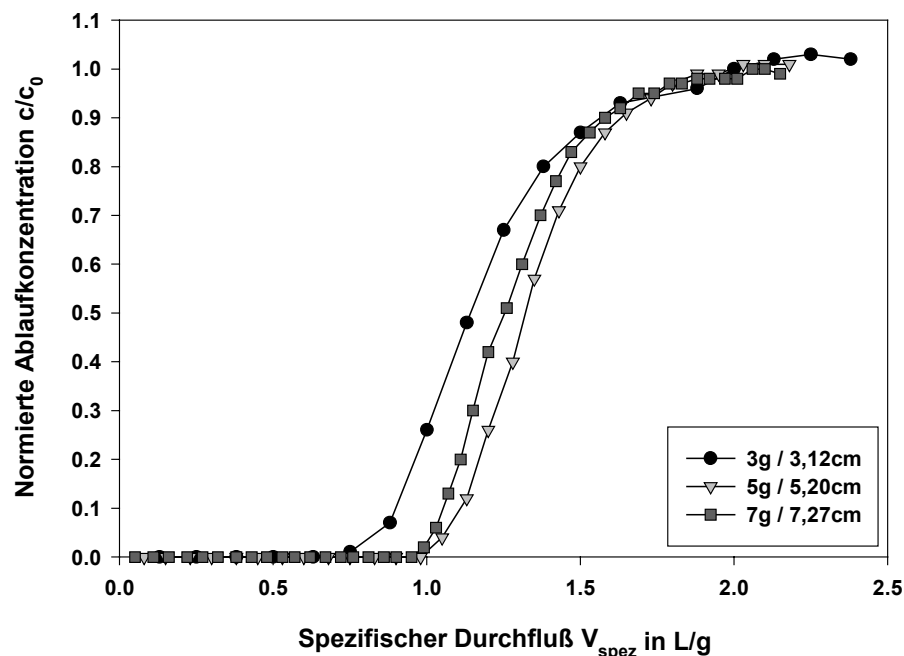


Abb. 7.3 Massenbezogene Durchbruchkurven für verschiedene Schütthöhen h
Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$); $Q_F=0,5\text{L/h}$

Die gewählte Auftragung in Abbildung 7.3 bestätigt, daß sich bei der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfschäben im Festbett konstante Muster der Beladung ausbilden. Lediglich die Meßwerte des Versuchs mit der kleinsten eingesetzten Sorbensmasse von $m=3\text{g}$, d.h. einer Schütthöhe von $h=3,12\text{cm}$ sind zu kleineren spezifischen Durchflüssen hin verschoben. Der Durchbruch beginnt hier früher. Hier ist die Mindestschütthöhe noch nicht erreicht. Tabelle 7.2 listet die erreichten Beladungen der naturbelassenen Hanfschäben im Festbett und bei entsprechenden Gleichgewichtsversuchen auf. Die kleineren erreichten Beladungen bei einer Sorbensmenge von $m=3\text{g}$ machen noch einmal die Sonderstellung deutlich.

Tab. 7.2 Beladung des Festbetts bei definierten Durchbruchraten, sowie Gleichgewichtsbeladung bei $c=50\text{mg/L}$ und Langmuirparameter q_m ($d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$, $c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$, $Q_F=0,5\text{L/h}$)

Durchbruch in %	3g / 3,12cm q in mg/g	5g / 5,20cm q in mg/g	7g / 7,27cm q in mg/g
5	41,94	53,89	56,36
50	53,83	63,65	67,18
90	58,99	67,54	71,51
q_{50} in mg/g	67,55	67,55	67,55
q_m in mg/g	85,90	85,90	85,90

7.1.3 Variation des Volumenstroms

Für eine mögliche technische Anwendung sind hohe Durchflußraten erstrebenswert. Um den Volumenstrom als Einflußparameter auf die Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfscäben zu untersuchen, wurde der bereits mehrfach gezeigte Filterversuch mit einer Sorbensmenge von $m=5\text{g}$ bei Volumenströmen zwischen $Q_F=0,5\text{L/h}$ und $Q_F=5\text{L/h}$ durchgeführt. Das entspricht Filtergeschwindigkeiten von $v_F=1,5\text{m/h}$ bis $v_F=15\text{m/h}$, bzw. effektiven Aufenthaltszeiten der Lösung im Festbett von $\tau=84,4\text{s}$ bis $\tau=8,4\text{s}$. Abbildung 7.4 zeigt fünf ausgewählte Durchbruchkurven, die den Einfluß des Volumenstroms auf die Sorption gut verdeutlichen.

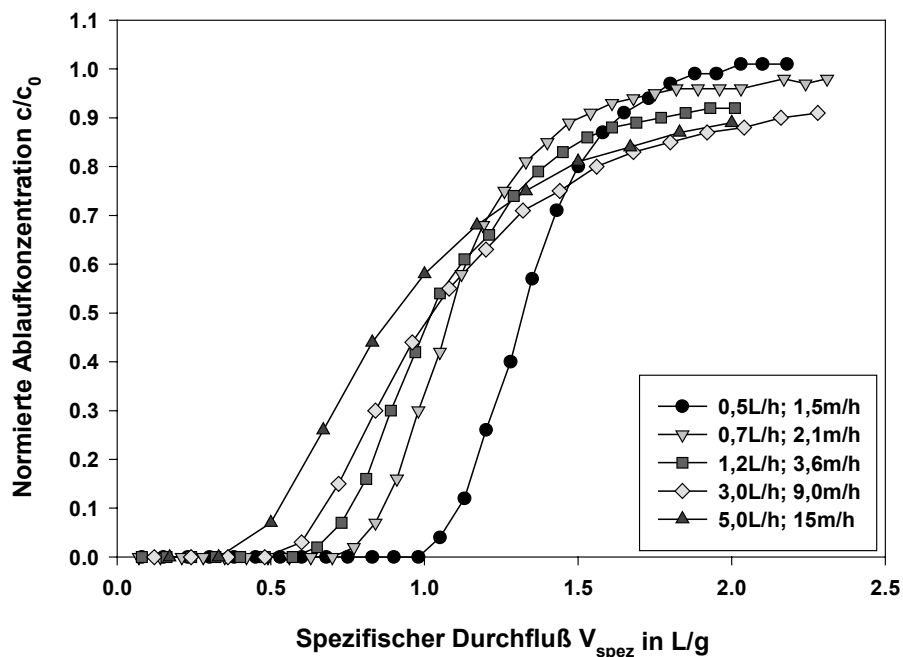


Abb. 7.4 Massenbezogene Durchbruchkurven für verschiedene Volumenströme Q_F
Hanfscäben ($d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$)

Der Filterdurchbruch beginnt mit zunehmendem Volumenstrom, d.h. bei kleiner werdender Kontaktzeit zwischen Lösung und Sorbens immer früher, da die axiale Dispersion größer wird. Die Breite der Welle, bzw. die Ausdehnung der Beladungszone wächst. Der Kurvenverlauf wird bei größeren Volumenströmen zu steigenden Durchflüssen hin immer flacher. Die Durchbruchskurven bei $Q_F=0,5\text{L/h}$ und $0,7\text{L/h}$ weisen bereits eine signifikant verschiedene Form auf. Die Anfangssteigungen der Durchbruchskurven bleiben jedoch ähnlich. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfschäben ist bei den Filterversuchen offensichtlich die Diffusion im Inneren des Sorbenskorns. Neben den sich ändernden hydrodynamischen Verhältnissen mit wachsenden Filtergeschwindigkeiten sind also zunehmend Stofftransportwiderstände für die immer schlechtere Ausnutzung der Sorptionskapazität der Hanfschäben verantwortlich. Tabelle 7.3 stellt die jeweils erreichten Beladungen im Festbett und die entsprechenden Gleichgewichtswerte zusammen.

Tab. 7.3 Beladung des Festbetts bei definierten Durchbruchsraten, sowie Gleichgewichtsbeladung bei $c=50\text{mg/L}$ und Langmuirparameter q_m ($d_P=125\text{--}250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$, $c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$)

Durchbruch in %	0,5L/h q in mg/g	0,7L/h q in mg/g	1,2L/h q in mg/g	3,0L/h q in mg/g	5,0L/h q in mg/g
5	53,89	42,68	34,40	31,05	22,69
50	63,65	53,14	46,73	46,41	39,60
90	67,54	58,51	55,51	57,71	53,20
q_{50} in mg/g	67,55	67,55	67,55	67,55	67,55
q_m in mg/g	85,90	85,90	85,90	85,90	85,90

Abbildung 7.5 zeigt Durchbruchskurven bei einem konstanten gehaltenen Volumenstrom von $Q_F=1,2\text{L/h}$ für verschiedene Sorbensmengen von $m=3\text{g}$ bis $m=10\text{g}$ und damit für verschiedene Schütthöhen von $h=3,12\text{cm}$ bis $h=10,40\text{cm}$. Die hydrodynamischen Verhältnisse im Festbett und die Größe der Stofftransportwiderstände, bzw. der Einfluß der Sorptionskinetik sind bei den einzelnen Versuchen also gleich. Es macht sich allerdings auch hier ein Einfluß des größeren Volumenstroms von $Q_F=1,2\text{L/h}$ gegenüber den Ergebnissen der bei $Q_F=0,5\text{L/h}$ durchgeführten Experimente aus Kapitel 7.1.2 bemerkbar.

Durch die größere Breite der Welle bei den gewählten Versuchsbedingungen beginnt der Filterdurchbruch bei der kleinsten eingesetzten Sorbensmenge von $m=3\text{g}$ ($h=3,12\text{cm}$) bei dem kleinsten Wert des spezifischen Durchflusses und verzögert sich immer mehr zu größeren Sorbensmengen und damit Schütthöhen hin. Zudem erkennt man den immer flacheren Kurvenverlauf bei großen spezifischen Durchflüssen für abnehmende Sorbensmengen. Schließt man aus den gezeigten Durchbruchskurven auf die Konzentrationsprofile des Festbetts in den entsprechenden Filtertiefen, so erkennt man durch das bestehende günstige Gleichgewicht der Sorption von Diamantfuchsin an Hanfschäben das Bestreben der Welle, sich aufzurichten. Im Anschluß an Abbildung 7.5 gibt Tabelle 7.4 Aufschluß über die Größe der erreichten Beladungen im Festbett im Vergleich mit den ermittelten Gleichgewichtsbeladungen aus Kapitel 5.1.

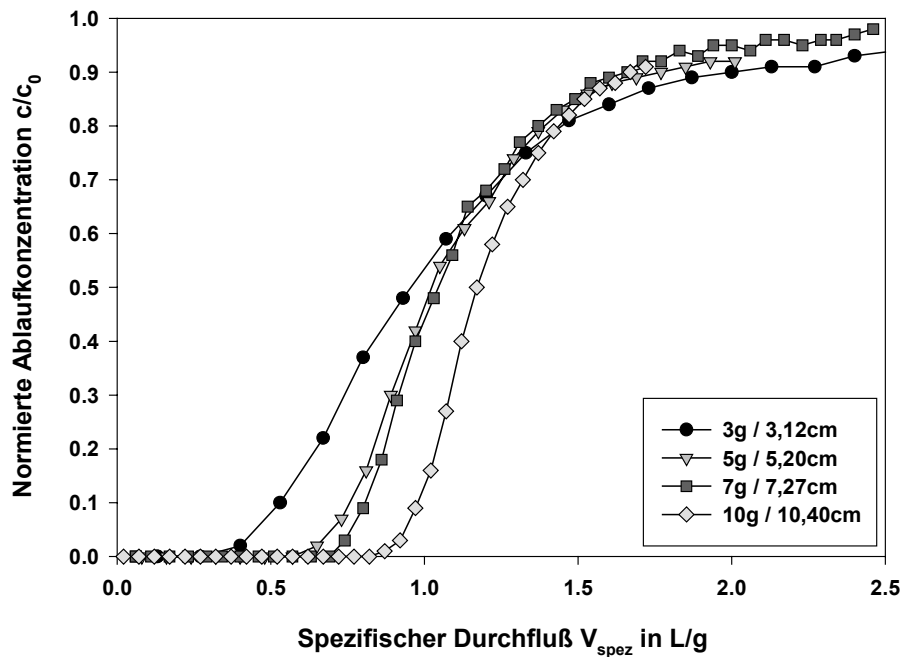


Abb. 7.5 Massenbezogene Durchbruchkurven bei $Q_F=1,2\text{L/h}$ für verschiedene Schütthöhen h Hanfschäben ($d_p=125\text{--}250\mu\text{m}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$)

Tab. 7.4 Beladung des Festbetts bei definierten Durchbruchraten, sowie Gleichgewichtsbeladung bei $c=50\text{mg/L}$ und Langmuirparameter q_m ($d_p=125\text{--}250\mu\text{m}$, $c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$, $Q_F=1,2\text{L/h}$)

Durchbruch in %	3g / 3,12cm q in mg/g	5g / 5,20cm q in mg/g	7g / 7,27cm q in mg/g	10g / 10,40cm q in mg/g
5	29,59	34,40	41,51	46,70
50	48,56	46,73	51,77	55,63
90	60,95	55,51	59,05	61,63
q_{50} in mg/g	67,55	67,55	67,55	67,55
q_m in mg/g	85,90	85,90	85,90	85,90

7.1.4 Variation der Sorptivzulaufkonzentration

In Kapitel 5 wurde festgestellt, daß die Sorptivausgangskonzentration bei der Sorption von Diamantfuchsin an Hanfschäben keinen Einfluß auf die Lage des Sorptionsgleichgewichts hat. Alle ermittelten Meßwerte können mit einer Langmuir-Isothermengleichung beschrieben werden. Abbildung 7.6 zeigt, inwieweit die Zulaufkonzentration die Sorption von Diamantfuchsin im Festbett beeinflusst. Dort sind drei Durchbruchkurven mit Zulaufkonzentrationen von $c_0=10$, 50 und 100mg/L bei einer festen Sorbensmenge von $m=5\text{g}$ und einem Volumenstrom von $Q_F=0,5\text{L/h}$ dargestellt.

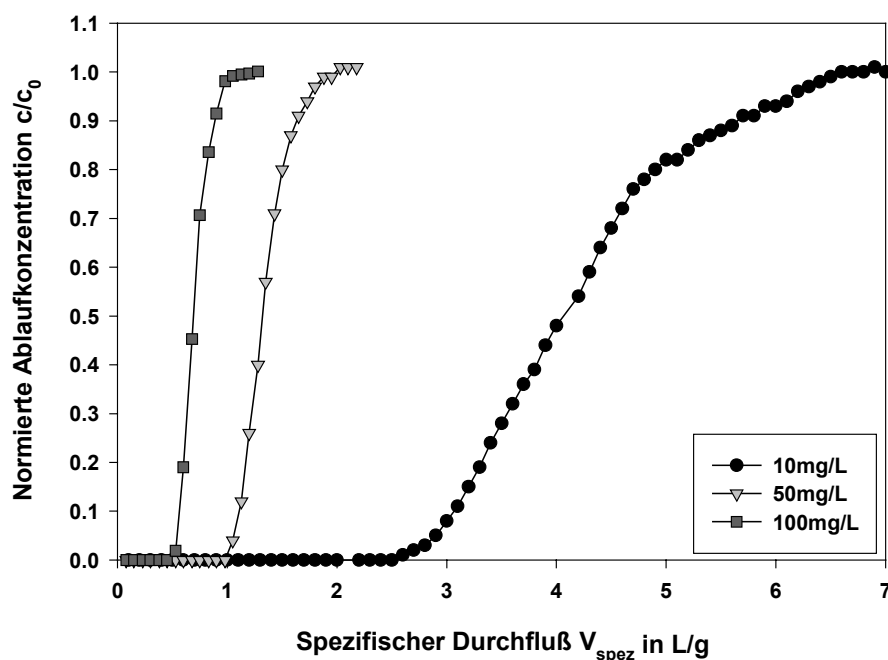


Abb. 7.6 Massenbezogene Durchbruchkurven für verschiedene Zulaufkonzentrationen c_0
Hanfeschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$); Diamantfuchsin ($\text{pH}=4,7$); $Q_F=0,5\text{L/h}$

Da pro Volumeneinheit an Sorptivlösung unterschiedliche Farbstoffmengen transportiert werden, alle übrigen Versuchsparameter aber konstant gehalten sind, bricht das Filter bei der höchsten Zulaufkonzentration am frühesten durch. Bei einer Zulaufkonzentration von $c_0=10\text{mg/L}$ wird erwartungsgemäß die längste Filterlaufzeit erreicht. Um den Einfluß der Sorptivzulaufkonzentration noch genauer zu untersuchen, werden in Abbildung 7.7 die oben gezeigten Durchbruchkurven über der auf die eingesetzte Sorbensmenge bezogenen Farbstoffmasse $V_{\text{spez}} \cdot c_0$ aufgetragen. Bei gleichen erreichbaren Beladungen im Festbett müßten die Durchbruchkurven in diesem Fall deckungsgleich sein. Allerdings werden bei Betrachtung des Isothermenverlaufs in Kapitel 5.1.4 die erreichbaren Beladungen q mit abnehmenden Gleichgewichtskonzentrationen c kleiner. Bei einer Zulaufkonzentration von $c_0=10\text{mg/L}$ liegt die erreichbare Beladung im Gleichgewichtszustand wie in Tabelle 7.5 aufgeführt bei $q=36,42\text{mg/g}$, für $c_0=50\text{mg/L}$ bereits bei $q=67,55\text{mg/g}$ und für $c_0=100\text{mg/L}$ bei $q=75,62\text{mg/g}$.

Tab. 7.5 Beladung des Festbetts bei definierten Durchbruchraten, sowie entsprechende Gleichgewichtsbeladung und Langmuirparameter q_m ($d_p=125-250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$, $\text{pH}=4,7$, $Q_F=0,5\text{L/h}$)

Durchbruch in %	10mg/L q in mg/g	50mg/L q in mg/g	100mg/L q in mg/g
5	29,21	53,89	53,96
50	41,20	63,65	65,27
90	60,10	67,54	70,13
$q_{10,50,100}$ in mg/g	36,42	67,55	75,62
q_m in mg/g	85,90	85,90	85,90

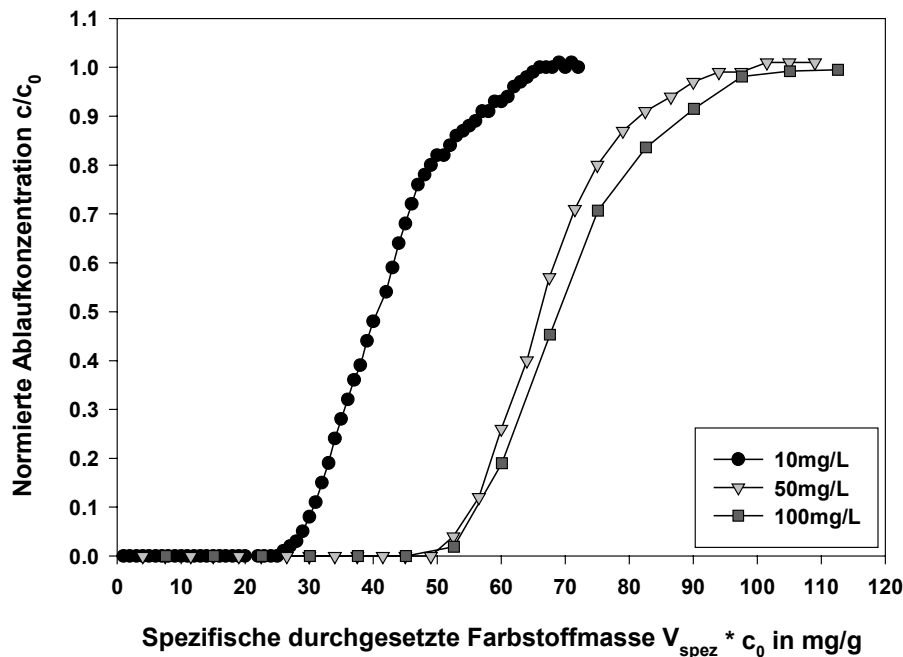


Abb. 7.7 Farbstoffmassenbezogene Durchbruchkurven für verschiedene Zulaufkonzentrationen c_0
Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$); Diamantfuchsin ($\text{pH}=4,7$); $Q_F=0,5\text{L/h}$

Die erreichbaren Beladungen bei einer Zulaufkonzentration von $c_0=50\text{mg/L}$ und 100mg/L sind sich also sehr ähnlich. Die entsprechenden Durchbruchkurven weisen auch eine praktisch gleiche Lage und Form auf. Die Durchbruchkurve des Versuchs bei einer Zulaufkonzentration von $c_0=10\text{mg/L}$ sollte aufgrund der wesentlich geringeren erreichbaren Beladung allerdings stärker als experimentell ermittelt zu kleineren spezifisch durchgesetzten Farbstoffmassen verschoben sein. In Tabelle 7.5 fällt zu diesem Sachverhalt sofort der für dieses Phänomen verantwortliche, nicht zu erklärende hohe Wert für die Festbettbeladung bei einem Durchbruch von 90% auf.

7.1.5 Variation des Sorptivs

Analog zu Abbildung 5.5 wird in Abbildung 7.8 zur Klärung des Sorptionsverhaltens verschiedener kationischer Farbstoffe an naturbelassene Hanfschäben im Festbett das Durchbruchsverhalten von Methylenblau und Diamantfuchsin bei sonst gleichen Versuchsbedingungen betrachtet. Beide kationischen Farbstoffe besitzen ein ähnliches Sorptionsverhalten. Der gewählte Volumenstrom von $Q_F=1,2\text{L/h}$ beeinflusst allerdings den Zeitpunkt des beginnenden Durchbruchs und die Form der Durchbruchskurve von Diamantfuchsin. Die Beladung von Diamantfuchsin im Festbett erreicht bei einem 90%igen Durchbruch nach Tabelle 7.6 nicht die möglichen Werte bei Sorptionsgleichgewicht. Im Gegensatz dazu ist die Durchbruchskurve von Methylenblau steiler. Die Beladung des Festbetts entspricht der Gleichgewichtsbeladung. Die Sorption von Methylenblau an naturbelassene Hanfschäben ist günstig (Kapitel 5.1.6) und der Sorptionsvorgang zeigt einen schnelleren zeitlichen Verlauf als bei Diamantfuchsin.

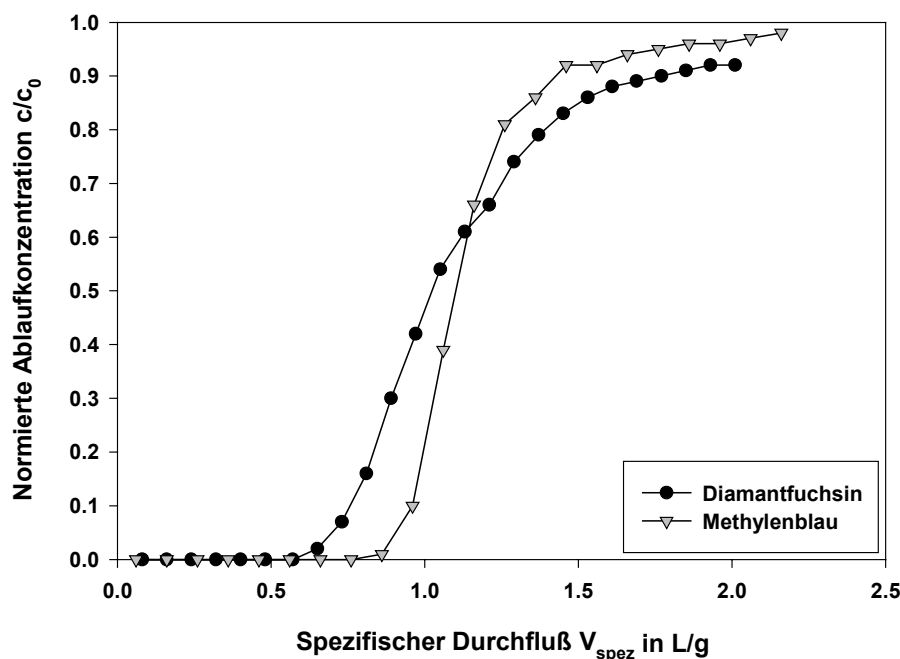


Abb. 7.8 Massenbezogene Durchbruchskurven für Diamantfuchsin und Methylenblau Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$; $c_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$; $Q_F=1,2\text{L/h}$)

Tab. 7.6 Beladung des Festbetts bei definierten Durchbruchsraten, Gleichgewichtsbeladung und Langmuirparameter q_m ($d_p=125-250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$, $c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$, $Q_F=1,2\text{L/h}$)

Durchbruch in %	Diamantfuchsin q in mg/g u. mmol/g	Methylenblau q in mg/g u. mmol/g
5	34,40 / 0,102	47,16 / 0,147
50	46,73 / 0,138	54,71 / 0,171
90	55,51 / 0,164	58,42 / 0,183
q_{50} in mg/g u. in mmol/g	67,55 / 0,200	54,67 / 0,171
q_m in mg/g u. in mmol/g	85,90 / 0,254	69,43 / 0,217

7.1.6 Variation des pH-Werts

Mit zunehmendem pH-Wert wächst die Sorptionskapazität naturbelassener Hanfschäben für kationische Farbstoffe. In Abbildung 7.9 sind Durchbruchskurven der Sorption von Diamantfuchsin bei einem pH-Wert von 4,7 und Verwendung eines Acetatpuffers, bzw. bei unbeeinflusstem pH-Wert aufgetragen. Zusätzlich dargestellt ist der pH-Wert-Verlauf des ungepufferten Versuchs.

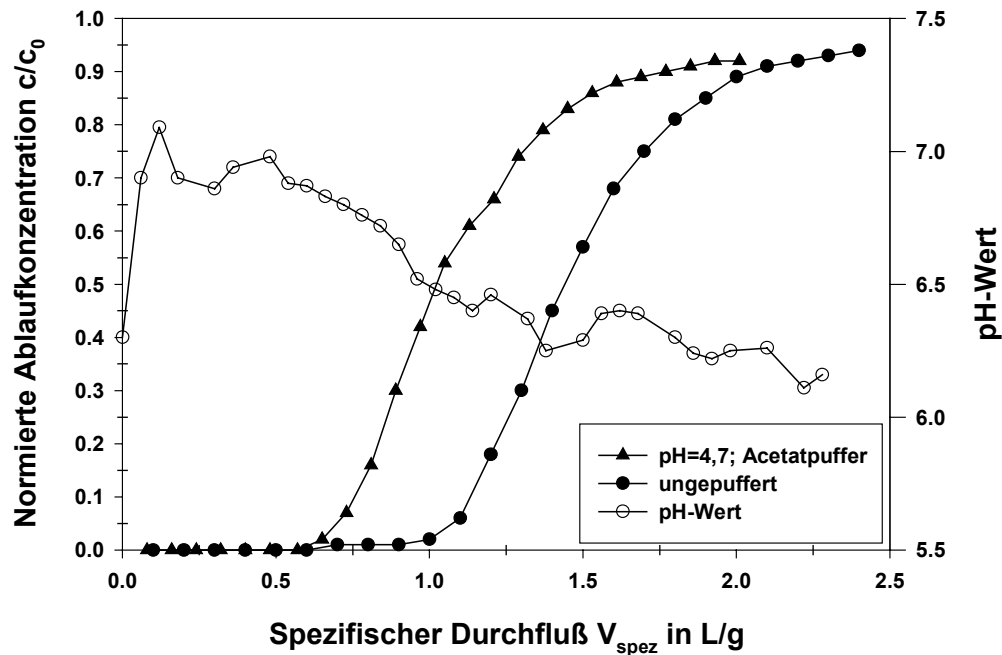


Abb. 7.9 Massenbezogene Durchbruchkurven für verschiedene pH-Werte
Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$); $Q_F=1,2\text{L/h}$

Naturbelassene Hanfschäben erreichen erwartungsgemäß in der ungepufferten Sorptivlösung ($\text{pH}=6-7$) eine größere Sorptionskapazität, der Durchbruch von Diamantfuchsin in den Filterablauf beginnt deshalb später. Durch den gewählten Volumenstrom von $Q_F=1,2\text{L/h}$ wird die Kapazität des Biosorbens für Diamantfuchsin jedoch bis zu einem Farbstoffdurchbruch von 90% nicht vollständig ausgenutzt (Tabelle 7.7).

Tab. 7.7 Beladung des Festbetts bei definierten Durchbruchsraten, sowie Gleichgewichtsbeladung bei $c=50\text{mg/L}$ und Langmuirparameter q_m ($d_p=125-250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$, $c_0=50\text{mg/L}$, $Q_F=1,2\text{L/h}$)

Durchbruch in %	pH=4,7 q in mg/g	un gepuffert q in mg/g
5	34,40	53,75
50	46,73	67,81
90	55,51	74,88
q_{50} in mg/g	67,55	90,73
q_m in mg/g	85,90	110,91

Der Verlauf des pH-Werts des ungepufferten Versuchs in Abbildung 7.9 steigt gleich zu Beginn vom Wert der zulaufenden Sorptivlösung ($\text{pH}=6,0$) auf über $\text{pH}=7$ an und bleibt bis zum beginnenden Durchbruch von Diamantfuchsin in den Filterablauf konstant. Danach fällt der pH-Wert während der gesamten restlichen Versuchsdauer kontinuierlich auf ca. $\text{pH}=6$. Hanfschäben tauschen also offensichtlich nicht nur Protonen aus funktionellen Gruppen gegen Farbstoffkationen aus.

Das hätte eine von Beginn an stetige Verringerung des pH-Werts zur Folge. Vielmehr findet vermutlich ein Ionenaustausch gegen Kationen, wie z.B. Na^+ , K^+ oder Ca^{2+} statt. Diese in Lösung gehende Kationen besitzen allerdings keinen Einfluß auf den pH-Wert (Mortimer, 1987). Zur Klärung des experimentell beobachteten pH-Wert-Verlaufs ist es zunächst erforderlich, den sauren pH-Wert der Ausgangslösung zu erklären. Diamantfuchsin ist in entionisiertem Wasser gelöst, welches durch CO_2 -Absorption aus der Luft leicht sauer wird. Des Weiteren dissoziiert Diamantfuchsin in ein tertiäres Carbeniumkation und ein Chloridanion. Das Chloridanion besitzt als Salz einer starken Säure keinen Einfluß auf den pH-Wert. Das Carbeniumkation allerdings ist ein Salz einer schwachen Base und es entstehen Protonen, wie in Abbildung 7.10 dargestellt.

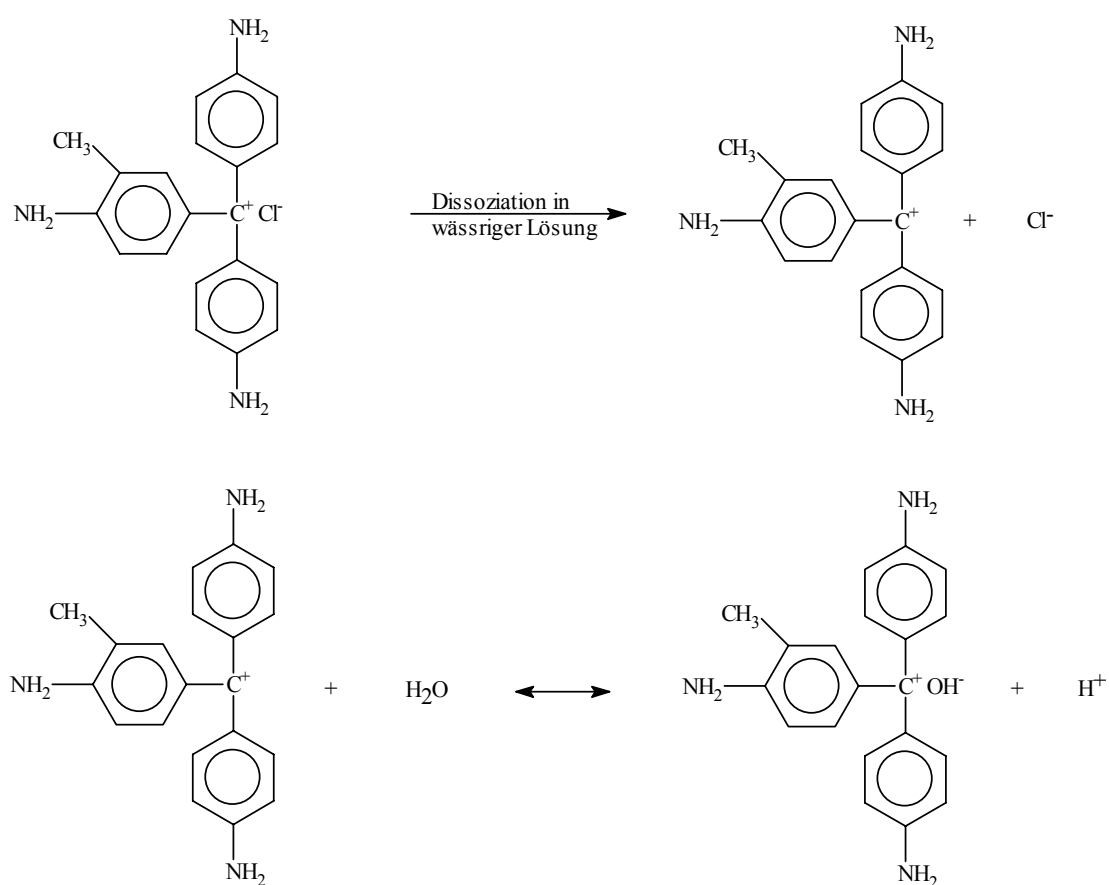


Abb. 7.10 Verhalten von Diamantfuchsin in wässriger Lösung

Mit beginnender Sorption konkurrieren Protonen und Carbeniumkationen um die zur Verfügung stehenden Austauschplätze auf der Oberfläche naturbelassener Hanfschäben. Der pH-Wert steigt und bleibt anschließend bei vollständiger Farbstoffentfernung im Festbett konstant. Mit einsetzendem Durchbruch des Farbstoffs sinkt dann auch wieder der pH-Wert, bis bei vollständigem Durchbruch am Filterablauf der pH-Wert der Sorptivausgangslösung gemessen wird.

7.1.7 Vergleichende Diskussion der Filterversuche

Die Ergebnisse der vorgestellten Versuche haben gezeigt, daß naturbelassene Hanfschäben in einem Festbett zur Sorption kationischer Farbstoffe eingesetzt werden können. Voraussetzung hierfür war die Verwendung von Fraktionen mit hinreichend kleinem Partikeldurchmesser. Nur bei den Fraktionen $d_p=50-125\mu\text{m}$ und $d_p=125-250\mu\text{m}$ ließen sich gleichmäßige, scharfe Beladungs- und Konzentrationsprofile beobachten. Die Fraktion $d_p=250-500\mu\text{m}$ ließ sich nicht genügend verdichten und es traten Kanalströmungen auf. Eine Ursache hierfür war sicherlich die durch die Aufbereitung mit einer Schneidmühle bedingte stäbchenförmige Gestalt der Partikel.

Durch das günstige Gleichgewicht der Sorption von Diamantfuchsin und Methylenblau an Hanfschäben traten ab einer Mindestschütthöhe konstante Muster der Beladung auf, was zu einem linearen Zusammenhang zwischen eingesetzter Sorbensmasse und Durchbruchgrad führte. Bei einem Volumenstrom von $Q_F=0,5\text{L/h}$ befindet sich das System von Diamantfuchsin und naturbelassenen Hanfschäben nahe dem Gleichgewichtszustand. Die Sorptionskinetik spielt hier eine noch untergeordnete Rolle. Schon ab einem Volumenstrom von $Q_F=0,7\text{L/h}$ jedoch wird der Einfluß der Kinetik sichtbar. Aus der Form der Durchbruchkurven läßt sich schließen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Stofftransports die Diffusion im Sorbenskorn ist.

Die Sorptivzulaufkonzentration und der pH-Wert der Sorptivlösung beeinflussen das Durchbruchverhalten wie man es aus den ermittelten Gleichgewichtsisothermen erwartet. Durch die höhere erreichbare Gleichgewichtsbeladung bei größerer Zulaufkonzentration und größerem pH-Wert können auf die eingesetzte Sorbensmenge bezogen mehr Farbstoffmoleküle aus der Lösung entfernt werden.

Günstig für die Sorption kationischer Farbstoffe an naturbelassene Hanfschäben im Festbett sind also eine kleine verwendete Partikelgröße und eine große Schütthöhe, wobei man den ansteigenden Druckverlust und die Gefahr der Verstopfung berücksichtigen muß, ein kleiner Volumenstrom, eine Sorptivzulaufkonzentration, bei der die maximal mögliche Sorbensbeladung erreicht wird und ein hoher pH-Wert.

Prinzipiell kann aufgrund dieser Versuche die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Verwendung von Biosorbentien im Festbett einem Einrührungsverfahren vorzuziehen ist. Bei Filterverfahren stellt der Effekt des Ausblutens der Biosorbentien zudem kein so großes Problem dar wie bei Einrührungsverfahren. Das Ausbluten beschränkt sich nämlich auf eine sehr kurze Zeit zu Beginn des Filterversuchs. Damit wird im Gegensatz zur kontinuierlichen Suspendierung naturbelassener Biosorbentien im Wasserstrom nur ein geringer Anteil des behandelten Wassers mit den wasserlöslichen Sorbensinhaltsstoffen belastet.

Zur Frage der Reproduzierbarkeit der Filterversuche mit naturbelassenen Hanfschäben sind in Abbildung 7.11 die Ergebnisse zweier Experimente mit gleichen Versuchsbedingungen aufgetragen. Trotz der naturgegebenen Inhomogenität der Biosorbentien und nicht auszuschließenden experimentellen und analytischen Fehlern ist die Reproduzierbarkeit der Filterversuche mit naturbelassenen Hanfschäben gut.

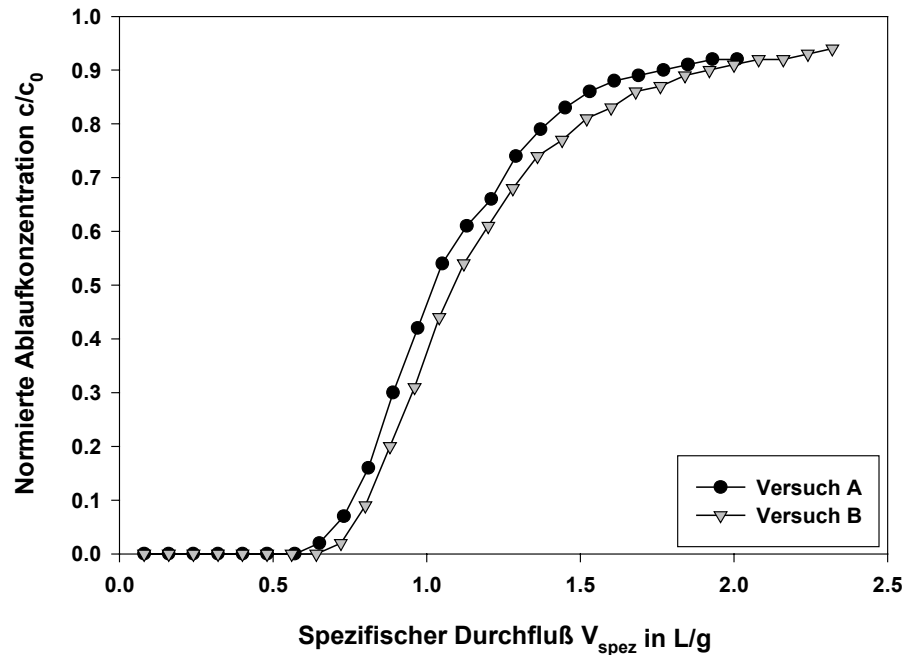


Abb. 7.11 Massenbezogene Durchbruchskurven zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit
Hanfschäben ($d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$); $Q_F=1,2\text{L/h}$

7.2 Modellierung der Sorption von Einzelstoffen im Festbett

7.2.1 BDST-Modell

7.2.1.1 Beschreibung des BDST-Modells

Das BDST-Modell wurde erstmals 1973 von *Hutchins* propagiert und hat seine Ursprünge in Arbeiten von *Bohart und Adams (1920)*. Das BDST-Modell (Bed-Depth / Service-Time-Model) versucht, die Betriebszeit t_F eines Filters mit der Schütthöhe h auf der Grundlage von Vorversuchen vorzuberechnen. Außerdem werden die Einflüsse bei Änderung des Volumenstroms Q_F und der Zulaufkonzentration c_0 vorausberechnet. Viele Autoren (z.B. *McKay, 1984, Low, 1990, Walker 1997*), die sich mit Biosorption beschäftigen, verwenden dieses Modell mit großem Erfolg zur Beschreibung ihrer Durchbruchskurven.

Für die Anwendung des Modells müssen Durchbruchskurven bei verschiedenen Schütthöhen h aufgenommen werden. Die Betriebszeit bis zum jeweiligen festgelegten Durchbruch in Prozent wird über der Schütthöhe des Filterbetts aufgetragen. Man erhält dann die in Abbildung 7.11 auf der nächsten Seite gezeigte Darstellung. Besteht ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen, so kann die Betriebszeit bis zum Durchbruch für beliebige Schütthöhen vorausgesagt werden.

Der lineare Zusammenhang wird im folgenden BDST-Gerade genannt. Da durch Kompressibilität und Quellungserscheinungen bei den als Biosorbentien eingesetzten Hanfschäben kein definiertes Festbettvolumen und damit keine definierte Schütthöhe existiert, wird im ursprünglichen Modell die Schütthöhe h durch die Sorbensmasse m ersetzt. Die BDST-Gerade nach *Hutchins (1973)* kann somit abgewandelt durch folgende Gleichung 7.1 beschrieben werden.

$$t_F = a \cdot m + b \quad (7.1)$$

Die Steigung a im abgewandelten BDST-Modell entspricht demnach der Zeit, die die Beladungsfront benötigt, um durch eine Masse von $m=1g$ der Sorbenspackung bei den gewählten Versuchsbedingungen zu wandern. Der Achsenabschnitt auf der Abszisse hat die Bedeutung einer kritischen Sorbensmasse m_{krit} . Diese kritische Sorbensmasse ist die minimale Sorbensmasse, bei der befriedigende Ablaufkonzentrationen c zur Zeit $t_F=0$ bei den Versuchsbedingungen erhalten werden. Der Betrag des Ordinatenabschnitts b ist ein Maß für die Sorptionsrate und wird definiert als die Zeit, die die Beladungszone benötigt, um die kritische Sorbensmasse m_{krit} zu passieren. Die Parameter a und b sind in Gleichung 7.2 und 7.3 definiert. Die Größe q_0 ist dabei die bei der Zulaufkonzentration c_0 bei einem bestimmten Durchbruchwert maximal erreichbare Beladung. Die Modellkonstante k_{BDST} hat die Einheit $L/(h \cdot mg)$.

$$a = \frac{q_0}{c_0 \cdot Q_F} \quad (7.2)$$

$$b = \frac{1}{k_{BDST} \cdot c_0} \cdot \ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) \quad (7.3)$$

7.2.1.2 BDST-Modell bei Variation der eingesetzten Sorbensmasse

In Abbildung 7.11 ist beispielhaft für die Versuche aus Abbildung 7.2 und 7.5 die lineare Abhängigkeit der Betriebszeit t_F in Stunden von der eingesetzten Sorbensmasse m in Gramm bei Durchbrüchen von 5%, 50% und 90% dargestellt. Verwendet wurden naturbelassene Hanfschäben der Partikelgrößenfraktion $d_p=125-250\mu m$. Die Sorptivlösung mit einer Farbstoff-Zulaufkonzentration von $c_0=50mg/L$ Diamantfuchsin bei einem pH-Wert von $pH=4,7$ floß mit einem Volumenstrom von $Q_F=0,5$, bzw. $1,2L/h$ durch die Filterpackung.

Da in allen gezeigten Fällen ein linearer Zusammenhang besteht, läßt sich mit Hilfe der durch die Meßwerte gelegten BDST-Geraden für eine gewählte Betriebszeit die dazu erforderliche Sorbensmasse im Festbett, bzw. die erforderliche Schütthöhe der Filterpackung berechnen. Durch die Ermittlung der BDST-Geradengleichungen lassen sich zudem die Parameter a , q_0 und b des BDST-Modells bestimmen. Diese Parameter sind in Tabelle 7.8. zusammengestellt.

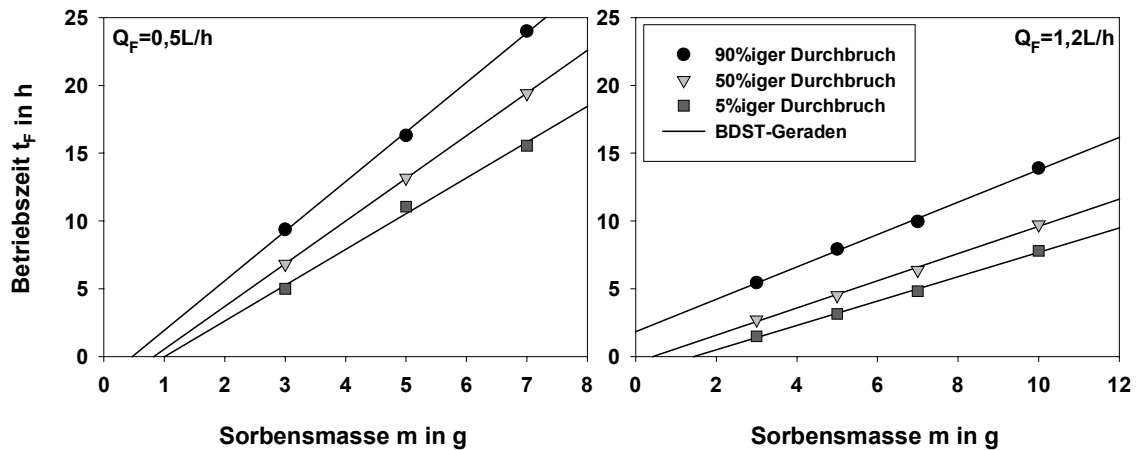


Abb. 7.12 BDST-Modell bei Variation der eingesetzten Sorbensmasse (Hanfschäben; $d_p=125-250\mu\text{m}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$); $Q_F=0,5\text{L/h}$; $Q_F=1,2\text{L/h}$

Tab. 7.8 Parameter a , b und q_0 des BDST-Modells bei Variation der eingesetzten Sorbensmasse (Hanfschäben; $d_p=125-250\mu\text{m}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$)

Durchbruch beim Volumenstrom Q_F	a in h/g	q_0 in mg/g	b in h
90%; 0,5L/h	3,6563	91,41	-1,7196
50%; 0,5L/h	3,1475	78,69	-2,5908
5%; 0,5L/h	2,6400	66,00	-2,6600
90%; 1,2L/h	1,1949	71,69	1,83963
50%; 1,2L/h	1,0031	60,19	-0,4218
5%; 1,2L/h	0,8990	53,94	-1,2961

Interpretationsschwierigkeiten bereitet der negative Wert für die kritische Sorbensmasse im BDST-Modell für einen 90%igen Durchbruch bei einem Volumenstrom von $Q_F=1,2\text{ L/h}$. Dem Modell nach hätte man damit eine positive Betriebszeit des Filters bei einer eingesetzten Sorbensmenge von $m=0\text{g}$. Ebenso entspricht eine einzige vom Modell gelieferte erreichbare Beladung q_0 für einen festgelegten Durchbruchgrad nicht den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 7.1. Hier geht das BDST-Modell von der Ausbildung proportionaler Muster ohne existierende Mindestschütthöhe aus. Die mit Hilfe des Modellansatzes berechneten Werte für q_0 sind außerdem im Vergleich zu den experimentellen Werten aus Kapitel 7.1 zu groß.

7.2.1.3 BDST-Modell bei Variation des Volumenstroms

Mit Hilfe des BDST-Modells ist es möglich, Filterlaufzeiten bei Variation des Volumenstroms vorauszuberechnen. Dazu wird die BDST-Geradengleichung für einen bestimmten Volumenstrom bei einem festgelegten Durchbruch bestimmt. Daraus können Geradengleichungen für beliebige Volumenströme berechnet werden.

Es wird die Steigung a der Ursprungsgleichung 7.1 mit dem Verhältnis aus dem Ursprungsvolumenstrom Q_F und dem neuen Volumenstrom $Q_{F,neu}$ multipliziert. Die so erhaltene Steigung a' ist die Steigung der neuen BDST-Geradengleichung 7.4. Der Parameter b aus Gleichung 7.3 wird beibehalten.

$$a' = a \cdot \frac{Q_F}{Q_{F,neu}} \quad (7.4)$$

Die folgende Abbildung 7.13 zeigt als Auswahl die aus der BDST-Geraden für einen Volumenstrom von 1,2L/h berechneten Geraden für die Volumenströme 0,5L/h und 3L/h bei Durchbrüchen von 5% und 90%.

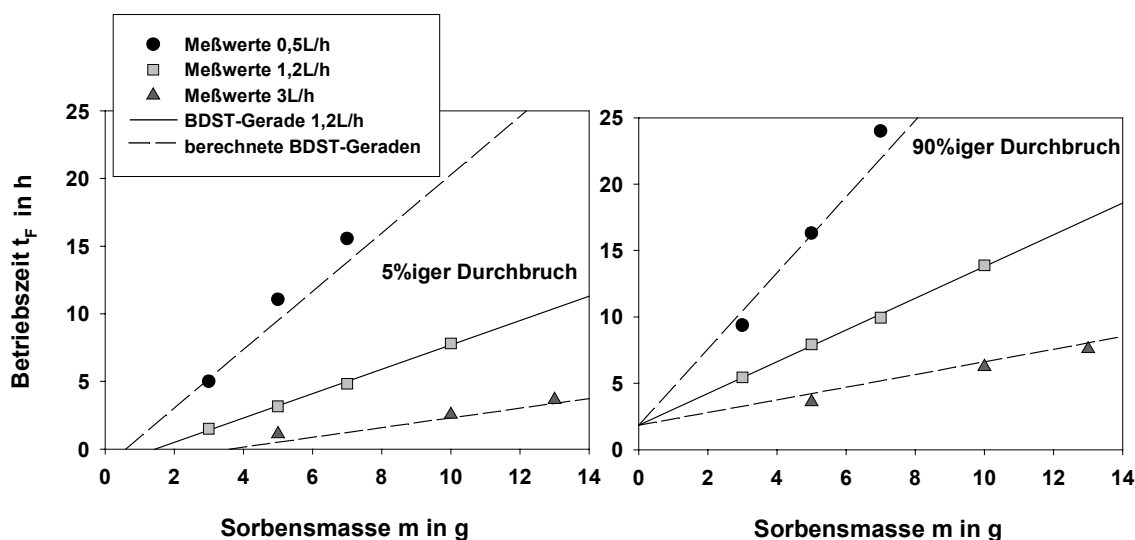


Abb. 7.13 BDST-Modell bei Variation des Volumenstroms (Grundlage: $Q_F=1,2\text{L/h}$)
Hanfeschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$)

Die nach dem BDST-Modell bei Variation des Volumenstroms berechneten Geraden beschreiben bei dem gewählten Fall gut den Verlauf der Meßwerte. Das ändert sich, wenn man die BDST-Gerade bei einem Volumenstrom von $Q_F=0,5\text{L/h}$ als Grundlage zur Berechnung heranzieht. Man erhält so die Ergebnisse, die in Abbildung 7.14 dargestellt sind.

Hier werden die Vorhersagen durch das Modell deutlich schlechter. Während die berechnete BDST-Gerade die Meßwerte für einen Durchbruch von 5% vor allem bei einem Volumenstrom von $Q_F=1,2\text{L/h}$ noch hinreichend gut beschreibt, gibt es zwischen Modell und Experiment bei einem Durchbruch von 90% ausgeprägte Abweichungen. Der Grund dafür ist, daß das System Sorptiv / Sorbens im Festbett bei einem Volumenstrom von $Q_F=0,5\text{L/h}$ hinreichend genügend Zeit zur Gleichgewichtseinstellung hat. Die Versuche bei den größeren Volumenströmen liegen aber immer weiter vom Gleichgewichtszustand entfernt. Die Diffusion im Sorbenskorn spielt eine immer größere Rolle. Die ermittelten Durchbruchkurven besitzen somit, hauptsächlich im Bereich hoher Durchbruchsraten, nicht die gleiche Form (Abbildung 7.4).

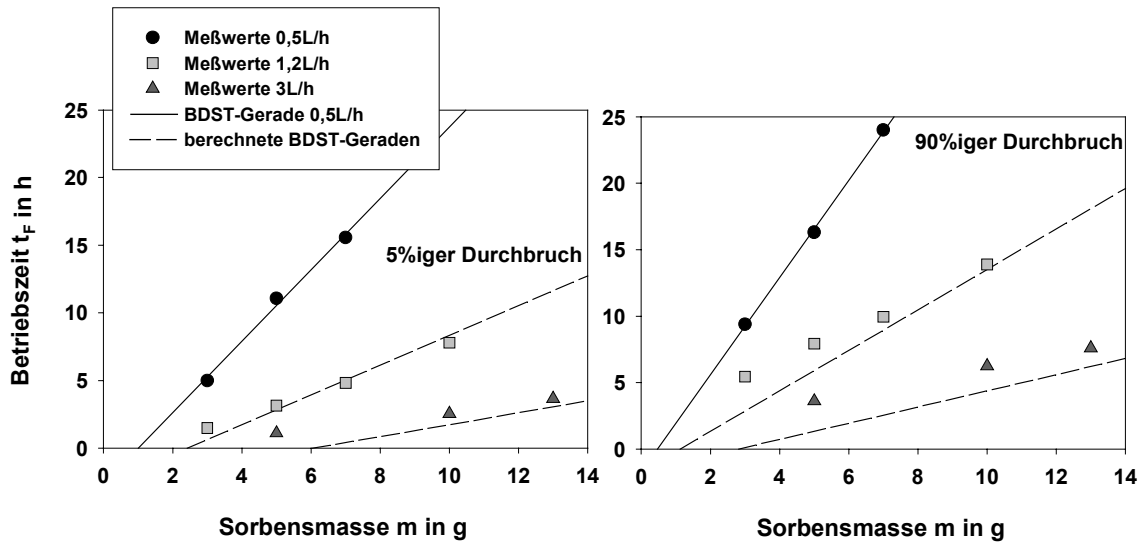


Abb. 7.14 BDST-Modell bei Variation des Volumenstroms (Grundlage: $Q_F=0,5\text{L/h}$)
Hanfeschäben ($d_p=125\text{--}250\mu\text{m}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$)

Bei kleinen Durchflüssen, also kleinen Durchbruchsraten wie z.B. 5%, wird die Form der Durchbruchskurven durch den Filmdiffusionswiderstand, welcher im betrachteten System praktisch keine Rolle spielt, festgelegt. Dort ist die Form der ermittelten Durchbruchskurven ähnlich. Diese Tatsache erklärt die bessere Beschreibung des 5%igen Durchbruchs durch das BDST-Modell in Abbildung 7.14.

Das BDST-Modell kann also offensichtlich nur für eingeschränkte Volumenstrombereiche Vorhersagen treffen, in denen ähnliche Versuchsverhältnisse vorliegen. Über die Steigung der BDST-Geraden läßt sich die im Modell als Sorptionskapazität bezeichnete Größe q_0 berechnen. Tabelle 7.9 gibt die berechneten Werte im Vergleich zu den experimentell erhaltenen realen Beladungen q aus den Durchbruchskurven bei einer Sorbensmenge von $m=5\text{g}$ und der Beladung q_{50} bei einer Restkonzentration von $c=50\text{mg/L}$ aus der ermittelten Langmuir-Isotherme des Gleichgewichtsversuchs aus Kapitel 5 wider.

Tab. 7.9 q_0 , q und q_m ; Hanfeschäben ($m=5\text{g}$; $d_p=125\text{--}250\mu\text{m}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$)

Durchbruch beim Volumenstrom Q_F	q_0 in mg/g	q in mg/g	q_{50} in mg/g
90%; 0,5L/h	91,41	67,54	67,55
5%; 0,5L/h	66,00	53,89	67,55
90%; 1,2L/h	71,69	55,51	67,55
5%; 1,2L/h	53,94	34,40	67,55
90%; 3L/h	75,12	57,71	67,55
5%; 3L/h	47,03	31,05	67,55

7.2.1.4 BDST-Modell bei Variation der Zulaufkonzentration

Mit dem BDST-Modell kann ebenfalls die Betriebszeit t_F eines Filters bei Änderung der Zulaufkonzentration c_0 vorausberechnet werden. Dabei erhält man die Steigung a^* der neuen BDST-Geradengleichung durch Multiplikation der Steigung a einer Ursprungsgleichung mit dem Verhältnis aus Zulaufkonzentration c_0 und neuer Zulaufkonzentration $c_{0,neu}$ (Gleichung 7.5). Der Parameter b wird nach Gleichung 7.6 zu b^* .

$$a^* = a \cdot \frac{c_0}{c_{0,neu}} \quad (7.5)$$

$$b^* = b \cdot \left(\frac{c_0}{c_{0,neu}} \right) \cdot \frac{\ln(c_{0,neu} - 1)}{\ln(c_0 - 1)} \quad (7.6)$$

Abbildung 7.15 zeigt die aus der Zulaufkonzentration von $c_0=50\text{mg/L}$ berechneten BDST-Geraden für die Zulaufkonzentrationen von $c_0=10\text{mg/L}$ und 100mg/L im Vergleich mit den Meßwerten bei einem Volumenstrom von $Q_F=0,5\text{L/h}$. Die berechneten BDST-Geraden für eine Zulaufkonzentration von $c_0=100\text{mg/L}$ beschreiben die ermittelten Meßwerte gut, während die Meßwerte für eine Zulaufkonzentration von $c_0=10\text{mg/L}$ nur unzureichend vorausgesagt werden. Im diesem Fall beginnt der Filterdurchbruch bei vorgegebener eingesetzter Sorbensmasse im Experiment früher als vom Modell berechnet. Eine Erklärung hierfür ist, daß bei einer Zulaufkonzentration von $c_0=10\text{mg/L}$ die erreichbare Kapazität der Hanfschäben für Diamantfuchsin deutlich geringer ist als bei $c_0=50\text{mg/L}$ und 100mg/L und dieser Sachverhalt vom Modell nicht berücksichtigt wird. Die erreichbaren Kapazitäten der naturbelassenen Hanfschäben für Diamantfuchsin sind bei den beiden letztgenannten Zulaufkonzentrationen sehr ähnlich. Dies würde wie auch schon bei der Modellierung für variable Volumenströme zeigen, daß die Versuchsparameter der vorauszuberechnenden Experimente nahe an den zur Berechnungsgrundlage herangezogenen liegen müssen.

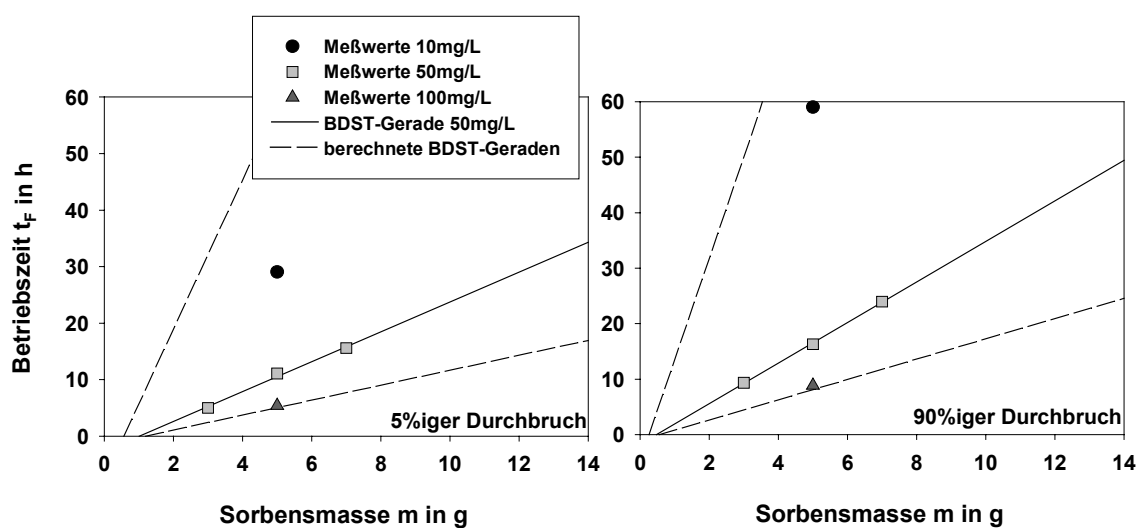


Abb. 7.15 BDST-Modell bei Variation der Zulaufkonzentration (Grundlage: $c_0=50\text{mg/L}$)
Hanfschäben ($d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$); Diamantfuchsin ($\text{pH}=4,7$); $Q_F=0,5\text{L/h}$

7.2.2 Gleichgewichts-Kaskadenmodell

7.2.2.1 Beschreibung des Gleichgewichts-Kaskadenmodells

Das Gleichgewichts-Kaskadenmodell ist eine weitere Möglichkeit, das Sorptionsverhalten von Biosorbentien im Festbett mathematisch zu beschreiben. Der Biosorbentfilter wird dazu durch eine Kaskade von n Rührkesseln ersetzt. Im Gegensatz zum BDST-Modell können hier komplette Durchbruchkurven berechnet werden, wenn die entsprechenden Gleichgewichtsparameter aus der Langmuir-Isothermengleichung und die Parameter des Filterversuchs bekannt sind. Im Modell verweilt die zulaufende Sorptivlösung in jeder einzelnen Rührkesselstufe für die Dauer eines Zeitintervalls Δt , das sich aus der effektiven Aufenthaltszeit τ der Lösung im Festbett und der Anzahl an Rührkesseln n ergibt, Gleichung 7.7.

$$\Delta t = \frac{\tau}{n} \quad (7.7)$$

Dabei stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Flüssig- und Festphase ein. Nach der Berechnung des Gleichgewichts in der ersten Stufe fließt die Lösung in die nächste Stufe ab. Die ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen werden als Zulaufkonzentrationen an die nächste Stufe übergeben und die Gleichgewichtsberechnung wiederholt. Dieser Prozeß erfolgt solange, bis die vorgegebene Anzahl n an Stufen erreicht ist. Anschließend wird die Filterlaufzeit t_F um den Wert des Zeitintervalls Δt erhöht. Die Berechnungen werden nun für die erste Stufe der Rührkesselkaskade wiederholt, wobei die Anfangsbeladungen der Biosorbentien den Gleichgewichtsbeladungen aus dem letzten Rechenschritt entsprechen. Diese Berechnungsschritte werden solange fortgeführt, bis eine als Abbruchkriterium vorgegebene maximale Filterlaufzeit erreicht ist. Zur konkreten Berechnung der Durchbruchkurven stand einerseits das Programm FILORG zur Verfügung, das am ITC-WGT des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelt wurde (Kiefer, 1999). Zu identischen Ergebnissen kommt man auch bei der Benutzung des Softwarepakets MODELMAKER von Cherwell Scientific Publishing Limited.

7.2.2.2 Durchbruchkurven nach dem Gleichgewichts-Kaskadenmodell

Mit den verfügbaren Rechenprogrammen wurden auf der Grundlage der in Kapitel 5 ermittelten Gleichgewichtsparameter die theoretischen Durchbruchkurven der in Kapitel 7.1 durchgeführten Versuche ermittelt. Einziger freier Parameter bei den Berechnungen war die gewählte Anzahl n an Stufen der Rührkesselkaskade, über den die axiale Dispersion aus Sorptionskinetik und Hydrodynamik in die Modellierung einfließt.

In den folgenden Abbildungen werden die auf der Grundlage von bestehendem Sorptionsgleichgewicht berechneten mit den experimentell bestimmten Durchbruchkurven verglichen. Die berechneten Punkte werden durch graue, die Meßwerte durch schwarze Symbole dargestellt. Abbildung 7.16 zeigt zunächst die Durchbruchkurven der Sorption von Diamantfuchsin an $m=5g$ naturbelassene Hanfschäben der Partikelgrößenfraktionen $d_p=50-125\mu m$ und $125-250\mu m$ aus Kapitel 7.1.1 bei einer Sorptivzulaufkonzentration von $c_0=50mg/L$ ($pH=4,7$) und einem Volumenstrom von $Q_F=0,5L/h$.

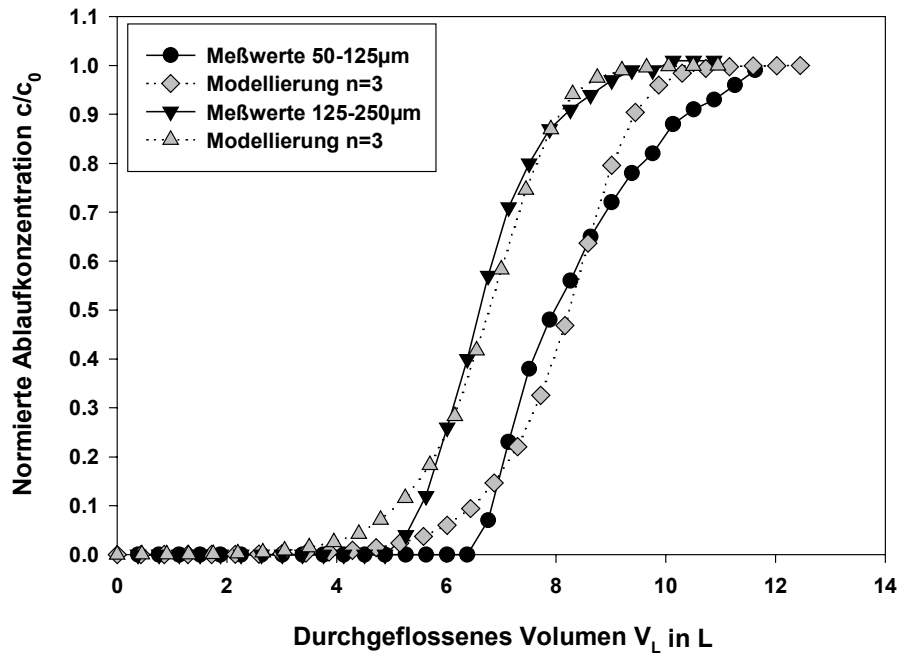


Abb. 7.16 Gleichgewichts-Kaskadenmodell für verschiedene Sorbenspartikelgrößenfraktionen d_p
Hanfeschäben ($m=5g$); Diamantfuchsin ($c_0=50mg/L$, $pH=4,7$); $Q_F=0,5L/h$

Die Übereinstimmung zwischen Meßwerten und mit Hilfe des Modells berechneten Punkten ist sehr gut, besonders bei der Fraktion $d_p=125-250\mu m$. Lediglich der Beginn des Durchbruchs ist im Modell zu kleineren durchgeflossenen Volumina V_L verschoben.

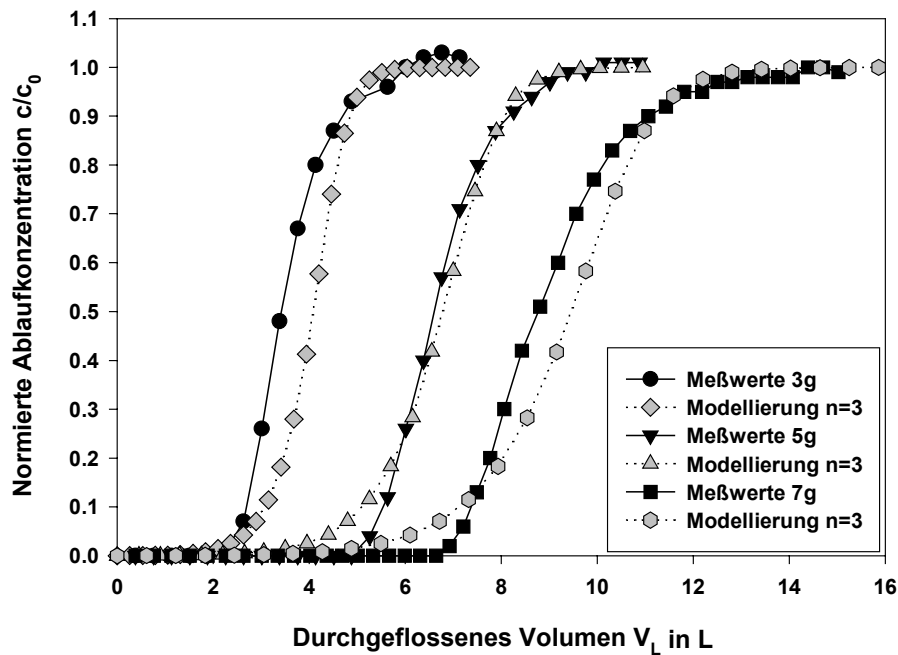


Abb. 7.17 Gleichgewichts-Kaskadenmodell für verschiedene Sorbensmengen m
Hanfeschäben ($d_p=125-250\mu m$); Diamantfuchsin ($c_0=50mg/L$, $pH=4,7$); $Q_F=0,5L/h$

In Abbildung 7.17 werden Meßwerte und berechnete Punkte aus dem Gleichgewichts-Kaskadenmodell bei einer Stufenanzahl von jeweils $n=3$ für die Filterversuche aus Kapitel 7.1.2 bei verschiedenen Sorbentsmengen ($m=3, 5, 7\text{g}$) verglichen.

Als optimale Anzahl an Rührkesselstufen wurde bisher stets $n=3$ gefunden. Bei Variation der Anzahl n an Rührkesselstufen ergeben sich jeweils punktsymmetrische Kurven unterschiedlicher Steilheit mit einem gemeinsamen Wendepunkt bei einer normierten Ablaufkonzentration von $c/c_0=0,5$. Für eine wachsende Anzahl n an Rührkesseln nähert sich das Modell dem eines kolbenförmig durchströmten Rohrreaktors an. Die axiale Dispersion wird vernachlässigbar. Damit gleicht die Form der berechnete Durchbruchskurve einer idealen Durchbruchskurve. Die Durchbruchskurve wird also immer steiler.

Ein etwas anderer Sachverhalt ergibt sich bei der Variation des Einflußparameters Volumenstrom. In diesem Fall zeigte sich bei den experimentell ermittelten Durchbruchskurven ein wachsender Einfluß der Sorptionskinetik. Das Gleichgewichts-Kaskadenmodell, das lediglich den Einfluß der axialen Dispersion berücksichtigt, sollte die Meßwerte nun nicht mehr so gut beschreiben. Vergleiche zwischen Theorie und Experiment sind in Abbildung 7.18 und 7.19 für Durchbruchkurven bei $Q_F=0,7$ und 5L/h bei einer Sorbentsmenge von $m=5\text{g}$, bzw. bei $Q_F=1,2\text{L/h}$ und Sorbentsmengen von $m=3$ und 10g aus Kapitel 7.1.3 dargestellt.

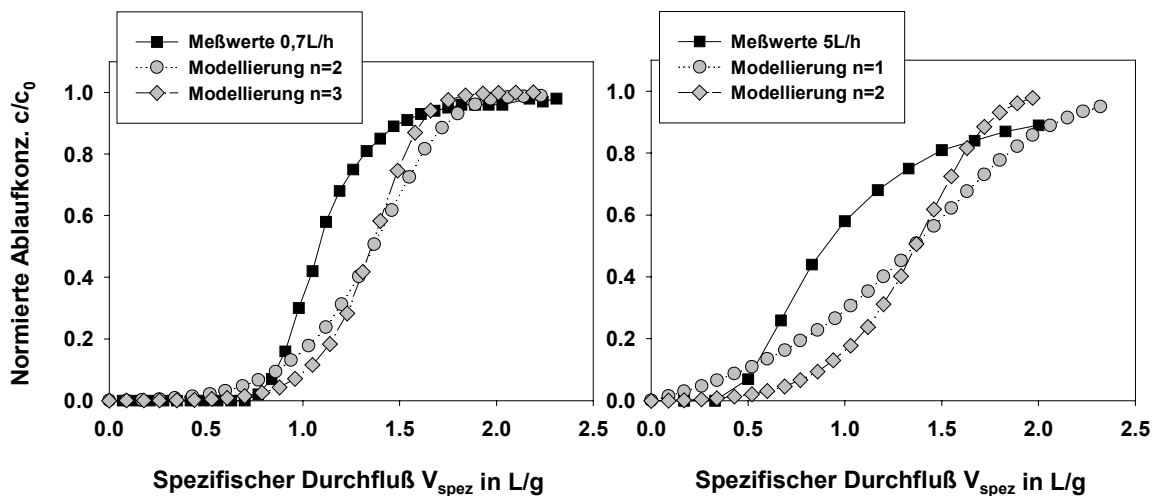


Abb. 7.18 Gleichgewichts-Kaskadenmodell für verschiedene Volumenströme Q_F
Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$; $m=5\text{g}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$)

Tatsächlich lassen sich die experimentell ermittelten Durchbruchkurven mit zunehmendem Volumenstrom immer schlechter mit dem Gleichgewichts-Kaskadenmodell beschreiben. Das hängt zum einen damit zusammen, daß die Durchbruchkurven mit zunehmendem Volumenstrom aufgrund der zunehmenden axialen Dispersion zu immer kleineren spezifischen Durchflüssen verschoben werden, der Durchbruch also immer früher beginnt. Dieses Phänomen läßt sich noch durch eine Verkleinerung der Anzahl n an Rührkesseln im Modell berücksichtigen. Zum anderen ändert sich aber die Form der Durchbruchkurven mit wachsendem Volumenstrom.

Durch den zunehmenden Stofftransportwiderstand im Sorbenskorn weicht die ursprünglich symmetrische Form immer mehr der Form einer rein korndiffusionskontrollierten Durchbruchskurve (*Sontheimer, 1985*). Diese bestimmende Korndiffusion läßt sich durch das Gleichgewichts-Kaskadenmodell nicht mehr beschreiben.

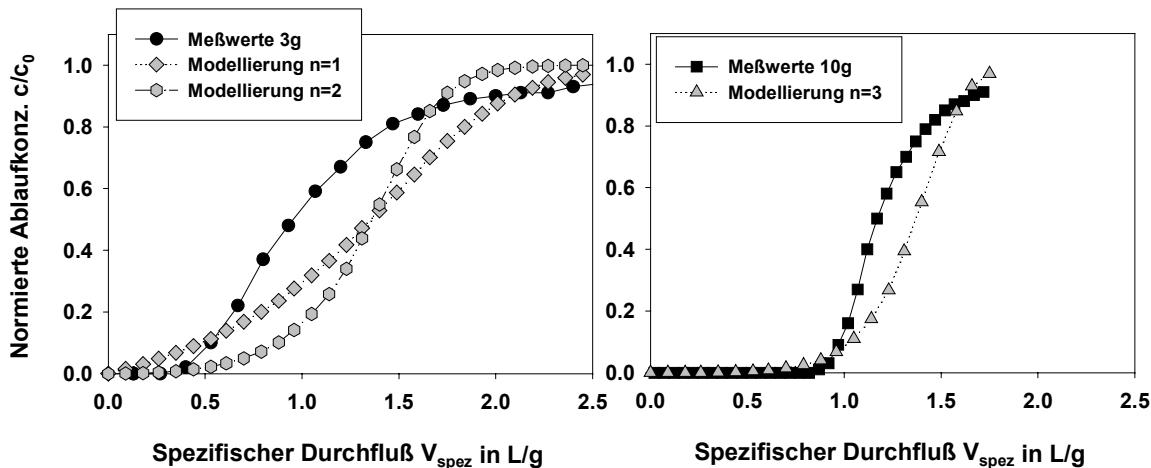


Abb. 7.19 Gleichgewichts-Kaskadenmodell bei $Q_F=1,2\text{L/h}$ für verschiedene Sorbensmengen m Hanfschäben ($d_P=125\text{-}250\mu\text{m}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$)

Der beschriebene Sachverhalt wird noch, wie in Abbildung 7.19 zu sehen, durch eine kleine eingesetzte Sorbensmenge, d.h. durch eine kleine Schütthöhe verstärkt. Bei einer großen Schütthöhe, wie in der rechten Teilabbildung zu erkennen, hat das Konzentrationsprofil im Festbett bei dem vorhandenen günstigen Gleichgewicht der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfschäben genügend Zeit, sich aufzurichten. Die Durchbruchskurve bei einer eingesetzten Sorbensmasse von $m=10\text{g}$ hat deshalb trotz einem Volumenstrom von $Q_F=1,2\text{L/h}$ eine recht steile und annähernd symmetrische Form. Sie läßt sich daher auch mit Hilfe des Gleichgewichts-Kaskadenmodells noch befriedigend beschreiben.

Durch einen Vergleich der Meßwerte mit den berechneten Punkten in den Abbildungen 7.16 bis 7.19 wird auch noch einmal deutlich, daß die erreichbare Kapazität der naturbelassenen Hanfschäben im Festbett durch zunehmenden Volumenstrom und / oder abnehmende Schütthöhe immer geringer wird. Die berechneten Durchbruchkurven sind in diesen Fällen zu größeren spezifischen Durchflüssen V_{spez} verschoben.

Bei Variation der Sorptivzulaufkonzentration analog zu Kapitel 7.1.4 ist bei der gewählten Sorbensmasse von $m=5\text{g}$ und dem gewählten Volumenstrom von $Q_F=0,5\text{L/h}$ eine mathematische Beschreibung der Meßwerte mit dem Gleichgewichts-Kaskadenmodell möglich (Abbildung 7.20). Allerdings wurde im Experiment bei einer Zulaufkonzentration an Diamantfuchsin von $c_0=10\text{mg/L}$ eine höhere Festbettbeladung erreicht als aus den Gleichgewichtsversuchen erwartet. Deshalb ist hier die berechnete Durchbruchskurve untypischerweise zu kleineren spezifischen Durchflüssen V_{spez} verschoben.

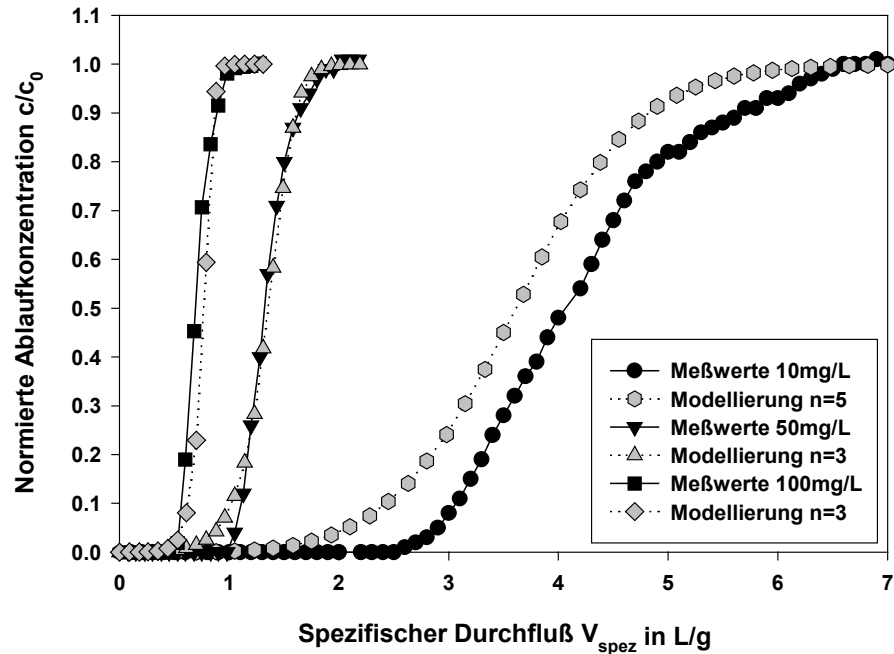


Abb. 7.20 Gleichgewichts-Kaskadenmodell für verschiedene Zulaufkonzentrationen c_0
Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$; $m=5\text{g}$); Diamantfuchsin ($\text{pH}=4,7$); $Q_F=0,5\text{L/h}$

Der Vergleich der Durchbruchkurven von Diamantfuchsin und Methylblau bei der Festbetsorption an naturbelassene Hanfschäben ist in Abbildung 7.21 dargestellt. Die Beschreibung der experimentellen Durchbruchskurve von Methylblau gelingt dabei aus den schon genannten Gründen mit Hilfe des Gleichgewichts-Kaskadenmodells selbst bei einem Volumenstrom von $Q_F=1,2\text{L/h}$. Die Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und den berechneten Punkten ist sehr gut.

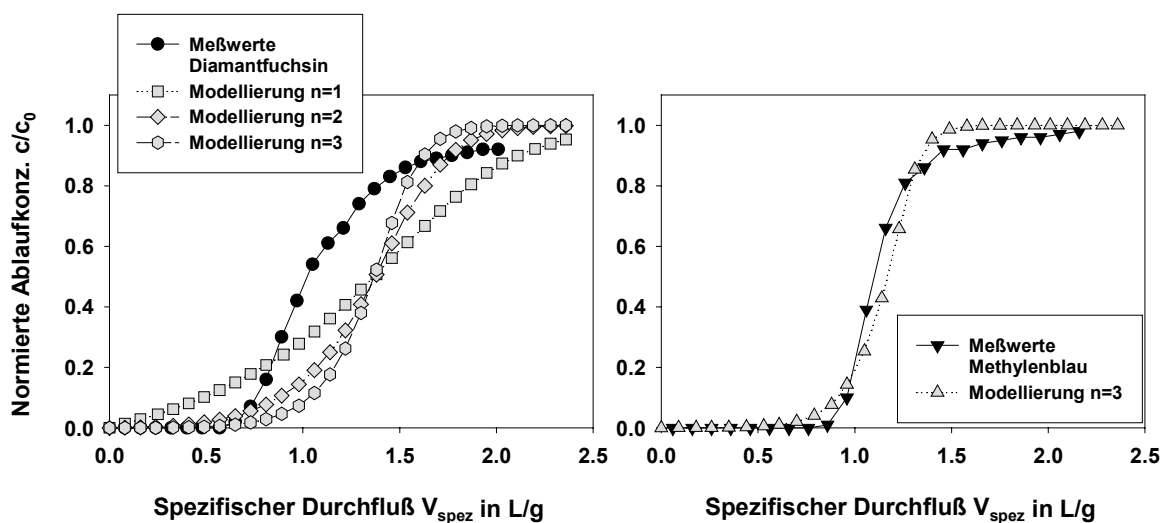


Abb. 7.21 Gleichgewichts-Kaskadenmodell für Diamantfuchsin und Methylblau
Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$; $m=5\text{g}$); $c_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}=4,7$; $Q_F=1,2\text{L/h}$

Auf die Darstellung der Modellierungsergebnisse bei Variation der pH-Werte analog zu Kapitel 7.1.6 wird verzichtet, da sich wie zu erwarten wegen dem gewählten Volumenstrom von $Q_F=1,2\text{L/h}$ die Durchbruchkurven der Sorption von Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfschäben mit dem Gleichgewichts-Kaskadenmodell nur unzureichend beschreiben lassen. Für diesen Fall müßte bei der Modellierung des Festbetts durch eine Rührkesselkaskade nicht von einer vollständigen Einstellung des Sorptionsgleichgewichts in den einzelnen Stufen, sondern von einer zeitabhängigen Sorption ausgegangen werden. Diese Überlegung führt zu einem Kinetik-Kaskadenmodell.

7.2.3 Kinetik-Kaskadenmodell

7.2.3.1 Beschreibung des Kinetik-Kaskadenmodells

Der prinzipielle Aufbau und die prinzipiellen Berechnungsgrundlagen des Kinetik-Kaskadenmodells sind mit dem Gleichgewichts-Kaskadenmodell aus Kapitel 7.2.2 identisch. Anstatt der Berechnung der sich einstellenden Gleichgewichtsbeladungen in jeder Rührkesselstufe nach der Langmuir-Gleichung 3.4 wird nun jedoch eine Zeitabhängigkeit der Sorbensbeladung berücksichtigt.

In jeder modellierten Rührkesselstufe wurden die Gleichgewichtsbeziehungen durch die Ansätze Pseudo-1. oder Pseudo-2. Ordnung ersetzt. Die Parameter q_1 und q_2 , die die Beladungen im Gleichgewichtszustand mit der jeweiligen Sorptivkonzentration beschreiben, wurden analog den Modellierungen in Kapitel 6 aus den Versuchen zum Sorptionsgleichgewicht vorgegeben. Die Parameter k_1 und k_2 wurden aus Kapitel 6 übernommen, bzw. durch Optimierung der Übereinstimmung zwischen Modell und Meßwerten bestimmt. Die Berechnung der Durchbruchkurven erfolgte auf dieser Grundlage mit dem Softwarepaket MODELMAKER von Cherwell Scientific Publishing Limited.

7.2.3.2 Durchbruchkurven nach dem Kinetik-Kaskadenmodell

Mit dem Kinetik-Kaskadenmodell ist es möglich, den maßgeblichen Transportwiderstand bei der Korndiffusion der Sorptivmoleküle bei hohen Volumenströmen im Filter zu berücksichtigen. Abbildung 7.22 zeigt das Ergebnis der berechneten Durchbruchkurven bei Verwendung des Kinetikansatzes Pseudo-1. und Pseudo-2. Ordnung bei einer Anzahl $n=3$ an Rührkesselstufen. Die Parameter k_1 und k_2 wurden mittels linearer Interpolation aus Tabelle 6.2 übernommen. Vorausgesetzt wurde dabei, daß diese Parameter bei den verwendeten Partikelfractionen d_p gleich sind (Yang, 1999).

Bei der Modellierung der Filterversuche erzielt man offenbar im Gegensatz zu den Batch-Versuche aus Kapitel 6 mit dem Ansatz Pseudo-1. Ordnung die bessere Übereinstimmung zwischen Meßwerten und berechneten Werten. Die Durchbruchkurve bei einem Volumenstrom von $Q_F=5\text{L/h}$ wird durch Verwendung dieses Ansatzes sehr gut beschrieben. Gemessene und berechnete Kurven sind praktisch deckungsgleich. Der Stofftransportwiderstand in der Flüssigkeitsgrenzschicht um das Sorbenskorn spielt offensichtlich bei diesem Volumenstrom keine Rolle mehr. Die Form der Durchbruchkurve wird ausschließlich durch die Diffusion der Sorptivmoleküle im Sorbenskorn bestimmt.

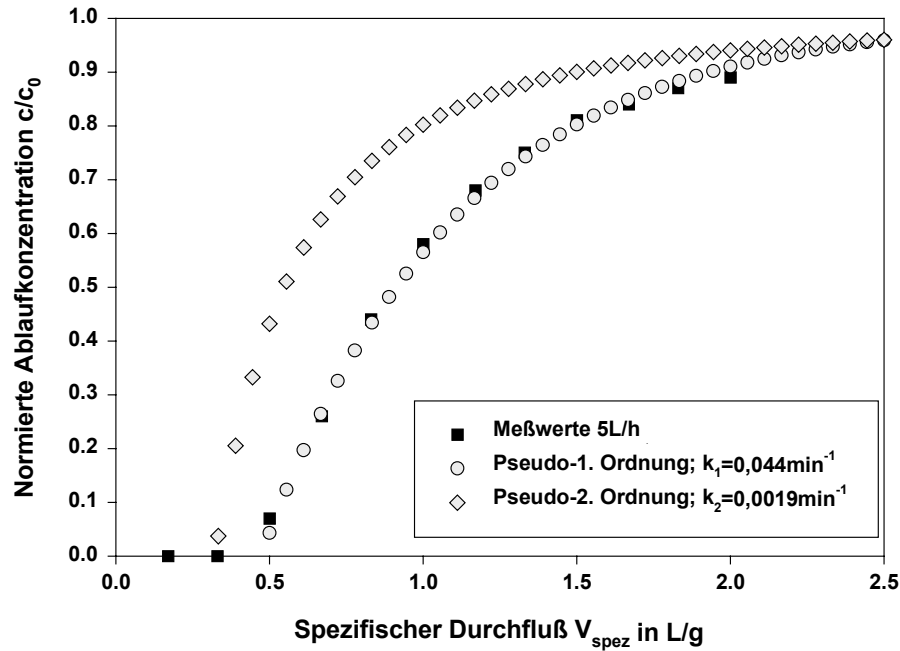


Abb. 7.22 Kinetik-Kaskadenmodell ($n=3$) für einen Volumenstrom von $Q_F=5\text{L/h}$
Hanfschäben ($d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$)

Abbildung 7.23 zeigt gemessene und mit dem Kinetik-Kaskadenmodell berechnete Durchbruchkurven bei einem Volumenstrom von $Q_F=1,2\text{L/h}$ und verschiedenen pH-Werten der Sorptivlösung. Hier ist die Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und dem Modell nicht so gut.

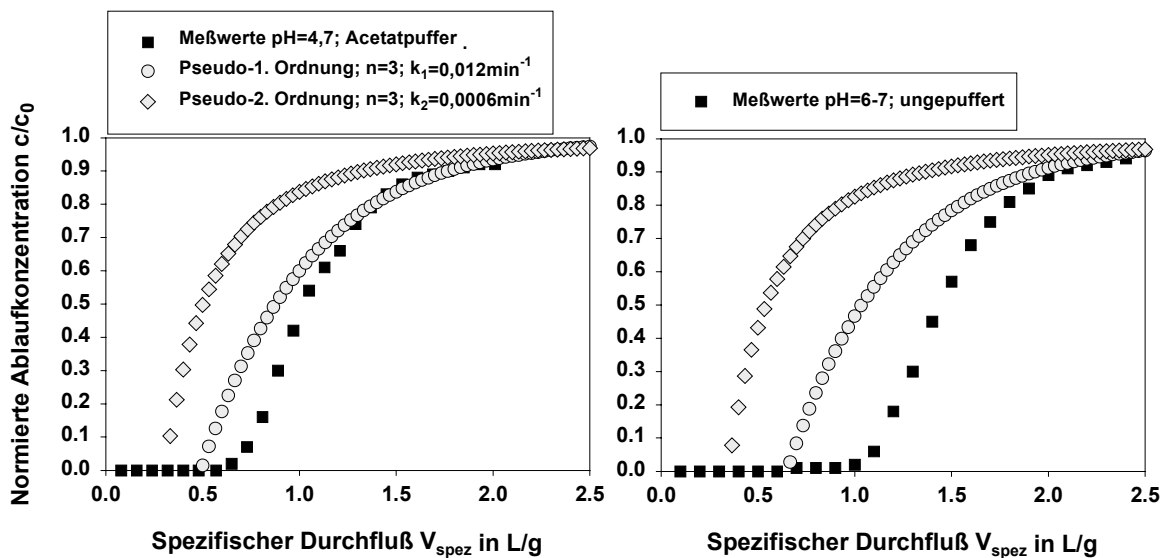


Abb. 7.23 Kinetik-Kaskadenmodell ($n=3$) für verschiedene pH-Werte
Hanfschäben ($d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$, $m=5\text{g}$); Diamantfuchsin ($c_0=50\text{mg/L}$); $Q_F=1,2\text{L/h}$

Lediglich die Bereiche bei hohen Durchbruchraten können nach einer Optimierung der Parameter k_1 und k_2 gut wiedergegeben werden, da die dortige Form der Durchbruchkurven von der Diffusion im Sorbenskorn bestimmt wird. Der beginnende Filterdurchbruch wird bei einem Volumenstrom von $Q_F=1,2\text{L/h}$ offenbar durch die noch nicht zu vernachlässigende Filmkinetik bestimmt und kann mit den ausgewählten Ansätzen nicht befriedigend beschrieben werden. Die Modellierung der Durchbruchkurven für alle untersuchten Volumenströme (Abbildung 7.4) zeigten, daß die ausgewählten Ansätze Pseudo-1. und Pseudo-2. Ordnung zur Berücksichtigung der Sorptionskinetik im Sorbenskorn ab einem Volumenstrom von $Q_F=3\text{L/h}$ die Meßwerte im gesamten Bereich gut beschreiben. Ab diesem Volumenstrom wird offensichtlich der Einfluß der Filmkinetik vernachlässigbar klein.

7.2.4 Vergleichende Diskussion der Modellierung

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß mit dem BDST-Modell Vorhersagen über die erforderliche Schütthöhe, bzw. über die erforderliche einzusetzende Sorbensmenge in einem Festbett bei einer vorgegebenen Betriebszeit getroffen werden können. *Hutchins (1973)* merkte allerdings in der Beschreibung seines Modells bereits an, daß die Versuchsbedingungen (wie z.B. Volumenstrom, Partikelgröße, Zulaufkonzentration, etc.) grundsätzlich im Bereich der Betriebsbedingungen sein sollten, die auch später bei dem zu modellierenden Filter vorherrschen. Die Notwendigkeit dieses Sachverhalts machte sich auch bei den Berechnungen in Kapitel 7.2.1 bemerkbar. In den Fällen, in denen die Parameter des Ausgangsversuchs zu stark von den Bedingungen des vorzuberechnenden Versuchs abwichen, lieferte die BDST-Modellierung nur unzureichende Ergebnisse. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das BDST-Modell ein einfaches Modell ist, das zur überschlagsmäßigen Berechnung von Filterlaufzeiten oder einzusetzenden Sorbensmengen, ähnliche Versuchsverhältnisse vorausgesetzt, eingesetzt werden kann.

Mit dem Gleichgewichts-Kaskadenmodell gelingt es dagegen, ohne vorab durchzuführende Filterversuche und allein mit der Kenntnis der Gleichgewichtsparameter komplette Durchbruchkurven unter Berücksichtigung axialer Dispersion zu berechnen. Die Übereinstimmung zwischen den aus der Theorie berechneten und den Meßwerten ist bei der Sorption des kationischen Farbstoffs Diamantfuchsin an naturbelassene Hanfschäben sehr gut für einen Volumenstrom durch das Filter von nicht mehr als $Q_F=0,5\text{L/h}$, entsprechend einer Filtergeschwindigkeit von $v_F=1,5\text{m/h}$ ($v=2,3\text{m/h}$) und / oder einer großen Schütthöhe h . Ansonsten nimmt der Stofftransportwiderstand im Sorbenskorn eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle ein und muß dementsprechend bei einer Modellierung des Filterverhaltens berücksichtigt werden. Bei dem Kinetik-Kaskadenmodell wurde der Langmuir-Ansatz aus dem Gleichgewichts-Kaskadenmodell durch kinetische Ansätze mit treibendem linearen oder quadratischen Beladungsgefälle im Sorbenskorn ersetzt. Es zeigte sich, daß damit die Durchbruchkurven bei einem gewählten Volumenstrom über $Q_F=3\text{L/h}$ ($v=13,8\text{m/h}$) sehr gut beschrieben werden können. Bei Volumenströmen zwischen $Q_F=0,7$ und 3L/h spielt offenbar die Filmdiffusion eine nicht zu vernachlässigende Rolle. In diesem Bereich kann deshalb der Beginn des Filterdurchbruchs bei der Verwendung der ausgewählten Ansätze zur Sorptionskinetik im Sorbenskorn nur unzureichend wiedergegeben werden.

7.3 Filterversuche mit Textilfärbereiabwasser

In Kapitel 5.3.2 wurde in Gleichgewichtsversuchen gezeigt, daß sich naturbelassene und modifizierte Biosorbentien aus Hanfschäben zur Entfärbung eines Abwassers aus einer Textilfärberei eignen. In Abbildung 7.24 sind Durchbruchskurven der beiden Abwasserfraktionen mit Remazol- und Lanazol-Farbstoffen aus der Viskose- und Wollfärbung der Firma ErpaTex bei einem Volumenstrom von $Q_F=0,5\text{L/h}$ dargestellt. Wie in Kapitel 5.3.2 wurde zunächst das simulierte, der Kanalisation zulaufende Abwasser untersucht (zehnfache Verdünnung der konzentrierten Endflotten). Aufgetragen ist der auf den Anfangswert bezogene Ablaufwert der Absorption über dem spezifischen Durchfluß. Eingesetzt wurden naturbelassene Hanfschäben ($m=5\text{g}$, $h=5,20\text{cm}$) der Größenfraktion $d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$, die in den durchgeführten Gleichgewichtsversuchen entgegen den Erwartungen eine merkliche Entfärbung des Abwassers erreichten.

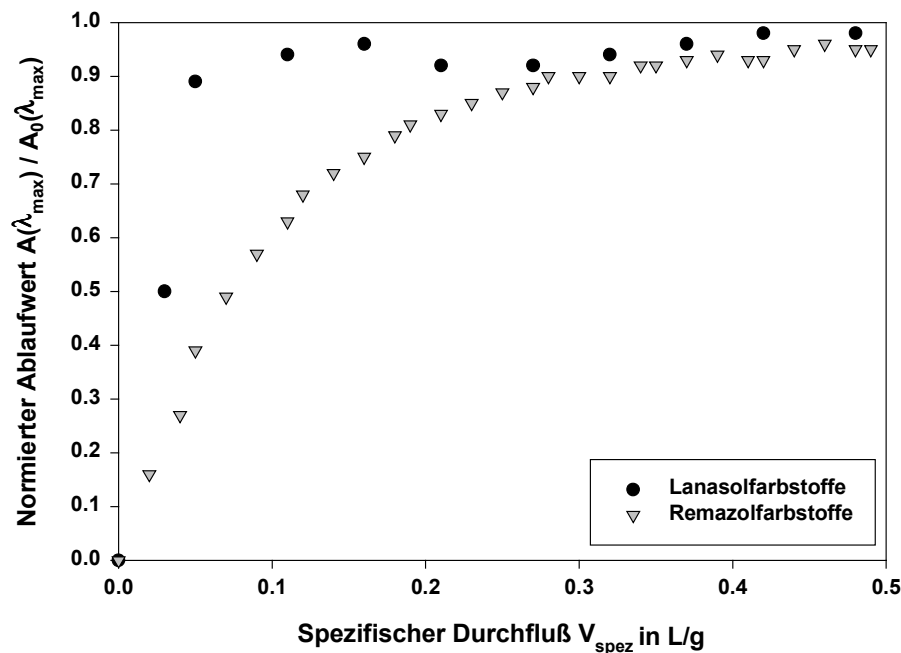


Abb. 7.24 Massenbezogene Durchbruchskurven bei $Q_F=0,5\text{L/h}$; naturbelassene Hanfschäben ($m=5\text{g}$, $d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$); zehnfach verdünnte Endflotten aus der Naturfaserfärbung

Bei den Filterversuchen zeigen die naturbelassenen Hanfschäben jedoch ein völlig unzureichendes Sorptionsvermögen. Die Reaktivfarbstoffe brechen in beiden untersuchten Fällen spontan durch das Festbett durch. Die Ablaufwerte erreichen schon nach einem spezifischen Durchfluß von $V_{\text{spez}}=0,1\text{L/g}$ ($BV=28,6$) für Lanazol-Farbstoffe, bzw. $0,5\text{L/g}$ ($BV=142,9$) für Remazol-Farbstoffe nahezu die Zulaufwerte. Während die Lanazol-Farbstoffe von den naturbelassenen Hanfschäben offenbar nur sehr schlecht sorbiert werden, deutet die Form der Durchbruchkurve für die Remazol-Farbstoffe auf einen ausgeprägten Diffusionswiderstand im Sorbenskorn hin.

Dieser Sachverhalt wird auch durch die Tatsache unterstützt, daß die Sorbenspackung zum Zeitpunkt des Versuchsabbruchs im Bereich des Zulaufs intensiv rot gefärbt ist, während der Rest nur schwach rot erscheint.

Abbildung 7.25 zeigt den Vergleich der Durchbruchkurven bei der Verwendung von naturbelassenen und kationisierten Hanfschäben zur Reinigung des Abwassers aus der Viskosefärbung. Bis auf die sich aufgrund der geringeren Schüttdichte kationisierter Hanfschäben ergebenden Schütthöhe von $h=7,20\text{cm}$ bei $m=5\text{g}$ sind alle sonstigen Parameter mit denen in Abbildung 7.24 identisch.

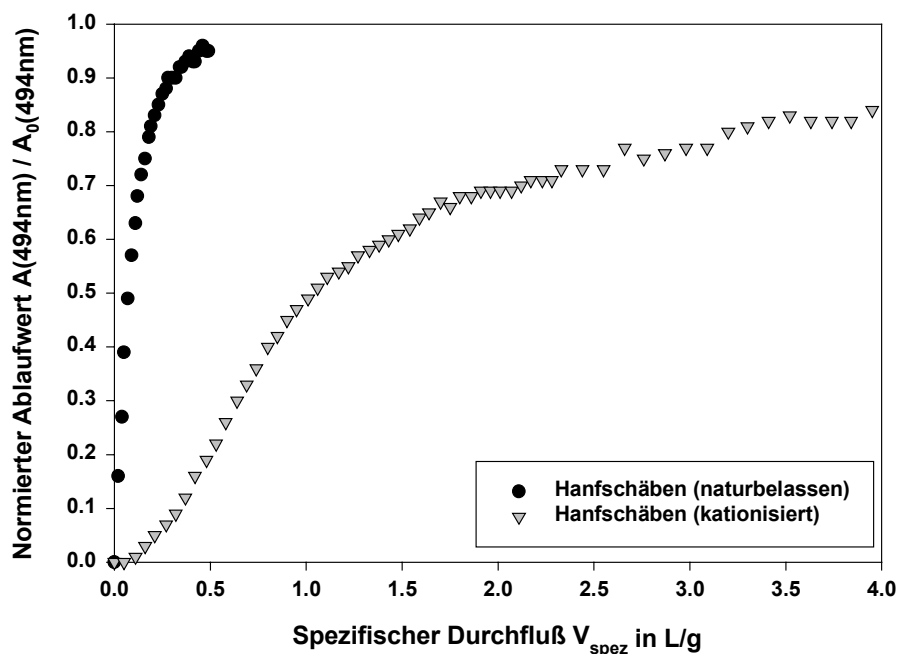


Abb. 7.25 Massenbezogene Durchbruchkurven bei $Q_F=0,5\text{L/h}$; Hanfschäben ($m=5\text{g}$, $d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$); zehnfach verdünnte Endflotte aus der Viskosefärbung mit Remazol-Farbstoffen

Zwar wird das größere Sorptionsvermögen der kationisierten Hanfschäben deutlich, der Durchbruch der Remazol-Farbstoffe beginnt allerdings wiederum sehr früh und die Kurve nimmt einen langgestreckten, flachen Verlauf, was auch hier auf einen ausgeprägten Einfluß der Sorptionskinetik hinweist. Da der Volumenstrom schon sehr niedrig gewählt ist (Filtergeschwindigkeit $v_F=1,5\text{m/h}$) könnte allenfalls eine Erhöhung des Schüttvolumens die Sorption günstig beeinflussen. Damit steigt allerdings auch die Verstopfungsgefahr der Filtersäule mit zunehmender Filterlaufzeit durch suspendierte Teilchen im Abwasser. Genau solche Suspensa machten eine direkte Reinigung des mit Lanazol-Farbstoffen belasteten Abwassers aus der Wollfärbung mit kationisierten Hanfschäben im Festbett nahezu unmöglich. In den Versuchen verstopfte die Filtersäule jeweils nach kurzer Zeit.

Zum Abschluß ist in Abbildung 7.26 das Durchbruchverhalten der Remazol-Farbstoffe durch kationisierte Hanfschäben bei Verwendung der konzentrierten und der verdünnten Endflotten dargestellt.

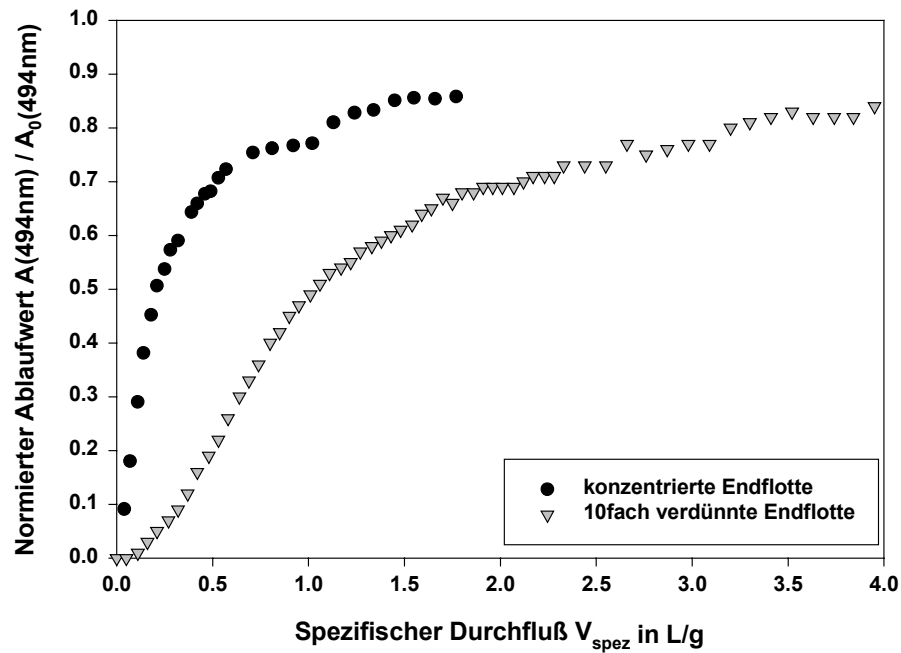


Abb. 7.26 Massenbezogene Durchbruchskurven bei $Q_F=0,5\text{L/h}$; kationisierte Hanfschäben ($m=5\text{g}$, $d_p=125\text{-}250\mu\text{m}$); Endflotten aus der Viskosefärbung mit Remazol-Farbstoffen

Der Durchbruch der konzentrierten Endflotte erfolgt spontan. Das Sorptionsvermögen kationisierter Hanfschäben ist völlig unzureichend. Biosorbentien aus Hanfschäben sind also offenbar nicht zur Entfärbung des Abwassers in einem Filterverfahren geeignet. Aus den positiven Ergebnissen der durchgeführten Versuche zum Sorptionsgleichgewicht läßt sich vielmehr der Schluß ziehen, daß hier ein Einrührungsverfahren analog einer Pulverkohleanwendung vorzuziehen ist.

8. Verwertung beladener Biosorbentien

Biosorbentien, ursprünglich aus pflanzlicher Abfallbiomasse hergestellt, sind nach einem Einsatz in sorptiven Wasserreinigungsverfahren mit Schadstoffen beladen und somit wiederum ein Abfallprodukt. Im Sinne einer ökologischen, rückstandsarmen Abfallwirtschaft, wie sie das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz fordert, muß deshalb der Verbleib erschöpfter Biosorbentien geklärt werden. Zunächst besteht, wie bei konventionellen Sorbentien auch, die Möglichkeit einer direkten stofflichen Wiederverwertung durch Regeneration. Allerdings ist aufgrund der biologischen Abbaubarkeit auch eine Kompostierung denkbar. Eine Alternative dazu ist die thermische Verwertung beladener Biosorbentien.

8.1 Stoffliche Verwertung

8.1.1 Regenerierung beladener Biosorbentien

Die als Ionenaustauscher eingesetzten Biosorbentien können auch wie konventionelle, synthetische Ionenaustauscher regeneriert und anschließend erneut in der Wasserreinigung verwendet werden (z.B. Wase, 1997; Röhricht, 1990). Thermisch modifizierte Biosorbentien entsprechen handelsüblichen Aktivkohlen und können einem Desorptionsverfahren zugeführt und / oder reaktiviert werden (Kienle, 1980). In jedem Fall beschränkt die relativ geringe physikalische und chemische Stabilität der Biosorbentien ihre Lebensdauer auf wenige Anwendungszyklen. Allgemein wird deshalb in der Literatur bei der Verwertung beladener Biosorbentien die sogenannte „Wegwerfstrategie“ empfohlen. Damit ist gemeint, daß die Biosorbentien nach ihrem Gebrauch anderweitig stofflich oder thermisch verwertet werden.

In Regenerationsversuchen wurde trotzdem versucht, beispielhaft den kationischen Farbstoff Diamantfuchsin mit Hilfe von Säuren von der Oberfläche beladener naturbelassener Hanfschäben zu desorbieren (Abbildung 8.1). Dazu wurde die Sorbensmenge von $m=1\text{g}$ vollständig beladener Hanfschäben ($d_p=125\text{--}250\mu\text{m}$) aus einem Filterversuch ($c_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$, $Q_F=0,5\text{L/h}$) in $L=100\text{mL}$ einer bestimmten Säurelösung gegeben und nach einer Kontaktzeit $t=24\text{h}$ die Farbstoffkonzentration in der abfiltrierten Lösung bestimmt. Die Anfangsbeladung mit Diamantfuchsin betrug $q_0=67,54\text{mg/g}$, die Endbeladung q wurde anhand einer Massenbilanz ermittelt.

Die verwendete Phosphor-, Salz-, Schwefel- und Salpetersäure wurden jeweils mit einer Massenkonzentration von 30% eingesetzt und so in Art und Konzentration mit denen der durchgeführten Modifikationen der Biosorbentien mit Säuren in Kapitel 3.1.1.2 identisch. Damit ist bei einer wiederholten Verwendung der regenerierten Hanfschäben ein Vergleich der Entfernungsleistungen von regenerierten und entsprechend säuremodifizierten Materialien möglich. Diese Form der Regenerierung ist demnach eine Modifizierung der naturbelassenen Hanfschäben. Sie kann so nach einer erstmaligen Verwendung naturbelassener Materialien die Sorptionseigenschaften bezüglich Kationen wesentlich verbessern.

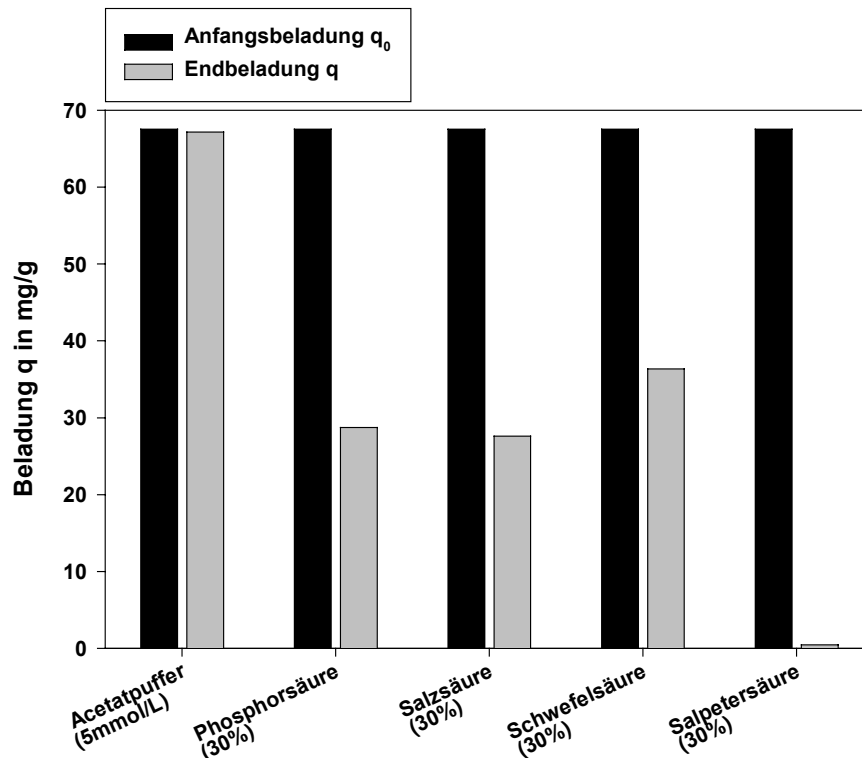


Abb. 8.1 Anfangs- und Endbeladungen bei Regenerationsversuchen von mit Diamantfuchsin beladenen Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$, $m/L=1\text{g/L}$, $q_0=67,54\text{mg/g}$, $c_0=0\text{mg/L}$, $\text{pH}=4,7$)

Die Hanfschäben konnten nur teilweise regeneriert werden. Bei der Verwendung von Phosphor-, Salz- und Schwefelsäure verblieb ein großer Anteil des Diamantfuchsin an der Hanfschäbenoberfläche. Lediglich mit Salpetersäure gelang eine vollständige Regeneration. Zum Vergleich wurde ein Regenerationsversuch durchgeführt, bei dem als Desorptionslösung eine Acetatpufferlösung verwendet wurde. Mit dieser Acetatpufferlösung, wie sie auch bei den Versuchen zum Sorptionsgleichgewicht eingesetzt wurde, ließ sich kein Sorptiv von den Hanfschäben desorbieren.

Entsprechende Ergebnisse erhielt auch *McKay (1987)* bei der Regeneration von mit Methylenblau und anderen kationischen und anionischen Farbstoffen beladenen pflanzlichen Biosorbentien. Er gelangte zu dem Schluß, daß naturbelassene Biosorbentien praktisch nur kationische Farbstoffe in einem kombinierten Ionenaustausch- und chemischen Bindungsprozeß sorbieren. Physisorption spielt wegen der kleinen spezifischen Oberfläche naturbelassener Biosorbentien keine wesentliche Rolle.

Mit allen säureregenerierten Hanfschäben wurden erneut Versuche zum Sorptionsgleichgewicht durchgeführt. Ermittelt wurden die erreichbaren Entfernungsleistungen bei festgelegten Bedingungen für Diamantfuchsin. Die noch teilweise beladenen regenerierten Hanfschäben erzielten dabei ähnliche Entfernungsleistungen, wie sie auch für direkt modifizierte Hanfschäben gefunden wurden. Die ursprünglich naturbelassenen Hanfschäben werden also durch die Regeneration mit Säuren modifiziert und erreichen so die entsprechend hohen Sorptionskapazitäten.

8.1.2 Kompostierung beladener Biosorbentien

Aufgrund der geringen bis vernachlässigbaren Kosten vor allem für naturbelassene Biosorbentien und der generell geringen physikalischen und chemischen Stabilität ist die Wirtschaftlichkeit einer Regenerierung beladener Biosorbentien fraglich. Vielmehr bietet sich stets der Einsatz frischer, unbeladener Biosorbentien an. Zu klären ist dann aber der Verbleib der Biosorbentien nach einem Einsatz in der Wasserreinigung. Ein Vorteil von Biosorbentien gegenüber konventionellen Sorbentien ist die biologische Abbaubarkeit des Materials. Sofern die Biosorbentien nicht mit Schwermetallen beladen sind, ist deshalb eine Kompostierung möglich. Zurück bleibt ein Produkt mit Düngecharakter, das z.B. wieder in der Landwirtschaft eingesetzt werden kann (*Meisch, 1998*).

8.2 Thermische Verwertung

Die in der Literatur am häufigsten vorgeschlagene Verwertungsmethode für beladene Biosorbentien ist die thermische Verwertung (z.B. *Edgehill, 1998; Lassak, 1996; Hartmeier, 1994; Berends, 1992; El-Geundi, 1991; Poots, 1978*). Biologisches Material auf Cellulosebasis ist leicht brennbar. Hanfschäben besitzen z.B. einen unteren Heizwert von $H_u=15450\text{kJ/kg}$ (*BAFA, 1999*). Biosorbentien können so etwa in Müllheizkraftwerken zur Erhöhung des Heizwertes benutzt werden. Bei hoher Beladung mit Schwermetallen ist auch ein Einsatz als Zuschlagstoff bei der metallurgischen Verhüttung und damit eine Rückgewinnung der Metalle denkbar. Generell ist die Nutzung des Heizwertes von Biosorbentien ein zusätzlicher Beitrag zur Wirtschaftlichkeit von Biosorptionsverfahren.

9. Fazit

Mit produktionsintegrierten Verfahren wurde in den letzten Jahren in der Industrie versucht, Schadstoffemissionen sowohl unter ökonomischen wie auch ökologischen Gesichtspunkten weiter zu senken. Nun wächst durch strenger werdende EU-Grenzwerte auch wieder das Interesse an End-of-Pipe-Verfahren (*Eccles, 1995*). Eine Alternative zu konventionellen Reinigungsstufen der industriellen, bzw. kommunalen Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung können dabei Biosorptionsverfahren sein, sofern diese kostengünstiger und effektiver sind (*Atkinson, 1998*).

Naturbelassene Biosorbentien stehen i.d.R. zu vernachlässigbaren Kosten zur Verfügung. Ein Biosorptionsverfahren kann in bekannten und vielfach erprobten Apparaten durchgeführt werden. Eine teure Regenerierung ist nicht erforderlich, Biosorbentien können thermisch oder biologisch verwertet werden. Allerdings entstehen dadurch mehrfach Beschaffungs- und Entsorgungskosten (*Lassak, 1996*). Ein Kostenvergleich zwischen konventionellen und Biosorptionsverfahren fällt trotzdem meist zugunsten des Biosorptionsverfahrens aus, sofern die ausgewählten Biosorbentien alle zu eliminierenden Zielkomponenten sorbieren (*Eccles, 1995*). Ansonsten kann die Sorption an Biomasse auch als Ergänzung zu einer konventionellen Verfahrensstufe angewendet werden. Die Effektivität und die Laufzeit z.B. eines Aktivkohlefilters kann durch die Entfernung der leicht sorbierbaren Stoffe durch Biosorbentien erhöht werden (*Bousher, 1997*).

Naturbelassene Biosorbentien aus pflanzlicher cellulosehaltiger Biomasse sind schwache Kationenaustauscher und somit nur für spezifische Reinigungsaufgaben einsetzbar. Zur Steigerung der Effektivität müssen Biosorbentien entsprechend ihrem Einsatzgebiet modifiziert werden. Eine Modifizierung steigert allerdings auch die Kosten eines Biosorptionsverfahrens. Neben dieser Einschränkung besitzen Biosorbentien meist die Eigenschaft, in wäßrigen Lösungen anorganische und organische Stoffe auszubluten. Die Umsetzung des Phänomens „Biosorption“ in ein effektives technisches Verfahren ist weiterhin wegen der geringen physikalischen und chemischen Stabilität der Materialien nicht unproblematisch. Ein möglicher Einsatz in Filter- oder Einrührungsverfahren wird deshalb in der Literatur und auch im Rahmen dieser Arbeit kontrovers diskutiert (z.B. *Geier, 1999; Ho, 1999; Butter, 1998; Kratochvil, 1998; Vasconcelos, 1998 u. 1997; Wase, 1997*). Letztendlich muß die Entscheidung über die geeignetste Verfahrensvariante im Einzelfall erfolgen.

In jüngster Zeit versucht man durch die Verwendung von immobilisierten Fermentations-Abfallprodukten, Algen und immobilisierter Bakterienmasse die genannten Nachteile zu umgehen und ein industriell und kommunal einsetzbares Biosorptionsverfahren zu entwickeln (*Tjong, 2000; Aksu, 1999; Volesky, 1999*). Erfolg verspricht man sich dabei von den selektiven, auch ohne Modifikation hohen Sorptionskapazitäten und der durch die Immobilisierung großen physikalischen und chemischen Stabilität. Ein weiteres Einsatzgebiet für Biosorptionsverfahren ist z.B. die Reinigung von Textilfärbereiabwässern in Indien (*Namasivayam, 1994*). Konventionelle Verfahren sind hier zu teuer und deshalb wird bislang ein Großteil der Abwässer ungereinigt in die Vorfluter geleitet. Gerade in Entwicklungs- und Schwellenländern bieten deshalb einfache Biosorptionsverfahren Chancen für eine signifikante Senkung der Umweltbelastungen.

Anhang

A.1 Analytik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den pH-Werten der wäßrigen Probelösungen einerseits bekannte organische und anorganische Inhaltsstoffe mit Hilfe der Analysemethoden UV/VIS-Spektrophotometrie, HPLC, IC und ICP-AES analysiert, andererseits wurden zur Charakterisierung der unbekannten gelösten Substanzen Summen- und Gruppenparameter bestimmt (DOC, CSB, BSB_n, κ). Zur Beschreibung der hergestellten Biosorbentien wurden spezifische Oberflächen und Wassergehalte ermittelt, sowie REM-Aufnahmen erstellt.

A.1.1 pH-Wert

Die Messung des pH-Werts erfolgte mit Hilfe von Einstabmeßketten der Firma Schott und Digital-pH-Metern der Firma Knick. Zur Kalibrierung wurden Titrisol-Pufferlösungen der Firma Merck verwendet.

A.1.2 Farbstoffkonzentration

Die Konzentrationen aller als Sorptive eingesetzten Farbstoffe in wäßriger Lösung wurden photometrisch bestimmt. Es wurde jeweils die Absorption der Probelösung mit definiertem pH-Wert bei der Wellenlänge $\lambda_{\max}$ ermittelt, bei der die einzelnen Farbstoffe ihr Absorptionsmaximum besitzen. Mit Hilfe von hergestellten Standardlösungen wurden Kalibrierkurven erstellt, daraus dann die Farbstoffkonzentrationen berechnet. Die UV-Absorption bei $\lambda=278\text{nm}$ war außerdem ein Charakterisierungsparameter für die unbekannten organische Wasserinhaltsstoffe in den Probelösungen. Der spektrale Absorptionskoeffizient SAK in $1/\text{m}$ ist dabei der Absorptionswert, bezogen auf eine Küvettenlänge von 1m. Die photometrischen Messungen wurden mit dem UV/VIS-Spektrophotometer HP 8453 der Firma Hewlett Packard in 1cm-Küvetten durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein Einstrahl-Spektrophotometer mit Dioden-Array-Detektor. Der Wellenlängenbereich reicht von 190 bis 1100nm. Die Nullmessungen erfolgten mit deionisiertem Wasser. Für Meßbereiche $<400\text{nm}$ wurden Quarzglasküvetten, für Messungen $>400\text{nm}$ wurden Einweg-Kunststoffküvetten verwendet.

A.1.3 Phenol- und Anilinkonzentration

Die Analytik von 4-Nitrophenol, 2,4-Dichlorphenol und 3-Methoxyanilin erfolgte mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC). Verwendet wurde dazu das Gerät HPLC 1090 mit Dioden-Array-Detektor der Firma Hewlett Packard und eine C18-Trennsäule (ET 250/4 Nucleosil 100-5 C18) der Firma Macherey-Nagel.

Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus entionisiertem Wasser (H_2O) und Acetonitril (MeCN), bzw. aus entionisiertem Wasser und Methanol (MeOH) benutzt. Bei der Analytik von 4-Nitrophenol und 3-Methoxyanilin wurden dem Laufmittel 1% (m/m) Essigsäure (HAc) zugesetzt. Das Injektionsvolumen betrug stets $20\mu\text{L}$ bei einem Volumenstrom an Laufmittel von 1mL/min und bei einer Temperatur von 40°C . Der analysierte Konzentrationsbereich erstreckte sich von 1 bis 100mg/L . Tabelle A.1 gibt nähere Informationen zu den gewählten HPLC-Bedingungen und Abbildung A.1 veranschaulicht die Gradientenfahrrweise der Laufmittel.

Tab. A.1 HPLC-Bedingungen bei der Analytik der Phenole und des 3-Methoxyanilins

	Laufmittel A und B	Detektionswellenlängen	Retentionszeiten
4-Nitrophenol	A: H_2O / HAc B: MeCN / HAc	320nm	5,5min
2,4-Dichlorphenol	A: H_2O B: MeOH	280nm	7,1min
3-Methoxyanilin	A: H_2O / HAc B: MeCN / HAc	280nm	4,0min

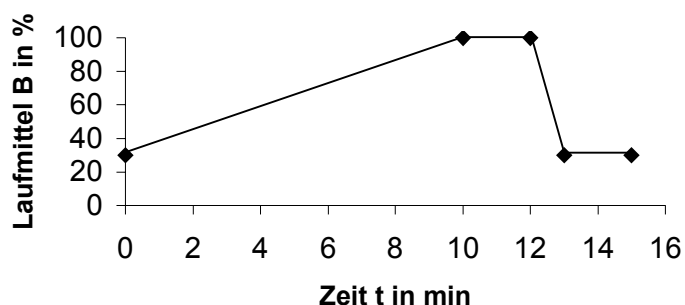


Abb. A.1 Gradientenfahrrweise bei der HPLC-Analytik

A.1.4 Acetat- und Phosphatkonzentration

Die Konzentrationen an Acetat und Phosphat wurden mit Hilfe eines Ionenchromatographen der Firma Dionex bestimmt.

A.1.5 Metallkationenkonzentration

Die Bestimmung der Konzentration an Schwermetallen, Alkali- und Erdalkalimetallen in den Probelösungen wurde vom Labor für Wasser und Umwelt des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Zur Anwendung kam dabei ein Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) der Firma Varian (Liberty 150). Mit diesem durchgeführten Analysenverfahren ist eine Multielementanalyse möglich.

A.1.6 Spezifische Leitfähigkeit

Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit (κ) erfolgte mit einem Konduktometer der Firma Knick (Typ 603).

A.1.7 DOC / CSB / BSB_n

Da sich die Konzentrationen der gelösten organischen Stoffe in einem Wasser nicht direkt bestimmen lassen, werden zur Erfassung Hilfsgrößen verwendet. Es sind dies der gelöste, organisch gebundene Kohlenstoffgehalt (DOC), der Sauerstoffverbrauch bei vollständiger chemischer Oxidation (CSB) und der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_n). Alle drei Größen ergänzen sich und ihre Ermittlung an der gleichen Probe gestattet zusätzliche Angaben über die Zusammensetzung der organischen Wasserinhaltsstoffe.

Gelöster organischer Kohlenstoffgehalt

Der gelöste organische Kohlenstoffgehalt (DOC) einer wäßrigen Lösung ist definiert als der Anteil des in organischen Wasserinhaltsstoffen gebundenen Kohlenstoffs, der sich nicht durch eine Membranfiltration (Porendurchmesser 0,45µm) abtrennen läßt. Die Messungen wurden mit dem Gerät TOC-5000 der Firma Shimadzu mit automatischem Probengeber ASI 5000 durchgeführt. Meßtechnisch bedingt wurde in der vorliegenden Arbeit der nichtflüchtige organische Kohlenstoffgehalt (NPOC) der Lösungen bestimmt. Das ist jener Anteil des DOC, der durch die Begasung der angesäuerten Probelösung mit Sauerstoff nicht ausgetragen wird. Liegen lediglich polare, gut wasserlösliche Substanzen in der Probe vor, so entspricht der NPOC dem DOC. Zur Durchführung der Messungen wurden die Probenlösungen durch Membranfiltration von partikulären Stoffen befreit. 5mL einer Probe wurden mit 2M Salzsäure (50µL) angesäuert. Der dabei in Kohlendioxid umgesetzte anorganische Kohlenstoffgehalt wurde durch einen Sauerstoffstrom ausgetrieben (150mL/min, ca. 2 min). Die wäßrige Probe wurde in einen Ofen injiziert und bei 675°C über einem Platin-Aluminium-Katalysator verbrannt. Die Bestimmung des entstandenen Kohlendioxids erfolgte über einen Infrarotdetektor im Abgasstrom des Ofens. Die Probe wurde 6 bis 8 mal injiziert und aus den Meßwerten wurde der Mittelwert gebildet. Die Kalibrierung erfolgte mit Oxalsäuredihydrat vor jeder Meßreihe.

Chemischer Sauerstoffbedarf

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die zur vollständigen chemischen Oxidation organischer Stoffe benötigt wird. Die Bestimmung erfolgte in einem CSB-Reaktor CR 1000 der Firma WTW durch Oxidation von 2mL Probenlösung mit Kaliumdichromat und Silbersulfat als Katalysator in 50%iger Schwefelsäure bei 148°C für 2 Stunden. Zur Komplexierung des in der Wasserprobe enthaltenen Chlorids wurde Quecksilber(II)sulfat zugesetzt. Die Bestimmung erfolgte in vorgefertigten Reaktionsküvetten C1-1000 (15-160mg/L CSB), bzw. C2-1000 (100-1500mg/L CSB) von WTW. Nach Abkühlen wurde photometrisch (Universal-Photometer MPM 1000, WTW) entweder die Abnahme des Dichromats (C1-1000) oder die Zunahme des Chrom(III)-Ions (C2-1000) gemessen und in den CSB-Gehalt umgerechnet.

Biochemischer Sauerstoffbedarf

Der biochemische Sauerstoffbedarf in n Tagen (BSB_n) ist eine Kenngröße für die Gruppe organischer Verbindungen, die biochemisch oxidiert werden können. Die Bestimmung des BSB_n erfolgte mit einem OxiTop-Meßsystem respirometrisch. Eine Meßflasche mit Magnetrührstäbchen wurde mit einer definierten Menge der sauerstoffgesättigten, gut homogenisierten Probe befüllt. Danach wurde in den Flaschenhals ein mit Natriumhydroxid gefüllter Gummiköcher eingesetzt und die Meßflasche mit einem OxiTop verschlossen. Die Probe wurde nun n Tage bei 20°C gerührt und das Meßsystem ermittelte durch elektronische Drucksensoren im Abstand von 24h den Sauerstoffverbrauch. Dieser ließ sich dann mit der Kenntnis des Probevolumens über eine systemeigene Kalibrierkurve in den BSB_n umrechnen.

A.1.8 Restfeuchte

Die Restfeuchte RF der Biosorbentien, d.h. der Wassergehalt nach der Aufbereitung, wurde durch Differenzwägung vor und nach dem Trocknen einer definierten Sorbensprobe bei 105°C bestimmt. Getrocknet wurde bis zum Erreichen eines konstanten Probegewichts.

A.1.9 Spezifische Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche A_{spez} der Biosorbentien in trockenem Zustand erfolgte durch Stickstoffadsorption nach dem Einzelpunkt-Differenzverfahren nach Haul und Dübgen (DIN 66132). Grundlage des Verfahrens ist die BET-Isotherme, wobei Mehrschichtadsorption berücksichtigt wird. Es wurde das Areameter II von Ströhlein Instruments verwendet. Das Gerät erlaubt die Messung von spezifischen Oberflächen im Bereich von etwa 0,1 bis 1000 m²/g. Zur Entfernung der bereits bei Raumtemperatur an den zu untersuchenden Substanzen adsorbierten Fremdmoleküle und des Wassergehalts werden die Glasmeßgefäße mit den Proben in einem Ausheizthermostaten bei 353K mit trockenem Stickstoff gespült. Das Meßprinzip beruht dann auf dem Einsatz von 2 Glasmeßgefäßen mit gleichen Volumina, von denen das eine mit der Probe gefüllt ist, während das andere als Vergleichsgefäß leer bleibt. Beide Gefäße werden bei Raumtemperatur mit Stickstoff unter Atmosphärendruck gespült und anschließend im Kältebad auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gekühlt. Die Adsorption des Stickstoffs an der Probe bewirkt zwischen beiden Gefäßen einen Druckunterschied, der an einem Manometer angezeigt und mit Hilfe eines Nomogramms in die spezifische Oberfläche umgerechnet wird.

In wäßriger Lösung läßt sich mit Hilfe der Methylenblaumethode (Poots, 1979) eine weitere, zur Sorption des kationischen Farbstoffs zur Verfügung stehende Oberfläche A_{MB} ermitteln (Gleichung A.1). Ein sorbiertes Methylenblaumolekül nimmt dabei eine Fläche von $a_{MB}=6,154 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ ein. N_A ist die Avogadro-Konstante, q_m ist die maximale Beladung aus der Langmuir-Gleichung und M die Molmasse von Methylenblau.

$$A_{MB} = \frac{q_m \cdot N_A \cdot a_{MB}}{M} \quad (\text{A.1})$$

A.1.10 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der hergestellten Biosorbentien wurden am ITC-CPV des Forschungszentrums Karlsruhe und von *Grune (1998)* erstellt.

A.2 Bezugsquellen der Reagenzien

CHMAC, 2,4-Dichlorphenol, Brilliantgelb, Diamantgrün, Fuchsin S, Methylenblau, Remazolschwarz B:
Sigma-Aldrich

DAHP, 4-Nitrophenol, 3-Methoxyanilin, Indigocarmin, Kristallviolett:
Merck

Diamantfuchsin, Viktoriablau:
Riedel-de Haen

A.3 Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m ²
a	Parameter des BDST-Modells	s/g
BV	Bettvolumen	- - -
b	Parameter des BDST-Modells	s
CI	Color Index	- - -
c	Konzentration	mg/L; mmol/L
d	Durchmesser	m
H _u	unteres Wärmepotential	kJ/kg
h	Höhe	m
K _F	Freundlich-Parameter	(mg/g)/(mg/L) ⁿ
K _L	Langmuir-Parameter	L/mg
k	Konstante	verschieden
M	Molmasse	g/mol
m	Masse	g
MV	Molverhältnis	- - -
n	Anzahl an Rührkesseln	- - -
n _F	Freundlich-Exponent	- - -
pH	pH-Wert	- - -
pK _s	pK _s -Wert	- - -

Symbol	Bedeutung	Einheit
Q	Volumenstrom	L/s
q	Beladung	mg/g; mmol/g
q _m	maximale Beladung nach Langmuir	mg/g
RF	Restfeuchte	---
r	Korrelationsmaß	---
T	Temperatur	°C
t	Zeit	s
V	Volumen	L
v	Geschwindigkeit	m/s
w	Anfangssorptionsrate	mg/gmin
X	Dimensionslose Konzentration	---
Y	Dimensionslose Beladung	---

Griechische Symbole und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung	Einheit
ε	Hohlraumvolumenanteil	---
κ	spezifische Leitfähigkeit	μS/cm
λ	Wellenlänge	nm
τ	Aufenthaltszeit	s
υ	mittlere Überströmgeschwindigkeit	m/s

Indizes

Symbol	Bedeutung
0	Anfangswert
1	Ansatz Pseudo-1. Ordnung
2	Ansatz Pseudo-2. Ordnung
10	Wert bei c=10mg/L
50	Wert bei c=50mg/L
100	Wert bei c=100mg/L
BDST	Bed Depth Service Time
eff	effektiv
F	Filter
GGW	Gleichgewichtswert
krit	kritisch
L	Flüssigkeit
MB	Methylenblau
P	Partikel
spez	spezifisch

A.4 Literatur

Aksu, Z. and Yener, J.

Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge
Process Biochemistry 33(6), pp. 649, 1998

Aksu, Z.; Egretli, G. and Kutsal, T.

A comparative study for the biosorption characteristics of Cr(VI) on *C. vulgaris* in a packed bed column
J. Environ. Sci. Health A34(2), pp. 295, 1999

Al-Asheh, S. and Duvnjak, Z.

Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark
Journal of Hazardous Materials 56, pp. 35, 1997

Al-Asheh, S. and Duvnjak, Z.

Binary metal sorption by pine bark: Study of equilibria and mechanisms
Separation Science and Technology 33(9), pp. 1303, 1998

Al-Asheh, S.; Lamarche, G. and Duvnjak, Z.

Investigation of copper sorption using plant materials
Water Quality Research Journal of Canada 33(1), pp. 167, 1998

Alaerts, G. J.; Jitjaturunt, V. and Kelderman, P.

Use of coconut shell-based activated carbon for chromium (VI) removal
Water Sci. Tech. 21, pp. 1701, 1989

Alberts, B.

Molekularbiologie der Zelle
VCH-Verlag, Weinheim, 1990

Allen, S. J.

Equilibrium adsorption isotherms for peat
Fuel 66, pp. 1171, 1987

Allen, S. J.; McKay, G. and Khader, K.

Multi-component sorption isotherms of basic dyes onto peat
Environmental Pollution 52, pp. 39, 1988

Allen, S. J.; Flynn, O. et al.

Peat as an adsorbent for dyestuffs and metals in wastewater
Resources, Conservation and Recycling 11, pp. 25, 1994

Aoyama, M.; Kasai, A. et al.

Adsorption of heavy metal ions by hardwood barks
Cellulose Chem. Technol. 27, pp. 39, 1993

Asfour, H. M.; El-Geundi, M. S. et al.

Equilibrium studies on Adsorption of basic dyes on hardwood
J. Chem. Tech. Biotech. 35A, pp.21, 1985

Asfour, H. M.; El-Geundi, M. S. et al.

Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as an adsorbent
J. Chem. Tech. Biotech. 35A, pp.28, 1985

Atkinson, B. W.

Consideration for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents
Water SA 24(2), pp. 129, 1998

Azab, M. S. and Peterson, PP. J.

The removal of cadmium from water by the use of biological sorbents
Water Sci. Tech. 21, pp. 1705, 1989

Baes, A. U.; Umali, S. and Mercado, R. L.

Ion exchange and adsorption of some heavy metals in a modified coconut coir cation exchanger
Water Science and Technology 34(11), pp. 193, 1996

Badische Naturfaseraufbereitung GmbH

Materialbeschreibung Hanfschäben

Mitteilung der BAFA, Stephanstr. 2, 76316 Malsch, 1999

Bakkaloglu, I.; Butter, T. J.; Hancock, I. C. et al.

Screening of various types biomass for removal and recovery of heavy metals by biosorption
Water Science and Technology 38(6), pp. 269, 1998

Bell, J. PP. and Tsezos, M.

Removal of hazardous organic pollutants by biomass adsorption
J. Water Pollution Control Fed. 59, pp. 191, 1987

Berends, A. und Hartmeier, W.

Biosorption von Schwermetallen im Trinkwasserbereich
Wasser und Boden 8, S. 508, 1992

Berger, L.-M.; Klusin, V. and Rodionov, A.

Stand und Perspektiven der Nutzung von Abprodukten zur Aktivkohleherstellung
Chem. Techn. 40(4), S. 143, 1988

Boehm, H. P.

Funktionelle Gruppen an Festkörperoberflächen
Chemie-Ingenieur-Technik 17, S. 716, 1974

Bohart, G. S. and Adams, E. Q.

Journal of American Chemical Society 42, pp. 523, 1920

Bousher, A.; Shen, X. and Edyvean, G. J.

Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials
Water Research 31(8), pp. 2084, 1997

Brady, J. M.; Tobin, J. M. and Roux, J.-C.

Continuous fixed bed biosorption of Cu²⁺ ions: application of a simple two parameter mathematical model
J. of Chemical Technology and Biotechnology 74, pp. 71, 1999

Bras, I.; Santos, L. and Alves, A.

Organochlorine pesticides removal by pinus bark sorption
Environmental Science and Technology 33(4), pp.631, 1999

Burmester, A. und Kieslich, W.

Beitrag zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften europäischer Baumrinden
Holz als Roh- und Werkstoff 44, S 419, 1986

Bustard, M.; McMullan, G. and McHale, A. P.

Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3
Bioprocess Engineering 19, pp. 427, 1998

Butter, T. J.; Holland, F. S. et al.

The kinetics of metal uptake by microbial biomass
Water Science and Technology 38(6), pp. 279, 1998

Chemviron

Produktinformation zu Aktivkohle F400, 1998

Christen, H. R.

Grundlagen der organischen Chemie
Otto Salle Verlag, Frankfurt / M., 1995

Cloutier, J.-N.; Leduy, A. and Ramalho, R. S.

Peat adsorption of herbicide 2,4-D from wastewaters
The Canadian Journal of Chemical Engineering 63, pp. 250, 1985

Cornel, PP.

Untersuchungen zur Sorption organischer Wasserinhaltsstoffe durch Adsorberharze
Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1983

Couillard, D.

Appropriate wastewater management technologies using peat
J. Environmental Systems 21(1), pp. 1, 1992

Couillard, D.

Review: The use of peat in wastewater treatment
Water Research 28(6), pp.1261, 1994

Danis, T. G. and Albanis, T. A.

Sorption and removal of chlorophenols from aqueous solutions by soil organic matter
Toxicological and Environmental Chemistry 62(1-4), pp. 65, 1997

Deshkar, A. M.; Bokade, S. S. and Dara, S. S.

Modified hardwickia binata bark for adsorption of mercury (II) from water
Water Res. 24(8), pp. 1011, 1990

DIN 66132

Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Stickstoffadsorption
Beuth Verlag, Berlin Köln, 1975

Eccles, H. and Hunt, S.

Immobilisation of ions by biosorption
Society of Chemical Industry, London, 1990

Eccles, H.

Removal of heavy metals from effluent streams – Why select a biological process?
International Biodeterioration & Biodegradation 35, pp. 5, 1995

Edgehill, R. U. and Lu, G. Q.

Adsorption Characteristics of carbonized bark for phenol and pentachlorophenol
J. Chem. Technol. Biotechnol. 71, pp. 27, 1998

Eierdanz, H.

Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie
VCH Verlag, Weinheim, 1996

El-Geundi, M. S.

Colour removal from textile effluents by adsorption techniques
Water Research 25(3), pp.271, 1991

Freer, J.; Palma, G. et al.

Removal and recovery of uranium by modified Pinus Radiata D. Don bark
J. Chem. Tech. Biotechnol. 46, pp. 41, 1989

Gadd, G. M.

Biosorption
Chemistry and Industry 13, pp. 421, 1990

Gadd, G. M.

Microbial control of heavy metal pollution; in: Microbial control of pollution
Cambridge University Press, Cambridge, pp. 59, 1992

Gabrisch, M.

Entfernung von Reaktivfarbstoffen durch Sorption an verschiedene Sorbentien
Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 1999

Gauer, J.

Synthese kationenaktiver Derivate auf Holzbasis und Untersuchungen über ihren Einsatz zur Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1996

Geier, A.

Einsatz von Biosorbentien bei Filterverfahren zur Abwasserreinigung
Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-WGT, Oktober 1999

Gloaguen, V. and Morvan, H.

Removal of heavy metal ions from aqueous solution by modified barks
J. Environmental Science and Health A32(4), pp. 901, 1997

Gonzalez, J. C. et al.

Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials
Carbon 33(8), pp. 1175, 1995

Gonzalez, M. T.; Marcilla, A. et al.

CO₂ activation of olive stones carbonized under different experimental conditions
Carbon 35(1), pp. 159, 1997

Graham, J. R.

Selecting activated carbons
Chemical Processing 60(10), pp. 157, 1997

Grune, J.

Entfernung von organischen Modellsubstanzen aus Wässern mit Hilfe von Sorbentien aus nachwachsenden Rohstoffen
Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-WGT, Mai 1998

Guter, D.

Derivatisierung von Biosorbentien

Seminararbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-WGT, August 1999

Hart, H.

Organische Chemie

VCH Verlag, Weinheim, 1989

Hartmann, L.

Biologische Abwasserreinigung

Springer-Verlag, Karlsruhe, 1992

Hartmeier, W.; Koch, M. und Lassak, R.

Schwermetallentfernung aus Wasser durch Biosorption

Wasser, Luft und Boden 5, S. 32, 1994

Henderson, R. W.; Poonawala, N. A. et al.

Reduction of Hg, Cu, Ni, Cd and Zn in solution by competitive adsorption onto peanut hulls and bark

Environmental Contamination and Toxicology 17(3), pp. 355, 1977

Herer, J.

Hanf

Zweitausendeins, Frankfurt /M., 1993

Hesch, R.

Nachwachsende Rohstoffe

Schriftenreihe der FH Lippe, 1994

Ho, Y. S.; Wase, J. and Forster, C. F.

Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat

Water Research 29(5), pp. 1327, 1995

Ho, Y. S. and McKay, G.

Sorption of dye from aqueous solution by peat

Chemical Engineering Journal 70(2), pp. 115, 1998

Ho, Y. S. and McKay, G.

Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood

Trans IChemE 76(B), pp.183, 1998

Ho, Y. S. and McKay, G.

A two stage batch sorption optimized design for dye removal to minimize contact time

Trans IChemE 76(B), pp.313, 1998

Ho, Y. S. and McKay, G.

A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith

Resources, Conservation and Recycling 25, pp. 171, 1999

Ho, Y. S. and McKay, G.

Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash

J. Environ. Sci. Health A34(5), pp. 1179, 1999

Ho, Y. S. and McKay, G.

A multi-stage batch sorption design with experimental data

Adsorption Science and Technology 17(4), pp. 233, 1999

Ho, Y. S. and McKay, G.

Pseudo-second order model for sorption processes

Process Biochemistry 34, pp. 451, 1999

Hutchins, R. A.

New method simplifies design of activated carbon systems

Chemical Engineering 80(20), pp. 133, 1973

Jüntgen, H.

Gezielte Herstellung von Porensystemen aus kohlenstoffhaltigem Material

Berichte der Bunsen-Gesellschaft 79(9), S. 747, 1975

Käufer, M., Krause, T. und Schempp, W.

Herstellung kationischer Zellstoffe

Papier 34(12), S. 575, 1980

Käufer, M.

Kinetische Aspekte einer Kationisierungsreaktion an Zellstoff

Papier 35(12), S. 555, 1981

Käufer, M.

Kationisierung von Zellstofffasern–Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion und zur praktische Anwendung

Dissertation, Uni Darmstadt, 1982

Kefala, M.I.; Zouboulis, A. I. and Matis, K. A.

Biosorption of cadmium ions by Actinomycetes and separation by flotation

Environmental Pollution 104(2), pp. 283, 1999

Kiefer, R.

Calculation of filter behaviour for organic systems

Rechenprogramm, Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-WGT, 1999

Kienle von, H. und Bäder, E.

Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung

Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1980

Klose, E. und Heschel, W.

Kohlenstoffadsorbentien für den Umweltschutz

Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig / Stuttgart, 1993

Kratochvil, D. and Volesky, B.

Advances in the biosorption of heavy metals

Trends in Biotechnology 16(7), pp. 291, 1998

Kumar P. P. and Dara, S.

Utilisation of agricultural wastes for decontaminating industrial/domestic wastewaters from toxic metals

Agricultural Wastes 4, pp. 213, 1982

Kunz, P. P.

Behandlung von Abwasser

Vogel Verlag, Würzburg, 1995

Laszlo, J. A. and Dintzis, F. R.

Crop residues as ion-exchange materials

J. of Applied Polymer Science 52, pp. 531, 1994

Laszlo, J. A.

Removing acid dyes from textile wastewater using biomass for decolorization

American Dyestuff Reporter 83(8), pp. 17, 1994

Laszlo, J. A.

Electrolyte effects on hydrolyzed reactive dye binding to quaternized cellulose

Textile Chemist and Colorist 27(4), pp. 25, 1995

Laszlo, J. A. and Simkovic, I.

Chemical strategies for producing anion exchangers from lignocellulosic residues

In: Ion Exchange Developments and Applications, The Royal Society of Chemistry, 1996

Laszlo, J. A.

Preparing an ion-exchange resin from sugarcane bagasse to remove reactive dye from wastewater

Textile Chemist and Colorist 28(5), pp. 13, 1996

Laszlo, J. A.

Regeneration of dye-saturated quaternized cellulose by bisulfite-mediated borohydride reduction of dye azo groups

Environ. Sci. Technol. 31(12), pp. 3647, 1997

Laszlo, J. A.

Solubility and dye-binding properties of quaternized and peroxidase-polymerized kraft lignin

Environmental Technology 20, pp. 607, 1999

Lassak, R.

Biosorption von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen durch pflanzliche Biomasse

Dissertation, Universität Hohenheim, 1996

Lee, C-K.

Removal of some organic dyes by hexane-extracted spent bleaching earth

J. Chem. Tech. Biotechnol. 69, pp. 93, 1997

Linares-Solano, A; Rodriguez-Reinoso, F. and Molina-Sabio, M.

The two-stage air-CO₂ activation in the preparation of activated carbons II

Adsorption Science and Technology 1, pp. 223, 1984

Liversidge, R. M.; Lloyd, G. J.; Wase, D. A. J. and Forster, C. F.

Removal of basic blue 41 dye from aqueous solution by linseed cake

Process Biochemistry 32(6), pp. 473, 1997

Lopez-Gonzalez, J. de D.; Martinez-Vilchez, F. and Rodriguez-Reinoso, F.

Preparation and characterization of active carbons from olive stones

Carbon 18, pp. 413, 1980

Low, K. S. et al.

The removal of cationic dyes using coconut husk as adsorbent
Pertanika 13, pp. 221, 1990

Mc Kay, G.

Color removal by adsorption
American Dyestuff Reporter 69(3), pp. 38, 1980

Mc Kay, G. and Poots, V.

Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent
J. Chem. Tech. Biotech. 30, pp.279, 1980

Mc Kay, G.; Blair, H. S. and Gardner, J. R.

Adsorption of dyes on chitin
J. of Applied Polymer Science 27, pp. 3043, 1982

Mc Kay, G.

Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon
J. Chem. Tech. Biotechnol. 32, pp. 759, 1982

Mc Kay, G.; Blair, H. S. and Gardner, J. R.

The adsorption of dyes onto chitin in fixed bed columns and batch adsorbers
J. of Applied Polymer Science 29, pp. 1499, 1984

Mc Kay, G.; Ramprasad, G. and Mowli, P.

Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions by low-cost materials
Water, air and Soil Pollution 29, pp.273, 1986

Mc Kay, G.; El-Geundi, M. and Nassar, M. M.

Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith
Water Research 22(3), pp.1513, 1987

Mc Kay, G.; Ramprasad, G. and Mowli, P.

Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials
Water Research 21(3), pp.375, 1987

Mc Kay, G.; El-Geundi, M. and Nassar, M. M.

External mass Transport processes during the adsorption of dyes onto bagasse pith
Water Research 22(12), pp.1527, 1988

Mc Kay, G. and Porter, J. F.

Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat
J. Chem. Tech. Biotechnol. 69, pp. 309, 1997

Mc Kay, G.; Vong, B. and Porter, J. F.

A comparison of Langmuir based models for predicting multicomponent metal ion equilibrium sorption isotherms on peat
Process Safety and Environmental Protection 75(3), pp. 171, 1997

Mc Kay, G.; Vong, B. and Porter, J. F.

Isotherm studies for the sorption of metal ions on to peat
Adsorption Science and Technology 16(1), pp. 51, 1998

Mc Kay, G.; Magdy, Y. et al.

Fixed-bed adsorption of dyes on bagasse pith

Adsorption Science and Technology 16(8), pp. 623, 1998

Mc Kay, G. and Ho, Y. S.

Biosorption of copper from waste waters: A review

Separation and Purification Methods 28(1), pp. 87, 1999

Mc Kay, G.; Porter, J. F. and Prasad, G. R.

The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials

Water, Air and Soil Pollution 114, pp. 423, 1999

Meisch, H.-U. und Gauer, J.

Schwermetalle binden mit Holz und Chitin

Nachr. Chem. Tech. Lab 46(10), S. 948, 1998

Merck

ChemDat – Katalog, 1999, URL: <http://www.merck.de/german/Katalog/index.htm>

Molina-Sabio, M.; Caturla, F. and Rodriguez-Reinoso, F.

Influence of the atmosphere used in the carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones

Carbon 33(8), pp. 1180, 1995

Molina-Sabio, M.; Selles, M. J. et al.

Development of porosity in combined phosphoric acid - CO₂ activation

Carbon 34(4), pp. 457, 1996

Mortimer, C. E.

Chemie

Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987

Namasivayam, C. and Kanchana, N.

Waste banana pith as adsorbent for color removal from wastewaters

Chemosphere 25(11), pp. 1691, 1992

Namasivayam, C. and Periasamy, K.

Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution

Water Research 27(11), pp. 1663, 1993

Namasivayam, C.; Kanchana, N. and Yamuna, R. T.

Waste banana pith as adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solutions

Waste management 13, pp. 89, 1993

Namasivayam, C.

Cairpith: An agricultural by-product for the treatment of dyeing wastewater

Bioresource Technology 48, pp. 79, 1994

Namasivayam, C.

Adsorbents for the treatment of wastewaters

Encyclopedia of Environmental Pollution and Control Vol. 1, pp. 30, 1995

Namasivayam, C. and Kadirvelu, K.

Agricultural solid wastes for the removal of heavy metals

Chemosphere 34(2), pp. 377, 1997

Namasivayam, C.

Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith
Bioresource Technology 64, pp. 77, 1998

Nassar, M. M. and El-Geundi, M. S.

Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents
J. Chem. Tech. Biotechnol. 50, pp. 257, 1991

Nassar, M. M.

The kinetics of basic dye removal using palm-fruit bunch
Adsorption Science and Technology 15(8), pp. 609, 1997

Nawar, S. S. and Doma, H. S.

Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products
The Science of the Total Environment 79, pp. 271, 1989

Neubrand, A.

Entfernung von organischen Verunreinigungen aus Wässern mit Hilfe von Biosorbentien
Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-WGT, Dezember 1999

Nickel, W.

Recycling-Handbuch
VDI Verlag, Düsseldorf, 1996

Niu, H. and Volesky, B.

Characteristics of gold biosorption from cyanide solution
Journal of Chemical Technology and Biotechnology 74, pp. 778, 1999

Ozoh, P. T. E.

Adsorption of cotton fabric dyestuff waste water on Nigeria agricultural semi-activated carbon
Environmental Monitoring and Assessment 46(3), pp. 255, 1997

Pollard, S. J. T.; Perry, R. et al.

Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review
The Science of the Total Environment 116, pp. 31, 1992

Poonawala, N. A.; Henderson, R. W. et al.

Removal of heavy metals from wastewater and sludge by adsorption onto solid wastes
Proc. Natl. Conf., Complete Waste Reuse 2nd, AIChE, pp. 241, 1976

Poots, V. J. P.; McKay, G. and Healy, J. J.

The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents - I: Peat
Water Research 10, pp. 1061, 1976

Poots, V. J. P.; McKay, G. and Healy, J. J.

The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents - II: Wood
Water Research 10, pp. 1067, 1976

Poots, V. J. P.; McKay, G. and Healy, J. J.

Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent
J. Water Pollution Control Fed. 50, pp. 926, 1978

Poots, V. J. P.

The specific surfaces of peat and wood

Journal of Applied Polymer Science 23, pp. 1117, 1979

Ramakrishna, K. R. and Viraraghavan, T.

Dye removal using low cost adsorbents

Water Science and Technology 36(2-3), pp. 189, 1997

Randall, J. M.; Tschernitz, J. L. et al.

Modified barks as scavengers for heavy metal ions

Forest Products Journal 26(8), pp. 46, 1976

Rengaraj, S.; Arabindoo, B. and Murugesan, V.

Preparation and characterisation of activated carbon from agricultural wastes

Indian Journal of chemical technology 6, pp. 1, 1999

Rodriguez-Reinoso, F.; Lopez-Gonzalez, J. de D. et al.

The two-stage air-CO₂ activation in the preparation of activated carbons I

Adsorption Science & Technology 1, pp. 211, 1984

Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. and Gonzalez, M. T.

The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons

Carbon 33(1), pp. 15, 1995

Röhricht, M.; Weppen, P. und Deckwer, W.-D.

Abtrennung von Schwermetallen aus Abwasserströmen – Biosorption im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren

Chem.-Ing.-Tech. 62(7), S. 582, 1990

Römpp CD Chemielexikon (Vers. 1.0)

Georg Thieme Verlag, Stuttgart / New York, 1995

Schalk, PP.

Einsatz von Rindenfilterkörpern zur biologischen Güllebehandlung

Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen, Heft 32, Freiburg i. Br., 1993

Schönberger, H.

Reduktion der Abwasserbelastung in der Textilindustrie

Abschlußbericht UBA 10206511, Januar 1994

Schönberger, H.

Ermittlung des aktuellen Standes der Technik für die Einleitung von Abwasser aus Textilveredelungs-betrieben im Hinblick auf den Entwurf zur 6. Novelle des WHG

Gutachten FHI Schmallingenberg, April 1996

Schweiger, PP. et al.

Umweltgerechte Landwirtschaft - Anbauerfahrungen mit Chinaschilf

Landesanstalt fuer Pflanzenbau Forchheim, Merkblatt 5/1994

Schweiger, PP. et al.

Untersuchungen zu pflanzenbaulichen, erntetechnischen und ökonomischen Fragen des Anbaus von Hanf

Landesanstalt fuer Pflanzenbau Forchheim, Info-Heft 9/1996

Sigma-Aldrich

Online – Katalog, 1999, URL: <http://www.sigma-aldrich.com>

Sontheimer, H. et al.

Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1985

Tiltmann, K.

Handbuch Abfallwirtschaft und Recycling

Vieweg Verlag, Braunschweig, 1993

Tiwari, D. P.; Saksena, D. N. and Singh, D. K.

Kinetics of adsorption of Pb(II) on used tea leaves and Cr(VI) on acacia arabica bark

Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing 5(1/2), pp. 79, 1997

Tjong, J.

Untersuchungen zur Sorption von Wasserschadstoffen an Biomasse

Studienarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-WGT, April 2000

Tsezos, M. et al.

Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass

Water Research 23(5), pp.561, 1989

Ullmann, F.

Encyklopädie der technischen Chemie

Verlag Chemie, Weinheim – New York, 1979

Vasconcelos, Teles de L. A. and Gonzalez Beca, C. G.

Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution, 1. Cd(II), Cr(III) and H⁺

European Water Pollution Control 4(1), pp. 41, 1994

Vasconcelos, Teles de L. A. and Gonzalez Beca, C. G.

Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution, 2. Pb(II)

European Water Pollution Control 4(1), pp. 41, 1994

Vasconcelos, Teles de L. A. and Gonzalez Beca, C. G.

Chemical activation of pine bark to improve its adsorption capacity of heavy metal ions, part 1 and 2

European Water Pollution Control 7(1), pp. 41, 1997

Vasconcelos, Teles de L. A. and Gonzalez Beca, C. G.

A study of a continuous-flow process for the removal of Pb(II) ions in aqueous solution using fixed-bed columns packed with natural and activated pine bark

European Water Pollution Control 7(3), pp. 7, 1997

Vasconcelos, Teles de L. A. and Gonzalez Beca, C. G.

A study of a continuous process for the removal of Pb(II) ions in an aqueous solution by natural and ammonia-activated pine bark using a continuous stirred tank reactor (CSTR)

European Water Management 1(1), pp. 43, 1998

Vasquez, G.; Doval, M. D. et al.

Adsorption of heavy metal ions by chemically modified Pinus Pinaster bark

Bioresource Technology 48, pp. 251, 1994

Vaucher, H.

Baumrinden

Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1990

Viraraghavan, T. and Ayyaswami, A.

Use of peat in water pollution control: a review
Can. J. Civ. Eng. 14, pp. 230, 1987

Viraraghavan, T. and Tanjore, S.

Removal of Pentachlorophenol from wastewater using peat
Hazardous Waste & Hazardous Materials 11(3), pp. 423, 1994

Viraraghavan, T. and Mihial, D. J.

Colour removal using peat
Fresenius Environmental Buletin 4, pp. 346, 1995

Viraraghavan, T. and Alfaro, M.

Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite
Journal of Hazardous Materials 57, pp. 59, 1998

Volesky, B.

Biosorption of heavy metals
CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990

Volesky, B. and Holan, Z. R.

Biosorption of heavy metals - Review
Biotechnology Progress 11, pp. 235, 1995

Volesky, B.

Biosorption for the next century
<http://www.mcgill.ca/biosorption/publication/BVspain640/BVspain.htm>; 1999

Walker, G. M. et al.

Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds
Water Research 31(8), pp. 2093, 1997

Wase, J. and Forster, C.

Biosorbents for metal ions
Taylor & Francis, London, 1997

Yang, J. and Volesky, B.

Cd biosorption rate in protonated sargassum biomass
Environmental Science and Technology 33(5), pp. 751, 1999

Yeh, R. Y., et al.

Comparative study of adsorption capacity of various adsorbents for treating dye wastewaters
Intern. J. Environmental Studies 44, pp. 259, 1993

Yoshida, H.; Kataoka, T. et al.

Recovery of direct dye and acid dye by adsorption on chitosan fiber - equilibria
Water Science and Technology 23, pp. 1667, 1991

Zouboulis, A.; Hancock, I. C. et al.

Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption
Journal of Chemical Technology and Biotechnology 74(5), pp. 429, 1999

A.5 Kalibrierkurven

A.5.1 Kationische Farbstoffe

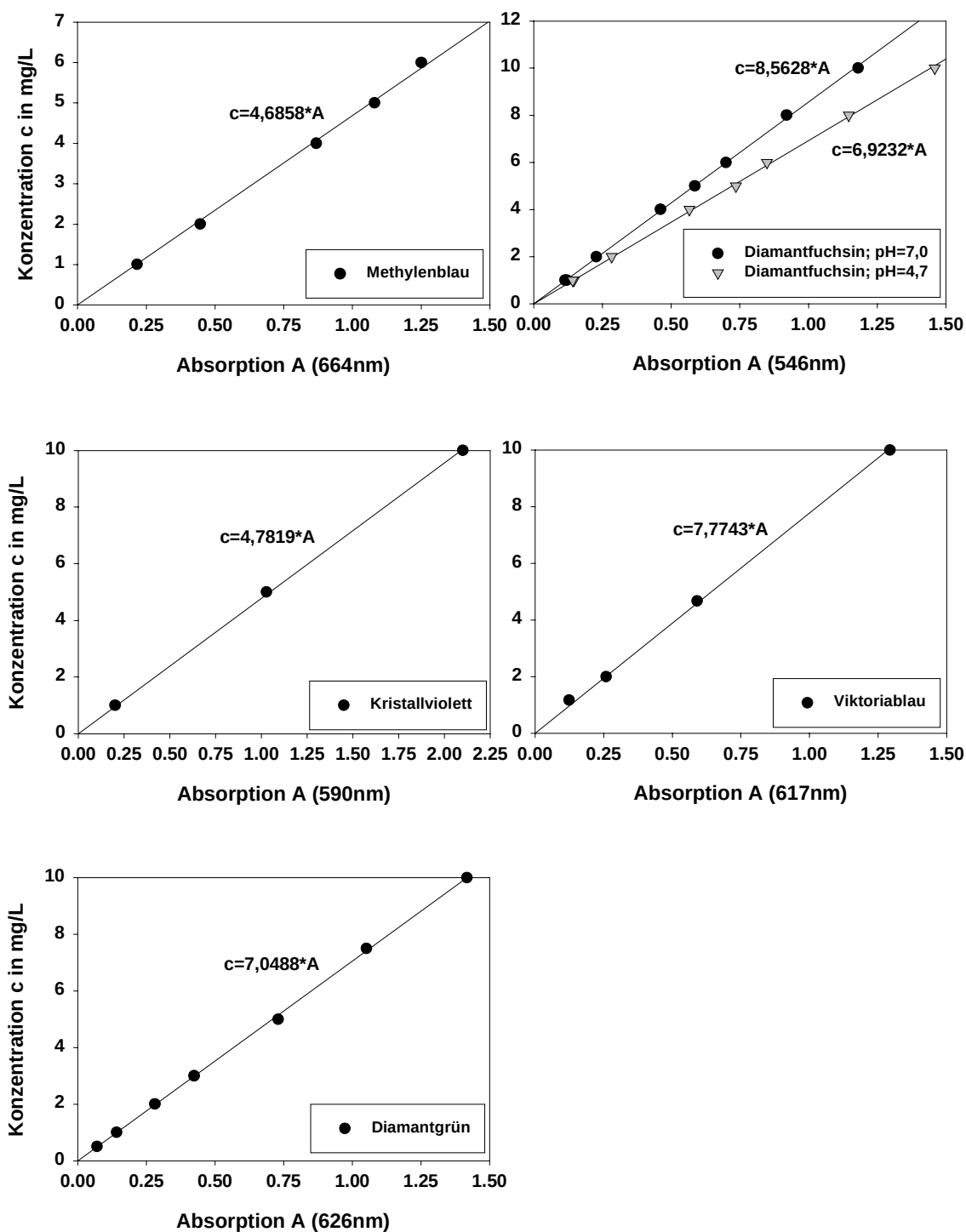


Abb. A.2 Kalibrierkurven der kationischen Farbstoffe

A.5.2 Anionische Farbstoffe

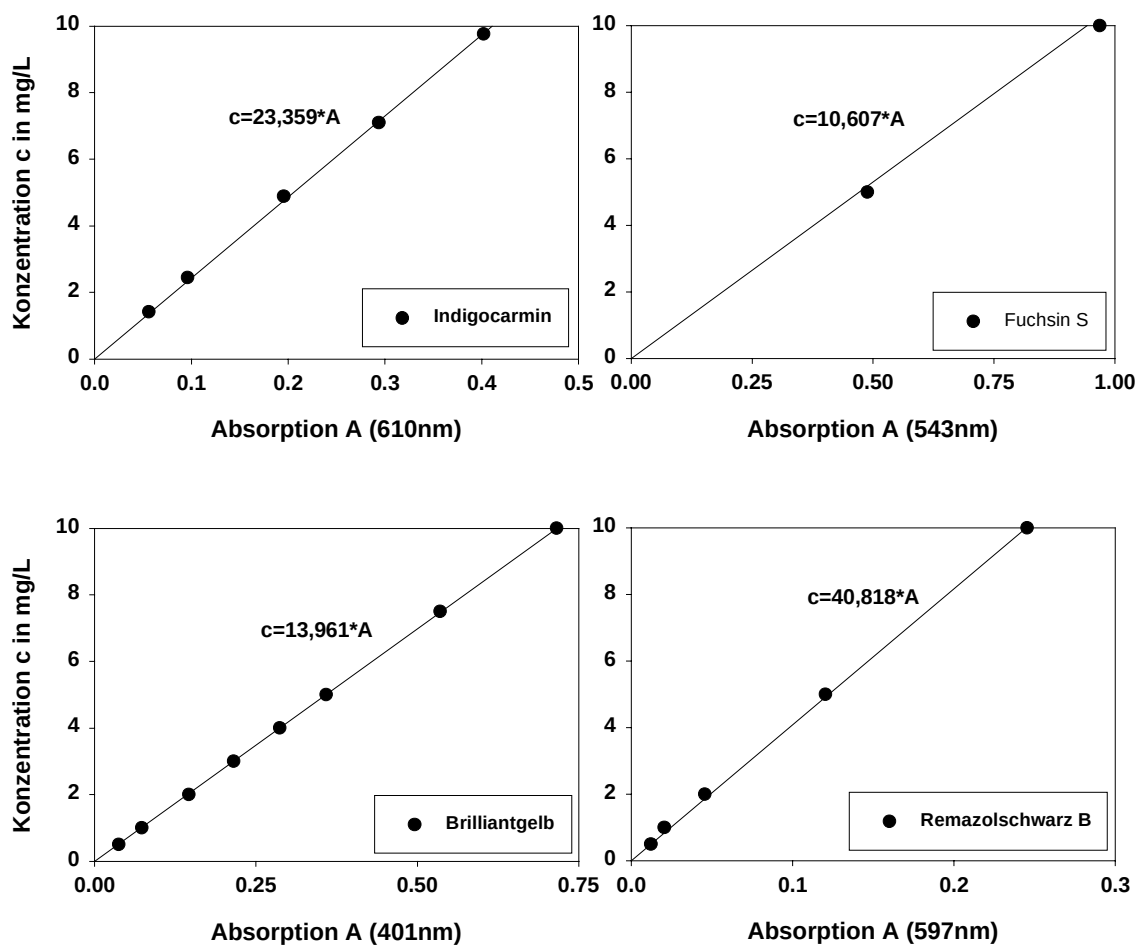


Abb. A.3 Kalibrierkurven der anionischen Farbstoffe

A.6 Meßwerttabellen

Im Folgenden sind die Meßwerttabellen zu den Abbildungen der Kapitel 4 bis 7 (Sorptionsgleichgewichte, Sorptionskinetik und Filterversuche) dargestellt. Außerdem sind die Meßwerte auf einem elektronischen Datenträger am Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe verfügbar.

A.6.1 Zu Kapitel 4**Tab. A.a Anorganische wasserlösliche Inhaltsstoffe der Biosorbentien ($d_p=50-125\mu\text{m}$)**

	Hanfschäben	Chinaschilf	Buchenrinde	Kiefernrinde
Al in $\mu\text{g/g}$	0.8	1.8	0.5	140
Ca in $\mu\text{g/g}$	685	494	439	355
Mg in $\mu\text{g/g}$	225	149	124	65.7
Mn in $\mu\text{g/g}$	1.9	16.6	40.5	18.8
P in $\mu\text{g/g}$	255	469	123	26.1
Si in $\mu\text{g/g}$	38.7	89.8	122	9.9
As in $\mu\text{g/g}$	0.2	1.2	0	0.3
Ba in $\mu\text{g/g}$	1.4	1.5	2.1	1.7
Cu in $\mu\text{g/g}$	1.7	1.1	0.9	0.7
Fe in $\mu\text{g/g}$	2	5	0.3	0.1
Pb in $\mu\text{g/g}$	0	0.3	1.3	0
Zn in $\mu\text{g/g}$	1.9	4	0.5	1.2

Tab. A.b pH-Werte u. organische wasserlösliche Inhaltsstoffe der Biosorbentien

	m/L in g/L	pH	SAK(278nm) in 1/m	DOC in mg/L	k in $\mu\text{S/cm}$
Hanfschäben $d_p=50-125\mu\text{m}$	1	6.82	21.84	15.52	20.6
	2.5	6.63	52.78	36.15	49.5
	5	6.44	100.2	67.91	94.4
	10	6.41	178.73	118.8	141.5
Hanfschäben $d_p=50-125\mu\text{m}$ gewaschen	1	6.42	4.04	3.33	
	2.5	6.33	8.83	6.86	
	5	6.33	15.25	12.24	
	10	6.31	26.07	19.2	
Chinaschilf $d_p=50-125\mu\text{m}$	1	6.71	31.44		21
	2.5	6.59	80.54		54.8
	5	6.45	159.47		97.2
	10	6.39	308.92	113.11	155.3
Buchenrinde $d_p=50-125\mu\text{m}$	1	5.82	111.98		22
	2.5	5.71	234.97		47.2
	5	5.6	443.95		91.2
	10	5.51	860.1	90.15	140.8
Kiefernrinde $d_p=50-125\mu\text{m}$	1	4.92	18.59		9.5
	2.5	4.43	37.34		19.4
	5	4.26	54.58		30.3
	10	4.07	102.12	82.21	41.7

Tab. A.c pH-Werte u. organische wasserlösliche Inhaltsstoffe der Hanfschäben

	m/L in g/L	pH	SAK(278nm) in 1	DOC in mg/L
Hanfschäben $d_p=125-250\mu\text{m}$	1	6.76	21.44	15.28
	2.5	6.53	51.68	36.65
	5	6.46	98.01	66.09
	10	6.33	175.87	116
Hanfschäben $d_p=250-500\mu\text{m}$	1	6.75	22.28	15.16
	2.5	6.57	54.12	35.29
	5	6.39	96.44	60.82

A.6.2 Zu Kapitel 5**Tab. A.d Sorptionsgleichgewichte Hanfshäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Methylblau**

c_0 in mg/l	m/L in g/L	pH	A 664 nm	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
9.60	0.1	4.7	1.3836	1	6.95	26.52
9.60	0.2	4.7	1.0658	1	5.35	21.24
9.60	0.5	4.7	0.5794	1	2.91	13.38
9.60	1	4.7	0.2885	1	1.45	8.15
102.63	0.2	4.7	0.6586	30	92.58	50.26
102.63	0.5	4.7	0.5750	30	80.82	43.62
102.63	0.75	4.7	0.5000	30	70.28	43.13
102.63	1	4.7	0.4349	30	61.13	41.50
102.63	2	4.7	0.2313	30	32.51	35.06
102.63	5	4.7	0.1229	15	8.64	18.80
102.63	7.5	4.7	0.8913	1	4.18	13.13
102.63	10	4.7	0.5913	1	2.77	9.99
96.35	0.5	4.7	0.8083	20	75.75	41.19
96.35	1	4.7	0.6256	20	58.63	37.72
96.35	2.5	4.7	0.2262	20	21.20	30.06
96.35	5	4.7	1.3001	1	6.09	18.05
96.35	7.5	4.7	0.7020	1	3.29	12.41
96.35	10	4.7	0.3141	1	1.47	9.49
98.90	0.5	4.7	0.7902	21	77.75	42.29
98.90	1	4.7	1.2111	10	56.75	42.15
98.90	2	4.7	0.6195	10	29.03	34.94
98.90	5	4.7	1.5482	1	7.25	18.33
98.90	7.5	4.7	0.8147	1	3.82	12.68
98.90	10	4.7	0.5381	1	2.52	9.64
98.90	15	4.7	0.3174	1	1.49	6.49
197.76	1	4.7	0.3143	100	147.26	50.49
146.70	1	4.7	0.2124	100	99.53	47.18
96.30	1	4.7	1.1526	10	54.01	42.29
68.09	1	4.7	0.7513	10	35.20	32.88
46.90	1	4.7	0.3880	10	18.18	28.72
28.34	1	4.7	1.5445	1	7.24	21.10
18.68	1	4.7	0.9341	1	4.38	14.30
9.31	1	4.7	0.3331	1	1.56	7.75

c_0 in mg/l	m/L in g/L	pH	A (664 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
		7	0.8459	25	99.09	
99.09	0.1	7	0.9958	20	93.32	57.71
99.09	0.2	7	0.9296	20	87.11	59.90
99.09	0.4	7	0.8191	20	76.76	55.82
96.17	0.5	7	1.4485	10	67.87	56.60
99.09	0.6	7	1.3629	10	63.86	58.72
99.09	0.8	7	1.1665	10	54.66	55.54
99.09	1	7	1.0020	10	46.95	52.14
99.09	2	7	0.3974	10	18.62	40.24
99.09	5	7	0.9004	1	4.22	18.97
96.17	7.5	7	0.6820	1	3.20	12.40
99.09	10	7	0.3474	1	1.63	9.75

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (664nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
		7.0	1.9926	10	100.04	
100.04	0.5	7.1	1.4263	10	71.61	56.86
100.04	1	7.4	1.0450	10	48.97	51.07
100.04	2	7.2	0.4338	10	20.33	39.85
100.04	3	7.3	1.5777	1	7.39	30.88
100.04	5	7.2	0.7867	1	3.69	19.27
100.04	7.5	7.2	0.4711	1	2.21	13.04
100.04	10	7.2	0.3520	1	1.65	9.84
100.04	15	7.1	0.1771	1	0.83	6.61
100.04	20	7.1	0.1922	1	0.90	4.96

Tab. A.e Sorptionsgleichgewichte Hanfschäben ($d_p=50-125\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
		4.7	0.7380	20	102.19	
102.19	0.1	4.7	0.6716	20	93.00	91.93
102.19	0.2	4.7	0.6115	20	84.67	87.60
102.19	0.5	4.7	0.4193	20	58.06	88.26
102.19	0.75	4.7	0.3035	20	42.02	80.22
102.19	1	4.7	0.2082	20	28.83	73.36
102.19	2	4.7	1.2668	1	8.77	46.71
102.19	5	4.7	0.1867	1	1.29	20.18
102.19	10	4.7	0.0570	1	0.39	10.18
50.10	1	4.7	1.2704	1	8.80	41.30
24.93	1	4.7	0.3596	1	2.49	22.44
9.87	1	4.7	0.1076	1	0.74	9.13
100.18	10	4.7	0.1312	1	0.91	9.93
100.18	7.5	4.7	0.2076	1	1.44	13.17
100.18	5	4.7	0.2842	1	1.97	19.64
100.18	3.5	4.7	0.5606	1	3.88	27.51
100.18	2.5	4.7	1.0318	1	7.14	37.21

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
		7	1.16989	10	100.18	
100.18	10	7	0.0766	1	0.66	9.95
100.18	7.5	7	0.0725	1	0.62	13.27
100.18	5	7	0.1269	1	1.09	19.82
100.18	3.5	7	0.2505	1	2.14	28.01
100.18	2.5	7	0.5512	1	4.72	38.18
100.18	1	7	0.7673	3.5	23	77.18
100.18	0.75	7	1.157	3.5	34.68	87.33
100.18	0.5	7	1.7375	3.5	52.07	96.21
100.18	0.2	7	0.9386	10	80.37	99.05

Tab. A.f Sorptionsgleichgewichte Hanfschäben ($d_p=125-250\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
		4.7	0.8023	19	105.67	
105.67	0.4	4.7	1.0780	10	74.73	77.34
105.67	0.6	4.7	0.8879	10	61.55	73.52
105.67	0.8	4.7	0.7310	10	50.67	68.74
105.67	1	4.7	0.6122	10	42.44	63.23
105.67	2	4.7	0.2943	10	20.40	42.63
105.67	3	4.7	1.4328	1	9.93	31.91
105.67	5	4.7	0.4851	1	3.36	20.46
105.67	10	4.7	0.1014	1	0.70	10.50
		4.7	0.7537	10	52.18	
52.18	0.2	4.7	0.5611	10	38.85	66.68
52.18	0.3	4.7	0.4896	10	33.90	60.95
52.18	0.4	4.7	0.4157	10	28.78	58.51
52.18	0.5	4.7	0.3625	10	25.10	54.17
52.18	0.75	4.7	0.2724	10	18.86	44.44
52.18	1	4.7	0.1963	10	13.59	38.59
52.18	2	4.7	0.6904	1	4.78	23.70
		4.7	1.4921	1	10.33	
10.33	0.1	4.7	1.0430	1	7.22	31.09
10.33	0.2	4.7	0.7380	1	5.11	26.10
10.33	0.3	4.7	0.5352	1	3.71	22.08
10.33	0.4	4.7	0.3801	1	2.63	19.25
10.33	0.5	4.7	0.2881	1	1.99	16.67
10.33	0.75	4.7	0.1602	1	1.11	12.29
10.33	1	4.7	0.1043	1	0.72	9.61

c ₀ in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
		7	1.1699	10	100.18	
100.18	10	7	0.0843	1	0.72	9.95
100.18	7.5	7	0.0978	1	0.84	13.25
100.18	5	7	0.1978	1	1.69	19.70
100.18	3.5	7	0.3694	1	3.16	27.72
100.18	2.5	7	0.6348	1	5.44	37.90
100.18	1	7	0.8580	3.5	25.71	74.46
100.18	0.75	7	1.2605	3.5	37.78	83.20
100.18	0.5	7	0.6265	10	53.65	93.06
100.18	0.25	7	0.8955	10	76.68	93.98

c ₀ in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
		6.0	0.7196	10	49.82	
49.82	0.1	6.6	0.5915	10	40.95	88.69
49.82	0.2	6.6	0.4730	10	32.75	85.34
49.82	0.3	6.5	0.3751	10	25.97	79.49
49.82	0.4	6.5	0.3007	10	20.82	72.50
49.82	0.5	6.5	0.2424	10	16.78	66.07
49.82	0.6	6.6	0.2042	10	14.13	59.47
49.82	0.7	6.5	0.1696	10	11.74	54.39
49.82	0.8	6.6	0.1395	10	9.66	50.20
49.82	0.9	6.5	0.1133	10	7.84	46.64
49.82	1	6.6	0.0954	10	6.61	43.21
24.93	1	6.7	0.3596	1	2.49	22.44
9.87	1	6.7	0.1076	1	0.74	9.13
100.18	7.5	6.8	0.2076	1	1.44	13.17
100.18	5	6.8	0.2842	1	1.97	19.64
100.18	3.5	6.7	0.5606	1	3.88	27.51
102.19	2	6.6	1.2668	1	8.77	46.71
100.18	0.5	6.6	0.6265	10	53.65	93.06
100.18	0.25	6.5	0.8955	10	76.68	93.98

Tab. A.g Sorptionsgleichgewichte Hanfshäben (d_p=250-500µm) / Diamantfuchsin

c ₀ in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
		7	0.5798	20	99.29	
99.29	0.1	7	0.5344	20	91.51	77.78
99.29	0.2	7	0.4917	20	84.2	75.44
99.29	0.4	7	0.4087	20	69.99	73.24
99.29	0.6	7	0.6457	10	55.29	73.33
99.29	0.8	7	0.5405	10	46.29	66.25
99.29	1	7	0.4339	10	37.15	62.13
99.29	2	7	0.1921	10	16.45	41.42
99.29	3	7	0.7974	1	6.83	30.82
99.29	5	7	0.3112	1	2.66	19.32
99.29	10	7	0.0707	1	0.6	9.87
10.43	0.2	7	0.0623	10	4.3141	30.60
10.43	0.5	7	0.1775	1	1.5201	17.83
10.43	1	7	0.0652	1	0.5585	9.88
10.43	2	7	0.0357	1	0.3058	5.06

c ₀ in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
		6.2	0.4962	29	99.62	
99.62	0.2	6.5	0.4162	29	83.56	80.29
99.62	0.4	6.7	0.3387	29	68	79.06
99.62	0.6	6.7	0.2735	29	54.91	74.51
99.62	0.8	6.7	0.2199	29	44.15	69.33
99.62	1	6.9	0.1739	29	34.9	64.72
99.62	2	6.8	0.1957	9	12.19	43.71
99.62	3	6.6	0.0884	9	5.51	31.37
99.62	5	6.5	0.0372	9	2.32	19.46
99.62	10	6.5	0.0157	9	0.98	9.86

c ₀ in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
		4.7	0.9078	30	188.54	
188.54	1	4.7	1.2318	15	127.92	60.62
150.01	1	4.7	0.8901	15	92.43	57.58
99.97	1	4.7	0.448	15	46.52	53.45
75.04	1	4.7	0.2367	15	24.58	50.46
50.11	1	4.7	0.1219	15	12.65	37.46
20.24	1	4.7	0.2669	1	1.85	18.39
9.87	1	4.7	0.096	1	0.66	9.21
		4.7	0.6928	20	95.92	
95.92	0.5	4.7	0.4943	20	68.44	54.96
95.92	1	4.7	0.2985	20	41.33	54.59
95.92	2	4.7	0.1131	20	15.66	40.13
95.92	5	4.7	0.3291	1	2.28	18.73
95.92	10	4.7	0.0535	1	0.37	9.56
		4.7	1.4313	10	99.09	
99.09	0.5	4.7	1.0264	10	71.06	56.06
99.09	1	4.7	0.68982	10	47.76	51.33
99.09	5	4.7	0.50925	1	3.53	19.11
99.09	7.5	4.7	0.22946	1	1.59	13
		4.7	0.72534	10	50.22	
50.22	4.43	4.7	0.015	10.5	1.11	11.1
50.22	2.48	4.7	0.047	10	3.25	18.94
50.22	1.85	4.7	0.072	10	5.02	24.47
50.22	1.15	4.7	0.138	10.5	10	34.85
50.22	0.81	4.7	0.245	10.5	17.83	39.93
50.22	0.5	4.7	0.369	10	25.55	49.13
50.22	0.24	4.7	0.543	10	37.56	53.17
		4.7	1.485	1	10.28	
10.28	0.35	4.7	0.442	1	3.06	20.64
10.28	0.406	4.7	0.342	1	2.37	19.49
10.28	0.505	4.7	0.272	1	1.88	16.63
10.28	2.012	4.7	0.037	1	0.25	4.98

Tab. A.h Sorptionsgleichgewichte Hanfschäben (d_p=250-500µm) / Kristallviolett

c ₀ in mg/L	m/L in g/L	pH	A (626 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
	0	4.7	1.1110	20	106.29	
106.29	0.5	4.7	0.8530	20	81.60	49.39
106.29	0.75	4.7	0.7330	20	70.09	48.27
106.29	1	4.7	0.6840	20	65.38	40.91
106.29	2.5	4.7	0.2210	20	21.14	34.06
106.29	5	4.7	0.0510	20	4.91	20.28
106.29	7.5	4.7	0.0260	1	0.12	14.16
106.29	10	4.7	0.0620	1	0.29	10.60
	0	4.7	1.1450	20	109.51	
109.51	1	4.7	2.2210	6.5	69.02	40.49
109.51	2	4.7	2.1710	4	41.52	33.99
109.51	5	4.7	0.4140	4	7.92	20.32
109.51	10	4.7	0.0300	1	0.14	10.94
109.51	15	4.7	0.0520	1	0.25	7.28

Tab. A.i Sorptionsgleichgewichte Hanfschäben (d_p=250-500µm) / Viktoriablau

c ₀ in mg/L	m/L in g/L	pH	A (626 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
	0	4.7	0.6834	20	106.27	
106.27	0.5	4.7	0.4884	20	75.94	60.65
106.27	0.75	4.7	0.3985	20	61.96	59.07
106.27	1	4.7	0.3226	20	50.16	56.11
106.27	2.5	4.7	0.0439	20	6.83	39.78
106.27	5	4.7	0.0166	1	0.13	21.23
106.27	7.5	4.7	0.0106	1	0.08	14.16
106.27	10	4.7	0.0320	1	0.25	10.60

Tab. A.j Sorptionsgleichgewichte Hanfeschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Diamantgrün

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (626 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
	0	4.7	0.7053	20	99.42	
99.42	0.5	4.7	1.0382	10	73.18	52.49
99.42	0.75	4.7	0.8744	10	61.64	50.38
99.42	1	4.7	0.7785	10	54.88	44.55
99.42	1	4.7	0.7975	10	56.21	43.21
99.42	2	4.7	0.4088	10	28.82	35.30
99.42	5	4.7	0.3901	1	2.75	19.33
99.42	10	4.7	0.0448	1	0.32	9.91
	0	4.7	0.5949	20	83.87	
83.87	0.5	4.7	0.8388	10	59.12	49.49
83.87	0.75	4.7	0.7260	10	51.18	43.59
83.87	4	4.7	1.0608	1	7.48	19.10
83.87	8	4.7	0.0617	1	0.43	10.43

Tab. A.k Sorptionsgleichgewichte Chinaschilf ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Methylenblau

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (664 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
	0	4.7	1.0561	20	98.97	
98.97	2	4.7	0.9552	10	44.76	27.11
98.97	3	4.7	0.5519	10	25.86	24.37
98.97	5	4.7	0.1034	10	4.84	18.83
98.97	10	4.7	0.6683	1	3.13	9.58
	0	4.7	0.7358	30	103.44	
103.44	0.5	4.7	0.6188	30	86.99	32.90
103.44	0.75	4.7	0.5847	30	82.19	28.33
103.44	1	4.7	0.5188	30	72.93	30.51
103.44	2	4.7	0.4770	20	44.70	29.37
103.44	5	4.7	0.0987	20	9.25	18.84
103.44	7.5	4.7	0.8648	1	4.05	13.25
103.44	10	4.7	0.6320	1	2.96	10.05

Tab. A.l Sorptionsgleichgewichte Chinaschilf ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
	0	4.7	0.7798	19	102.57	
102.57	0.5	4.7	1.2187	10	84.37	36.39
102.57	0.75	4.7	1.1024	10	76.32	35.00
102.57	1	4.7	0.9725	10	67.33	35.24
102.57	2	4.7	0.8062	6	33.49	34.54
102.57	5	4.7	0.8001	1	5.54	19.41
102.57	7.5	4.7	0.288	1	1.99	13.41
102.57	10	4.7	0.1392	1	0.96	10.16

Tab. A.m Sorptionsgleichgewichte Buchenrinde ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Methylenblau

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (664 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
	0	4.7	0.7293	30	102.52	
102.52	0.2	4.7	0.6683	30	93.95	42.83
102.52	0.5	4.7	0.5896	30	82.88	39.27
102.52	0.75	4.7	0.5191	30	72.97	39.40
102.52	1	4.7	0.4512	30	63.43	39.09
102.52	2	4.7	0.2720	30	38.24	32.14
102.52	5	4.7	0.12527	20	11.74	18.16
102.52	7.5	4.7	0.10593	15	7.45	12.68
102.52	10	4.7	0.90759	1	4.25	9.83

Tab. A.n Sorptionsgleichgewichte Buchenrinde ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
	0	4.7	1.4352	10	99.36	
99.36	0.2	4.7	1.3467	10	93.23	30.64
99.36	0.5	4.7	1.2241	10	84.75	29.23
99.36	0.75	4.7	1.0996	10	76.13	30.98
99.36	1	4.7	1.0027	10	69.42	29.94
99.36	2	4.7	0.6407	10	44.36	27.50
99.36	5	4.7	2.1036	1	14.56	16.96
99.36	7.5	4.7	1.4087	1	9.75	11.95
99.36	10	4.7	1.0411	1	7.21	9.22

Tab. A.o Sorptionsgleichgewichte Kiefernrinde ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Methylenblau

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (664nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
	0	4.7	0.7234	30	101.69	
101.69	0.2	4.7	0.5892	30	82.82	94.34
101.69	0.5	4.7	0.4011	30	56.38	90.61
101.69	0.75	4.7	0.2561	30	36.00	87.59
101.69	1	4.7	0.2212	20	20.73	80.96
101.69	2	4.7	0.4323	1	2.03	49.83
101.69	5	4.7	0.0234	1	0.11	20.32
101.69	7.5	4.7	0.0055	1	0.03	13.56
101.69	10	4.7	0.0035	1	0.02	10.17

Tab. A.p Sorptionsgleichgewichte Kiefernrinde ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
	0	4.7	0.7492	20	103.73	
103.34	0.5	4.7	1.0213	10	70.71	65.65
103.34	0.75	4.7	0.8334	10	57.70	61.11
103.34	1	4.7	0.5903	10	40.87	62.67
103.34	2	4.7	1.7880	1	12.38	45.58
103.34	4	4.7	0.2078	1	1.44	25.47
103.73	5	4.7	0.0896	1	0.62	20.62
103.73	7.5	4.7	0.0274	1	0.19	13.81
103.34	10	4.7	0.0226	1	0.16	10.34

Tab. A.q Sorptionsgleichgewichte Hanfschäben gewaschen ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
99.09	2	4.7	0.5500	10	38.08	48.46
99.09	5	4.7	1.1715	1	8.11	25.38
99.09	7.5	4.7	0.4961	1	3.43	17.54
99.09	10	4.7	0.2871	1	1.99	13.30
99.09	15	4.7	0.1580	1	1.09	8.93
99.09	20	4.7	0.0982	1	0.68	6.72
134.99	0.5	4.7	1.0264	10	71.06	56.06
134.99	1	4.7	0.6898	10	47.76	51.33
134.99	2	4.7	0.2906	10	20.12	39.49
134.99	5	4.7	0.5093	1	3.53	19.11
134.99	7.5	4.7	0.2295	1	1.59	13.00

Tab. A.r Sorptionsgleichgewichte Hanfeschäben modifiziert mit Salpetersäure ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
136.55	0.2	4.7	1.4786	10	102.37	170.87
136.55	0.5	4.7	0.8374	10	57.98	157.13
136.55	1	4.7	0.2080	10	14.40	122.14
136.55	2	4.7	0.2755	1	1.91	67.32
136.55	5	4.7	0.1940	1	1.34	27.04
136.55	7.5	4.7	0.2086	1	1.44	18.01
136.55	10	4.7	0.1971	1	1.36	13.52
136.55	15	4.7	0.1689	1	1.17	9.02
136.55	20	4.7	0.1718	1	1.19	6.77
97.77	0.5	4.7	0.4991	10	34.55	126.43
97.77	1	4.7	1.2531	1	8.68	89.09
97.77	2	4.7	0.2903	1	2.01	47.88
97.77	5	4.7	0.1358	1	0.94	19.37
97.77	7.5	4.7	0.1181	1	0.82	12.93

Tab. A.s Sorptionsgleichgewichte Hanfeschäben phosphoryliert ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (546 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
99.18	0.05	4.7	0.8789	10	60.85	766.67
99.18	0.07	4.7	0.7913	10	54.78	634.24
99.18	0.1	4.7	0.8583	6	35.65	635.26
99.18	0.2	4.7	0.3236	1	2.24	484.7
99.18	0.3	4.7	0.1230	1	0.85	327.76
99.18	0.4	4.7	0.1215	1	0.84	245.85
99.18	0.5	4.7	0.1170	1	0.81	196.74
99.18	0.6	4.7	0.1050	1	0.73	164.09
99.18	0.75	4.7	0.0937	1	0.65	131.38
99.18	1	4.7	0.0856	1	0.59	98.59

Tab. A.t Sorptionsgleichgewichte Hanfeschäben kationisiert ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Indigocarmin

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (610 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
102.15	0.25	4.7	0.2914	10	70.98	124.68
102.15	0.5	4.7	0.1763	10	42.95	118.41
102.15	0.75	4.7	0.1960	5	23.87	104.38
102.15	1	4.7	0.2235	1	5.44	96.71
102.15	1.5	4.7	0.0136	1	0.33	67.88
102.15	2	4.7	0.0054	1	0.13	51.01
102.15	3	4.7	0.0019	1	0.05	34.03
102.15	5	4.7	0.0008	1	0.02	20.43
102.15	10	4.7	0.0001	1	0.00	10.21

Tab. A.u Sorptionsgleichgewichte Hanfeschäben kationisiert ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Fuchsin S

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (610 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
87.24	0.5	4.7	1.0962	10	116.27	81.01
87.24	1	4.7	0.7497	10	79.52	77.26
87.24	2	4.7	0.3934	10	41.73	57.52
87.24	5	4.7	0.9625	1	10.21	29.31
87.24	7.5	4.7	0.5124	1	5.43	20.18
87.24	10	4.7	0.3305	1	3.51	15.33
87.24	15	4.7	0.2029	1	2.15	10.31
156.78	0.5	4.7	0.4901	10	51.98	70.52
156.78	10	4.7	0.0504	1	0.54	8.67

Tab. A.v Sorptionsgleichgewichte Hanfschäben kationisiert ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Remazolschwarz B

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (610 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
98.62	0.5	4.7	0.3385	1	13.82	165.90
98.62	1	4.7	0.0046	1	0.19	96.58
98.62	2	4.7	0.0031	1	0.13	48.32
98.62	4	4.7	0.0010	1	0.04	24.18
98.62	6	4.7	0.001558	1	0.064	16.117
96.77	0.2	4.7	0.16223	10	66.219	162.025
96.77	0.5	4.7	0.41415	1	16.905	163.438
96.77	1	4.7	0.005072	1	0.207	98.417

Tab. A.w Sorptionsgleichgewichte Hanfschäben kationisiert ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Brilliantgelb

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (610 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
97.01	0.2	4.7	0.6603	10	92.18	24.15
97.01	0.5	4.7	0.5388	10	75.22	43.58
97.01	1	4.7	0.3427	10	47.85	49.16
97.01	2	4.7	0.1447	10	20.20	38.40
97.01	5	4.7	0.3761	1	5.25	18.35
97.01	7.5	4.7	0.2374	1	3.31	12.49
97.01	10	4.7	0.1995	1	2.79	9.42

Tab. A.x Sorptionsgleichgewichte Hanfschäben modifiziert mit Salpetersäure und kationisiert ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Fuchsin S

c_0 in mg/L	m/L in g/L	pH	A (610 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
95.37	0.1	4.7	0.7479	10	79.33	160.33
95.37	0.2	4.7	0.6251	10	66.31	145.30
95.37	0.5	4.7	0.2805	10	29.75	131.23
95.37	1	4.7	1.0313	1	10.94	84.43
95.37	2	4.7	0.6672	1	7.08	44.14
95.37	3	4.7	0.4710	1	5.00	30.12
95.37	4	4.7	0.3584	1	3.80	22.89

Tab. A.y Sorptionsgleichgewichte Hanfschäben thermisch modifiziert ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / 2,4-Dichlorphenol

c_0 in mg/L	m/L in g/l	pH	c in mg/l	q in mg/g
100.00	0.10	4.7	81.95	180.46
100.00	0.20	4.7	67.59	162.05
100.00	0.40	4.7	43.85	140.38
100.00	0.60	4.7	22.43	129.28
100.00	1.00	4.7	0	100.00
100.00	2.00	4.7	0	50.00
100.00	5.00	4.7	0	20.00

Tab. A.z Sorptionsgleichgewichte Hanfschäben thermisch modifiziert ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / 4-Nitrophenol

c_0 in mg/L	m/L in g/l	pH	c in mg/l	q in mg/g
100.00	0.05	4.7	93.11	137.80
100.00	0.10	4.7	85.11	148.90
100.00	0.20	4.7	74.00	130.00
100.00	0.50	4.7	44.04	111.92
100.00	1.00	4.7	7.54	92.46
100.00	2.00	4.7	0.43	49.78
100.00	5.00	4.7	0.20	19.96

Tab. A.aa Sorptionsgleichgewichte Aktivkohle F400 / 4-Nitrophenol

c ₀ in mg/L	m/L in g/l	pH	c in mg/l	q in mg/g
100.00	0.05	4.7	84.94	301.13
100.00	0.10	4.7	71.62	283.82
100.00	0.20	4.7	40.76	296.21
100.00	0.40	4.7	11.25	221.86
100.00	0.60	4.7	1.80	163.66
100.00	0.80	4.7	0.63	124.21
100.00	1.00	4.7	0.40	99.60
100.00	2.00	4.7	0.32	49.84

Tab. A.ab Sorptionsgleichgewichte Hanfeschäben (d_p=250-500µm) / Zweistoffsystem Diamantfuchsin, Methylenblau

c ₀ in mg/L	m/L in g/L	pH	A (617 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
Diamantfuchsin						
98.79	0.2	4.7	1.2994	10	89.96	44.16
98.79	1	4.7	0.9251	10	64.05	34.74
98.79	2.5	4.7	0.4682	10	32.41	26.55
98.79	5	4.7	0.1436	10	9.94	17.77
Methylenblau						
94.55	0.2	4.7	1.8499	10	92.50	10.28
94.55	1	4.7	1.5637	10	78.19	16.37
94.55	2.5	4.7	0.7642	10	38.21	22.54
94.55	5	4.7	0.2649	10	12.41	16.43

Tab. A.ac Sorptionsgleichgewichte Hanfeschäben (d_p=250-500µm) / Zweistoffsystem Diamantfuchsin, Methylenblau

c ₀ in mg/L	m/L in g/L	pH	A (617 nm)	Verdünnung	c in mg/L	q in mg/g
Fuchsin S						
98.6	0.2	4.70	0.80	11	93.03	27.86
98.6	1	4.70	0.63	11	73.01	25.59
98.6	2.5	4.70	0.36	11	42.49	22.44
98.6	5	4.70	0.17	11	20.19	15.68
Indigocarmin						
101.83	0	4.70	0.37	10	89.49	61.7
101.83	1	4.70	0.17	10	41.52	60.31

A.6.3 Zu Kapitel 6

Tab. A.ad Sorptionskinetik Hanfeschäben (d_p=250-500µm) / Methylenblau pH=4,7

m/L=10g/L					
t in h	t in min	A (664nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	2.0203	10	101.948	
0.017	1	0.8956	10	41.966	5.998
0.033	2	0.5901	10	27.651	7.430
0.083	5	0.3439	10	16.113	8.583
0.167	10	1.7416	1	8.161	9.379
0.333	20	1.2728	1	5.964	9.598
0.667	40	0.8848	1	4.146	9.780
1	60	0.7314	1	3.427	9.852
2	120	0.5184	1	2.429	9.952
6.25	375	0.4788	1	2.243	9.970
24	1440	0.3845	1	1.801	10.015

m/L=5g/L

t in h	t in min	A (664nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	1.0673	20	100.023	
0.033	2	0.6560	20	61.481	7.708
0.083	5	0.4627	20	43.361	11.332
0.167	10	0.3188	20	29.872	14.03
0.5	30	0.1704	20	15.97	16.811
1	60	0.6649	3	9.346	18.135
2	120	0.6160	3	8.659	18.273
24	1440	0.2568	5	6.017	18.801

m/L=2g/L

t in h	t in min	A (664nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	1.0698	20	100.257	
0.033	2	0.8445	20	79.140	10.558
0.083	5	0.7091	20	66.458	16.9
0.167	10	0.6336	20	59.382	20.437
0.5	30	0.5277	20	49.454	25.402
1	60	0.4415	20	41.375	29.441
2	120	0.7276	10	34.095	33.081
24	1440	0.5946	10	27.859	36.199

m/L=1g/L

t in h	t in min	A (664nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	1.0565	20	99.011	
0.033	2	0.9533	20	89.343	9.668
0.083	5	0.8856	20	82.992	16.019
0.167	10	0.8424	20	78.945	20.066
0.5	30	0.7782	20	72.932	26.079
1	60	0.7012	20	65.709	33.302
24	1440	0.5999	20	56.223	42.788

Tab. A.ae Sorptionskinetik Hanfschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Methylenblau pH=7,0**m/L=10g/L**

t in h	t in min	A (664nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	0.9640	20	90.345	
0.033	2	0.5731	10	26.856	6.349
0.083	5	0.2128	10	9.971	8.037
0.167	10	0.1191	10	5.578	8.477
0.5	30	0.6251	1	2.929	8.742
1	60	0.4603	1	2.157	8.819
2	120	0.3534	1	1.656	8.869
24	1440	0.4241	1	1.987	8.836

m/L=5g/L

t in h	t in min	A (664nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	0.9941	20	93.165	
0.033	2	0.9055	10	42.432	10.147
0.083	5	0.5707	10	26.74	13.285
0.167	10	0.3411	10	15.981	15.437
0.5	30	0.2013	10	9.431	16.747
1	60	0.1218	10	5.709	17.491
2	120	0.1108	10	5.193	17.594
24	1440	0.6465	1	3.03	18.027

m/L=2g/L

t in h	t in min	A (664nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	0.9957	20	93.314	
0.033	2	0.7798	10	36.538	28.388
0.083	5	0.671	10	31.44	30.937
0.167	10	0.5858	10	27.448	32.933
0.5	30	0.3644	10	17.074	38.12
1	60	0.2602	10	12.19	40.562
2	120	0.1991	10	9.328	41.993
24	1440	0.1624	10	7.61	42.852

m/L=1g/L

t in h	t in min	A (664nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	1.0669	20	99.986	
0.033	2	0.8962	20	83.988	15.998
0.083	5	0.8361	20	78.356	21.63
0.167	10	0.7776	20	72.874	27.112
0.5	30	0.6652	20	62.34	37.646
2	120	0.5841	20	54.74	45.246
24	1440	0.9907	10	46.422	53.564

Tab. A.af Sorptionskinetik Hanfeschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin pH=4,7

m/L=10g/L

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	1.3937	10	96.489	
0.017	1	0.5258	10	36.401	6.009
0.05	3	0.3601	8	19.944	7.655
0.083	5	1.8651	1	12.912	8.358
0.167	10	1.2166	1	8.423	8.807
0.25	15	0.9491	1	6.571	8.992
0.5	30	0.5122	1	3.546	9.294
1	60	0.3197	1	2.213	9.428
2.017	121	0.2384	1	1.651	9.484
17.783	1440	0.1431	1	0.99	9.55

m/L=5g/L

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	0.715	20	99.007	
0.033	2	0.876	10	60.648	7.672
0.083	5	0.6033	10	41.766	11.448
0.167	10	0.4363	10	30.205	13.76
0.5	30	1.9163	1	13.267	17.148
1	60	1.2674	1	8.774	18.047
2	120	0.8736	1	6.048	18.592
24	1440	0.4071	1	2.818	19.238

m/L=2g/L

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	0.7295	20	101.003	
0.033	2	1.1066	10	76.612	12.195
0.083	5	0.9946	10	68.86	16.071
0.167	10	0.9026	10	62.491	19.256
0.5	30	0.6836	10	47.328	26.838
1	60	0.5587	10	38.683	31.16
2	120	0.4029	10	27.891	36.556
24	1440	0.7223	4	20.003	40.5

m/L=1g/L

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	q in mg/g
0	0	0.7095	20	98.243	
0.033	2	0.63	20	87.228	11.015
0.083	5	0.6037	20	83.595	14.648
0.167	10	0.553	20	76.564	21.679
0.5	30	0.5064	20	70.115	28.128
1	60	0.4637	20	64.199	34.044
2	120	0.4054	20	56.135	42.108
24	1440	1.5763	4	43.652	54.591

Tab. A.ag Sorptionskinetik Hanfschäben ($d_p=250-500\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin pH=7,0

m/L=10g/L

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/l	q in mg/g
0	0	0.6007	20	102.873	
0.033	2	0.1622	20	27.769	6.258
0.083	5	0.0953	20	16.323	7.402
0.167	10	1.0633	1	9.105	8.124
0.5	30	0.5959	1	5.103	8.524
1	60	0.5925	1	5.073	8.527
2	120	0.5129	1	4.392	8.595
24	1440	0.1387	1	1.187	8.916

m/L=5g/L

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/l	q in mg/g
0	0	0.6425	20	110.039	
0.033	2	0.3204	20	54.869	11.034
0.083	5	0.1931	20	33.073	15.393
0.167	10	0.1189	20	20.361	17.936
0.5	30	0.0438	20	7.495	20.509
1	60	0.0257	20	4.407	21.126
2	120	0.3685	1	3.155	21.377
24	1440	0.2217	1	1.899	21.628

m/L=2g/L

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/l	q in mg/g
0	0	0.5738	20	98.27	
0.033	2	0.4429	20	75.842	11.214
0.083	5	0.3710	20	63.527	17.371
0.167	10	0.3261	20	55.847	21.212
0.5	30	0.2287	20	39.173	29.548
1	60	0.1762	20	30.17	34.05
2	120	0.1044	20	17.883	40.194
24	1440	1.2662	1	10.842	43.714

m/L=1g/L

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/l	q in mg/g
0	0	0.5639	20	96.57	
0.033	2	0.4657	20	79.759	16.811
0.083	5	0.4582	20	78.461	18.109
0.167	10	0.4278	20	73.256	23.314
0.5	30	0.3767	20	64.517	32.053
1	60	0.3402	20	58.263	38.307
2	120	0.2684	20	45.962	50.608
24	1440	0.36707	10	31.431	65.139

Tab. A.ah Sorptionskinetik Hanfschäben modifiziert mit Salpetersäure(m/L=1g/L; $d_p=250-500\mu\text{m}$) / Diamantfuchsin pH=4,7

t in h	t in min	A (546nm)	Verdünnung	c in mg/l	q in mg/g
0.0167	1	1.2030	10	83.38	15.02
0.0250	1.5	1.1600	10	80.43	17.97
0.0333	2	1.1160	10	77.37	21.03
0.0417	2.5	1.0580	10	73.37	25.03
0.0500	3	1.0660	10	73.94	24.46
0.0583	3.5	1.0070	10	69.80	28.60
0.0667	4	1.0030	10	69.80	28.60
0.0750	4.5	1.0000	10	69.57	28.83
0.0833	5	0.9760	10	69.31	29.09
0.1000	6	0.9270	10	67.70	30.70
0.1167	7	0.8880	10	64.27	34.13
0.1333	8	0.8710	10	61.58	36.82
0.1500	9	0.8550	10	60.36	38.04
0.1667	10	0.8230	10	59.25	39.15
0.1833	11	0.8070	10	57.06	41.34
0.2000	12	0.7790	10	55.93	42.47
0.2167	13	0.7720	10	54.03	44.37
t in h	t in min	A (546nm)	Verdünnung	c in mg/l	q in mg/g
0.2333	14	0.7670	10	53.55	44.85

0.2500	15	0.7600	10	53.15	45.25
0.3333	20	0.6690	10	52.68	45.72
0.4167	25	0.6110	10	42.34	56.06
0.5000	30	0.5690	10	39.43	58.97
0.5833	35	0.5090	10	35.31	63.09
0.6667	40	0.4900	10	33.95	64.45
0.7500	45	0.4660	10	32.34	66.06
0.8333	50	0.4380	10	30.37	68.03
0.9167	55	0.4200	10	29.15	69.25
1.0000	60	0.3950	10	27.41	70.99
1.2500	75	0.3490	10	24.17	74.23
1.5000	90	0.3220	10	22.33	76.07
1.7500	105	0.2960	10	20.55	77.85
2.0000	120	0.2680	10	18.59	79.81
2.2500	135	0.2590	10	17.94	80.46
2.5000	150	0.2520	10	17.49	80.91
2.7500	165	0.2140	10	14.83	83.57
3.0000	180	0.2040	10	14.13	84.27
3.5000	210	0.1970	10	13.63	84.77
20.0000	1200	0.1100	10	7.65	90.75
21.0000	1260	0.1120	10	7.77	90.63
22.0000	1320	0.1120	10	7.75	90.65
23.0000	1380	0.1100	10	7.62	90.78
24.0000	1440	0.1130	10	7.83	90.57
25.0000	1500	0.1130	10	7.84	90.56

Tab. A.ai Sorptionskinetik Hanfeschäben kationisiert (m/L=1g/L; d_p=250-500µm) / Fuchsin S pH=4,7

t in h	t in min	A (546nm)	Verdünnung	c in mg/l	q in mg/g
0.0083	0.5	0.8278	10	87.80	6.10
0.0167	1	0.7595	10	80.56	13.34
0.0250	1.5	0.7094	10	75.25	18.65
0.0333	2	0.6837	10	72.51	21.39
0.0417	2.5	0.6396	10	67.85	26.05
0.0500	3	0.6391	10	67.79	26.11
0.0583	3.5	0.6299	10	66.81	27.09
0.0667	4	0.6073	10	64.42	29.48
0.0750	4.5	0.5736	10	60.84	33.06
0.0833	5	0.5827	10	61.81	32.09
0.1000	6	0.5464	10	57.96	35.94
0.1167	7	0.5208	10	55.24	38.66
0.1333	8	0.4824	10	51.17	42.73
0.1500	9	0.4740	10	50.27	43.63
0.1667	10	0.4588	10	48.66	45.24
0.1833	11	0.4302	10	45.63	48.27
0.2000	12	0.4188	10	44.43	49.47
0.2167	13	0.4045	10	42.90	51.00
0.2333	14	0.3774	10	40.03	53.87
0.2500	15	0.3706	10	39.31	54.59
0.3333	20	0.3170	10	33.63	60.27
0.4167	25	0.2762	10	29.30	64.60
0.5000	30	0.2443	10	25.92	67.98
0.5833	35	0.2245	10	23.81	70.09
0.6667	40	0.2095	10	22.23	71.67
0.7500	45	0.1964	10	20.83	73.07
0.8333	50	0.1682	10	17.84	76.06
0.9167	55	0.1657	10	17.58	76.32
1.0000	60	0.1634	10	17.33	76.57
1.2500	75	0.1484	10	15.74	78.16
1.5000	90	0.1378	10	14.62	79.28
1.7500	105	0.1326	10	14.06	79.84
2.0000	120	0.1274	10	13.52	80.38
2.2500	135	1.1137	1	11.81	82.09
t in h	t in min	A (546nm)	Verdünnung	c in mg/l	q in mg/g
2.5000	150	1.0766	1	11.42	82.48
2.7500	165	1.0696	1	11.35	82.55
3.0000	180	1.0403	1	11.03	82.87

3.5000	210	1.0294	1	10.92	82.98
19.0000	1140	1.0054	1	10.66	83.24
20.0000	1200	1.0030	1	10.64	83.26
21.0000	1260	0.9950	1	10.55	83.35
22.0000	1320	0.9723	1	10.31	83.59
23.0000	1380	0.9578	1	10.16	83.74
24.0000	1440	0.9379	1	9.95	83.95
25.0000	1500	0.9397	1	9.97	83.93

Tab. A.aj Sorptionskinetik Hanfschäben thermisch modifiziert (m/L=1g/L; d_p=250-500µm) / 4-Nitrophenol pH=4,7

t in h	t in min	c in mg/l	q in mg/g
0.0083	0.5	74.27	25.73
0.0167	1	84.17	15.83
0.0250	1.5	82.24	17.76
0.0333	2	79.22	20.78
0.0417	2.5	74.98	25.02
0.0500	3	71.94	28.06
0.0583	3.5	69.97	30.03
0.0667	4	67.73	32.27
0.0750	4.5	64.91	35.09
0.0833	5	62.71	37.29
0.1000	6	58.79	41.21
0.1167	7	54.82	45.18
0.1333	8	51.81	48.19
0.1500	9	50.26	49.74
0.1667	10	49.10	50.90
0.1833	11	48.03	51.97
0.2000	12	46.70	53.30
0.2167	13	45.70	54.30
0.2333	14	42.07	57.93
0.2500	15	43.39	56.61
0.3333	20	36.60	63.40
0.4167	25	32.77	67.23
0.5000	30	28.19	71.81
0.5833	35	26.99	73.01
0.6667	40	24.41	75.59
0.7500	45	22.25	77.75
0.8333	50	21.76	78.24
0.9167	55	20.24	79.76
1.0000	60	15.68	84.32
1.2500	75	15.94	84.06
1.5000	90	13.45	86.55
1.7500	105	11.80	88.20
2.0000	120	9.93	90.07
2.2500	135	9.37	90.63
2.5000	150	7.72	92.28
2.7500	165	7.23	92.77
3.0000	180	6.36	93.64
3.5000	210	5.48	94.52
20.0000	1200	0.91	99.09
21.0000	1260	0.85	99.15
22.0000	1320	0.83	99.17
23.0000	1380	0.79	99.21

A.6.4 Zu Kapitel 7**Tab. A.ak Filterversuche Hanfeschäben (m=5g; d_p=50-125µm) / Diamantfuchsin (Q_F=0,5L/h; pH=4,7)**

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
		0.6803	11	51.80			
0.75	45	0	1	0	0	0.38	0.08
1.5	90	0	1	0	0	0.76	0.15
2.25	135	0	1	0	0	1.13	0.23
3	180	0	1	0	0	1.51	0.3
3.75	225	0	1	0	0	1.88	0.38
4.5	270	0	1	0	0	2.26	0.45
5.25	315	0	1	0	0	2.63	0.53
6	360	0	1	0	0	3.01	0.6
6.75	405	0	1	0	0	3.38	0.68
7.5	450	0	1	0	0	3.76	0.75
8.25	495	0	1	0	0	4.13	0.83
9	540	0	1	0	0	4.51	0.9
9.75	585	0	1	0	0	4.88	0.98
10.5	630	0	1	0	0	5.26	1.05
11.25	675	0	1	0	0	5.63	1.13
12	720	0	1	0	0	6.01	1.2
12.75	765	0	1	0	0	6.38	1.28
13.5	810	0.508	1	3.52	0.07	6.76	1.35
14.25	855	1.737	1	12.03	0.23	7.13	1.43
15	900	0.258	11	19.63	0.38	7.51	1.5
15.75	945	0.324	11	24.68	0.48	7.88	1.58
16.5	990	0.382	11	29.07	0.56	8.26	1.65
17.25	1035	0.445	11	33.85	0.65	8.63	1.73
18	1080	0.49	11	37.33	0.72	9.01	1.8
18.75	1125	0.532	11	40.53	0.78	9.38	1.88
19.5	1170	0.561	11	42.71	0.82	9.76	1.95
20.25	1215	0.601	11	45.8	0.88	10.13	2.03
21	1260	0.619	11	47.11	0.91	10.51	2.1
21.75	1305	0.634	11	48.27	0.93	10.88	2.18
22.5	1350	0.652	11	49.64	0.96	11.26	2.25
23.25	1395	0.674	11	51.31	0.99	11.63	2.33

Tab. A.al Filterversuche Hanfeschäben (m=5g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=0,5L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
		0.66748	11	50.8321			
0.75	45	0	1	0	0	0.38	0.08
1.5	90	0	1	0	0	0.76	0.15
2.25	135	0	1	0	0	1.13	0.23
3	180	0	1	0	0	1.51	0.3
3.75	225	0	1	0	0	1.88	0.38
4.5	270	0	1	0	0	2.26	0.45
5.25	315	0	1	0	0	2.63	0.53
6	360	0	1	0	0	3.01	0.6
6.75	405	0	1	0	0	3.38	0.68
7.5	450	0	1	0	0	3.76	0.75
8.25	495	0	1	0	0	4.13	0.83
9	540	0	1	0	0	4.51	0.9
9.75	585	0	1	0	0	4.88	0.98
10.5	630	0.277	1	1.92	0.04	5.26	1.05
11.25	675	0.909	1	6.29	0.12	5.63	1.13
12	720	0.172	11	13.09	0.26	6.01	1.2
12.75	765	0.267	11	20.32	0.4	6.38	1.28
13.5	810	0.381	11	28.99	0.57	6.76	1.35
14.25	855	0.473	11	36.05	0.71	7.13	1.43
15	900	0.536	11	40.83	0.8	7.51	1.5
15.75	945	0.583	11	44.43	0.87	7.88	1.58
16.5	990	0.61	11	46.45	0.91	8.26	1.65
t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
17.25	1035	0.629	11	47.92	0.94	8.63	1.73

18	1080	0.644	11	49.07	0.97	9.01	1.8
18.75	1125	0.662	11	50.43	0.99	9.38	1.88
19.5	1170	0.66	11	50.24	0.99	9.76	1.95
20.25	1215	0.674	11	51.31	1.01	10.13	2.03
21	1260	0.674	11	51.36	1.01	10.51	2.1
21.75	1305	0.677	11	51.55	1.01	10.88	2.18

Tab. A.amFilterversuche Hanfeschäben (m=5g; d_p=250-500µm) / Diamantfuchsin (Q_F=0,5L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
		0.72362	10	50.09766			
0.75	45	0.024	1	0.17	0	0.38	0.08
1.5	90	0.069	1	0.48	0.01	0.75	0.15
2.25	135	0.123	1	0.85	0.02	1.13	0.23
3	180	0.431	1	2.98	0.06	1.5	0.3
3.75	225	0.886	1	6.13	0.12	1.88	0.38
4.5	270	1.343	1	9.29	0.19	2.25	0.45
5.25	315	0.188	10	13.02	0.26	2.63	0.53
6	360	0.247	10	17.12	0.34	3	0.6
6.75	405	0.287	10	19.88	0.4	3.38	0.68
7.5	450	0.342	10	23.7	0.47	3.75	0.75
8.25	495	0.379	10	26.24	0.52	4.13	0.83
9	540	0.418	10	28.95	0.58	4.5	0.9
9.75	585	0.452	10	31.28	0.62	4.88	0.98
10.5	630	0.488	10	33.78	0.67	5.25	1.05
11.25	675	0.511	10	35.37	0.71	5.63	1.13
12	720	0.53	10	36.68	0.73	6	1.2
12.75	765	0.537	10	37.19	0.74	6.38	1.28
13.5	810	0.56	10	38.75	0.77	6.75	1.35
14.25	855	0.57	10	39.46	0.79	7.13	1.43
15	900	0.584	10	40.44	0.81	7.5	1.5
16.5	990	0.586	10	40.55	0.81	8.25	1.65
17.25	1035	0.595	10	41.22	0.82	8.63	1.73
18	1080	0.613	10	42.44	0.85	9	1.8
18.75	1125	0.619	10	42.85	0.86	9.38	1.88
19.5	1170	0.627	10	43.39	0.87	9.75	1.95
21	1260	0.657	10	45.46	0.91	10.5	2.1
22.5	1350	0.676	10	46.8	0.93	11.25	2.25
23.25	1395	0.683	10	47.29	0.94	11.63	2.33

Tab. A.anFilterversuche Hanfeschäben (m=3g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=0,5L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
		0.66555	11	50.6851			
0.75	45	0	1	0	0	0.38	0.13
1.5	90	0	1	0	0	0.76	0.25
2.25	135	0	1	0	0	1.13	0.38
3	180	0	1	0	0	1.51	0.5
3.75	225	0	1	0	0	1.88	0.63
4.5	270	0.05	1	0.34	0.01	2.26	0.75
5.25	315	0.545	1	3.78	0.07	2.63	0.88
6	360	0.176	11	13.37	0.26	3.01	1
6.75	405	0.319	11	24.29	0.48	3.38	1.13
7.5	450	0.448	11	34.11	0.67	3.76	1.25
8.25	495	0.531	11	40.44	0.8	4.13	1.38
9	540	0.582	11	44.29	0.87	4.51	1.5
9.75	585	0.619	11	47.15	0.93	4.88	1.63
11.25	675	0.642	11	48.86	0.96	5.63	1.88
12	720	0.665	11	50.61	1	6.01	2
12.75	765	0.677	11	51.54	1.02	6.38	2.13
13.5	810	0.682	11	51.97	1.03	6.76	2.25
14.25	855	0.677	11	51.54	1.02	7.13	2.38

Tab. A.ao Filterversuche Hanfschäben (m=7g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=0,5L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
0.75	45	0	1	0	0	0.38	0.05
1.5	90	0	1	0	0	0.76	0.11
2.25	135	0	1	0	0	1.13	0.16
3	180	0	1	0	0	1.51	0.22
3.75	225	0	1	0	0	1.88	0.27
4.5	270	0	1	0	0	2.26	0.32
5.25	315	0	1	0	0	2.63	0.38
6	360	0	1	0	0	3.01	0.43
6.75	405	0	1	0	0	3.34	0.48
7.5	450	0	1	0	0	3.68	0.53
8.25	495	0	1	0	0	4.02	0.57
9	540	0	1	0	0	4.36	0.62
9.75	585	0	1	0	0	4.68	0.67
10.5	630	0	1	0	0	5.01	0.72
11.25	675	0	1	0	0	5.33	0.76
12	720	0	1	0	0	5.66	0.81
12.75	765	0	1	0	0	5.99	0.86
13.5	810	0	1	0	0	6.31	0.9
14.25	855	0	1	0	0	6.64	0.95
15	900	0.177	1	1.22	0.02	6.92	0.99
15.75	945	0.475	1	3.29	0.06	7.21	1.03
16.5	990	0.924	1	6.4	0.13	7.49	1.07
17.25	1035	1.445	1	10	0.2	7.77	1.11
18	1080	0.203	11	15.45	0.3	8.06	1.15
18.75	1125	0.283	11	21.54	0.42	8.43	1.2
19.5	1170	0.344	11	26.21	0.51	8.81	1.26
20.25	1215	0.404	11	30.73	0.6	9.18	1.31
21	1260	0.468	11	35.62	0.7	9.56	1.37
21.75	1305	0.519	11	39.56	0.77	9.93	1.42
22.5	1350	0.556	11	42.37	0.83	10.31	1.47
23.25	1395	0.586	11	44.59	0.87	10.68	1.53
24	1440	0.606	11	46.16	0.9	11.06	1.58
24.75	1485	0.619	11	47.14	0.92	11.43	1.63
25.5	1530	0.638	11	48.56	0.95	11.81	1.69
26.25	1575	0.64	11	48.73	0.95	12.18	1.74
27	1620	0.651	11	49.57	0.97	12.5	1.79
27.75	1665	0.652	11	49.67	0.97	12.81	1.83
28.5	1710	0.656	11	49.97	0.98	13.13	1.88
29.25	1755	0.659	11	50.2	0.98	13.44	1.92
30	1800	0.659	11	50.18	0.98	13.76	1.97
30.75	1845	0.659	11	50.21	0.98	14.07	2.01
31.5	1890	0.673	11	51.28	1	14.39	2.06
32.25	1935	0.669	11	50.96	1	14.7	2.1
33	1935	0.665	11	50.64	0.99	15.02	2.15

Tab. A.ap Filterversuche Hanfschäben (m=5g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=0,7L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
0.5	30	0	1	0	0	0.35	0.07
1	60	0	1	0	0	0.7	0.14
1.5	90	0	1	0	0	1.05	0.21
2	120	0	1	0	0	1.4	0.28
2.5	150	0	1	0	0	1.75	0.35
3	180	0	1	0	0	2.1	0.42
3.5	210	0	1	0	0	2.45	0.49
4	240	0	1	0	0	2.8	0.56
4.5	270	0	1	0	0	3.15	0.63
5	300	0.024	1	0.17	0	3.5	0.7
5.5	330	0.139	1	0.96	0.02	3.85	0.77
6	360	0.497	1	3.44	0.07	4.2	0.84
t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
6.5	390	1.209	1	8.37	0.16	4.55	0.91

7	420	0.204	11	15.56	0.3	4.9	0.98
7.5	450	0.288	11	21.93	0.42	5.25	1.05
8	480	0.402	11	30.59	0.58	5.6	1.12
8.5	510	0.468	11	35.61	0.68	5.95	1.19
9	540	0.516	11	39.33	0.75	6.3	1.26
9.5	570	0.557	11	42.41	0.81	6.65	1.33
10	600	0.587	11	44.69	0.85	7	1.4
10.5	630	0.611	11	46.51	0.89	7.35	1.47
11	660	0.624	11	47.54	0.91	7.7	1.54
11.5	690	0.639	11	48.69	0.93	8.05	1.61
12	720	0.648	11	49.36	0.94	8.4	1.68
12.5	750	0.655	11	49.86	0.95	8.75	1.75
13	780	0.661	11	50.32	0.96	9.1	1.82
13.5	810	0.659	11	50.2	0.96	9.45	1.89
14	840	0.659	11	50.22	0.96	9.8	1.96
14.5	870	0.66	11	50.23	0.96	10.15	2.03
15.5	930	0.673	11	51.25	0.98	10.85	2.17
16	960	0.669	11	50.94	0.97	11.2	2.24
16.5	990	0.673	11	51.24	0.98	11.55	2.31

Tab. A.aqFilterversuche Hanfeschäben (m=5g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=1,2L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
0.33	20	0	1	0	0	0.4	0.08
0.67	40	0	1	0	0	0.8	0.16
1	60	0	1	0	0	1.2	0.24
1.33	80	0	1	0	0	1.6	0.32
1.67	100	0	1	0	0	2.01	0.4
2	120	0	1	0	0	2.42	0.48
2.33	140	0	1	0	0	2.83	0.57
2.67	160	0.121	1	0.83	0.02	3.23	0.65
3	180	0.541	1	3.75	0.07	3.63	0.73
3.33	200	0.103	11	7.85	0.16	4.03	0.81
3.67	220	0.195	11	14.88	0.3	4.43	0.89
4	240	0.277	11	21.08	0.42	4.83	0.97
4.33	260	0.356	11	27.09	0.54	5.23	1.05
4.67	280	0.404	11	30.79	0.61	5.63	1.13
5	300	0.438	11	33.38	0.66	6.03	1.21
5.33	320	0.489	11	37.23	0.74	6.43	1.29
5.67	340	0.521	11	39.71	0.79	6.83	1.37
6	360	0.549	11	41.84	0.83	7.23	1.45
6.33	380	0.569	11	43.34	0.86	7.63	1.53
6.67	400	0.581	11	44.27	0.88	8.03	1.61
7	420	0.587	11	44.73	0.89	8.43	1.69
7.33	440	0.593	11	45.13	0.9	8.83	1.77
7.67	460	0.602	11	45.82	0.91	9.23	1.85
8	480	0.609	11	46.35	0.92	9.63	1.93
8.33	500	0.609	11	46.35	0.92	10.03	2.01
13	780	0.661	11	50.32	0.96	9.1	1.82
13.5	810	0.659	11	50.2	0.96	9.45	1.89
14	840	0.659	11	50.22	0.96	9.8	1.96
14.5	870	0.66	11	50.23	0.96	10.15	2.03
15.5	930	0.673	11	51.25	0.98	10.85	2.17
16	960	0.669	11	50.94	0.97	11.2	2.24
16.5	990	0.673	11	51.24	0.98	11.55	2.31

Tab. A.ar Filterversuche Hanfschäben (m=5g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=3L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
0.2	12	0.027	1	0.18	0	0.6	0.12
0.4	24	0.019	1	0.13	0	1.2	0.24
0.6	36	0.015	1	0.11	0	1.8	0.36
0.8	48	0.021	1	0.14	0	2.4	0.48
1	60	0.23	1	1.59	0.03	3	0.6
1.2	72	1.063	1	7.36	0.15	3.6	0.72
1.4	84	0.219	10	15.19	0.3	4.2	0.84
1.6	96	0.324	10	22.46	0.44	4.8	0.96
1.8	108	0.402	10	27.81	0.55	5.4	1.08
2	120	0.462	10	31.96	0.63	6	1.2
2.2	132	0.517	10	35.78	0.71	6.6	1.32
2.4	144	0.551	10	38.14	0.75	7.2	1.44
2.6	156	0.584	10	40.44	0.8	7.8	1.56
2.8	168	0.61	10	42.22	0.83	8.4	1.68
3	180	0.624	10	43.22	0.85	9	1.8
3.2	192	0.633	10	43.85	0.87	9.6	1.92
3.4	204	0.644	10	44.6	0.88	10.2	2.04
3.6	216	0.658	10	45.55	0.9	10.8	2.16
3.8	228	0.665	10	46.02	0.91	11.4	2.28

Tab. A.as Filterversuche Hanfschäben (m=5g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=5L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
0.17	10	0.018	1	0.12	0	0.83	0.17
0.33	20	0.022	1	0.15	0	1.67	0.33
0.5	30	0.504	1	3.49	0.07	2.5	0.5
0.67	40	0.189	10	13.08	0.26	3.33	0.67
0.83	50	0.323	10	22.34	0.44	4.17	0.83
1	60	0.424	10	29.36	0.58	5	1
1.17	70	0.499	10	34.55	0.68	5.83	1.17
1.33	80	0.553	10	38.27	0.75	6.67	1.33
1.5	90	0.591	10	40.89	0.81	7.5	1.5
1.67	100	0.616	10	42.62	0.84	8.33	1.67
1.83	110	0.634	10	43.88	0.87	9.17	1.83
2	120	0.652	10	45.15	0.89	10	2

Tab. A.at Filterversuche Hanfschäben (m=3g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=1,2L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
		0.73593	10	50.95			
0.33	20	0	1	0	0	0.4	0.13
0.67	40	0	1	0	0	0.4	0.13
1	60	0.023	1	0.16	0	0.8	0.27
1.33	80	0.143	1	0.99	0.02	1.2	0.4
1.67	100	0.712	1	4.93	0.1	1.6	0.53
2	120	0.165	10	11.41	0.22	2	0.67
2.33	140	0.276	10	19.1	0.37	2.4	0.8
2.67	160	0.353	10	24.45	0.48	2.8	0.93
3	180	0.433	10	29.96	0.59	3.2	1.07
3.33	200	0.495	10	34.25	0.67	3.6	1.2
3.67	220	0.55	10	38.09	0.75	4	1.33
4	240	0.595	10	41.22	0.81	4.4	1.47
4.33	260	0.618	10	42.77	0.84	4.8	1.6
4.67	280	0.641	10	44.4	0.87	5.2	1.73
5	300	0.653	10	45.19	0.89	5.6	1.87
5.33	320	0.66	10	45.67	0.9	6	2
5.67	340	0.668	10	46.28	0.91	6.4	2.13
6	360	0.673	10	46.58	0.91	6.8	2.27
6.33	380	0.684	10	47.32	0.93	7.2	2.4
t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
6.67	400	0.691	10	47.87	0.94	7.6	2.53

7	420	0.688	10	47.65	0.94	8	2.67
7.33	440	0.701	10	48.56	0.95	8.4	2.8
7.67	460	0.707	10	48.92	0.96	8.8	2.93
8	480	0.71	10	49.13	0.96	9.2	3.07

Tab. A. au Filterversuche Hanfschäben (m=7g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=1,2L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
		0.73062	10	50.58228			
0.33	20	0	1	0	0	0.4	0.06
0.67	40	0	1	0	0	0.4	0.06
1	60	0	1	0	0	0.8	0.11
1.33	80	0	1	0	0	1.2	0.17
1.67	100	0	1	0	0	1.6	0.23
2	120	0	1	0	0	2	0.29
2.33	140	0	1	0	0	2.4	0.34
2.67	160	0	1	0	0	2.8	0.4
3	180	0	1	0	0	3.2	0.46
3.33	200	0	1	0	0	3.6	0.51
3.67	220	0	1	0	0	4	0.57
4	240	0.004	1	0.03	0	4.4	0.63
4.33	260	0.036	1	0.25	0	4.8	0.69
4.67	280	0.188	1	1.3	0.03	5.2	0.74
5	300	0.624	1	4.32	0.09	5.6	0.8
5.33	320	1.29	1	8.93	0.18	6	0.86
5.67	340	0.212	10	14.65	0.29	6.4	0.91
6	360	0.289	10	20.02	0.4	6.8	0.97
6.33	380	0.353	10	24.42	0.48	7.2	1.03
6.67	400	0.411	10	28.48	0.56	7.6	1.09
7	420	0.474	10	32.8	0.65	8	1.14
7.33	440	0.497	10	34.39	0.68	8.4	1.2
7.67	460	0.53	10	36.66	0.72	8.8	1.26
8	480	0.564	10	39.07	0.77	9.2	1.31
8.33	500	0.587	10	40.62	0.8	9.6	1.37
8.67	520	0.608	10	42.06	0.83	10	1.43
9	540	0.623	10	43.11	0.85	10.4	1.49
9.33	560	0.64	10	44.28	0.88	10.8	1.54
9.67	580	0.65	10	44.98	0.89	11.2	1.6
10	600	0.66	10	45.69	0.9	11.6	1.66
10.33	620	0.671	10	46.44	0.92	12	1.71
10.67	640	0.675	10	46.72	0.92	12.4	1.77
11	660	0.69	10	47.75	0.94	12.8	1.83
11.33	680	0.683	10	47.29	0.93	13.2	1.89
11.67	700	0.692	10	47.93	0.95	13.6	1.94
12	720	0.692	10	47.92	0.95	14	2
12.33	740	0.689	10	47.69	0.94	14.4	2.06
12.67	760	0.702	10	48.61	0.96	14.8	2.11
13	780	0.698	10	48.31	0.96	15.2	2.17
13.33	800	0.692	10	47.94	0.95	15.6	2.23
13.67	820	0.698	10	48.36	0.96	16	2.29
14	840	0.7	10	48.47	0.96	16.4	2.34
14.33	860	0.708	10	49.05	0.97	16.8	2.4
14.67	880	0.717	10	49.63	0.98	17.2	2.46

Tab. A.av Filterversuche Hanfschäben (m=10g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=1,2L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
		0.72305	10	50.0582			
0.17	10	0	1	0	0	0.2	0.02
0.58	35	0	1	0	0	0.7	0.07
1	60	0	1	0	0	1.2	0.12
1.42	85	0	1	0	0	1.7	0.17
1.83	110	0	1	0	0	2.2	0.22
2.25	135	0	1	0	0	2.7	0.27
2.67	160	0	1	0	0	3.2	0.32
3.08	185	0	1	0	0	3.7	0.37
3.5	210	0	1	0	0	4.2	0.42
3.92	235	0	1	0	0	4.7	0.47
4.33	260	0	1	0	0	5.2	0.52
4.75	285	0	1	0	0	5.7	0.57
5.17	310	0	1	0	0	6.2	0.62
5.58	335	0	1	0	0	6.7	0.67
6	360	0	1	0	0	7.2	0.72
6.42	385	0	1	0	0	7.7	0.77
6.83	410	0	1	0	0	8.2	0.82
7.25	435	0.046	1	0.32	0.01	8.7	0.87
7.67	460	0.246	1	1.7	0.03	9.2	0.92
8.08	485	0.628	1	4.35	0.09	9.7	0.97
8.5	510	1.141	1	7.9	0.16	10.2	1.02
8.92	535	0.192	10	13.31	0.27	10.7	1.07
9.33	560	0.288	10	19.95	0.4	11.2	1.12
9.75	585	0.361	10	24.97	0.5	11.7	1.17
10.17	610	0.422	10	29.19	0.58	12.2	1.22
10.58	635	0.471	10	32.59	0.65	12.7	1.27
11	660	0.508	10	35.15	0.7	13.2	1.32
11.42	685	0.54	10	37.41	0.75	13.7	1.37
11.83	710	0.57	10	39.46	0.79	14.2	1.42
12.25	735	0.596	10	41.24	0.82	14.7	1.47
12.67	760	0.612	10	42.34	0.85	15.2	1.52
13.08	785	0.628	10	43.45	0.87	15.7	1.57
13.5	810	0.64	10	44.29	0.88	16.2	1.62
13.92	835	0.65	10	44.99	0.9	16.7	1.67
14.33	860	0.656	10	45.39	0.91	17.2	1.72

Tab. A.aw Filterversuche Hanfschäben (m=5g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=0,5L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
1	60	0	1	0	0	0.5	0.1
2	120	0	1	0	0	1	0.2
3	180	0	1	0	0	1.5	0.3
4	240	0	1	0	0	2	0.4
5	300	0	1	0	0	2.5	0.5
6	360	0	1	0	0	3	0.6
7	420	0	1	0	0	3.5	0.7
8	480	0	1	0	0	4	0.8
9	540	0	1	0	0	4.5	0.9
10	600	0	1	0	0	5	1
11	660	0	1	0	0	5.5	1.1
12	720	0	1	0	0	6	1.2
13	780	0	1	0	0	6.5	1.3
14	840	0	1	0	0	7	1.4
15	900	0	1	0	0	7.5	1.5
16	960	0	1	0	0	8	1.6
17	1020	0	1	0	0	8.5	1.7
18	1080	0	1	0	0	9	1.8
19	1140	0	1	0	0	9.5	1.9
20	1200	0	1	0	0	10	2
22	1320	0	1	0	0	11	2.2
t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
23	1380	0	1	0	0	11.5	2.3

24	1440	0	1	0	0	12	2.4
25	1500	0	1	0	0	12.5	2.5
26	1560	0.014	1	0.1	0.01	13	2.6
27	1620	0.028	1	0.19	0.02	13.5	2.7
28	1680	0.047	1	0.33	0.03	14	2.8
29	1740	0.076	1	0.52	0.05	14.5	2.9
30	1800	0.111	1	0.77	0.08	15	3
31	1860	0.164	1	1.14	0.11	15.5	3.1
32	1920	0.222	1	1.54	0.15	16	3.2
33	1980	0.283	1	1.96	0.19	16.5	3.3
34	2040	0.345	1	2.39	0.24	17	3.4
35	2100	0.41	1	2.84	0.28	17.5	3.5
36	2160	0.473	1	3.28	0.32	18	3.6
37	2220	0.529	1	3.66	0.36	18.5	3.7
38	2280	0.574	1	3.97	0.39	19	3.8
39	2340	0.642	1	4.44	0.44	19.5	3.9
40	2400	0.695	1	4.81	0.48	20	4
42	2520	0.783	1	5.42	0.54	21	4.2
43	2580	0.861	1	5.96	0.59	21.5	4.3
44	2640	0.93	1	6.44	0.64	22	4.4
45	2700	0.996	1	6.89	0.68	22.5	4.5
46	2760	1.051	1	7.28	0.72	23	4.6
47	2820	1.088	1	7.53	0.76	23.5	4.7
48	2880	1.116	1	7.72	0.78	24	4.8
49	2940	1.135	1	7.86	0.8	24.5	4.9
50	3000	1.147	1	7.94	0.82	25	5
51	3060	1.161	1	8.04	0.82	25.5	5.1
52	3120	1.197	1	8.28	0.84	26	5.2
53	3180	1.216	1	8.42	0.86	26.5	5.3
54	3240	1.238	1	8.57	0.87	27	5.4
55	3300	1.254	1	8.68	0.88	27.5	5.5
56	3360	1.284	1	8.89	0.89	28	5.6
57	3420	1.277	1	8.84	0.91	28.5	5.7
58	3480	1.296	1	8.97	0.91	29	5.8
59	3540	1.308	1	9.05	0.93	29.5	5.9
60	3600	1.317	1	9.12	0.93	30	6
61	3660	1.333	1	9.23	0.94	30.5	6.1
62	3720	1.372	1	9.5	0.96	31	6.2
63	3780	1.389	1	9.61	0.97	31.5	6.3
64	3840	1.421	1	9.84	0.98	32	6.4
65	3900	1.446	1	10.01	0.99	32.5	6.5
66	3960	1.493	1	10.34	1	33	6.6

Tab. A.ax Filterversuche Hanfschäben ($m=5g$; $d_p=125-250\mu m$) / Diamantfuchsin ($Q_F=0,5L/h$; $pH=4,7$)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
0.75	45	0	1	0	0	0.38	0.08
1.5	90	0	1	0	0	0.76	0.15
2.25	135	0	1	0	0	1.13	0.23
3	180	0	1	0	0	1.51	0.30
3.75	225	0	1	0	0	1.88	0.38
4.5	270	0	1	0	0	2.26	0.45
5.25	315	0.277	1	1.92	0.019	2.63	0.53
6	360	0.131	21	19.05	0.190	3.01	0.60
6.75	405	0.312	21	45.36	0.453	3.38	0.68
7.5	450	0.487	21	70.8	0.707	3.76	0.75
8.25	495	0.576	21	83.74	0.836	4.13	0.83
9	540	0.631	21	91.74	0.915	4.51	0.9
9.75	585	0.676	21	98.28	0.981	4.88	0.98
10.5	630	0.684	21	99.44	0.992	5.26	1.05
11.25	675	0.686	21	99.74	0.995	5.63	1.13
12	720	0.687	21	99.88	0.997	6.01	1.20
12.75	765	0.69	21	100.32	1.001	6.38	1.28

Tab. A.ay Filterversuche Hanfschäben (m=5g; d_p=125-250µm) / Methyleneblau (Q_F=1,2L/h; pH=4,7)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
0.42	25	0	1	0	0	0.3	0.06
0.83	50	0	1	0	0	0.8	0.16
1.25	75	0	1	0	0	1.3	0.26
1.67	100	0	1	0	0	1.8	0.36
2.08	125	0	1	0	0	2.3	0.46
2.5	150	0	1	0	0	2.8	0.56
2.92	175	0.007	1	0.03	0	3.3	0.66
3.33	200	0.016	1	0.08	0	3.8	0.76
3.75	225	0.078	1	0.37	0.01	4.3	0.86
4.17	250	1.117	1	5.23	0.1	4.8	0.96
4.58	275	0.414	10	19.4	0.39	5.3	1.06
5	300	0.703	10	32.95	0.66	5.8	1.16
5.42	325	0.866	10	40.58	0.81	6.3	1.26
5.83	350	0.916	10	42.94	0.86	6.8	1.36
6.25	375	0.983	10	46.06	0.92	7.3	1.46
6.67	400	0.987	10	46.24	0.92	7.8	1.56
7.08	425	1	10	46.84	0.94	8.3	1.66
7.5	450	1.019	10	47.75	0.95	8.8	1.76
7.92	475	1.027	10	48.14	0.96	9.3	1.86
8.33	500	1.03	10	48.24	0.96	9.8	1.96
8.75	525	1.039	10	48.67	0.97	10.3	2.06
9.17	550	1.049	10	49.14	0.98	10.8	2.16

Tab. A.az Filterversuche Hanfschäben (m=5g; d_p=125-250µm) / Diamantfuchsin (Q_F=1,2L/h; pH var.)

t in h	t in min	A (546 nm)	V	c in mg/L	c/c ₀	V in L	V _{spez} in L/g
0.42	25	0	1	0	0	0.5	0.1
0.83	50	0	1	0	0	1	0.2
1.25	75	0	1	0	0	1.5	0.3
1.67	100	0	1	0	0	2	0.4
2.08	125	0.022	1	0.19	0	2.5	0.5
2.5	150	0.027	1	0.23	0	3	0.6
2.92	175	0.034	1	0.29	0.01	3.5	0.7
3.33	200	0.045	1	0.38	0.01	4	0.8
3.75	225	0.064	1	0.55	0.01	4.5	0.9
4.17	250	0.113	1	0.96	0.02	5	1
4.58	275	0.352	1	3.01	0.06	5.5	1.1
5	300	1.033	1	8.84	0.18	6	1.2
5.42	325	0.219	10	15.14	0.3	6.5	1.3
5.83	350	0.325	10	22.48	0.45	7	1.4
6.25	375	0.411	10	28.42	0.57	7.5	1.5
6.67	400	0.495	10	34.29	0.68	8	1.6
7.08	425	0.548	10	37.95	0.75	8.5	1.7
7.5	450	0.59	10	40.84	0.81	9	1.8
7.92	475	0.619	10	42.88	0.85	9.5	1.9
8.33	500	0.644	10	44.59	0.89	10	2
8.75	525	0.659	10	45.6	0.91	10.5	2.1
9.17	550	0.67	10	46.36	0.92	11	2.2
9.58	575	0.678	10	46.96	0.93	11.5	2.3
10	600	0.684	10	47.33	0.94	12	2.4