

## Schriftenreihe

Heft **34** 

## Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt

RALPH SCHÖPKE

## Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Cottbus 2025

Herausgeber: Dr.-Ing. Konrad Thürmer Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg

ISBN 3-934294-41-3

Herausgeber:	DrIng. Konrad Thürmer Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg
Vertrieb:	Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus - Senftenberg Siemens-Halske-Ring 8

03046 Cottbus Tel.: 0049-355-69-4303 Fax: 0049-355-69-3025 e-mail: konrad.thuermer@b-tu.de

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus- Senftenberg, Siemens-Halske-Ring 8, 03046 Cottbus-Senftenberg

Cottbus 2025

ISBN 3-934294-41-3

### Inhalt

1	Einleitung	9
2	Reaktionsräume in Natur und Technik	10
2.1 2.1.1 2.1.2	Reaktionsräume in natürlichen Skalen Von der molekularen Ebene zu makroskopischen Dimensionen Beziehungen zwischen molekularer und makroskopischer Ebene	10 10 11
2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.3	Wasserdurchströmte Reaktionsräume Durchströmbare Reaktionsräume in Gebirgsformationen Filtration als Durchströmung poröser Medien Dimensionierung durchströmter poröser Reaktionsräume (Filter und Grundwasserle	14 14 15 eiter)
2.2.4	Skalensprünge von natürlichen und technischen Reaktoren	17 19
2.3 2.3.1 2.3.2 2.3.3 2.3.3.1 2.3.3.2 2.3.3.3	Thermodynamische Grundlagen Zustandsgrößen und Mischphasen Reaktionsstöchiometrie Chemische Reaktionen und Gleichgewichte Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht IonenAktivitätenProdukt IAP Anwendung des totalen Differenzial des Ionenaktivitätsproduktes IAP	22 22 23 23 23 23 25 auf
2.3.4 2.3.5 2.3.5.1 2.3.5.2 2.3.5.3 2.3.6 2.3.6.1 2.3.6.2	Fehlerbetrachtungen Energetische Größenbereiche Beschreibung komplexer Stoffgemische (Kontinuierliche Thermodynamik) Problematik Eindimensionale Stoffverteilungen. Mengentheoretische Voraussetzungen für die Definition von Pseudokomponenten Eigenschaften des strömenden Mediums Wasser Dichte des Wassers Viskosität des Wassers	26 27 28 28 29 30 30 30 31
2.3.6.3 2.3.6.4	Molekulare Diffusionskoeffizienten Ionenstärke und elektrische Leitfähigkeit	32 34
3	Modellgrundlagen für Filterreaktoren	34
3.1 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4	Stoffbilanzen Allgemeine Bilanzgleichung für den reaktiven Stofftransport Mehrdimensionale komplexe Problemstellungen Partikuläre Lösungen der Bilanzgleichung in der Übersicht Verweilzeitspektren als Tracerbilanzen	34 34 35 36 39
3.2 3.2.1 3.2.2 3.2.3	Verweilzeit- und Stofftransportverhalten einfacher Reaktormodelle Nulldimensionaler Rührkessel Eindimensionales Strömungsrohr Eindimensionale Rührstufenkaskade ( <i>mixed cell</i> )	42 42 43 44
3.3 3.3.1 3.3.1.1 3.3.1.2 3.3.2 3.3.2 3.3.3 3.3.4	Partikuläre und numerische Lösungen der Bilanzgleichung Numerischer Lösungsansatz der geochemischen Simulationsmodelle PHREEQCx Software Transportansatz Durchströmte Kreislaufreaktoren und Differenzialfilter Stationäre Konzentrationsprofile in Filtern ohne Rückvermischung Der Filtrationsparameter FP zur Dimensionierung von Reaktionen an Kornoberfläche	45 45 45 46 46 48 der 49
3.3.5	Dimensionslose Kennzahlen	51

3.4 3.4.1 3.4.1.1 3.4.1.2 3.4.1.3 3.4.2	Idealisierte Modelle für poröse körnige Medien Geometrie der idealen Kugelschüttung Porensystem und Lagerung Korn- und Porenoberflächen Kornkonzentration c <sub>K</sub> Modelle der idealen Kugelschüttung und des Rohrbündels	
3.5 3.5.1 3.5.2 3.5.2.1 3.5.2.2 3.5.3	Hydraulik durchströmter Porenkanäle Rohrströmung und Strömungszustand Laminare Porenkanalströmung Geschwindigkeitsverteilung in einem laminar durchströmten Rohr Druckverlusthöhe und Filterwiderstand bei laminarer Strömung Filterwiderstand für den gesamten Reynoldsbereich	
3.6 3.6.1 3.6.2	Transportkontrollierter Stoffübergang an Phasengrenzflächen Filmdiffusion Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten über dimensionslose Größen	61 61 62
3.7 3.7.1 3.7.2 3.7.3	Korndiffusion Sphärische Poren(Korn-)diffusion bei Adsorptionsvorgängen Abgrenzung von Korn und Filmdiffusion über die dimensionslose Biot-Zahl Empirische Ansätze zu Innerkornreaktionen	
3.8	Partikelsedimentation	
4	Durchströmte poröse Medien in Natur und Technik	68
4.1 4.1.1 4.1.2 4.1.2.1 4.1.2.2 4.1.2.3 4.1.2.4 4.1.2.5 4.1.3	Aufbau und Eigenschaften der Feststoffmatrix Kompartimente einer körnigen Feststoffmatrix Korngrößenverteilung in Schüttungen und daraus abgeleitete Größen Korngrößenverteilungs- oder Siebkurve Der äquivalente Kugeldurchmesser d <sub>K</sub> von Kornverteilungen Äquivalente Kugeldurchmesser unterschiedlicher Geometrien Die logarithmisch normalverteilte Korngrößenverteilungsfunktion Charakterisierung von Kornverteilungen über gebrochene Dimensionen Das Korngerüst - Lagerung und Textur	
4.1.3.1 4.1.3.2 4.1.4	Lagerung Halbempirische Beziehungen für die Porosität und den Porenkanaldurchmesser von Lockergesteinen Das <i>Porengel</i> als kleinräumige komplexe Mischphase	
4.2 4.2.1 4.2.1.1 4.2.1.2 4.2.1.3 4.2.2 4.2.3 4.2.4 4.2.5 4.2.5.1 4.2.5.2 4.2.5.1 4.2.5.2 4.2.5.3 4.2.5.4 4.2.6 4.2.7	Reale Körnungen         Bewertungsmaßstäbe         Fraktale Größenverteilung von Oberfläche und Porenvolumen         Repräsentative Kompartimente         Arbeitsbereiche von Vorgängen und Verfahren in Technik und Umwelt         Porengrundwasserleiter         Durchströmter Gesteinsbruch aus Sandstein         Gekörntes Eisenhydroxidadsorbens (Ferrosorp <sup>®</sup> )         Porengele an inerten Kornoberflächen         Strukturbildende Minerale         Hydroxidstrukturen         Carbonatstrukturen         Biofilme         Reaktive Mischkörnungen mit metallischem Eisen Fe <sup>0</sup>	81 81 81 84 84 84 85 87 88 87 88 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90
4.3 4.3.1	Durchströmte Filtermedien Berechnungsverfahren für die Durchlässigkeitsbeiwerte (k <sub>f</sub> ) von Grundwasser	

#### Filtrationsprozesse in Natur und Technik

4.3.2 4.3.2.1 4.3.2.2 4.3.2.3	Dispersivität von Filtern und Fließstrecken Definition der Dispersivität α Skalenabhängigkeit der Dispersivität Empirische Richtwerte für die Dispersivität	95 95 96 97
5	Reaktionen in durchströmten Filtern	. 98
5.1	Modellansatz für den Partikelrückhalt im Porensystem	. 98
5.2	Hydraulische Auswirkung von Partikelrückhalt und Mineralumbildungen	im
5.2.1 5.2.1.1 5.2.1.2 5.2.1.3 5.2.2	Porensystem Porositäts- und Scherflächenänderungen im Porensystem durch Reaktionen Beschreibungsansatz Filterwiderstandsverhalten von Wasseraufbereitungsfiltern Hydraulische Berücksichtigung von Feinkornfraktionen in Sedimer (Grundwasserleiter) Reaktionsbedingte Veränderungen der stationären Feststoffphase Basschreibungsansätze für homegene Kugelschüttungen	101 101 101 105 nten 107 107
5.2.2.2 5.2.2.3	Übergang zu diskretisierten Kornverteilungen Beispielrechnung für Reaktionsschichten einer realen Kornverteilungen	107 111 112
5.3 5.3.1 5.3.2 5.3.2.1 5.3.2.2 5.3.2.3 5.3.2.3 5.3.3 5.3.4	Hydraulik der Oberflächenfiltration Oberflächenfiltrationsschicht (engl. Schmutzdecke) Halbempirische Beschreibung der Filter-(Sieb-) widerstandsentwicklung Exponentieller Ansatz und Zweiphasenbeschreibung Die Invasionsphase Die Kolmationsphase Geschlossene Beschreibung der Strömungswiderstandsentwicklung Bemessung von Oberflächenfiltern	113 113 114 114 115 117 117 119
6	Reaktionen im Porensystem	121
6.1 6.1.1 6.1.1.1 6.1.1.2 6.1.1.3 6.1.2 6.1.3 6.1.3.1 6.1.3.2 6.1.3.3	Reaktionskinetik Reaktionsmechanismen Einfache Reaktionen Reaktionssysteme - Folgereaktionen Parallelreaktionen Empirische Temperaturfunktionen der Reaktionsgeschwindigkeit Enzymkinetik Kinetischer Ansatz für das Wachstum Inhibition Temperaturabhängigkeit verschiedener biochemischer Vorgänge	121 121 121 122 122 122 124 124 126 127
6.1.3.4 6.1.3.5 6.1.3.6 6.1.3.7 6.1.3.8	pH-Einfluss Reaktionsmechanismen mit mehreren Substraten Instationäre Wachstumskinetik Summarischer aerober Abbau unterschiedlicher organischer Stoffe Die Gibbs-Energy-Dynamic-Yield-Methode (GEDYM)	127 128 129 130 130
6.2 6.2.1 6.2.2 6.2.3 6.2.4	Säure-Base- und Komplexbildungsgleichgewichte Gleichgewichtsdefinition Interpretation von Titrationskurven Titrationskurve der Kohlensäure - Hydrogencarbonatpuffer Komplexgleichgewichte	131 131 132 133 134
6.3 6.3.1 6.3.2 6.3.2.1 6.3.2.2	Mineralphasengleichgewichte und -reaktionen Thermodynamische Beschreibung Feste Lösungen ( <i>solid solutions</i> ) Ideale <i>solid solutions</i> Nichtideale <i>solid solutions</i>	135 135 136 136 137

6.3.2.3 6.3.3 6.3.3.1 6.3.3.2 6.3.3.3 6.3.3.4	Beispiel für das Mischcarbonat Calcium/Mangancarbonat Minerallösungs-/Fällungskinetik Reaktionsmechanismen an Phasengrenzflächen Allgemeine reaktionskontrollierte Lösungskinetik Lösungskinetiken einzelner Minerale Keimbildung aus übersättigten Lösungen als Initial- oder Induktionsphase	137 138 138 138 139 140
6.4 6.4.1 6.4.2 6.4.3	Redoxgleichgewichte Thermodynamische Grundlagen Die elektrochemische Spannungsreihe Biochemische Spannungsreihe	141 141 142 144
$\begin{array}{c} 6.5\\ 6.5.1\\ 6.5.2\\ 6.5.2.1\\ 6.5.2.2\\ 6.5.2.3\\ 6.5.2.4\\ 6.5.3\\ 6.5.4\\ 6.5.5\\ 6.5.6\\ 6.5.6.1\\ 6.5.6.2\\ 6.5.6.3\\ 6.5.6.3\\ 6.5.6.4\\ 6.5.6.5\end{array}$	Phasen- und Verteilungsgleichgewichte	145 145 146 147 148 149 152 154 158 158 158 158 159 160 162 162
6.6	Übertragung der Reaktionen auf ein Repräsentatives Elementarvolumen (REV, Ba	tch) 164
7.1 7.1.1 7.1.1.1 7.1.1.2 7.1.1.3 7.1.2 7.1.2.1 7.1.2.2 7.1.2.2 7.1.2.3	Summarische Quantifizierung Quantifizierung mittels Summenparametern Summenparameter in der Übersicht Anorganische Summenparameter Organische Summenparameter Elektronenspektroskopie - UV/VIS-Spektren Absorption elektromagnetischer Strahlung im UV/VIS-Bereich von im Wasser gelö Stoffen Absorptionsbanden Integrale Absorptionskoeffizienten	165 165 165 166 166 169 sten 169 171 172
7.1.2.3 7.1.2.4 7.1.2.5 7.2 7.2.1 7.2.2 7.2.2 7.2.3	Stoffbezüge zu UV/VIS-Spektren	172 174 176 178 178 178 179 180
7.3 7.3.1 7.3.2 7.3.2.1 7.3.2.2 7.4	Pseudokomponentenbewertungen Partielle (molare, charakteristische) Größen von Pseudokomponenten Grafische Darstellungen von Stoffsystemen mit Pseudokomponenten Physikochemische Klassifizierung von Stoffen Ordnungsschema bezüglich des log K <sub>ow</sub>	182 182 182 182 182 183
7.4 7.4.1	Definitionen und Zusammensetzungen der Huminstoffe	184 184

#### Filtrationsprozesse in Natur und Technik

7.4.2	Aciditäts- und Komplexbildungsverhalten	187			
7.4.2.1	Beschreibung durch zwei Pseudokomponenten				
7.4.2.2	Oberflächenkomplexierung an Kolloiden	188			
7.4.2.3	PHREEQC3-Orientierungsrechnungen mit dem Huminsäuremodell VII	189			
7.4.2.4	Das Stockholm Humic Model (SHM)	190			
7.4.2.5	Beschreibung mit dem NICA-Donnan model (Visual MINTEO)	190			
7.4.2.6	Empirische Titrationskurven	192			
7.4.3	Spektroskopische Eigenschaften	192			
7431	Einfluss der Probevorbehandlung	192			
7432	Ordnungsschema von Huminstoff-Pseudokomponenten bezüglich der Aromatizität	193			
7433	Interpretation der UV/VIS-Snektren	193			
7.4.3.5	Pseudokomponentendefinition über die Aromatizität	19/			
7.4.3.4	Reaktionen im Huminstoffsystem	196			
7.4.4	Bildungs und Abbauvorgängo im Huminstoffsustam	106			
7.4.4.1	Diduungs- und Abbauvorgange ini Huministorisystem	190			
7.4.4.2		190			
7.4.4.3	Erklarung der oxidativen Entlarbung von Huminstollen	198			
7.5	Biofilm mit Extrapolymeren Substanzen (EPS)	199			
7.5.1	Vorkommen und Bedeutung	199			
7.5.2	Zusammensetzung von Extra Polymeren Substanzen	200			
7.5.3	Acidität und Komplexbildung mit Metallionen	201			
11010		-01			
7.6	Alumosilikate als anorganische Systeme	203			
7.6.1	Zeolithe	203			
7.6.2	Tonminerale	204			
7.6.3	Physikochemische Eigenschaften	205			
8	Spezielle partikuläre Lösungsansätze	206			
8.1	Gleichgewichtseinstellung mit Kinetik 1.Ordnung	206			
8.2	Stationäre eindimensionale Filtrationsprozesse	208			
821	Einfluss der Dispersivität $\alpha$ auf Konzentrationsprofile der Kinetik 1 Ordnung	208			
822	Stationäre Reaktion 1 Ordnung in einem <i>mixed cell</i> Modell	210			
0.2.2		210			
8.3	Migration von idealen Konzentrationssprüngen (Retardation) durch	den			
	Grundwasserleiter	211			
8.3.1	Problembeschreibung	211			
8.3.2	Migration im Phasengleichgewicht (Retardation)	212			
8.3.2.1	Bilanzierung und Retardation	212			
8.3.2.2	Migration von Beladungsfronten in Adsorptionsfiltern	214			
8.3.2.3	Retardation für lineare Isothermen (K <sub>d</sub> )	216			
8.3.2.4	Retardation für die Langmuirisotherme	216			
8.3.2.5	Retardation für die Freundlich Isotherme	217			
8.3.3	Vergleich komplexer Reaktionsfronten über das Phasenverhältnis z	217			
8.3.3.1	Beschreibungsansatz	217			
8332	Anwendungsheisniel	219			
834	Diffusiv gekonnelte Toträume (Dual-Porosity-Modell)	220			
8341	Numerische Simulation in PHREFOCx	220			
8342	Instationäre Diffusionsprofile in Toträume orthogonal zur Porenströmung	220			
8342	Eiltrationsparameter ED für stationära Varhältnisse in heterogenen Eließstrecken	221			
0.3.4.3	Thuatonsparameter I'r fur stationare verhattinsse in neterogenen Pheissteeken	224			
9	Parameterermittlung	225			
91	Mathematische Methoden der Datenauswertung	225			
911	Bilanzierung über integrale Outputfunktionen	225			
912	Häufigkeitsauswertungen	225			
9121	Methode	220			
9122	Statistische Identifizierung von Phasengleichgewichten	220			
1.1.4.4	suususene ruonuniziorung von i nasengierengewienten				

Ral	lph	Scł	ıön	ke

9.1.3	Algorithmus für die Anpassung an Summen nichtlinearer Modelle	. 228
9.2	Experimentelle Erfassung von Siebparametern	. 231
9.2.1	Auswahl der hydraulischen Daten	. 231
9.2.2	Vor-Ort-Filtertest	. 232
9.2.2.1	Versuchsanordnung	. 232
9.2.2.2	Versuchsdurchführung	. 232
9.2.3	Versuchsanordnungen für kleintechnische Tests	. 233
9.2.4	Auswertung	. 235
9.2.4.1	Auswertung des Filtertests bei konstantem Filterwiderstand	.235
9.2.4.2	Auswertung der Kolmation bei variablem Wasserstand	. 235
9.2.4.3	Filtertest zur Ermittlung des SDI-Indexes nach D 4189-95 (2002)	. 236
9.3	Bestimmung des Gasphasengleichgewichtes bei der Belüftung und anschließe	ender
	Untersuchung der homogenen Eisen(II)oxidationskinetik	. 236
9.3.1	Testprinzip	. 236
9.3.2	Versuchsapparatur und Einstellung des Gasphasengleichgewichtes	. 237
9.3.3	Verfolgung der Eisenoxidation	. 237
9.3.4	Auswertung	. 238
0.4	Bestimmung wasserwerksrelevanter Stoffe WWR	230
9.4	Aug dem Tegtfiltermringin abgeleitete Zehrungsversuche	. 239
9.4.1	Aus dem Testimerphilzip abgelenete Zemungsversuche	. 239
9.4.2	Ampassung der Sauerstortzehrung an eine Summe von Einzeireaktionen	. 239
9.4.5	Anwendung	. 240
9.5	Anpassung von empirischen Daten an Summen nichtlinearer Ansatzfunktionen	. 241
9.5.1	Titrationskurven unterschiedlicher Puffersysteme	. 241
9.5.2	Adsorptionsisothermen als Summe von Langmuirausdrücken	. 241
9.5.3	Periodische Schwingungen	. 242
0.4		
9.6	Interpretation von UV/VIS-Spektren	. 244
9.6.1	Entzerrung von Spektren durch Zusammenführen von Messungen aus Verdünnu	ngen
0.4.0		. 244
9.6.2	Zerlegung von Spektrenverläufen in Elementarbanden	. 245
9.7	Anpassung von Durchbruchskurven zur Ermittlung von Reaktorparametern	. 246
9.7.1	Verweilzeitansätze für eine Stromröhre (EXCEL)	. 246
9.7.2	Übertragung auf die durchflossene Wassersäule H	. 248
9.7.3	Zusammenhänge zwischen Funktions- und Prozessparametern	. 248
9.7.3.1	Dispersivität	.248
9732	Stoffzugabe	249
9733	Konzentrationsspitze	249
9.7.4	Üherlagerung von Durchbrüchen	.249
2	eventugerung von Duteneruenen	,
9.8	Parametrisierung des Grundwasserleiters	. 251
9.8.1	Korngrößenanalysen	. 251
9.8.2	Parametrisierung der Kugelschüttung aus Korngrößenanalysen	. 251
9.8.2.1	Integration der Sieblinie	. 251
9.8.2.2	Lineare Interpolation mit der Trapezmethode	. 251
9.8.2.3	Geometrische Interpolation	. 252
9.8.2.4	Exponentielle Interpolation:	. 252
9.8.2.5	Verwendung von Daten aus der Kornverteilungskurve	. 252
9.8.3	Zerlegung zusammengesetzter Kornverteilungen in mehrere Normalverteilungen	. 252
9.8.4	Bestimmung der Porosität aus elektronenmikroskopischen Schnitten	und
	tomografischen Untersuchungen	. 252
9.8.5	Ermittlung von Anisotropien aus Bohrkernen von Porengrundwasserleitern	. 254
9.8.6	Kationenaustausch von Lockergesteinen und Böden	. 255
9.9	Plausibilität von Analysen- und Versuchsdaten	. 256

9.9.1	Korrektur des gemessenen Redoxzustandes bei der Analysenplausibilitätsprüfun über PHREEQC	ngen 256
9.9.2	Gleichgewichtseinstellung im Batch-Ansatz (Isotherme)	256
10	Anwendungen	257
10.1	Filterdimensionierung	257
10.1.1	Korngerüst	257
10.1.2	Verweilzeitverhalten	260
10.1.3	Keislaufreaktor	261
10.2	Grundwasseraufbereitung über Enteisenung. Entmanganung und Entsäuerung	262
10.2.1	Unterscheidung von Enteisenungsfiltrationen	262
10.2.2	Bemessungsgrundlagen für die Enteisenung. Entmanganung und Entsäuerung	von
	Grundwasser durch Filtration	264
10.2.2.1	Standardverfahren auf empirischer Grundlage	264
10.2.2.2	Verfahrenstechnische Bewertung empirischer Bemessungsgleichungen	266
10.2.2.3	Filterwiderstandsentwicklung von Enteisenungsfiltern	268
10.2.3	Reaktionsmodell der Enteisenung	269
10.2.3.1	Homogene Eisen(II)oxidation	269
10.2.3.2	Ausfällung von Eisenhydroxidphasen	269
10.2.3.3	Einfluss von Eisen(II)komplexen	270
10.2.3.4	Mikrobiologische und heterogene Oxidation	271
10.2.3.5	Eisenhydroxidporengel im Aufbereitungsfilter	272
10.2.4	Modellierung der autokatalytischen Enteisenungsfiltration	272
10.2.4.1	Modellansatz	272
10.2.4.2	Berechnung über ein <i>mixed cell</i> Modell	274
10.2.4.3	Filterwiderstandsverhalten	276
10.3	Reaktionen und Gleichgewichte zwischen dem Porengel und der Porenlösung	277
10.3.1	Stabilität von komplex zusammengesetzten Porengelen	277
10.3.2	Mobilisierung von Porengelen aus Kippengrundwasserleitern	278
10.3.3	Belagsbildung (Porengel) durch gaswerkstypische Kontaminanten	280
10.3.4	Behandlung aromatenhaltiger Abwässer durch Anregung von Humifizierungsproze	ssen
		283
10.3.4.1	Pyrolyseabwässer	283
10.3.4.2	Ligninhaltige Abwässer	287
10.3.4.3	Bewertung der Anregungsversuche zur Humifizierung	288
10.3.5	DOC-Oxidation in bergbauversauerten Lausitzer Tagebauseen	288
10.4	Porengele der Biofiltration	289
10.4.1	Grundwasseranreicherung und Langsamfiltration	289
10.4.2	Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Infiltratbeschaffenheit	291
10.4.3	Sauerstoffzehrung in der aeroben Zone	291
10.4.4	Anwendungsbeispiele	292
10.4.4.1	Qualitätsprobleme bei der Langsamsandfiltration von Müggelseewasser	292
10.4.4.2	Bildung hochbelasteter Wasserkörper (Huminwolken)	292
10.4.4.3	Empfehlungen für die Anwendung von Biofiltern mit Bodenpassage	zur
	Wasseraufbereitung	293
10.5	Adsorptionsfiltration	293
10.5.1	Adsorptionsmittel	293
10.5.1.1	Aktivkohle	293
10.5.2	Konzentrationsdurchbruch	294
10.5.3	Modellierung der Adsorptionsfiltration	295
10.5.3.1	Voraussetzungen	295
10.5.3.2	Verwendung dimensionsloser Kennzahlen	295
10.5.3.3	Einfluss der Adsorption auf die longitudinale Dispersion $\alpha_L$	296

Ralph Schöpke

10.6	Siebhydraulik	
10.6.1	Künstliche Grundwasseranreicherung	
10.6.2	Kommunales Abwasser	
10.6.3	Kolmation von Schluckbrunnen	
10.6.4	Membranfiltration	
11	Verzeichnisse	
11.1	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	
11.2	Quellenverzeichnisse	
11.2.1	Veröffentlichte Quellen	
11.2.2	Unveröffentlichte Quellen	
11.3	Abbildungsverzeichnis	
11.4	Tabellenverzeichnis	

## 1 Einleitung

In aquatischen Systemen laufen sehr ähnliche Prozesse ab. Natürliche und technische Reaktionsräume unterscheiden sich dabei durch ihre unterschiedliche Dimensionierung. Dabei lassen sich Natur und Technik nicht immer eindeutig voneinander unterscheiden.

Es werden hier für die Prozesse in durchströmten porösen Medien zwischen großräumigen Aquiferen (Grundwasserleitern GWL), technischen Filtern bis zu Membranen und auf einem breiten Skalenbereich gemeinsame Beschreibungs- und Bemessungsansätze zusammengestellt. Nachdem viele Prozesse bis ins kleinste Detail aufgeklärt worden sind, neigt man eher dazu ein neues Problem über den Versatz von bewährten Softwarelösungen angehen zu können, wobei man Gefahr läuft das Prozessverständnis zu verlieren. Das soll mit dieser Übersichtsdarstellung vermieden werden.

Wissenschaftler und Ingenieure sollten über ihr Fachgebiet hinaus Verbindungen zu anderen Wissenschaftlern und deren Vertretern haben, die Grundzüge der Systemwissenschaften beherrschen und die möglichen gesellschaftlichen Folgen ihrer Arbeit im Auge behalten. Da gerade in der gegenwärtigen Phase der mit allen Mitteln anzustrebende Wettbewerbserfolg über (fast) alles entscheidet, sei an die weitergehende Verantwortung von Wissenschaftlern und Ingenieuren in Form hippokratischer Eide für Wissenschaftler und Ingenieure erinnert.

> Hippokratischer Eid für Naturforscher (FÜRTH 1956 zit. in BRANDT 2015):

Da ich mir bewusst bin, dass meine wissenschaftlichen Kenntnisse mir erhebliche Macht über die Naturkräfte gegeben haben, gelobe ich, diese Kenntnisse und diese Macht nach bestem Wissen und Gewissen ausschließlich für die Wohlfahrt der Menschen anzuwenden und mich jeder wissenschaftlichen Tätigkeit zu enthalten, die, soweit es mir bekannt ist, für schädigende Zwecke bestimmt ist.

→ Hippokratischer Eid für Ingenieure (Thring, M. W. 1973 zit. in BRANDT 2015):

Ich gelobe in meiner Arbeit folgendes anzustreben: das Zusammenleben aller Menschen in Frieden und menschlicher Würde, mit allem, was unbedingt zu einem erfüllten Leben gehört, befreit von Furcht, Überanstrengung, Hässlichkeit, Verschmutzung und Lärm.

Mein Dank gilt allen, die an der Schaffung der empirischen Grundlagen für diese Arbeit mitgewirkt haben, angefangen bei den Kollegen der Verfahrensgruppe Wasseraufbereitung im VEB Prowa Cottbus, den Mitarbeitern der Lehrstühle Wasser und Abwasser (Bezeichnungen mehrfach gewechselt - die alten geblieben) bis zu den Projektträgern und Auftraggebern, die so manches Projekt finanzierten. Nicht zu danken ist der Bertelsmannschen Politik der Unternehmerischen Hochschule mit ihrem ruinösen Wettbewerb um Drittmittel, die im Zusammenhang mit Finanz- und Personalkürzungen jede langfristig angelegte kreative Forschungsarbeit unterdrückt (KREIß 2020).

## 2 Reaktionsräume in Natur und Technik

### 2.1 Reaktionsräume in natürlichen Skalen

#### 2.1.1 Von der molekularen Ebene zu makroskopischen Dimensionen

Bei den Betrachtungen der verschiedenen Systeme ist deren Skalengröße zu beachten. Lassen wir den Urknall beiseite und fangen auf atomarer Ebene um 0,1 nm an. Zwischen Atomen und Molekülen wirken hauptsächlich elektromagnetische Kräfte und Quanteneffekte, die zu neuen Bindungen und Konfigurationen führen. Auf den kleineren Skalen mit zunehmenden Quanteneffekten wird die thermodynamische Betrachtungsweise immer komplizierter, obwohl deren Erhaltungssätze statistisch weiter gelten. Dieser Bereich ist für die Wasserbehandlung nicht relevant.



Abb. 2.1-1: Skalenbereiche zwischen der molekularen und der globalen Ebene.

Die Effekte auf molekularer Ebene, wie Rotation, Schwingung, Wechsel physikochemischer Bindungszustände und Diffusion laufen unter Änderung der Energie und des Ordnungszustandes (Entropie) der Teilchenkollektive ab. Daraus resultieren die für Stoffumsätze typischen Systemänderungen von Energie und Entropie. Es sind darüber hinaus chaotische Systeme, deren *Stabilitätsinseln* Gegenstand unserer Betrachtungen bilden und deren *Selbstähnlichkeit* uns bei Skalensprüngen immer wieder begegnet.

In komplexeren Systemen, wie Mikroorganismen werden die einzelnen Reaktionswege immer unüberschaubarer. Der Stofftransport über Diffusion gewinnt an Bedeutung. Für aggregierte Phasen lässt sich eine Oberflächenspannung formulieren. Zwischen einzelnen Partikeln wirken Anziehungskräfte (Adhäsion).

Im Porensystem eines durchströmten Filters (< 2 mm) wirkt zusätzlich der konvektive Stofftransport, der mit Energiedissipation (innere Reibung, Viskosität) einhergeht. Hier lassen sich einzelne Phasen über Diffusionsschichten voneinander abgrenzen. Auf dieser Ebene laufen vor allem die Filterprozesse bei der Wasserbehandlung aber auch im Grundwasserleiter ab.

Im nächst größeren Metermaßstab liegen die meisten Wasserbehandlungsanlagen. Hier hat zunehmend die Turbulenz Einfluss auf Strömungs- und Stofftransportvorgänge.

Noch unübersichtlicher werden Prozesse in der Natur oder jene Behandlungen die naturnah gestaltet werden und auf Skalen von einem Meter bis Kilometern ablaufen.

Unsere Klimamodelle umfassen die gesamte Erde, wobei die darunter liegenden Skalen meist nur noch stark vereinfacht berücksichtigt werden können, Tab. 2.1-1.

Parameter	Symbol	Einheit	Wert
Lichtgeschwindigkeit	с	m/s	$2,998 \cdot 10^{08}$
Planck'sches Wirkungsqantum	h	J·s	6,63.10-34
Dielektrizitätskonstante	ε <sub>0</sub>	$J^{-1}C^2m^{-1}$	8,85.10-12
Erdbeschleunigung	g	m/s <sup>2</sup>	9,806

Tab. 2.1-1:Fundamentale Naturkonstanten.

#### 2.1.2 Beziehungen zwischen molekularer und makroskopischer Ebene

Die Beziehung zwischen der molekularen und der makroskopischen Ebene wird über die Definition des Mols, mitsamt dem dazugehörigen Molbegriff hergestellt. Dazu bezieht man die Eigenschaften eines Systems aus Teilchen auf  $N_0 = 6,02 \cdot 10^{+23}$  Teilchen (Avogadrokonstante), dem Mol. Das Mol ist definitionsgemäß eine Zählgröße. Definiert wurde die Avogadrokonstante ursprünglich über die Anzahl von 12 g Kohlenstoff <sup>12</sup>C und wird heute mit unterschiedlichen Methoden immer präziser ermittelt. Die wichtigsten atomaren/molekularen Konstanten werden über deren molares Äquivalent angeben, Tab. 2.1-2. Damit vermeidet man das Rechnen mit sehr unhandlich kleinen, bzw. großen Zahlen.

Im SI-System der Maßeinheiten wird das Mol nur auf die Stoffmenge verkürzt dargestellt. Man kann Wassermoleküle aber auch die Gesamtzahl der Weltbevölkerung in Mol angeben. 8 Mrd. Menschen entsprechen 1,3·10<sup>-14</sup> mol oder rund 13 fmol.

Molekulare Ebene				Übergang zur makroskopischen Ebene			
Name	Symbol	Wert	Ein.	Name	Symbol	Wert	Einheit
Stoffmenge			1	Avogadrokonstante	N <sub>0</sub>	6,02.10+23	mol <sup>-1</sup>
Teilchenmasse		~	yg	Molmasse	М	~	g/mol
Teilchenvolumen		~	nm <sup>3</sup>	Molvolumen	V	22,414 1)	L/mol
Elektronenladung	e	1,60.10-19	As	Faraday	F	96485	As/mol
Boltzmannkonstante	k <sub>B</sub>	1,38.10-23	J/K	Ideale Gaskonstante	R	8,314	J/(K·mol)
Reaktionsenergie		1	eV	Reaktionsenergie	$\Delta_{\rm R} U$	96,485	kJ/mol

Tab. 2.1-2:Umrechnungen zwischen der molekularen Ebene und makroskopischen Verhältnissen.<sup>1)</sup> 0°C, 1 atm für ein ideales Gas.

Tab. 2.1-3:Vorsilben für Maßeinheiten.

Vorsilbe	Vorsatz	log n	Vorsilbe	Vorsatz	log n
Deka	da	1	Dezi	d	-1
Hekto	h	2	Zenti	с	-2
Kilo	k	3	Milli	m	-3
Mega	М	6	Mikro	μ	-6
Giga	G	9	Nano	n	-9
Tera	Т	12	Pico	р	-12
Peta	Р	15	Femto	f	-15
Exa	Е	18	Atto	а	-18
Zetta	Z	21	Zepto	Z	-21
Yotta	Y	24	Yokto	у	-24

Die Masse eines Mols von Teilchen ist als Molmasse[g/mol] definiert als ein Äquivalent der atomaren Masseeinheit [Da, Dalton] definiert und wird im Periodensystem (meist) rechts über dem Symbol angegeben. Für ein Wassermolekül lässt sich darüber dessen Masse berechnen, Gl.(2.1-1).

m(Wassermolekül) = 
$$\frac{M}{N_A} = \frac{18 \frac{g}{mol}}{6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}} \approx 3 \cdot 10^{-23} g = 30 y g$$
 (2.1-1)

Analog ergibt sich das aus dem Platzbedarf eines Teilchens das jeweilige Molvolumen. Das Molvolumen beschreibt damit nicht das eigentliche Teilchenvolumen und ist vom Aggregatzustand und dem temperaturabhängigen Bewegungszustand der betrachteten Phase abhängig. Da Atome und Moleküle durch ihre äußeren Elektronen mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten begrenzt werden ist ihre exakte Größenangabe praktisch unmöglich. Der über das Molvolumen definierte Platzbedarf eines Teilchens in einem Kristallverband schwingend bis zu den elastischen Stößen innerhalb einer Gasphase, steigt mit der Temperatur.

Das Molvolumen von flüssigem Wasser berechnet sich aus den makroskopischen Größen Molmasse M und Dichte  $\rho_{H2O}$ , Gl.(2.1-3).

$$V_{\rm H2O} = \frac{M}{\rho_{\rm H2O}} = \frac{18^{\frac{g}{mol}}}{10^{6} \frac{g}{m^{3}}} = 18 \cdot 10^{-6} \, {\rm m}^{3} / {\rm mol} = 18 \, {\rm mL} / {\rm mol}$$
(2.1-2)

Den zugehörigen molekularen Platzbedarf erhält man über die Division durch die Avogadrokonstante  $N_0$ , Gl.(2.1-3).

$$V(Wassermolekül) = \frac{18 \cdot 10^{-3} \, \text{I}_{mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \, \text{I}_{mol}} \approx 0,03 \text{yL} = 3 \cdot 10^{-29} \text{m}^3 = 0,03 \text{nm}^3$$
(2.1-3)

Für ideale Gase leitet sich deren Molvolumen V aus der Zustandsgleichung idealer Gase druck(p)- und temperatur(T)-abhängig ab, Gl.(2.1-4). In der idealen Gastheorie stellt die Boltzmannkonstante den Proportionalitätsfaktor zwischen der Energieaufnahme von elastisch zusammenstoßenden Teilchen und der Temperatur dar. Deren molares Äquivalent ist die allgemeine Gaskonstante idealer Gase R.

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{V} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{T} \tag{2.1-4}$$

Das ideale Gasmolekül hat unter Normalbedingungen einen Raumbedarf von 36 nm<sup>3</sup>, was einer Kantenlänge von 3,3 nm entspricht.



Abb. 2.1-2: Vergleich des Platzbedarfes eines idealen Gasmoleküls unter Normalbedingungen mit dem eines flüssigen Wassermoleküls mit Angabe der Kantenlänge.

Ein Mol Elementarladungen ist als Faradaykonstante F definiert. Darüber wird der Stoffumsatz elektrochemischer Reaktionen (Elektrolyse) mit dem Strombedarf verknüpft. Bei einer Stromstärke von 1 Ampere fließen 37,3 mmol/h Elektronen ( $\approx 10 \mu mol/s$ ).

Genauso lässt sich auch die Reaktionsenergie U oder -enthalpie H, die mitunter in Elektronenvolt (eV) angegeben werden, in molare Einheiten umrechnen. Ein Elektronenvolt ist die Energie, die ein Elektron bei der Beschleunigung im elektrischen Feld von 1 Volt aufnimmt. Der Energieumsatz von Elektronenübergängen lässt sich in molare Größen umrechnen, Gl.(2.1-5).

$$1 \text{ eV} \cdot \text{N}_0 = 1\text{F} \cdot \text{V} = 1\text{As} \cdot \text{V} \cdot 96485 \text{ mol}^{-1} = 96,485 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$
 (2.1-5)

Die molare freie Enthalpie für eine Absorptionslinie mit der Wellenlänge  $\lambda_{max}$  berechnet sich über das Planck'sche Wirkungsquantum h, Gl.(2.1-6).

$$\Delta G = h \cdot v_{\text{max}} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{\text{max}}}$$
(2.1-6)

bzw. unter Einsatz der gebräuchlichen Maßeinheiten, Gl.(2.1-7).

$$\Delta G = 6,625 \cdot 10^{-34} \,\mathrm{Ws}^2 \,\frac{2,998 \cdot 10^8 \,\mathrm{m}}{10^{-9} \,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{nm}} \cdot \lambda_{\mathrm{max}} \,\mathrm{s}} = \frac{1,986 \cdot 10^{-16}}{\frac{1}{\mathrm{nm}} \cdot \lambda_{\mathrm{max}}} \,\mathrm{J} = \frac{1,196 \cdot 10^5}{\lambda_{\mathrm{max}}} \,\frac{\mathrm{nm} \cdot \mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.1-7}$$

Mit je 10<sup>20</sup> eV oder 16 J erreichen uns die energiereichsten extragalaktischen Teilchen der Kosmischen Strahlung. Das entspricht 10<sup>22</sup> kJ/mol oder einer äquivalenten Molmasse um 107000 g/mol, also der Masse eines Makromoleküls bzw. Aggregates. Da es sich dabei meist um Protonen handelt, wäre die Ruhemasse von 1 g/mol noch davon zu subtrahieren.

### 2.2 Wasserdurchströmte Reaktionsräume

#### 2.2.1 Durchströmbare Reaktionsräume in Gebirgsformationen

BUSCH et al. (1993) unterscheiden die in Kluftgrundwasserleitern (Gebirge) für die Grundwasserdurchströmung verfügbaren Volumen in primäre und sekundäre Hohlräume:

- > Primäre Hohlräume:
- P1 Haufwerksporigkeit verfestigter und unverfestigter Sedimente
- P2 Einschlüsse bei der Entstehung chemischer und biogener Sedimente
- P3 Gasausscheidungen aus dem Magma bei der Eruption
- Sekundäre Hohlräume
- S1 Klüfte, Spalten und Schichtflächen
- S2 Hohlräume, in Zerrüttungs- und Bruchzonen
- S3 Lösungshohlräume durch
  - o Auflösung wasserlöslicher Minerale oder
  - o chemische Verwitterung einzelner Gesteinskomponenten
- S4 Sekundäre Hohlräume durch Organismen und Kristallisationssprengungen

Die Beschaffenheitsverteilung in Grundwasserleitern wird durch bestimmte regionale oder standorttypische Faktoren, wie der örtlichen Geologie, Grundwasserströmung und Genese bestimmt. Dabei ist die Wasserbeschaffenheit jeweils durch geologische Randbedingungen und deren Genese geprägt. In den zu betrachtenden Problemfeldern bildeten sich meist über mehrere Jahre (bis Jahrzehnte) stabile Strömungsmuster mit zugehörigen Beschaffenheitsverteilungen aus, Abb. 2.2-1 Die Porengrundwasserleiter besitzen überwiegend primäre Hohlraumsysteme (P1-Haufwerksporigkeit verfestigter und unverfestigter Sedimente).

Mit der Grundwasserneubildung, als Bilanz von Niederschlag, Evapotranspiration und Oberflächenabfluss, beginnt der Wasserfluss entlang einer gedachten Stromlinie durch das Porensystem in Richtung Vorflut. Das Strömungsfeld (Stromlinienverlauf der Geschwindigkeitsvektoren im Raum) wird durch die hydraulischen Randbedingungen, wie den Standrohrspiegelhöhen (Wasserstände) und den Durchlässigkeiten bestimmt.

Im oberen Teil des anthropogen beeinflussten Bereiches (GWL, innen - Kippe) bildet sich eine durch diese in ihrer Beschaffenheit geprägte Grundwasserlamelle aus, die zum Tagebausee abströmt, Abb. 2.2-1. Das von außen (GWL, außen) und aus dem Liegenden (GWL, liegend) zuströmende Grundwasser ist anderer Herkunft.

Die Hohlraumsysteme von Festgesteins- oder Kluftgrundwasserleiter setzen sich aus allen genannten primären und sekundären Hohlräumen zusammen. Das Grundwasser strömt hauptsächlich entlang der Klüftungen, Abb. 2.2-2.





Abb. 2.2-1: Schematischer Schnitt durch einen anthropogen veränderten Porengrundwasserleiter (Bergbaukippe) im Anstrom an einen Tagebausee als Beispiel für komplexe Strömungssysteme in Porengrundwasserleitern.



Abb. 2.2-2: Schnitt durch einen Kluftgrundwasserleiter mit Bergbaurelikten (Schema).

In gefluteten Bergwerken strömt das Grundwasser zusätzlich bevorzugt durch verbliebene Strecken, Schächte und Lockergesteinsverfüllungen (Verbauungen). Fließstrecken und -zeiten variieren dementsprechend sehr stark. In Karstgrundwasserleitern bilden sich relativ stabile Stromröhrensysteme aus.

Bei Membranen ist der durchflossene Querschnitt im Verhältnis zur durchflossenen Wassersäule sehr groß. Prozesse auf der Membran und innerhalb der Membran lassen sich mit Einschränkungen auch als Filtration beschreiben.

#### 2.2.2 Filtration als Durchströmung poröser Medien

Der Begriff der Filtration wird meist für die Partikelabtrennung in dafür vorgesehenen durchströmten Apparaturen (Filter, Siebe, ...) angewandt. Im Gegensatz zur Sedimentation werden die abgetrennten Stoffe in Strömungsrichtung zurückgehalten und müssen dort meist durch Regeneration wieder entfernt werden. Alleinige Sedimentation zählt damit nicht zur Filtration.

Technische Filter bestehen in der Regel aus einem mit den Filtermaterialien (Filtermedium) gefüllten Behälter durch den das zu behandelnde Wasser geleitet wird.



Abb. 2.2-3: Allgemeine Unterscheidung von Oberflächenfiltration und Tiefenfiltration (GIMBEL & NAHRSTEDT 2004).

Bei der kuchenbildenden Filtration oder Oberflächenfiltration reichern sich die abgetrennten Stoffe an der porösen Grenzfläche zum Filtermedium an. Dabei bildet sich ein Filterkuchen aus abfiltrierten Stoffen, Abb. 2.2-3 *dead end*. Bei der *cross flow*-Fahrweise wird die Kuchenbildung dadurch weitgehend vermieden, indem ein Teil des mit nicht membrangängigen Stoffen aufkonzentrierte abgeführt wird, Abb. 2.2-3 *cross flow*.

Bei der Tiefenfiltration werden die abzutrennenden kolloidalen oder feindispersen Wasserinhaltsstoffe im Innern, das heißt in der Tiefe einer porösen Filterschicht, zurückgehalten (auch Raumfilter genannt, GIMBEL & NAHRSTEDT 2004).

Diese Partikelabtrennung erfolgt in Teilschritten:

- 1. Transport der Teilchen im Inneren der Filterschüttung aus der Suspension an die Oberfläche des Filtermaterials oder dessen Beladungsschicht heran, bis es zum Kontakt kommt. Hierfür sind verschiedene Transportmechanismen verantwortlich.
- 2. Haftung der Teilchen nach erfolgtem Kontakt, so dass eine stabile, permanente Ablagerung resultiert. Hierfür sind verschiedene Haftmechanismen verantwortlich.

Darüber hinaus können

3. biochemische Reaktionen im porösen System weitere Beschaffenheitsveränderungen bewirken.

Im erweiterten Sinne werden alle in durchflossenen porösen Systemen ablaufenden Prozesse als Filtrationsprozesse betrachtet. Damit eröffnet sich eine gemeinsame Beschreibungsmöglichkeit für technische Prozesse einerseits und von natürlichen Vorgängen im Grundwasserleiter andererseits. Die Prozessbeschreibung wird dabei auf alle wesentlichen Vorgänge erweitert. So breit wie die Anwendung dieser Prozesse, ist auch deren Beschreibung in den betroffenen Fachgebieten von der chemischen Reaktionstechnik über die Wasserbehandlung bis zur Hydrogeologie.

# 2.2.3 Dimensionierung durchströmter poröser Reaktionsräume (Filter und Grundwasserleiter)

Die in Abb. 2.2-1 und Abb. 2.2-2 dargestellten Fließwege lassen sich zu charakteristischen Stromröhren zusammenfassen, die wie Filter aus körnigem Material dimensioniert werden, Tab. 2.2-1. Als *black box* dargestellt beschreibt die Filterstrecke die Signaländerung zwischen In- und Outputfunktion, bzw. von Zu- und Ablauf, Abb. 2.2-5.

Der Filter selbst besteht aus dem immobilen Feststoff und einer mobilen Lösung mit dem spezifischen Volumenanteil  $n_P(mobil)$ . Dieser mobile Volumenanteil erreicht maximal den Wert der Porosität  $n_P$  Gl.(2.2-6), liegt aber meist, bedingt durch Toträume oder Gasphaseneinschlüssen, darunter.



Abb. 2.2-4: Aufteilung einer horizontalen Stromröhre in einen immobilen und mobilen Volumenanteil.



Abb. 2.2-5: Black box Darstellung eines Filters.

Tab. 2.2-1: Grundgrößen des durchströmten Reaktionsraumes in Abb. 2.2-5.

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Länge	L	m, dm		
Fläche des Strömungsquerschnittes	AF	$m^2$ , $dm^2$		
Reaktorvolumen	VR	m <sup>3</sup> , dm <sup>3</sup>	$V_{R} = A_{F} \cdot L$	(2.2-1)
Volumenstrom, Durchfluss	Qr	m <sup>3</sup> /s, m/h		
Filtergeschwindigkeit	vf	m/d, m/h	$v_{f} = \frac{Q_{R}}{A_{F}}$	(2.2-2)
Raumzeit	tF	d, h	$t_{\rm F} = \frac{V_{\rm R}}{Q_{\rm F}} = \frac{L}{v_{\rm f}}$	(2.2-3)
durchgeflossene Wassersäule	н	m	$H = \frac{1}{A_{F}} \int_{t_{0}}^{t} (Q_{R}) \partial t = \int_{t_{0}}^{t} v_{f} \partial t$	(2.2-4)

Technische Filter werden meist vertikal und Grundwasserleiter horizontal durchflossen, Abb. 2.2-6. Die Dimensionierung technischer Filter lässt sich auf körnige und nichtbindige Sedimente im Grundwasserleiter übertragen, Tab. 2.2-2.



Abb. 2.2-6: Dimensionierung eines abwärts betriebenen Druckfilters (links) und einer horizontal durchflossenen Stromröhre in einem Grundwasserleiter (rechts).

Tab. 2.2-2:Grundgrößen des durchströmten Reaktionsraumes mit einem körnigen Filtermaterial,<br/>Abb. 2.2-6.

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Porenvolumen oder Wasservolumen	$V_{P} = V_{W}$	$m^3$ , $dm^3$		
Feststoff-(Probe-)masse	m <sub>Pr</sub>	kg		
Schüttdichte	ρs	kg/dm <sup>3</sup>	$\rho_{S} = \frac{m_{Pr}}{V_{R}}$	(2.2-5)
Porenvolumen	VP	$m^3$ , $dm^3$		
Porosität, spezifisches Porenvolumen	n <sub>P</sub>	1	$n_{\rm P} = \frac{V_{\rm P}}{V_{\rm R}}$	(2.2-6)
Porosität des Partikels	n <sub>PP</sub>	1		
Abstandsgeschwindigkeit	VA	m/d, m/h	$v_{A} = \frac{v_{f}}{n_{P}}$	(2.2-7)
Verweilzeit	VWZ	d, h	$VWZ = n_P \cdot t_F$	(2.2-8)
Feststoff-(Korn-)dichte	ρss	kg/dm <sup>3</sup>	$\rho_{SS} = \frac{m_{Pr}}{V_{R} - V_{P}} = \frac{\rho_{S}}{(1 - n_{P})}$	(2.2-9)
Phasenverhältnis	Z	dm³/kg	$z = \frac{V_W}{m_{Pr}} = \frac{n_P}{\rho_S}$	(2.2-10)
Grenzfläche zwischen mobiler und immobiler Phase (Scherfläche)	O <sub>R</sub>	m <sup>2</sup>		
Konzentration des Stoffes X	cx	mmol/L		
Reaktionsgeschwindigkeit, homogen	r	mmol/(L·h)	$r(L, t.c_{X1},)$	(2.2-11)
kumulierter Stoffdurchgang	n	mol, mmol	$\mathbf{n} = \int_{t_0}^t (\mathbf{c} \cdot \mathbf{Q}_{\mathbf{R}}) \partial \mathbf{t}$	(2.2-12)
Anzahl der durchflossenen Bettvolumen	n <sub>BV</sub>	1	für $BV = \frac{H}{L}$	(2.2-13)
Anzahl der durchflossenen Porenvolumen	n <sub>PV</sub>	1	für PV = $\frac{H}{n_{\rm P} \cdot L}$	(2.2-14)

Als Filterbettvolumen BV wird das Reaktorvolumen V<sub>R</sub> bezeichnet. Während der Reaktionsablauf im technischen Filter häufig auf die Anzahl durchflossener Bettvolumen  $n_{BV}$  Gl.(2.2-13) bezogen wird, beziehen sich geochemische Simulationsmodelle auf die Anzahl der durchflossenen Porenvolumen  $n_{PV}$ , Gl.(2.2-14). Daraus resultieren unterschiedliche Bezugssysteme für die Betrachtung von Filtrationsprozessen:

- > Strömungsbezogene Betrachtungsweise:
  - o Die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  Gl.(2.2-2) und die Raumzeit  $t_F$  Gl.(2.2-3) beziehen sich auf das das gesamte Filtervolumen  $V_R$  und den gesamten Volumenstrom  $Q_R$ .
  - o Die Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  Gl.(2.2-7) und die Verweilzeit VWZ Gl.(2.2-8) berücksichtigen dabei nur das durchströmte Porenvolumen  $n_P(mobil)$  zur Umrechnung.

#### ➢ Integrale Betrachtungsweise:

- o Die durchflossene Wassersäule H Gl.(2.2-4) und der kumulierte Stoffdurchgang Gl.(2.2-12) beziehen sich auf den Filterquerschnitt  $A_F$  und auf das durchgeflossene Volumen. Der Wasseraustausch wird über die Anzahl ausgetauschter Bettvolumen  $n_{BV}$  Gl.(2.2-13) beschrieben.
- o Beim Bezug auf die mobile Lösungsphase, dem Porenvolumen PV Gl.(2.2-14) wird analog deren ausgetauschte Anzahl als n<sub>PV</sub> gezählt.
- o Der Bezug auf die Feststoffmasse wird über das Phasenverhältnis z Gl.(2.2-10) hergestellt, die die Schüttdichte  $\rho_S$  Gl.(2.2-5) berücksichtigt. Das Phasenverhältnis im Filterbetrieb folgt dann aus Gl.(2.2-15).

$$z = \frac{V_{W}}{m_{Pr}} = \frac{H \cdot A_{F}}{\rho_{S} \cdot A_{F} \cdot L} = \frac{H}{\rho_{S} \cdot L} = \frac{\int_{t_{0}}^{t} v_{f} \partial t}{\rho_{S} \cdot L}$$
(2.2-15)

Eine weitere Kompartimentierung und/oder Erweiterung auf mehrdimensionale Räume ist nach den gleichen Prinzipien mit entsprechender Rechenkapazität und unter rapide abnehmender Übersichtlichkeit durchführbar.

#### 2.2.4 Skalensprünge von natürlichen und technischen Reaktoren

Naturnahe Verfahren nutzen meist die am jeweiligen Standort vorhandenen Materialien. Die erkundeten Bedingungen entscheiden meist über die Eignung des Standortes. In der Wasseraufbereitung werden als Filtermaterialien engklassierte chemisch inerte Körnungen wie Quarzsand / -kies, Hydroanthrazit, Granatsand, Ilmenit, Blähton, Bims und Kunststoffgranulate eingesetzt. Deren Aufbereitungswirkung wird durch ihr Porensystem oder sich bildende aktive Kornbeläge hervorgerufen. Daneben werden auch chemisch aktive Materialien wie Calcit, halbgebrannter Dolomit, Aktivkohle und Ionenaustauschharze eingesetzt.

Tab. 2.2-3:Übergang zwischen natürlichen und technischen Filtrationen über körnige Medien ohne<br/>die im Einzelnen ablaufenden (bio-)chemischen Prozesse (u-ungesättigte, g-gesättigte<br/>Strömung).

Infiltrationsverfahren	Vf	Sätti-	Evaporation/	Kolmation	Infiltrationsflächen,
	Richtwerte	gung	Nieder-		wenn vorhanden
			schlag		
Hydrogeologische Prozesse					
natürliche	250 mm/a	u	groß	unbedeutend	natürliche Böden
Grundwasserneubildung					und Biotope
Bodenfilter zur	40 m/a	u / g			natürliche gut
Regenwasserbehandlung			abnahmand	zunahmand	durchlässige
Grundwasseranreicherung mit	0,5 m/d	u / g	abhennienu	Zuiteinnenu	Böden,
niedriger Leistung		_			aufgebrachte
Grundwasserstrom	1 m/d	g	keine	innere K.	Filtersandschichten,
(schnelle) Langsamsandfilter	10 m/d	g	unbedeutend	verfahrensbe	bewachsen und
mit Oberflächenregenerierung				stimmend	unbewachsen
Schnellfilter in der	15 m/h	g	keine	Raumfilter	Körnige
Wasseraufbereitung					Materialien, z.B.
					Filtersande
Membrantechnik	20 mm/h	g	keine	scaling	Wickel-,
					Hohlfasermodule

Die komplexen Vorgänge lassen sich auf eine eindimensionale Betrachtung des reaktiven Stofftransportes reduzieren, wenn ein weitgehend stationäres Strömungsfeld vorliegt, in das repräsentative Stromröhren eingeordnet werden können, Tab. 2.2-4.

Bei hoher Austauschrate des Porenvolumens (Wasserbehandlungsfilter, Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung) bilden sich häufig relativ stabile Konzentrationsprofile entlang des Fließweges aus. Demgegenüber bilden sich bei der Verdrängung von Wasserskörpern zwischen diesen komplizierte Verdrängungsfronten aus, die durch den verdrängten Filterbereich migrieren. In diesen Fällen (z.B. Umweltund Altlastenproblematik) wird deren Porenvolumen nur wenige mal ausgetauscht. Aus dem jeweils ermittelten Fließverhalten werden zur Beschreibung adäquate Reaktormodelle ausgewählt, Pkt. 3.2.



 Tab. 2.2-4:
 Anwendungen von Filtrationsprozessen mit Verweis auf deren verfahrensbestimmende Prozesse.

### 2.3 Thermodynamische Grundlagen

#### 2.3.1 Zustandsgrößen und Mischphasen

Die makroskopischen Eigenschaften thermodynamischer Systeme werden durch Zustandsgrößen, die über Zustandsfunktionen mit Zustandsvariablen untereinander verknüpft sind, beschrieben. Dabei unterscheidet man zwischen intensiven und extensiven Zustandsgrößen (Systemparametern).

- Extensive Zustandsgrößen oder –variablen verändern sich bei einer Systemteilung
- Intensive Zustandsgrößen oder -variablen verändern sich bei einer Systemteilung nicht.

Während die Geohydraulik von Mehrphasensystemen (BUSCH et al. 1993) Dichte und Konzentrationen zu den abgeleiteten extensiven Systemparametern zählen, gehören sie in der chemischen Thermodynamik zu den intensiven Größen. Der Zustand von Mischphasen hängt außer von Temperatur und Druck (systemeigen) von ihrer Zusammensetzung (stoffeigene Größen) ab. Die Parameter zur Beschreibung der Zusammensetzung können unterschiedlich definiert werden:

- Extensive Größen sind Stoffmengen, Massen u. s. w.
- Intensive Größen erhält man durch Division des Anteils einer Komponente durch die Gesamtmenge der Mischphase. Je nach Wahl der extensiven Bezugsgrößen erhält man Masse- oder Volumenbrüche bzw. molare Konzentrationen.

Eine Zustandsgröße y in einer Phase wird als Funktion von Zustandsvariablen beschrieben, Gl.(2.3-1).

$$y = f(T, p, n_A, ...)$$
 (2.3-1)

Die Änderungen beschreibt das totale Differenzial der Funktion, Gl. (2.3-2).

$$d y = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_{p,ni} \cdot d T + \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_{T,ni} \cdot d p + \sum_{i} \left(\frac{\partial y}{\partial n_{i}}\right)_{T,p,nj} \cdot d n_{i}$$
(2.3-2)

Als partielle molare Größen werden die partiellen Differenziale der Zustandsgröße von der jeweiligen Stoffmenge bzw. Konzentration bezeichnet. Bedingung für eine Zustandsgröße ist, dass alle zweiten gemischten Ableitungen nach den Zustandsvariablen Null sind. Unter isotherm-isobaren Bedingungen gilt Gl.(2.3-3).

$$d y = \sum_{i} \left( \frac{\partial y}{\partial n_{i}} \right)_{T,p,nj} \cdot d n_{i} \text{ mit } \left( \frac{\partial^{2} y}{\partial n_{i} \cdot \partial n_{j}} \right)_{T,p,i \neq j} = 0$$
(2.3-3)

Zu den thermodynamischen Zustandsfunktionen zählen die Enthalpie (h), die Entropie (s) und die freie Enthalpie (g), sowie stoffmengen- oder reaktionsbezogen die molare Enthalpie (H), die molare Entropie (S) und die molare freie Enthalpie (G). Die absolute Größe der Energie eines Objektes lässt sich nicht angeben, weil nicht alle Komponenten einschließlich Masse und dunkler Energie quantifizierbar oder nicht bekannt sind. Enthalpie, und die daraus abgeleitete freie Enthalpie werden nur als Differenzen bezüglich gewählter Standardzustände angegeben, Gl.(2.3-4).

$$G = H - T \cdot S$$
  

$$\partial G = \partial H - T \cdot \partial S$$
(2.3-4)

Die Ableitungen von Zustandsgrößen nach der Stoffmenge ergeben die partiellen molaren Größen Y, Gl.(2.3-5).

$$\mathbf{Y} = \left(\frac{\partial \mathbf{y}_{j}}{\partial \mathbf{n}_{i}}\right)_{\mathbf{p},\mathrm{T},\ldots} = \mathbf{f}\left(\mathbf{c}_{i},\mathbf{c}_{j},\mathbf{p},\mathrm{T},\ldots\right)$$
(2.3-5)

Das chemische Potenzial  $\mu$  ist als partielle molare freie Enthalpie einer Komponente definiert und auf den Standardzustand  $\mu^*$  bezogen, Gl.(2.3-6).

$$\mu_{i} = \mu_{i}^{*} + RT \cdot \ln(a_{i})$$

$$(2.3-6)$$

Im Phasengleichgewicht sind die chemischen Potenziale in den Phasen gleich groß.

#### 2.3.2 Reaktionsstöchiometrie

Jede Reaktion der Ausgangsstoffe A und B zu den Reaktionsprodukten C und D lässt sich in der Form von Gl.(2.3-7) oder als Gl.(2.3-8) formulieren (Autorenkollektiv 1971),

$$|v_{A}|A + |v_{B}|B \rightarrow v_{C}C + v_{D}D$$
(2.3-7)

wobei die Stöchiometriekoeffizienten  $v_A$ ,  $v_B$  der Ausgangsstoffe negativ definiert sind und somit deren Stoffsumme Null ergibt, Gl.(2.3-8).

$$v_{\rm A}A + v_{\rm B}B + v_{\rm C}C + v_{\rm D}D = 0$$
 (2.3-8)

Den makroskopischen Umsatz einer Reaktion gibt die Reaktionslaufzahl  $\xi$  [mol, bzw. mol/L] an, Gl.(2.3-9).

$$\left(v_{1}X_{1}+v_{2}X_{2}+v_{3}X_{3}+v_{4}X_{4}+...\right) \cdot \xi = \xi \cdot \sum_{i} v_{i}X_{i} = 0$$
(2.3-9)

Molare Reaktionsgrößen  $\Delta_R Y$  leiten sich aus den molaren Größen der Reaktanden und den Stöchiometriekoeffizienten ab, Gl.(2.3-10).

$$\Delta_{\rm R} \mathbf{Y} = \left(\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \xi}\right) = \sum_{i} \mathbf{v}_i \mathbf{Y}_i \tag{2.3-10}$$

#### 2.3.3 Chemische Reaktionen und Gleichgewichte

#### 2.3.3.1 Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht

Aus den chemischen Potenzialen der Reaktanden setzt sich die freie Reaktionsenthalpie zusammen, Gl.(2.3-11).

$$\Delta_{\rm R}G = v_{\rm A} \cdot \mu_{\rm A} + v_{\rm B} \cdot \mu_{\rm B} + v_{\rm C} \cdot \mu_{\rm C} + v_{\rm D} \cdot \mu_{\rm D}$$
(2.3-11)

24 Ralph Schöpke

Das Energieniveauschema Abb. 2.3-1 zeigt die Differenz zwischen Ausgangs- und Endprodukten einer Reaktion. Die Reaktion führt über einen energetisch höher liegenden aktivierten Komplex. Diese Energiebarriere ist beim Zusammenstoß der Reaktionspartner zu überwinden, bevor der Übergangskomplex in die Endprodukte zerfällt. Die Häufigkeit des Überwindens und damit die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Energieverteilung der Ausgangsmoleküle bei der Reaktionstemperatur abhängig, Gl.(2.3-12) und Abb. 2.3-1.

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{e}^{-\frac{\mathbf{E}_{A}}{\mathbf{R}T}} \cdot \mathbf{c}_{A}^{\nu_{A}} \cdot \mathbf{c}_{B}^{\nu_{B}} = \mathbf{k}_{\text{Temp }0} \cdot \boldsymbol{\zeta}_{\text{Temp }} \cdot \mathbf{c}_{A}^{\nu_{A}} \cdot \mathbf{c}_{B}^{\nu_{B}}$$
(2.3-12)

Die Reaktionsmechanismen komplexer Reaktionen lassen sich deshalb meist bis zu den wahrscheinlicheren Zweierwechselwirkungen als Elementarreaktionen zerlegen. Irreversible Reaktionen laufen nur in Richtung negativer freier Reaktionsenthalpiedifferenzen ab.



Abb. 2.3-1: Energieschema einer chemischen Reaktion ( $v_i = 1$ ) mit Übergangskomplex und der molaren freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$ .

Im chemischen Gleichgewicht laufen Hin- und Rückreaktionen mit gleichen Geschwindigkeiten ab. Ausgangs- und Endprodukte liegen dabei auf gleichem energetischem Niveau. Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  ist folglich Null. Durch Einsetzen von Gl.(2.3-6) in Gl.(2.3-9) leitet sich das Massenwirkungsgesetz ab, Gl.(2.3-13).

$$\Delta_{R}G = v_{A} \cdot \mu_{A}^{*} + v_{B} \cdot \mu_{B}^{*} + v_{C} \cdot \mu_{C}^{*} + v_{D} \cdot \mu_{D}^{*} + RT(v_{A}\ln(a_{A}) + v_{B}\ln(a_{B}) + v_{C}\ln(a_{C}) + v_{D}\ln(a_{D}))$$
(2.3-13)

Die Summe der chemischen Standardpotenziale werden in der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\circ$  und die Logarithmen der Aktivitätsterme im Aktivitätenbruch zusammengefasst, Gl.(2.3-14). Die Ausgangsstoffe erscheinen dabei wegen ihrer negativen Stöchiometriekoeffizienten im Nenner.

$$0 = \Delta_{\rm R} G^0 + {\rm RT} \cdot \ln \left( \prod_i \left( a_i^{\rm vi} \right) \right) = \Delta_{\rm R} G^0 + {\rm RT} \cdot \ln {\rm K}$$
(2.3-14)

Der Aktivitätenbruch entspricht im chemischen Gleichgewicht der allgemeinen Formulierung des Massenwirkungsgesetzes. Die Gleichgewichtskonstante ist thermodynamisch mit der molaren Reaktionsenthalpie und -entropie verknüpft, Gl.(2.3-15).

$$\Delta_{\rm R}G = \Delta_{\rm R}G^0 + 2,303 \cdot \rm RT \cdot lg(K) = \Delta_{\rm R}H - T \cdot \Delta_{\rm R}S$$
(2.3-15)

Aus Gl.(2.3-14) folgt die Formulierung der Gleichgewichtskonstante als Aktivitätsprodukt mit den Stöchiometriekoeffizienten als Exponenten, bzw. als Bruch von Endund Ausgangskomponenten, Gl. (2.3-16).

$$K = \prod_{i} a_{i}^{v_{i}} = \frac{a_{C}^{v_{C}} \cdot a_{D}^{v_{D}}}{a_{A}^{|v_{A}|} \cdot a_{B}^{|v_{B}|}}$$
(2.3-16)

#### 2.3.3.2 IonenAktivitätenProdukt IAP

Der dekadische Logarithmus des Aktivitätenbruchs, unabhängig von der Gleichgewichtslage, wird auch als IonenAktivitätenProdukt IAP (PARKHURST & APPELO 1999) bezeichnet, Gl.(2.3-17).

$$IAP = \frac{1}{\ln(10)} \sum_{i} v_i \cdot \ln(a_i)$$
(2.3-17)

Species, die in einem pH- oder redoxabhängigen Gleichgewicht stehen (Index j), werden als Funktionen ihrer Totalkonzentrationen ausgegliedert. Die Gleichgewichte sind vom Typ Gl.(2.3-18) bzw. Gl.(2.3-19).

$$XH \leftrightarrow X^- + H^+$$
 (2.3-18)

Protolysegleichgewichte bilden u. a. H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ... mit den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten log(K) bzw. pK.

$$X \leftrightarrow X^+ + e^- \tag{2.3-19}$$

Aus der Reaktionsgleichung Gl.(2.3-17) folgen gesonderte pH-und redox-abhängige Parameter, Gl.(2.3-20).

$$\sum_{i} v_{i} \cdot \ln(X_{i}) + v_{H} \cdot H^{+} + v_{e} \cdot e^{-} + \sum v_{j} \cdot f_{j}(pH, p\varepsilon, X_{TOT, j}) = 0$$
(2.3-20)

Über ein Redoxgleichgewicht Gl.(2.3-19) sind z. B. Eisen(II) und Eisen(III) miteinander verknüpft. Häufig ist aber nur deren Summe  $c_{TOT}$  bekannt. Daraus folgen entsprechend der Definitionen des pH- und p $\epsilon$ -Wertes für das Ionenaktivitätsprodukt die Funktionen  $f_i$  und  $f_j$ , die die zugehörigen Massenwirkungsgesetze enthalten, Gl.(2.3-21) bis Gl.(2.3-24).

$$IAP = \frac{1}{\ln(10)} \sum_{i} v_{i} \cdot \ln(a_{i}) - v_{pH} \cdot pH - v_{\varepsilon} \cdot p\varepsilon + \sum_{j} v_{j} \cdot \log f_{j}(a_{TOT,j})$$
(2.3-21)

Für i = X, bzw.  $f_i = f_{x-}$  des Protolysegleichgewichtes Gl.(2.3-18) folgt Gl.(2.3-22)

$$f_{X^{-}}(a_{TOT,X}) = \frac{10^{pK-pH}}{(1+10^{pK-pH})} \cdot a_{TOT_X}$$
(2.3-22)

und für j = X, bzw.  $f_j = f_{x+}$  des Redoxgleichgewichtes Gl.(2.3-19) folgt Gl.(2.3-23).

$$f_{X^{+}}(a_{TOT,X}) = \frac{10^{pK-p\varepsilon}}{(1+10^{pK-p\varepsilon})} \cdot c_{TOT,X}$$
(2.3-23)

Logarithmiert folgt Gl.(2.3-24), dargestellt in Abb. 2.3-2.

$$lg(a_{X-}) - log(a_{TOT_X}) = log\left(\frac{10^{pK-pH}}{(1+10^{pK-pH})}\right)$$
für pH und p $\epsilon$  (2.3-24)



Abb. 2.3-2: Zusammenhang zwischen den Differenzen (pK-pH) bzw. (pK-pɛ).

Für

o pK-pH<<-1,5 hat die Spezies X keinen Einfluss auf IAP und für

o pK-pH >> 1,5 besteht ein linearer Einfluss der Total aktivität/-konzentration.

Gültig für pH bzw. pɛ.

# 2.3.3.3 Anwendung des totalen Differenzial des Ionenaktivitätsproduktes IAP auf Fehlerbetrachtungen

Der Einfluss von Abweichungen der Eingangsdaten werden über das totale Differenzial beschrieben, Gl.(2.3-25),

$$\partial IAP = \frac{1}{\ln(10)} \sum_{i} v_{i} \cdot \frac{\partial a_{i}}{a_{i}} - v_{pH} \cdot \partial pH - v_{\varepsilon} \cdot \partial p\varepsilon$$

$$+ \sum_{j} v_{j} \cdot \frac{\partial a_{TOT,j}}{a_{TOT,j}} + \sum_{j} v_{j} \cdot \left(1 - \frac{1}{(1 + 10^{pK_{i} - pH_{i}p\varepsilon})}\right) \cdot \partial pH | p\varepsilon$$
(2.3-25)

wobei der pH $|p\epsilon$ -abhängige Term milieuabhängig häufig entweder nahe Null oder nahe Eins liegt. Die relativen Differenzen bzw. Fehler [1, %] der Aktivitäten entsprechen denen der Konzentrationen, Gl.(2.3-26).

$$\frac{\partial a_i}{a_i} \approx \frac{\partial c_i}{c_i}$$
(2.3-26)

Zur Fehlerbetrachtung werden die Absolutwerte der Terme im totalen Differenzial aufsummiert (Fehlerfortpflanzung), Gl.(2.3-27).

$$\Delta IAP = \frac{1}{\ln(10)} \sum_{i} |v_{i}| \cdot \frac{\Delta c_{i}}{c_{i}} + |v_{pH}| \cdot \Delta pH + |v_{\varepsilon}| \cdot \Delta p\varepsilon$$

$$+ \sum_{j} |v_{j}| \cdot \frac{\Delta c_{\text{TOT},j}}{c_{\text{TOT},j}} + \sum_{j} |v_{j}| \cdot \left(1 - \frac{1}{(1 + 10^{pK_{i} - pH|p\varepsilon})}\right) \cdot \Delta pH | \Delta p\varepsilon$$
(2.3-27)

Die relativen ( $\Delta c/c$ ) und absoluten ( $\Delta pH$ ,  $\Delta p\epsilon$ ) Fehler sind dabei stets positiv einzusetzen.

#### 2.3.4 Energetische Größenbereiche

Die (bio-) chemischen Reaktionen in Umwelt und Natur laufen in einem breiten energetischen Spektrum ab, Abb. 2.3-3.



Abb. 2.3-3: Freie Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R G^0$  für verschiedene Wechselwirkungen und Aktivierungsenergien  $E_A$  im Vergleich zur elektromagnetischen Strahlung (rechts).

Die freien Reaktionsenthalpien liegen in folgenden Bereichen:

- > 2,5 kJ/mol: van-der-Waals-Kräfte in hydrophoben Bereichen
- 12-29 kJ/mol: elektrostatische Wechselwirkungen von Säurefunktionen mit komplexbildenden Kationen (Ca<sup>2+</sup>, ...)
- 10-30 kJ/mol: Wasserstoffbrückenbindungen, vorwiegend zwischen Hydroxylgruppen
- Stabilitätskonstanten von Komplexen oder Assoziaten (pK) lassen sich in freie Standardbildungsenthalpien umrechnen, Gl.(2.3-28).

$$\Delta_{\rm R} {\rm G}^{\varnothing} \approx 5.61 \frac{\rm kJ}{\rm mol} \cdot {\rm pK}$$
(2.3-28)

- > Die mikrobiologischen Aktivierungsenergien  $E_A$  beziehen sich auf die in Pkt. 6.1.3.3 beschriebene Temperaturabhängigkeit aerober Abbauvorgänge (aerob) und der anaeroben Sulfatreduktion (SRB).
- > Die Energie von Lichtquanten erstreckt sich über den Bereich der Anregung von  $\pi$ und n-Elektronen.
- Solution Kovalente chemischen Bindungen werden erst ab dem Vakuum-UV ( $\lambda < 200 \text{ nm}$ ) zur Spaltung angeregt.
- Spitzenwerte werden beim radioaktiven Zerfall in Form von ionisiernder Gammastrahlung freigesetzt, die vom Tritium (1,8 GJ/mol) über Radium und Uran-238 (um 450 GJ/mol) bis zum Plutonium (560 GJ/mol) reichen.

Eine hohe Anzahl von Einzelverbindungen zwischen den Makromolekülen in Aggregaten ergibt in ihrer Summe eine effektiv hohe freie Bindungsenthalpie. LATTNER (2003) demonstriert beispielsweise die Stabilisierung anionischer Makromoleküle (Alginat) durch Kationen, Abb. 2.3-4. Dieser Mechanismus stabilisiert viele organische und anorganische Molekülassoziationen und prägt deren pH- und elektrolytabhängiges Mobilitätsverhalten.



Abb. 2.3-4: Konformationsänderung eines Polymers in Abhängigkeit von der Kationenkonzentration; blau: Carboxylgruppen, rot: Kationen (Li<sup>+</sup>) (Schema nach LATTNER 2003).

# 2.3.5 Beschreibung komplexer Stoffgemische (Kontinuierliche Thermodynamik)

#### 2.3.5.1 Problematik

Komplex sind Vielstoffmischungen, die eine sehr große Zahl chemisch ähnlicher Komponenten enthalten. Wegen der großen Anzahl ähnlicher Molekülspecies ist es schwierig bzw. praktisch unmöglich, sie analytisch qualitativ oder quantitativ zu bestimmen. Deshalb beschreibt man diese auch als *Stoffkontinuen*. Als Variable werden z. B. die Siedetemperatur von Kohlenwasserstoffen bei der Erdöldestillation oder der Polymerisationsgrad in der Synthese eingesetzt. Stoffgruppen mit voneinander abgrenzbaren Eigenschaften lassen sich in Pseudokomponenten zusammenfassen. Die Konzentrationsangaben erfolgen meist über Summenparameter, wie den DOC ... .

#### 2.3.5.2 Eindimensionale Stoffverteilungen

Eindimensionale Stoffverteilungen sind nur durch einen Eigenschaftsparameter (x) verteilt, Gl.(2.3-29).

$$\partial \mathbf{c}(\mathbf{x}) = \mathbf{c}_{\text{TOT}} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{x}) \cdot \partial \mathbf{x}$$
 (2.3-29)

mit

x=Verteilungsparameter (-eigenschaft) mit 
$$-\infty < x < +\infty$$
c\_{TOT}=Summenkonzentration der Komponente

Dabei ist das Integral der Verteilungsfunktion über den Definitionsbereich von x mit Eins definiert (z. B. Gaußverteilung), Gl.(2.3-30).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot \partial x = 1$$
(2.3-30)

Die erste Ableitung der Summenfunktion beschreibt die entsprechende Dichteverteilung der Stoffe in Abhängigkeit des gewählten Parameters. Die diskretisierte Dichtefunktion berechnet sich aus den Differenzenkoeffizienten der Summenfunktion mit einer meist ungewöhnlichen Einheit, Gl.(2.3-31).

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{\Delta c}{\Delta \mathbf{x}} \tag{2.3-31}$$

Häufig sind Eigenschaften um einen festen Wert  $x_m$  mit einer Standardabweichung  $\sigma$  normalverteilt, Gl.(2.3-32),

$$\rho = \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{\left(x - x_{m}\right)^{2}}{2\sigma}\right]$$
(2.3-32)

oder setzen sich aus mehreren Normalverteilungen zusammen, die sich als Pseudokomponenten separieren lassen. Partielle molare Größen von Stoffverteilungen beschreiben funktionelle Zusammenhänge. Auch für Pseudokomponenten lassen sich partielle (molare) Größen ermitteln, allerdings mit Bezug auf die deren jeweilige Konzentrationsbasis (DOC,  $E_{254}$ , ...), Gl.(2.3-33).

$$\mathbf{Y} = \left(\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{n}_{i}}\right)_{\mathbf{p},\mathrm{T},\ldots} = \frac{1}{\mathbf{V}} \left(\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{c}_{i}}\right)_{\mathbf{p},\mathrm{T},\ldots} = \frac{1}{\mathbf{V}} \left(\frac{\partial \mathbf{y}}{\mathbf{c}_{\mathrm{TOT}} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{x}) \cdot \partial \mathbf{x}}\right)_{\mathbf{p},\mathrm{T},\ldots}$$
(2.3-33)

Nach Multiplikation mit dem Volumen V erhält man ein Stoffmengenäquivalent der Pseudokomponente. Diese Verfahrensweise lässt sich auf mehrdimensionale Stoffverteilungen übertragen.

# 2.3.5.3 Mengentheoretische Voraussetzungen für die Definition von Pseudokomponenten

Pseudokomponenten sind Teilmengen eines Stoffgemisches, die vorgegebenen Kriterien genügen. Jede Stoffeinheit (Molekül, Ion, Aggregat) lässt sich als Element der Stoffmenge betrachten. Die *mengentheoretische Abbildung* des Gemisches, bzw. dessen Fraktionen, auf die Menge der natürlichen Zahlen ergibt deren extensive Verteilungsfunktion, d. h. jedem Punkt im mehrdimensionalen Eigenschaftsraum wird die Anzahl zugehöriger Elemente zugeordnet (SCHÖPKE 2007).

Die mengentheoretischen Voraussetzungen für Pseudokomponenten sind erfüllt, wenn der gesamte Definitionsbereich einer Eigenschaft in nichtüberlappende Abschnitte eingeteilt werden kann. Für die Einteilung eines Stoffgemisches in zwei Pseudokomponenten muss deren Schnitt stets eine leere Menge ergeben.

$$Gemisch = A \cup B \tag{2.3-34}$$

$$\mathbf{A} \cap \mathbf{B} = \emptyset \tag{2.5.5}$$

Damit können Pseudokomponenten jeweils analog homogener Stoffe behandelt werden. Für die (Pseudo-) Komponente i mit deren Messwert  $y_i$  und deren Basiskonzentration folgt Gl.(2.3-35),

$$\partial \mathbf{y}_{i} = \left(\frac{\partial \mathbf{y}_{i}}{\partial \mathbf{n}_{i}}\right) \cdot \frac{\partial \mathbf{n}_{i}}{\mathbf{V}} = \mathbf{Y}_{i} \cdot \partial \mathbf{c}_{i}$$
(2.3-35)

wobei c für den Summenparameter, mit dem die Pseudokomponente quantifiziert wird, steht.

#### 2.3.6 Eigenschaften des strömenden Mediums Wasser

#### 2.3.6.1 Dichte des Wassers

Die Dichte von Wasser ist von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung des Wassers abhängig. Insbesondere die gelösten Inhaltsstoffe (Salze und Gase) bewirken Dichteunterschiede zwischen mineralisiertem und reinem Wasser. Bei Untersuchungen mit hoher Präzision muss darüber hinaus die Isotopenzusammensetzung des Wassers, hierbei u. a. der Anteil der schweren Isotope <sup>18</sup>O und <sup>2</sup>H (Deuterium), berücksichtigt werden.

GRÖSCHKE (2007) recherchierte die Berechnung der Dichte reinen, gasfreien Wassers  $\rho_0$  für folgende Parameter:

- o Luftdruck von  $p_0 = 1013,25$  hPa
- o hydrostatischer Druck  $p_h = 0$  Pa und der
- o Salinität

Unter der Salinität SAL wird die Gesamtmasse gelöster Salze pro Masseeinheit wässriger Lösung verstanden. Nach Chen & Millero (1986 zit. in GRÖSCHKE 2007) lässt sich die

Dichte  $\rho_W [g/cm^3]$ ,

bei Angabe der

Temperatur Temp [°C], Druck p<sub>h</sub> [bar],

Salinität SAL [g/kg]

über Polynome n-ten Grades berechnen, Gl.(2.2-1) bis Gl.(2.2-3).

$$\rho_0 = \sum_{n=0}^{6} a_n \cdot \text{Temp}^n \tag{2.3-36}$$

$$\rho_{\rm W} = \left(\rho_0 + \mathrm{SAL} \cdot \sum_{n=0}^{2} \left(b_n \cdot \mathrm{Temp}^n\right)\right) \cdot \left(1 - \frac{p_h}{K}\right)^{-1} + \Delta \rho_{\mathrm{Gas}} \quad [g/\mathrm{cm}^3]$$
(2.3-37)

$$K = \sum_{n=0}^{4} (c_{n} \cdot \text{Temp}^{n}) + \rho_{h} \cdot \sum_{n=0}^{2} (d_{n} \cdot \text{Temp}^{n}) +$$
SAL \cdot (53,238 - 0,313 \cdot \text{Temp} + 0,005728 \cdot \rho\_{h}) [bar] (2.3-38)

Mit den Koeffizienten wurde eine Excel-function für die Anwendung formuliert, Tab. 2.3-1.

Tab. 2.3-1:Koeffizienten für die Gl.(2.3-36) bis Gl.(2.3-38). Weitere Dichteberechnungen enthält<br/>LERMAN et al. (1995).

Koeff.							
	0	1	2	3	4	5	6
a <sub>n</sub>	0,9998395	6,7914 · 10 <sup>-5</sup>	-9,0894 · 10 <sup>-</sup>	1,0171 · 10 <sup>-7</sup>	-1,2846 10	1,1592 · 10-	-5,0125 10-
			6		9	11	14
b <sub>n</sub>	8,181 · 10-4	-3,85 · 10 <sup>-6</sup>	4,96 10-8				
c <sub>n</sub>	1,965217 · 104	$1,48113 \cdot 10^2$	-2,293	1,256 · 10-2	-4,18 10-5		
d <sub>n</sub>	3,2726	-2,147 · 10-4	1,128 · 10-4				
e <sub>n</sub>	-68,0	18,209	-0,30866	5,3445 · 10 <sup>-3</sup>	-6,0721 10	3,1441 · 10-7	
					5		
f <sub>n</sub>	4,599	-0,1999	2,79 · 10 <sup>-3</sup>				
g <sub>n</sub>	0,3682	-1,52 · 10-2	1,91 · 10 <sup>-4</sup>				
h <sub>n</sub>	50,885	-0,38364	8,7185 10-3	-1,2519 10-	1,3488 10-6	-6,7438 10-	
				4		9	
i <sub>n</sub>	-0,1317	2,732 · 10 <sup>-3</sup>	-3,78 10-5				
j <sub>n</sub>	-1,446 10-2	2,082 10-4	-3,83 10-6				

2.3.6.2 Viskosität des Wassers

Die Viskosität ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids. Je größer die Viskosität, desto dickflüssiger (weniger fließfähig) ist das Fluid; je niedriger die Viskosität, desto dünnflüssiger (fließfähiger) ist es, kann also bei gleichen Bedingungen schneller fließen. Die Temperaturabhängigkeit für die dynamische Viskosität  $\eta$  [Pas, kg/(ms)] verwendet die WORCH (1993) im Zusammenhang mit der Berechnung von Diffusionskoeffizienten, Gl.(2.3-39)

$$lg\left(\frac{\eta_{20}}{\eta}\right) = \frac{1,37023(\text{Temp} - 20^{\circ}\text{C}) + 8,36 \cdot 10^{-4}(\text{Temp} - 20^{\circ}\text{C})^{2}}{109^{\circ}\text{C} + \text{Temp}}$$
  
mit  
$$\eta_{20} = 1,0019 \cdot 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$$
 (2.3-39)

Die kinematische Viskosität  $v_X$  [m<sup>2</sup>/s] eines Mediums X ist der Quotient der dynamischen Viskosität  $\eta_X$  und der Fluiddichte  $\rho_X$ , Gl.(2.3-40).

$$v_{\rm X} = \frac{\eta_{\rm X}}{\rho_{\rm X}} \tag{2.3-40}$$

Die Temperaturabhängigkeit im Temperaturbereich ( $4^{\circ}C < \text{Temp} < 30^{\circ}C$ ) ist annähernd linear, Gl.(2.3-41).

$$\frac{v_{20^{\circ}C}}{v_{\text{Temp}}} \approx 0.5363 + 0.0238 \cdot \text{Temp}$$
 (2.3-41)

#### 2.3.6.3 Molekulare Diffusionskoeffizienten

Für die Abschätzung von Stoffübergängen ist die Kenntnis des molekularen Diffusionskoeffizienten, bzw. -konstanten notwendig. In wässrigen Medien liegen die Diffusionskoeffizienten anorganischer Ionen in der Größenordnung um  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. WORCH (1993) verglich einen Ansatz nach Wilke-Chang mit Datensätzen aus der Literatur und ermittelte eine Korrelation für niedermolekulare organische Stoffe (56 g/mol < M < 407 g/mol), Gl.(2.3-42). Diese Ansatz ist wahrscheinlich auch auf höhermolekulare Stoffe (>2000g/mol) näherungsweise anwendbar.

$$D_{f} = 3,595 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{T}{\eta \cdot M^{0.53}} \left[ m^{2} s^{-1} \frac{Pa \cdot s(g / mol)^{0.53}}{K} \right]$$
(2.3-42)

Mit der Temperaturabhängigkeit für die dynamischen Viskosität n Gl.(2.3-39).

SIRIPINYANOND et al. (2005) berechnen die Diffusionskoeffizienten von Huminstoffaggregaten in Abhängigkeit ihres hydrodynamischen Partikeldurchmessers  $d_{K}[nm]$ , Gl.(2.3-43).

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_{\kappa}}$$
(2.3-43)

Mit der Boltzmannkonstante  $k_B$  (Tab. 2.1-2) und als Arbeitsgleichung für 20° C Gl.(2.3-44).

$$D_{20^{\circ}C} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^{2}}{\text{s}^{2} \cdot \text{K}} \cdot 293,15\text{K}}{3 \cdot \pi \cdot 1,0019 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s} \cdot \text{m}} \cdot 10^{-9} \text{m}\frac{\text{d}_{\text{k}}}{\text{nm}}} = 4,286 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^{2}}{\text{s}} \cdot \frac{1\text{nm}}{\text{d}_{\text{K}}}$$
(2.3-44)

Alternativ geben BALCH & GUÉGUEN (2015) die Diffusionskonstante von Humin- und Fulvinsäuren in Abhängigkeit von der Molmasse für 25°C an, Gl.(2.3-45).

$$D = 1.1 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{mol} \cdot \left(\frac{M}{g/mol}\right)^{-0.81} | r^2 = 0.78$$
(2.3-45)

BUFFLE et al. (2007) stellten verschiedene Berechnungsansätze zusammen, die für die drei wichtigsten Arten von Komplexbildnern in aquatischen Systemen erforderlich sind und leiteten daraus Diffusionskoeffizienten für anorganische Ionen ab:

- o kleine, einfachen Liganden, Tab. 2.3-2,
- o kolloidale Partikel oder Aggregate Gl.(2.3-46), und für
- o fulvische und humose Verbindungen s. BUFFLE et al. (2007).

Tab. 2.3-2:Von BUFFLE et al. (2007) recherchierte Diffusionskoeffizienten von hydratisierten<br/>anorganischen Kationen und Anionen in Wasser bei T = 298,15 K und unendlicher<br/>Verdünnung.

Kation	D	Kation	D	Anion	D	Anion	D
	10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s		$10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$		10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s		10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s
$H_3O^+$	93,11	<b>K</b> <sup>+</sup>	19,57	OH-	52,7	PO4 <sup>3-</sup>	6,1
Ag <sup>+</sup>	16,48	La <sup>+</sup>	6,19	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> -	9,05	HPO4 <sup>2-</sup>	7,59
Al <sup>3+</sup>	5,41	Li <sup>+</sup>	10,29	Br⁻	20,8	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -	9,59
Ba <sup>2+</sup>	8,47	Mg <sup>2+</sup>	7,06	CO3 <sup>2-</sup>	9,2	HS <sup>-</sup>	17,3
Be <sup>2+</sup>	5,99	Mn <sup>2+</sup>	7,12	HCO3 <sup>-</sup>	11,9	SCN <sup>-</sup>	17,58
Ca <sup>2+</sup>	7,92	Na <sup>+</sup>	13,34	Cl	20,3	SO3 <sup>2-</sup>	9,59
Cd <sup>2+</sup>	7,19	NH4 <sup>+</sup>	19,57	ClO <sub>4</sub> -	17,92	HSO3 <sup>-</sup>	13,31
Co <sup>2+</sup>	7,32	Ni <sup>2+</sup>	7,05	F-	14,8	SO4 <sup>2-</sup>	10,7
Cr <sup>3+</sup>	5,95	Pb <sup>2+</sup>	9,45	Fe(CN)6 <sup>3-</sup>	8,96	HSO4 <sup>-</sup>	13,3
Cs <sup>3+</sup>	20,56	$Tl^+$	19,89	Fe(CN)64-	7,35	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	11,32
Cu <sup>2+</sup>	7,14	T1 <sup>3+</sup>	6,1	I-	20,45		
Fe <sup>2+</sup>	7,19	Zn <sup>2+</sup>	7,03	IO3 <sup>-</sup>	10,78		
Fe <sup>3+</sup>	6,04			MnO4 <sup>-</sup>	16,32		
Hg <sup>2+</sup>	8,47			NO3 <sup>-</sup>	19,02		
$Hg_2^{2+}$	9,13						

$$D = 2,84 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s} \cdot \left(\frac{M}{g/mol}\right)^{-\frac{1}{3}}$$
(2.3-46)

Für verschiedene Komplexe mit organischen Stoffen, darunter auch Huminstoffe werden noch kompliziertere Berechnungsverfahren vorgestellt. Beim Vergleich der zusammengestellten Diffusionskoeffizienten fallen erhebliche Unterschiede auf.

2.3.6.4 Ionenstärke und elektrische Leitfähigkeit

Mehrwertig geladene Ionen haben einen größeren Einfluss auf die Milieueigenschaften wässriger Lösungen. Das berücksichtigt die Ionenstärke I [mol/L], die als ladungsgewogene Ionenkonzentration definiert ist, Gl.(2.3-47).

$$\mathbf{I} = 0.5 \cdot \sum \left( \mathbf{z}_i^2 \cdot \mathbf{c}_i \right) \tag{2.3-47}$$

mit  $z_i$ = Ladungszahl und  $c_i$ = Konzentration der Ionen.

Gegenüber der ungewichteten Ionenkonzentration leiten sich (meist nichtlineare) Zusammenhänge u. a zur elektrischen Leitfähigkeit und zu Aktivitätskonstanten über die Ionenstärke ab. Die experimentell ermittelte Leitfähigkeit LF (*electrical conductivity* EC) [mS/cm, mS/cm] erfasst die Beiträge aller in Lösung beweglichen Ionen und wird als ein orientierendes Maß für die Ionenkonzentration, bzw. -stärke verwendet. In der Wasserchemie wird der Messwert auf 25 °C umgerechnet. Bedingt durch die unterschiedlichen Äquivalentleitfähigkeiten der einzelnen Ionen, besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen der gemessenen Leitfähigkeit und dem Salzgehalt der Lösung.

## 3 Modellgrundlagen für Filterreaktoren

#### 3.1 Stoffbilanzen

#### 3.1.1 Allgemeine Bilanzgleichung für den reaktiven Stofftransport

Die Filtrationsprozesse werden über die allgemeine Bilanzgleichung beschrieben, Gl.(3.1-1),

Konzentrationsänderung = Konvektionsglied + Diffusionsglied + Reaktionsglied (3.1-1)

oder als partielle Differenzialgleichung, Gl.(3.1-2).

$$\dot{\mathbf{c}} = \left(\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{c}\right)_{\mathrm{L}} = -\mathrm{div}\left(\vec{\mathbf{v}}\cdot\mathbf{c}\right) + \mathrm{div}\left(\mathbf{D}\cdot\mathrm{grad}\left(\mathbf{c}\right)\right) + \mathbf{r}\left(\vec{\mathbf{c}}\right)$$
(3.1-2)

mit

v = Geschwindigkeitsvektor

D = Diffusionskoeffizient (ggf. auch als Vektor)

r = Quellen, Senken und Reaktionen

Das Konvektionsglied bilanziert die Stoffströme über die Divergenz der Stromvektoren, in den drei Raumdimensionen und der Konzentration am Punkt (x, y, z) als skalare Größe, Gl.(3.1-3).

$$\operatorname{div}\left(\vec{v}\cdot c\right) = \nabla\left(\vec{v}\cdot c\right) = \left(\frac{\partial\left(v_{x}\cdot c\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(v_{y}\cdot c\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(v_{z}\cdot c\right)}{\partial z}\right)$$
(3.1-3)
Eine positive Divergenz bedeutet eine negative Stoffbilanz, welche als negatives Vorzeichen in Gl.(3.1-2) berücksichtigt wird.

Die Diffusion erfolgt in Richtung des abnehmenden Konzentrationsgradienten. Im mehrdimensionalen Raum stellt der Konzentrationsgradient einen Vektor dar, Gl.(3.1-4).

$$\operatorname{grad}(\mathbf{c}) = \left(\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{x}}, \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{y}}, \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{z}}\right)$$
 (3.1-4)

Der Gradient ist die partielle Ableitung der Konzentration nach den Raumkoordinaten. Der diffusive Stoffstrom ergibt sich aus dem Produkt mit dem richtungsabhängigen Diffusionskoeffizienten. Bei der Bilanzierung der diffusiven Stoffströme über die Divergenz heben sich zwei negative Vorzeichen (Konzentrationsgradient zeigt gegen die Diffusionsrichtung) auf, Gl.(3.1-2). Anstelle der Diffusion wird bei Betrachtung von Fliessstrecken der Begriff der Dispersion verwendet, der Diffusion und konvektive Rückvermischung mit formal gleicher Beschreibung zusammenfasst.

Der Quell/Senkenterm r(x, y, z,  $\vec{c}$ ) enthält Reaktionen. Die allgemeine Bilanzgleichung Gl.(3.1-2) gehört zu den linearen inhomogenen partiellen Differentialgleichungssystemen. Unter einheitlichen Strömungs- und Diffusionsbedingungen, wie bei der idealen Filtration, wird es auf ein Gleichungssystem mit konstanten Konstanten und dem die Inhomogenität beschreibenden Quell/Senkenterm r(x, y, z,  $\vec{c}$ ) reduziert (KUNTZMANN 1970,). Analytische Lösungen existieren nur für stark vereinfachte Sonderfälle. Durch eine Rückbesinnung auf analytische Lösungsansätze soll die Anwendung numerischer Simulationsverfahren kausalitätsbezogen und die Interpretation von Messwerten vereinfacht werden.

#### 3.1.2 Mehrdimensionale komplexe Problemstellungen

Mit der heutigen Leistungsfähigkeit der Rechentechnik lassen sich komplexe Problemstellungen numerisch lösen. Die zeitlichen Änderungen einer mehrdimensionalen Konzentrationsverteilung werden dazu in einem partiellen Differenzialgleichungssystem in Vektorenschreibweise zusammengefasst, Gl.(3.1-5).

$$\begin{pmatrix} \vec{\bullet} \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{\partial} \\ \vec{\partial t} c \end{pmatrix}_{x,y,z} = \vec{f}(x, y, z, t, ...)$$
(3.1-5)

Integriert folgt die zeitliche Veränderung des dreidimensionalen Konzentrationsfeldes, Gl.(3.1-6).

$$\vec{c}(x,y,z,t) = \vec{F}(x,y,z,t) = \int_{t=0}^{t} \iiint_{x,y,z} \vec{f}(x,y,z,...) \cdot \partial x \cdot \partial y \cdot \partial z \cdot \partial t$$
(3.1-6)

Die numerischen Lösungsverfahren diskretisieren den Raum durch Gitternetze und setzen das Problem in Differenzengleichungen um, die von einer Anfangskonfiguration in diskreten Zeitschritten integriert werden.

$$\vec{c}(x, y, z, t) = \vec{F}(x, y, z, t) = \sum_{t=0}^{t} \sum_{x, y, z} \vec{f}(x, y, z, ...) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t$$
(3.1-7)

Es gibt davon eine Vielzahl Verfahren und rechentechnische Umsetzungen. Nachteil komplexer Simulationsrechnungen ist deren große Datenfülle der Lösungen. Es lassen sich reihenweise Szenarien mit unterschiedlichen Randbedingungen und Parametern durchrechnen. Die Zahl der Freiheitsgrade wächst in das unüberschaubare, wie auch die Datenflut der Ergebnisse. Einzelne Szenarien unterscheiden sich dabei nur marginal. Letztendlich werden Simulationsergebnisse wieder wie Originaldaten aus Messreihen ausgewertet und man findet sogar kausale Zusammenhänge wieder. Anwendungsbeispiele sind u. a. die Simulation von Wetter- und Klimaphänomenen, Vorgänge in aquatischen Systemen oder von Reaktionen in Wirbelschichten und Brennkammern.

#### 3.1.3 Partikuläre Lösungen der Bilanzgleichung in der Übersicht

Für die Betrachtung von Reaktionen in der strömenden Porenlösung in Filtern oder Grundwasserleitern lassen sich nützliche vereinfachende analytische Teillösungen, so genannte partikuläre Lösungen anstelle ausufernder Numerik finden. Partikuläre Lösungen sind meist in den speziellen Lösungen enthalten und lassen sich in diesen häufig wiederfinden, Tab. 3.1-1. Für eine eindimensionale Strömung der Fliesslänge L vereinfacht sich Gl.(3.1-2) zu Gl.(3.1-8).

$$-\operatorname{div}\left(\vec{v}\cdot c\right) = -\frac{v_{f}}{n_{p}}\cdot\frac{\partial c}{\partial L}$$
(3.1-8)

Für eine eindimensionale Filterströmung (L,  $v_f$ ) in einem porösen System mit der Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  Gl.(2.2-7), gilt die partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung mit dem axialen Diffusionskoeffizienten D<sub>L</sub>, Gl.(3.1-9).

$$\overset{\bullet}{\mathbf{c}} = \left(\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{c}\right)_{\mathrm{L}} = \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f}}}{\mathbf{n}_{\mathrm{P}}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}} + \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}} \left(\mathbf{D}_{\mathrm{L}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}}(\mathbf{c})\right) + \mathbf{r}(\vec{\mathbf{c}}) = \mathbf{v}_{\mathrm{A}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}} + \mathbf{D}_{\mathrm{L}} \cdot \frac{\partial^{2}\mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}^{2}} + \mathbf{r}(\vec{\mathbf{c}})$$
(3.1-9)

Aus der Erweiterung auf eine senkrecht zur Strömungsrichtung zulässige diffusive Wechselwirkung  $(D_y)$  mit einer Quelle/Senke lassen sich Reaktionen mit der Feststoffmatrix definieren.

Bei Betrachtung mehrerer miteinander reagierender Stoffe, deren Wechselwirkung im Reaktionsterm (Quelle/Senke) enthalten ist, entsteht ein inhomogenes partielles Differentialgleichungssystem, für das nur unter weiteren Einschränkungen analytische Lösungen gefunden werden.

Analytische Lösung für den nichtreaktiven Stofftransport eines Konzentrationssprunges als Anfangsbedingung am Zulauf.

$$r = 0$$
 (3.1-10)

Die Lösung stellt das Verweilzeitspektrum dar, Pkt. 3.1.4. Aus dieser Lösung, bzw. einer Diskretisierung der Fließstrecke leiten sich die verschiedenen in der Verfahrenstechnik genutzten Reaktormodelle ab, Pkt. 3.2.

Für stationäre Konzentrationsprofile gilt Gl.(3.1-11) als Einschränkung, Pkt.8.2.

$$\mathbf{\dot{c}} = \left(\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{c}\right)_{\mathrm{L}} = \mathbf{0} = \mathbf{v}_{\mathrm{A}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}} + \mathbf{D}_{\mathrm{L}} \cdot \frac{\partial^{2} \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}^{2}} + \mathbf{r}(\mathbf{c})$$
(3.1-11)

Erfolgt der Stofftransport im chemischen Gleichgewicht mit der stationären Festphase, bilden sich die migrierenden Übergangsfronten aus.

Auch komplexe Reaktionsmechanismen lassen sich häufig als Übergangsfronten numerisch simulieren und deren Migration über die partikuläre Lösung des Verweilzeitverhaltens betrachten, Pkt. 3.2 und Pkt. 8.3.3.

Ein dreidimensionales, zeitlich homogenes Strömungsfeld wird dazu auf repräsentative parallele Stromröhren reduziert, die einzeln meist ähnliche Konzentrationsverläufe bei unterschiedlichen zeitlichen Abläufen beschreiben. Für die eindimensionale numerische Lösung wird das geochemische Rechenprogramm PHREEQC3 PARKHURST & APPELO (2013) oder einer neueren Version empfohlen, Pkt. 3.3.1. Darin enthalten sind umfangreiche Basisdatensätze, die Simulation eindimensionalen Transportes über einen mixed cell-Ansatz (Pkt. 3.2.3) und programmierbare Reaktionskinetik. Die Erweiterung auf bis zu drei Raumdimensionen ist möglich.

 Tab. 3.1-1:
 Partikuläre Lösungsansätze mit Verweis auf die Erläuterungen.

Verweilzeit- und Reaktormodelle	Erläuterung
	Verweilzeit als nichtreaktives Transportproblem
	$r(\vec{c}) = 0$ , Pkt.3.1.4
	1 Advektion an der Scherfläche $v_A$ [m/s] Pkt. 3.2 und Pkt. 3.5
	Diffusion durch:
	2 Prandl'sche Grenzschicht δ [um] Pkt. 3.6
	3 Kornporosität aus Makro bis Mikroporen Pkt. 4.1.3
	4 Korndiffusion Pkt . 3.7
5	5 Kornstrukturen Pkt. 4.2
	Nulldimensionaler kontinuierlicher Rührkessel
	Verweilzeit: $r(\vec{c}) = 0$ . Pkt. 3.2.1
	Eindimensionales kontinuierliches Strömungsrohr
	Verweilzeit: $\mathbf{r}(\vec{c}) = 0$ , Pkt. 3.2.2
	Eindimensionale kontinuierliche Rührstufenkaskade (mixed cell)
	Verweilzeit: $r(\vec{c}) = 0$ , Pkt. 3.2.3
ad the the the	Numerische Simulation des eindimensionalen reaktiven
	Stofftransportes

Ralph Schöpke

Verweilzeit- und Reaktormodelle	Erläuterung
	Transportkontrollierter Stoffübergang orthogonal zum konvektiven Transport, $r_0(\vec{c}) = \frac{D_y}{\delta} \cdot (c_0 - c)$ , Pkt. 3.6
	Durchströmter Kreislaufreaktor mit Differenzialfilter $r(\vec{c}) \neq 0$ , Pkt. 3.3.2
	Stationäre eindimensionale Konzentrationsprofile $D_y \neq 0, \ \mathbf{r}(\mathbf{\vec{c}}) \neq 0, \ \mathbf{c} = \left(\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{c}\right)_L = 0, \ \text{Pkt. 3.3.3}$
	Retardation im chemischen Gleichgewicht, $D_L \rightarrow 0$ , $\vec{c}_{Gl}$ Migration von idealen Konzentrationssprüngen, Pkt. 8.3 Beladungsfronten in Adsorptionsfiltern, Pkt. 8.3.2.2
	Diffusiv gekoppelte Toträume als Dual-Porosity-Modell $D_y \neq 0$ , Pkt. 8.3.4
	Eindringtiefe $\vec{c}_y(L,t)$ in diffusiv gekoppelte Toträume $D_y \neq 0$ , Pkt. 8.3.4
Hydraulik	Hydraulik laminar durchströmter Porenkanäle, Pkt. 3.5

Filtrationsprozesse in Natur und Technik

Verweilzeit- und Reaktormodelle	Erläuterung
	Hydraulik bei Reaktionen im durchströmten Porensystem, Pkt. 5.2
	Hydraulik der Oberflächenfiltrationsschicht (Siebeffekte), Pkt. 5.3
????	
	Verweilzeitspektren als partikuläre Lösung des nichtreaktiven Transportproblems, Pkt. 3.1.4 und Pkt. 9.7

#### 3.1.4 Verweilzeitspektren als Tracerbilanzen

Die sich auf das Reaktorvolumen beziehende Raumzeit  $t_F$  Gl.(2.2-2) ist eine fiktive Größe, die sich aus dem durchströmten Porenvolumen  $V_W$  und dem Volumenstrom  $Q_R$  berechnet. Unter Berücksichtigung eines einheitlichen Porenvolumens erhält man daraus die mittlere Verweilzeit VWZ Gl.(2.2-8) als Erwartungswert für die Fließzeit durch den Filter. In realen durchströmten Filtern und im Porenkanalsystem laufen Transport- und Mischungsprozesse (Dispersion) ab, Gl.(3.1-2). Die Aufenthaltszeiten aller Teilchen, die den Reaktor passieren, bilden das Verweilzeitspektrum.

Die Verweilzeitdichtefunktion  $\rho(t)$  gibt die Wahrscheinlichkeit  $\rho(t)\Delta t$  an, die ein Volumenelement im Bereich (t ... t+ $\Delta t$ ) besitzt, Gl.(3.1-12). Der Wert der (integralen) Verweilzeitsummenfunktion F(t) stellt den Anteil der Volumenelemente dar, die den Reaktor bis zum Zeitpunkt t nach ihrer Zugabe zum Zeitpunkt Null wieder verlassen haben, Gl.(3.1-12).

$$F(t) = \int_{0}^{t} \rho(t) \partial t \quad \text{bzw.} \quad \rho(t) = \frac{\partial F}{\partial t}$$
(3.1-12)

Beide Darstellungen lassen sich durch Differenziation bzw. Integration ineinander umwandeln.

40 Ralph Schöpke

Zur Messung von Verweilzeitfunktionen dienen Tracer, die in einer bestimmten Weise in den Eintrittsstrom des Reaktors eingespeist werden (Eintrittssignal, *input*-Funktion) und deren Konzentration am Reaktorausgang oder einer anderen Position des Reaktors gemessen wird (Austrittssignal, *output*-Funktion, Abb. 2.2-5).

Ohne Reaktionsglied geht Gl.(3.1-9) in eine homogene Differenzialgleichung mit konstanten Koeffizienten über, die das Verweilzeitverhalten beschreibt, Gl.(3.1-13). Durch geeignete Formulierung der Inputfunktion Randbedingungen lässt sich das Verweilzeitverhalten analytisch lösen, Abb. 3.1-1.

$$\mathbf{\dot{c}} = \mathbf{v}_{\mathrm{A}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}} + \mathbf{D}_{\mathrm{L}} \cdot \frac{\partial^{2} \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}^{2}}$$
(3.1-13)

#### Die Sprungfunktion

Zum Zeitpunkt  $t = t_0$  wird der Zulaufstrom bei L=0 mit der Konzentration  $c_0$  durch einen gleich großen Strom mit konstanter Konzentration  $c_1$  ersetzt, der die im Reaktor vorhandene Lösung als Sprungfunktion *verdrängt* (RAUSCH et al. 2002), Gl.(3.1-14).

$$c (t) = \begin{cases} c_0 \text{ für } t < t_0 \\ c_1 \text{ für } t \ge t_0 \end{cases}$$
(3.1-14)

Alternativ kann auch umgekehrt der tracerhaltige Strom durch einen tracerfreien Strom ausgetauscht werden.

### ➢ Impulsfunktion

Der Impuls als *Dirac-Funktion*  $\delta$  stellt die differenzierte Sprungfunktion dar, bei der der Tracer in einer infinitesimal kurzen Zeit zugegeben wird, Gl.(3.1-15),

$$c(x,t=0) = \frac{\Delta n}{A_{\rm F}} \cdot \delta(x) \tag{3.1-15}$$

mit  $\Delta n = \text{der im input}$  zugegebenen Stoffmenge.



Abb. 3.1-1: Sprungfunktion (links) und die Dirac-Funktion (rechts).

$$(\mathbf{L}=\mathbf{0},\mathbf{t}=\mathbf{0}) \implies \mathbf{t}_0 = \mathbf{0} \tag{3.1-16}$$

Unter der Randbedingung Gl.(3.1-16) gehen auf der Fließstrecke die *input*-Funktionen in Gauß-Verweilzeitverteilungen um t<sub>eff</sub> mit der Varianz  $\sigma^2$  über, System-*output* Abb. 3.1-2.

Aus dem *input* der Sprungfunktion mit der Anfangsbedingung Gl.(3.1-16) folgt die integrierte Lösung Gl.(3.1-17),

$$F(t) = c(L,t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{L - v_A \cdot t}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$
(3.1-17)

mit dem Gauß'schen Fehlerintegral Gl.(3.1-18).

$$\operatorname{erfc}(\mathbf{x}) = 1 - \operatorname{erf}(\mathbf{x}) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\mathbf{x}} e^{-\xi^{2}} \partial \xi$$
 (3.1-18)

Die partikuläre Lösung der Bilanzgleichung Gl.(3.1-9) für das Leerrohr ( $v_A = v_f$ ) beschreibt Gl.(3.1-19). Dabei wird die Zeit durch die durchflossene Wassersäule H Gl.(2.2-4) ersetzt. Das Verweilzeitspektrum, betrachtet nach der durchströmten Wassersäule H ist filtergeschwindigkeitsunabhängig und mathematisch reversibel, Gl.(3.1-19).

$$c(H_{\rm D}, H) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{L - H}{2 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot H}{v_{\rm f}}}}\right)$$
(3.1-19)

Die eindimensionale Lösung für die Dirac-Funktion Gl.(3.1-15) am Ort L, ebenfalls mit der Anfangsbedingung Gl.(3.1-16) stellt Gl.(3.1-20) dar.

$$\rho(t) = c(L, t) = \frac{\Delta n}{2 \cdot A_F \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(\frac{(L - v_A \cdot t)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right)$$
(3.1-20)

Die integrierte Lösung Gl.(3.1-20) ist für t = 0 nicht definiert.



Abb. 3.1-2: Ideale Verweilzeitfunktion eines Rohrreaktors mit Rückvermischung und deren erste Ableitung.

Der zweidimensionale Fall (x, y) der Ausbreitung eines Dirac-Impulses in x-Richtung setzt sich aus dem Produkt der Lösungen für die Ausbreitung in beiden Raumrichtungen

mit den longitudinalen Dispersionen  $D_{xx}$  und  $D_{yy}$  zusammen (RAUSCH et al. 2002), Gl.(3.1-21).

$$c(x, y, t) = \frac{\Delta n}{A_F} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot t \cdot \sqrt{D_{xx}D_{yy}}} \cdot exp\left(-\frac{(x - v_A t)^2}{4D_{xx}} - \frac{y^2}{4D_{yy}}\right)$$
(3.1-21)

Zu partikulären Lösungen werden Gl.(3.1-19) und Gl.(3.1-20), wenn der Durchbruch und die longitudinalen Dispersionskoeffizienten von den theoretischen Annahmen abweichen. In diesem Fall wird L durch eine gemessene oder simulierte Durchbruchswassersäule H<sub>D</sub> ersetzt, Gl.(3.1-22).

$$H_{\rm D} = \frac{V_{\rm f}}{n_{\rm p}} \cdot t(\text{Durchbruch}) \neq L$$
(3.1-22)

Anwendungen werden für die Migration von Reaktionsfronten, Pkt. 8.3 und deren Interpretation aus Messdaten Pkt. 9.7 vorgestellt.

## 3.2 Verweilzeit- und Stofftransportverhalten einfacher Reaktormodelle

#### 3.2.1 Nulldimensionaler Rührkessel

In der Verfahrenstechnik werden zwei Reaktorgrundtypen unterschieden (HAGEN 1993):

- kontinuierlicher Rührkessel und
- Strömungsrohr mit Rückvermischung.

Diese lassen sich weiter zur Rührstufenkaskade oder zu Rohrbündeln kombinieren. Bei letzteren können die Einzelröhren sowohl als Rührstufenkaskaden als auch Strömungsrohre beschrieben werden. Der ideale kontinuierliche Rührkessel ist vollständig durchmischt, Abb. 3.2-1.



Abb. 3.2-1: Kontinuierlicher Rührkessel (*mixed cell*) mit dem Lösungsvolumen (Wasser) Vw, dem Durchfluss  $Q_R$  und den Konzentrationen im Zulauf  $c_1$  und der im Rührkessel c bzw. im Ablauf (siehe auch Tab. 2.2-1 und Tab. 2.2-2).

Die Konzentration ist zeitlich und örtlich im Reaktor konstant und entspricht stets der Austrittskonzentration. Bei der Anwendung der Sprungfunktion als *input* gilt die Massenbilanz Gl.(3.2-1),

$$\mathbf{V}_{\mathrm{W}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{Q}_{\mathrm{R}} \cdot \mathbf{c}_{1} - \mathbf{Q}_{\mathrm{R}} \cdot \mathbf{c}$$
(3.2-1)

oder über die Raumzeit tF ausgedrückt Gl.(3.2-2),

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{(c_1 - c)}{t_F}$$
(3.2-2)

und integriert in den Grenzen von  $t_0$  bis t bis c(t), Gl.(3.2-3),

$$\int_{t0}^{t} \frac{\partial c}{\partial t} = \int_{c0}^{c} \frac{(c_1 - c)}{t_F}$$
(3.2-3)

mit der Anfangskonzentration ( $t_0 \Rightarrow c = c_0$ ,  $c_1 = c_1$ ) nähert sich c, ausgehend von  $c_0$  exponentiell an die Zulaufkonzentration  $c_1$  an, Gl.(3.2-4).

$$\mathbf{c} = \mathbf{c}_0 + (\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_0) \cdot \mathbf{e}^{-\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{t}_F}}$$
(3.2-4)

#### 3.2.2 Eindimensionales Strömungsrohr

Das ideale Strömungsrohr ist durch Pfropfenströmung gekennzeichnet, d. h., es findet keine Vermischung in axialer Richtung statt, Abb. 3.2-2 mit  $D_L = 0$ . Demgegenüber wird in radialer Richtung vollständige Vermischung angenommen. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, und folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit, ändern sich über die Rohrlänge. Die Verweilzeit ist für alle Teilchen gleich der mittleren Verweilzeit ( $D_L = 0$ ).



Abb. 3.2-2: Strömungsrohr mit Rückvermischung und der Abstandsgeschwindigkeit v<sub>A</sub> und den axialen (turbulenten) Diffusionskoeffizienten D<sub>L</sub>.

Für reale, strömungstechnisch also nichtideale Reaktoren, treffen die für ideale Reaktorgrundtypen formulierten vereinfachenden Annahmen nicht zu. Liegen in einem Strömungsrohr Konzentrationsgradienten in axialer Richtung vor, so bilden sich diffuse Stoffströme aus, welche Konzentrationsunterschiede ausgleichen, Abb. 3.2-2. Als Verhältnis zwischen konvektivem Stofftransport und axialer Vermischung wurde die dimensionslose Bodenstein-Zahl Bo eingeführt (HAGEN 1993), Gl.(3.2-5). Diese beschreiben den Grad der Rückvermischung im Reaktor. Die für Prozesse im Grundwasserleiter verwendete Peclet-Zahl Pe ist analog definiert Gl.(3.2-6).

	44
Ralph	Schöpke

$$Bo = \frac{Konvektionsstrom}{axialer Diffusionsstrom} = Pe$$
(3.2-5)

$$Bo = \frac{v_A \cdot L}{D_1}$$
(3.2-6)

Der axiale Diffusionskoeffizient oder effektive Mischkoeffizient  $D_L$  ist identisch mit Diffusionskonstanten in der allgemeinen Bilanzgleichung, Gl.(3.1-9). L charakterisiert die typische Längenskala des betrachteten Transportphänomens. Eine große Bodensteinzahl entspricht einem kleinen axialen Diffusionskoeffizienten und somit engen Verweilzeitspektren.

Über die Grenzbetrachtung

 $Bo \rightarrow \infty$ ,  $D_L \rightarrow 0$  ideales Strömungsrohr (keine axiale Vermischung),  $Bo \rightarrow 0$ ,  $D_L \rightarrow \infty$  idealer Rührkessel (vollständige Rückvermischung) lässt sich ein Realreaktor durch eine Bodensteinzahl charakterisieren.

## 3.2.3 Eindimensionale Rührstufenkaskade (*mixed cell*)

Der Stofftransport lässt sich auch durch eine Verkettung von Mischreaktoren als Rührstufenkaskade (*mixed cells*) beschreiben, Abb. 3.2-1. PHREEQC löst das Transportproblem durch ein finites Differenz-Verfahren mit einer Weg-Zeit-Diskretisierung, bei der eine eindimensionale Säule in n<sub>cell</sub> Zellen mit der Länge  $\Delta x$ aufgeteilt wird. Die Zeitschritte ergeben sich aus der Zellenlänge und der Abstandsgeschwindigkeit mit der Dimensionierung Gl.(3.2-7) bis Gl.(3.2-11) in Tab. 3.2-1.





Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Anzahl der Zellen	n <sub>cell</sub>	1		(3.2-7)
Fließzeit	t <sub>f</sub>	S		(3.2-8)
Zellenlänge	Δx	m	$\Delta \mathbf{x} = \frac{\mathbf{L}}{\mathbf{n}_{\text{cell}}}$	(3.2-9)
Zeitschritt	$(\Delta t)_A$	s	$\left(\Delta t\right)_{A} = \frac{\Delta x}{v_{A}}$	(3.2-10)
Anzahl der Transportschritte	n <sub>shift</sub>	1	$n_{\rm shift} = \frac{v_{\rm A}}{\Delta x} \cdot t$	(3.2-11)
austauschte Reaktorvolumen (BV), modifizierte Gl.(2.2-13)	n <sub>BV</sub>	1	$n_{\rm BV} = \frac{v_{\rm A}}{L} \cdot t$	(3.2-12)

Tab. 3.2-1: Dimensionierung einer mixd cell oder Rührstufenkaskade (siehe auch Tab. 2.2-2).

Das *mixed cell*-Modell weicht in seinen physikalischen Grundlagen vom Dispersionsmodell ab, da nach ersterem prinzipiell kein Stofftransport gegen den Konvektionsstrom möglich ist. Je mehr Rührstufen hintereinander geschaltet werden, desto mehr nähert sich das System einem Rohrreaktor mit Pfropfenströmungscharakter an mit der Näherung Gl.(3.2-13).

$$\sigma_{\theta}^2 \approx \frac{1}{n_{\text{cell}}}$$
(3.2-13)

PHREEQC beschreibt die Dispersion über die Mischungen zwischen jeweils benachbarten Zellen. Ist die Dispersion gering (Bo > 50) besteht zwischen den Modellparametern des Dispersions- und Zellenmodells die Äquivalenz Gl.(3.2-14) (GIMBEL et al. 1996).

$$n_{cell} \approx \frac{Bo}{2}$$
 (3.2-14)

Bei niedrigeren Zellzahlen  $n_{cell}$  wird diese Äquivalenz nur annähernd erreicht. Für  $n_{cell} > 10$  (d. h. Bo > 20) besteht bereits eine meist zufrieden stellende Übereinstimmung (HAGEN 1993). Das *mixed cell*-Modell sollte wegen der einfacheren Handhabung bei der Berechnung des Reaktors bevorzugt eingesetzt werden.

## 3.3 Partikuläre und numerische Lösungen der Bilanzgleichung

## 3.3.1 Numerischer Lösungsansatz der geochemischen Simulationsmodelle PHREEQCx

## 3.3.1.1 Software

Die als *freeware* zu beziehenden geochemischen Rechenprogramme PHREEQCX ermöglichen die Berechnungen komplexer chemischer Gleichgewichte und Reaktionssysteme mit den im Wasser gelösten An- und Kationen. Die in den zugehörigen (Basis-) Datensätzen zusammengestellten temperatur- und ionenstärkeabhängigen Gleichgewichts- und Kinetikparameter lassen sich beliebig erweitern. Die programmeigene Syntax ist im jeweiligen *manual* beschrieben.

Angewendet wurden:

Version 2: PARKHURST & APPELO (1999) und überarbeitet

Version 2: PARKHURST & APPELO (2006) sowie

Version 3: PARKHURST & APPELO (2013)

Neuere Versionen werden hier nicht mehr berücksichtigt.

Für Einsteiger eignen sich auch die *windows*-Version von PHREEQCx (z. B. beschrieben in MERKEL & PLANER-FRIEDRICH 2002).

Für den Routineeinsatz wurden Tabellenkalkulationsprogramme, die über Makros die zugehörigen Batch-(DOS)Versionen ansteuern erarbeitet. Darüber hinaus ist auch der Quelltext in C<sup>++</sup> veröffentlicht, den eifrige Programmierfreaks direkt in ihre software einbinden können.

### 3.3.1.2 Transportansatz

Der eindimensionale Transport wird über eine Rührstufenkaskade (*mixed cells*) unter Berücksichtigung longitudinaler Dispersion dargestellt, Pkt. 3.2.3. Weiterhin können Toträume und der Transport durch Diffusion einbezogen werden.

Mit jedem Zeitschritt wird das Wasser einer Zelle völlig ausgetauscht wobei das Kriterium für die numerische Stabilität zu berücksichtigen ist, Gl.(3.3-1).

$$\left(\Delta t\right)_{\rm D} \le \frac{\left(\Delta x\right)^2}{3 \cdot {\rm D}_{\rm L}} \tag{3.3-1}$$

Wenn die Zeitschritte für den dispersiven Transport kleiner werden als die für den Transport, wird die Rechnung mehrfach (mixrun) für einen Transportschritt durchgeführt, Gl.(3.3-2).

mixrun = int
$$\left(\frac{3 \cdot \alpha_{\rm L}}{\Delta x}\right) + 1$$
 (3.3-2)

Die Anzahl der zwischengeschalteten Mischungsschritte erlaubt nur die Verwendung diskreter Dispersivitäten, Gl.(3.3-3).

$$\alpha_{\rm L} = \text{mixrun} \cdot \frac{\Delta x}{3} \tag{3.3-3}$$

### 3.3.2 Durchströmte Kreislaufreaktoren und Differenzialfilter

Das zu betrachtende System besteht aus einem durchströmten Mischreaktor mit dem Durchfluss  $Q_{MR}$ , von dem ein Teilstrom  $Q_R$  im Kreislauf durch einen Filter (rück-) geleitet wird und in dem die Konzentration nur um den kleinen Betrag  $\Delta c$  verändert,





Abb. 3.3-1: Durchströmter Kreislaufreaktor mit Filter als Differenzialreaktor. Das mobile (Wasser-) Volumen V<sub>W</sub> setzt sich aus dem Porenvolumen V<sub>P</sub> und dem übrigen Volumen des Mischreaktors V<sub>MR</sub>, entsprechend der Filterdefinitionen Pkt. 2.2.3 zusammen, Tab. 2.2-1 und Tab. 2.2-2.

Die Stoffmengenbilanz n setzt sich aus den einzelnen Teilströmen zusammen, Gl.(3.3-4).

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{n} = \dot{\mathbf{n}} = \mathbf{Q}_{\mathrm{MR}} \cdot \mathbf{c}_{0} + \mathbf{Q}_{\mathrm{R}} \cdot (\mathbf{c} + \Delta \mathbf{c}) - \mathbf{Q}_{\mathrm{R}} \cdot \mathbf{c} - \mathbf{Q}_{\mathrm{MR}} \cdot \mathbf{c}$$
(3.3-4)

Die zeitliche Änderung der Stoffmenge n wird auf das Wasservolumen  $V_W$  normiert, Gl.(3.3-5).

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{n}{V_{W}} = \dot{c} = \frac{Q_{MR} \cdot c_{0} + Q_{R} \cdot \Delta c - Q_{MR} \cdot c}{V_{W}} = \frac{Q_{MR}}{V_{W}} \cdot (c_{0} - c) + \frac{Q_{R}}{V_{W}} \cdot \Delta c$$
(3.3-5)

Die Volumenstromquotienten werden durch die Raumzeiten des Systems Gl.(3.3-6), bzw. der Verweilzeit VWZ Gl.(2.2-8) ersetzt,

$$t_{\rm MR} = \frac{V_{\rm W}}{Q_{\rm R}} \tag{3.3-6}$$

und in die zeitliche Konzentrationsänderung eingesetzt, Gl.(3.3-7).

$$\dot{\mathbf{c}} = \frac{\mathbf{Q}_{\mathrm{MR}}}{\mathbf{Q}_{\mathrm{R}}} \cdot \frac{(\mathbf{c}_{0} - \mathbf{c})}{\mathbf{t}_{\mathrm{MR}}} + \frac{\Delta \mathbf{c}}{\mathbf{t}_{\mathrm{MR}}}$$
(3.3-7)

In einem Differenzialfilterkreislauf ist die Konzentrationsdifferenz  $\Delta c$  annähernd über die Reaktionsgeschwindigkeit im Filter  $r_f(c)$  definiert, Gl.(3.3-8),

$$\Delta \mathbf{c} \approx \mathbf{r}_{\mathrm{f}}(\mathbf{c}) \cdot \mathbf{VWZ} \tag{3.3-8}$$

woraus Gl.(3.3-9) folgt.

$$\dot{\mathbf{c}} = \frac{\mathbf{Q}_{\mathrm{MR}}}{\mathbf{Q}_{\mathrm{R}}} \cdot \frac{(\mathbf{c}_{0} - \mathbf{c})}{\mathbf{t}_{\mathrm{MR}}} + \mathbf{r}_{\mathrm{f}}(\mathbf{c}) \cdot \frac{\mathrm{VWZ}}{\mathbf{t}_{\mathrm{MR}}}$$
(3.3-9)

Daraus leiten sich zwei Spezialfälle ab:

Spezialfall Q<sub>MR</sub>=0: Kreislaufreaktor ohne Durchfluss

Die Konzentrationsänderung wird zeitlich entsprechend dem Verweilzeit/Raumzeit-Verhältnis verzögert, Gl.(3.3-10). Der reziproke Wert gibt die Zeitspreizung an.

$$\dot{\mathbf{c}} = \frac{\mathbf{VWZ}}{\mathbf{t}_{\mathrm{MR}}} \cdot \mathbf{r}_{\mathrm{f}}(\mathbf{c}) \tag{3.3-10}$$

Das ermöglicht schnelle Reaktionen im Filter zeitlich gespreizt zu untersuchen.

#### Spezialfall stationärer Betrieb: Chemostat

Im stationären Betrieb stellt sich eine konstante Konzentration  $c_{stat}$  ein, bei der der Stoffaustausch durch den Durchfluss gleich der Stoffänderung durch die Reaktion ist, Gl.(3.3-11).

$$c_{stat} = \frac{Q_R}{Q_{MR}} \cdot VWZ \cdot r_f(c_{stat}) + c_0$$
(3.3-11)

Umgekehrt lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus der stationären Konzentration  $c_{stat}$  und den zugehörigen Randbedingungen ermitteln, Gl.(3.3-12).

$$\mathbf{r}_{\mathrm{f}}(\mathbf{c}_{\mathrm{stat}}) = \frac{\mathbf{Q}_{\mathrm{MR}}}{\mathbf{Q}_{\mathrm{R}}} \cdot \frac{(\mathbf{c}_{\mathrm{stat}} - \mathbf{c}_{\mathrm{0}})}{\mathrm{VWZ}}$$
(3.3-12)

Das entspricht dem Chemostatprinzip, das häufig zur Bestimmung der Umsatzkinetik vom Mikroorganismensuspensionen eingesetzt wird.

#### 3.3.3 Stationäre Konzentrationsprofile in Filtern ohne Rückvermischung

Technische Filtrationen, wie der Flockungs- Enteisenungs- und Entmanganungs- oder Adsorptionsfiltration laufen gewöhnlich unter stationären Randbedingungen ab. Während einer zeitlich definierten Arbeitsphase ist dabei das Konzentrationsprofil entlang des Fließweges nahezu konstant, Abb. 3.3-2 und Gl.(3.3-13).



Abb. 3.3-2: Vertikal durchströmter Reaktor (Filter) mit zeitlich stationärem Konzentrationsprofil.

$$\dot{\mathbf{c}} = \left(\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{c}\right)_{\mathrm{L}} = 0 = -\mathrm{div}\left(\vec{\mathbf{v}}\cdot\mathbf{c}\right) + \mathrm{div}\left(\mathbf{D}\cdot\mathrm{grad}\left(\mathbf{c}\right)\right) + \mathbf{r}$$
(3.3-13)

Und für den eindimensionalen Fall Gl.(3.3-14),

$$\mathbf{v}_{\mathrm{A}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}} + \mathbf{D} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}^2} + \mathbf{r}(\mathbf{c}) = 0 \tag{3.3-14}$$

oder

$$\frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial \mathbf{L}^2} + \frac{\mathbf{v}_A}{\mathbf{D}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{L}} = -\frac{\mathbf{r}(\mathbf{c})}{\mathbf{D}}$$
(3.3-15)

Bei Vernachlässigung der Rückvermischung (Dispersion) wird das Diffusionsglied Null, Gl.(3.3-16):

$$\operatorname{div}(\mathbf{D} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{c})) = 0 \tag{3.3-16}$$

und daraus

$$\frac{\partial c}{\partial L} = -\frac{1}{v_A} r(c)$$
(3.3-17)

Gl.(3.3-17) bildet die Grundlage für die zahlreichen Bemessungsgleichungen der Tiefen (Raum-) filtration.

## 3.3.4 Der Filtrationsparameter FP zur Dimensionierung von Reaktionen an der Kornoberfläche

Bei der Filterpassage laufen die Reaktionen in der homogenen Lösung (bulk) und an den Phasengrenzflächen ab. Das Reaktionsglied r setzt sich folglich aus der homogenen Reaktionsgeschwindigkeit  $r_h$  und der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit ro an der Phasengrenzfläche O<sub>ges</sub> zusammen. Die heterogene Reaktionskomponente wird über das Grenzflächen/Lösungsvolumen-Verhältnis berücksichtigt, Gl.(3.3-18).

$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{O}_{\text{ges}}}{\mathbf{V}_{\text{W}}} \cdot \mathbf{r}_{\text{O}}(\mathbf{c}) + \mathbf{r}_{\text{h}}(\mathbf{c})$$
(3.3-18)

Unter Berücksichtigung der Porosität n<sub>P</sub> geht Gl.(3.3-17) in Gl.(3.3-19) über.

$$\frac{\partial c}{\partial L} = -\frac{n_{\rm P}}{v_{\rm f}} \cdot \left(\frac{O_{\rm ges}}{V_{\rm W}} r_{\rm O}(c) + r_{\rm h}(c)\right)$$
(3.3-19)

Bei konstanter Filtergeschwindigkeit wird die Reaktionszeit durch den Fließweg substituiert, Gl.(3.3-20),

$$v_{f} \cdot t = n_{P} \cdot L$$

$$\partial t = \frac{n_{P}}{v_{f}} \partial L$$
(3.3-20)

und die homogene Reaktion in der Porenlösung vernachlässigt, Gl.(3.3-21).

$$\frac{O_{ges}}{V_{W}}r_{0} \gg r_{h}$$
(3.3-21)

Die bestimmte Integration von Gl.(3.3-19) ohne homogene Reaktion von der Anfangsbis zur Ablaufkonzentration, bzw. deren Verweilzeiten ergibt Gl.(3.3-22).

$$\int_{c_0}^{c} \frac{\partial c}{(r_0(c))} = \left[\int_{0}^{t} \frac{O_{ges}}{V_W} \cdot \partial t\right] = \frac{O_{ges}}{V_W} \cdot t$$
(3.3-22)

Der linke Term von Gl.(3.3-22) enthält den Reaktionsverlauf, einschließlich der Stöchiometrie. Der rechte Term enthält nur die Filtrationsdimensionierung und wird als Filtrationsparameter FP definiert, Gl.(3.3-23).

$$FP = \frac{O_{ges}}{V_W} t = \frac{O_{ges} \cdot n_P \cdot L}{V_W \cdot v_f} = \int_{c_0}^{c} \frac{\partial c}{n_O} \left[\frac{h}{m}\right]$$
(3.3-23)

In FP sind die geometrischen Randbedingungen des Filters mit der Reaktionszeit enthalten. Bei gleichen Filtrationsparametern FP unterschiedlicher Filterkonstruktionen und gleichen hydrochemischen Randbedingungen sind gleiche Ablaufbeschaffenheiten zu erwarten. FP eignet sich zum Vergleich unterschiedlicher Filtergeometrien und Betriebsweisen. Über Transformation lässt sich FP auf stationäre Konzentrationsprofile strömender Medien anwenden, Gl.(3.3-24).

$$\partial c = r_0 \cdot \partial FP$$
  
 $r_0 = \frac{\partial c}{\partial FP}$ 
(3.3-24)

Das für ideale Kugelschüttungen über Gl.(3.4-12) definierte Oberflächen/Volumenverhältnis geht in die Definition des Filtrationsparameters ein, so dass sowohl die Berechnung von FP über die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  als auch über die Raumzeit  $t_F$ erfolgen kann, Gl.(3.3-25).

$$FP = \frac{6 \cdot (1 - n_{P})}{d_{w} \cdot v_{f}} \cdot L = \frac{6 \cdot (1 - n_{P})}{d_{w} \cdot n_{P}} \cdot t_{F}$$
(3.3-25)

Der Filtrationsparameter FP entspricht der Fläche unter der Funktion  $-1/r_0$  in Abhängigkeit von der Konzentration c zwischen der Zulaufkonzentration c<sub>0</sub> und der Ablaufkonzentration c<sub>1</sub>, Abb. 3.3-3. Die Funktion  $-1/r_0$  verläuft für das ideale Strömungsrohr kontinuierlich und stellt ein Rechteck für eine *mixed cell* und für *mixed cell*-Kaskaden eine Rechteckfunktion dar. Damit können Beschaffenheitsveränderungen unterschiedlich aufgebauter Reaktoren (L, dw bzw. d<sub>P</sub>, n<sub>P</sub>, L, v<sub>f</sub>) miteinander verglichen werden. Die Verfahrenstechnik verwendet eine analoge Darstellung, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit bilanziert wird und die Fläche die Raumzeit t<sub>F</sub> angibt.

51 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 3.3-3: Grafische Veranschaulichung des Filtrationsparameters FP als Fläche unter dem Integral von Gl.(3.3-22), bzw. Gl.(3.3-23) für ein ideales Strömungsrohr und einer *mixed cell*-Kaskade.

### 3.3.5 Dimensionslose Kennzahlen

Dimensionslose Kennzahlen besitzen keine Einheit und stellen meist Verhältnisse zwischen mehreren Werten eines Sachverhaltes dar, deren Einheiten sich in der Kennzahldefinition aufheben. Eine große Rolle spielen dimensionslose Größen in der Ähnlichkeitstheorie, die unter anderem in der Strömungsmechanik und Wärmeübertragung angewendet wird. Die Ähnlichkeitstheorie ermöglicht es, die Form physikalischer Gleichungen dimensionsbehafteter Größen mittels dimensionsloser Kennzahlen zu beschreiben. Wenn A, B, C und X dimensionslose Kennzahlen sind, dann gelten für ein Problem die experimentell ermittelten Exponenten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , die über Gl.(3.3-26) die dimensionslose Kennzahl X ergeben.

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}^{\alpha} \cdot \mathbf{B}^{\beta} \cdot \mathbf{C}^{\gamma} \cdot \dots \tag{3.3-26}$$

In den einzelnen Kennzahlen verbergen sich kausale Zusammenhänge, z. B. zwischen verschiedenen Abmessungen und/oder Materialeigenschaften und können auch als partikuläre Lösungen komplexer Zusammenhänge verstanden werden. Alle in der Kennzahl X definierten Größen verhalten sich ähnlich, d. h. eine Zielgröße lässt sich aus den restlichen Definitionsgrößen annähernd berechnen. Einen umfangreichen Katalog verfahrenstechnischer Kennzahlen enthält u. a. WETZLER (1985).

## **3.4 Idealisierte Modelle für poröse körnige Medien**

## 3.4.1 Geometrie der idealen Kugelschüttung

#### 3.4.1.1 Porensystem und Lagerung

Körniges Material lässt sich in erster Näherung mit Schüttungen aus Kugeln gleichen Durchmessers mit dem Partikeldurchmesser  $d_K$  beschreiben, Tab. 3.4-1. Das Porensystem des Korngefüges enthält gerade noch passierbare Verengungen zwischen

Ralph Schöpke

den Kugeln (zweidimensional)  $d_{P,min}$  und Hohlräume zwischen den räumlich angeordneten Kugeln (dreidimensional). Die Porendurchmesser zwischen drei Kugeln, sowie die in Tetraeder- und Oktaederlücken platzfindenden Kugeln repräsentieren die dichteste Lagerung, Abb. 3.4-1. Aus geometrischen Überlegungen lassen sich die Kugeldurchmesser angeben, die genau in diese Lücken hineinpassen,  $d_{TK}$  für eine Tetraederlücke Gl.(3.4-1), bzw.  $d_{OK}$  für eine Oktaederlücke Gl. (3.4-2).

$$\mathbf{d}_{\mathrm{TK}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\sqrt{6} - 2\right) \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{w}} \approx 0,225 \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{w}}$$
(3.4-1)

$$d_{OK} = (\sqrt{2} - 1) \cdot d_{w} \approx 0.414 \cdot d_{w}$$
 (3.4-2)

Als relatives Minimum des Porenkanaldurchmessers  $d_{P,min}$  wird der Durchmesser des Kreises definiert, der sich zwischen drei (dichteste Lagerung), bzw. vier (lockerste Lagerung) sich berührende Kugeln in der Mittelpunktsebene einschreiben lässt (BUSCH et al. 1993, Tab. 3.4-2). Die in lockeren Lagerungskonfigurationen zwischen mehreren Kugeln möglichen Zwischenräume sind meist größer. Betrachtet man einen längeren Fließweg durch das Porengerüst, so wird man mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Porenverengung aus drei sich berührenden Kugeln passieren müssen. Somit entspricht deren Durchmesser die maximale Größe einer Kugel  $d_{P,min}$  für eine durchgängige Passage der Schüttung, Gl.(3.4-3), bzw. für Dreikorngemische Gl.(3.4-4).

$$d_{P,\min} = \frac{d_K}{(3+2\cdot\sqrt{3})} = 0,1547\cdot d_K$$
(3.4-3)

Die minimalen Porenkanaldurchmesser  $d_{P,min}$  in einem Dreikugelgemisch ermittelten (Muckentaler 1989 zitiert in BUSCH et al. 1993) über statistische Betrachtung, Gl.(3.4-4).

$$d_{P,\min} = \frac{1}{\left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} + \frac{1}{d_3} + 2 \cdot \sqrt{\frac{1}{d_1 \cdot d_2} + \frac{1}{d_1 \cdot d_3} + \frac{1}{d_2 \cdot d_3}}\right)}$$
(3.4-4)

#### Filtrationsprozesse in Natur und Technik

Tab. 3.4-1:	Parameter von Porensystemen in idealen Kugelschüttungen. Lokal verwendete Größen
	sind nicht im Symbolverzeichnis Pkt. 11.1 gelistet.

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition in	Gl.
Anzahl (allg.)	Ν	1	(lokale Verwendung)	
Kugeldurchmesser, Korndurchmesser	d <sub>K</sub>	mm		
wirksamer Korndurchmesser	dw	mm		
Durchmesser einer Zylinderpore	d <sub>P</sub>	mm		(3.4-17)
noch passierbare Porenverengungen	d <sub>P,min</sub>	mm		(3.4-3)
Durchmesser der Tetraederlücke	d <sub>TK</sub>	mm	(lokale Verwendung)	(3.4-1)
Durchmesser der Oktaederlücke	d <sub>OK</sub>	mm	(lokale Verwendung)	(3.4-2)
Formfaktor	fo	1		(4.1-7)
Porenlänge	L <sub>P</sub>	m		(3.4-19)
Umwegfaktor, Tortuosität	$\mathbf{f}_{\mathrm{L}}$	1		(3.4-19)
Porendurchflussgeschwindigkeit	VP	m/h, m/s		(3.4-20)
Porosität	n <sub>P</sub>	1, %		(2.2-6)
Oberfläche (allg.)	0	m <sup>2</sup>	(lokale Verwendung)	
spezifische Oberfläche der Schüttung	O <sub>sp</sub>	m²/kg		(3.4-10)
Oberflächen/Reaktorvolumenverhältnis	O <sub>F</sub>	$m^2/m^3$ , $m^{-1}$		(3.4-21)
Kornoberfläche einer Schüttung	OR	m <sup>2</sup>		Tab. 2.2-2
Korn(zahl)konzentration	c <sub>K</sub>	m <sup>-3</sup> ,fmol/m <sup>3</sup>	$c_{\rm K} = \frac{N_{\rm K}}{V_{\rm R}}$	(3.4-13)



Abb. 3.4-1: Homogene Lagerung eines Kugelgemisches mit normalverteilten Kugelradien d<sub>P,min</sub> (oben), minimalen Porendurchmessern d<sub>P,min</sub> zwischen angrenzenden Kugeln gleichen Durchmessers (mitte), sowie Kugeln in Gefügezwischenräumen (unten: links Tetraederlücke, rechts Oktaederlücke).

Die Angabe des minimalen Porenkanaldurchmessers für polydisperse Korngemische wird mit zunehmender Zahl an zu beachtenden Durchmessern immer aufwändiger und verliert auch an praktischer Relevanz. Der aus Gl.(3.4-4) als Sonderform für monodisperse Schüttungen abgeleitete minimale Porenkanaldurchmesser gleicht Gl.(3.4-3). Die Anordnung der Kugeln bestimmt dann auch die Porosität der Schüttung. Diese ist für definierte Konfigurationen zwischen der einfach kubischen und der dichtesten Lagerung abschätzbar. Gleichzeitig ändert sich mit der Porosität auch der minimale Porendurchmessers  $d_{P,min}$  in der Schüttung, (Tab. 3.4-2).

Tab. 3.4-2:Porositäten  $n_P$  und minimale Porendurchmesser  $d_{P,min}$  idealer Kugelschüttungen in<br/>unterschiedlichen Lagerungsformen (BUSCH et al. 1993).

Lageru	ngsform für $d_{\rm K} = d_{\rm w}$	n <sub>P</sub>	d <sub>P,min</sub>
locker	Würfellagerung, einfach kubisch	0,476	$0,414 d_{\rm K}$
dicht	Tetraederlagerung, hexagonal oder kubisch dichteste Lagerung	0,259	$0,155 d_{\rm K}$

Den Übergangsbereich zwischen dichtester und lockerer Lagerung interpolieren Gl.(3.4-5) und Gl.(3.4-6),

$$\frac{d_{P,\min}}{d_{K}} \approx -0.154 + 1.19 \cdot n_{P}$$
(3.4-5)

und Näherung für  $0,259 < n_P < 0,476$ .

$$\mathbf{d}_{\mathrm{P,min}} \approx 0.45 \cdot \frac{\mathbf{n}_{\mathrm{P}}}{1 - \mathbf{n}_{\mathrm{P}}} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{K}}$$
(3.4-6)

#### 3.4.1.2 Korn- und Porenoberflächen

Die Kornoberfläche wird vorteilhaft auf deren Partikelvolumen bezogen. Der für alle Kugeln gleiche Durchmesser  $d_w$  der idealen Kugelschüttung bildet darin das gleiche Volumen/Oberflächenverhältnis wie das aus der Kornverteilung bestimmte. In der Verfahrenstechnik wird dieser *Korndurchmesser*  $d_w$  auch als Sauter-Durchmesser bezeichnet.



Abb. 3.4-2: Kugel und Würfel als Elemente von Schüttungen.

Für ein gleiches Volumen/Oberflächenverhältnis für Kugeln und Würfel besteht die Äquivalenzbeziehung Gl.(3.4-7).

$$\frac{V}{O} = \frac{(1 - n_{P}) \cdot V_{W}}{n_{P} \cdot O} = \frac{\frac{\pi}{6} \cdot d_{K}^{3}}{\pi \cdot d_{K}^{2}} = \frac{d_{K}^{3}}{6 \cdot d_{K}^{2}} = \frac{d_{K}}{6}$$
(3.4-7)

Für Kugel- und Würfelform ist dieser gleich dem äquivalenten Kugeldurchmesser. Die gesamte Oberfläche einer Kugelschüttung  $O_R$  berechnet sich aus der Kugeloberfläche und deren Partikelzahl N in der Schüttung, Gl.(3.4-8) und Gl.(3.4-9).

$$\mathbf{O}_{\mathrm{R}} = \mathbf{m}_{\mathrm{Pr}} \cdot \mathbf{O}_{\mathrm{Sp}} = \mathbf{N} \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{w}}^{2} \tag{3.4-8}$$

$$m_{\rm Pr} = \rho_{\rm SS} \cdot \mathbf{N} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot \mathbf{d}_{\rm w}^3 \tag{3.4-9}$$

Daraus folgt die spezifische Oberfläche Osp, Gl.(3.4-10),

$$O_{sp} = \frac{6}{d_w \cdot \rho_{ss}}$$
 [m<sup>2</sup>/kg] (3.4-10)

und für die gesamte Oberfläche O<sub>R</sub>, Gl.(3.4-11).

$$O_{R} = 6 \cdot \frac{(1 - n_{P})}{d_{w}} \cdot V_{R}$$
(3.4-11)

bzw. auf das Reaktorvolumen bezogen Gl.(3.4-12).

$$O_{\rm F} = \frac{O_{\rm R}}{V_{\rm R}} = \frac{6 \cdot (1 - n_{\rm P})}{d_{\rm W}} \qquad [m^2/m^3] \qquad (3.4-12)$$

Geometrisch gelten Gl.(3.4-10), Gl.(3.4-11) und Gl.(3.4-12) auch für Würfel mit der Kantenlänge  $d_w$ .

#### 3.4.1.3 Kornkonzentration c<sub>K</sub>

Die Kornkonzentration  $c_K$  gibt die Anzahl der Kugeln bezogen auf das Reaktorvolumen an, Gl.(3.4-13).

$$c_{\rm K} = \frac{N_{\rm K}}{V_{\rm R}} = 6 \cdot \frac{(1 - n_{\rm P})}{\pi \cdot d_{\rm w}^3}$$
 [1/m<sup>3</sup>, fmol/m<sup>3</sup>] (3.4-13)

Eine Filterschüttung mit  $d_w = 1 \text{ mm}$  und  $n_P = 0,4$  enthält damit  $c_K = 7,6\cdot10^8 \text{ m}^{-3}$  oder 1,27 fmol/m<sup>3</sup> Partikel. Die Angaben als Teilchenzahl oder in Mol sind hier gleich praktisch.

#### 3.4.2 Modelle der idealen Kugelschüttung und des Rohrbündels

Die ideale homodisperse Kugelschüttung ist durch deren Korndurchmesser  $d_K$ , der aus der Lagerungsdichte folgenden Porosität  $n_P$  und der Schichtlänge vollständig bestimmt, Abb. 3.4-3. Dabei stimmt das Verhältnis der Kugel- bzw. Porenoberflächen ( $O_R$ ) zum Porenvolumen ( $V_W$ ) mit dem der realen Schüttung überein (Äquivalenzkriterium). Alternativ lässt sich über das Äquivalenzkriterium auch ein Bündel von Zylinderporenkanälen mit dem Durchmesser  $d_P$  transformieren, Gl.(3.4-17).



Abb. 3.4-3: Links: Äquivalente Kugelschüttung (links) mit Partikelumströmung und rechts: laminar durchströmtes Bündel aus Zylinderporen (Rohrbündel).

Beide Modellvorstellungen sind bei gleicher Porosität  $n_P$  im hydraulischen, wie im reaktionstechnischen Sinne äquivalent:

- > Die ideale Kugelschüttung besteht aus Kugeln mit gleichen Durchmessern  $d_{K}$ .
- Das Rohrbündelmodell besteht aus parallel durchströmten Rohren (Porenkanäle) gleichen Durchmessers d<sub>P</sub>.

Das Verhältnis zwischen der Phasengrenze oder -oberfläche einer Kugelschüttung ( $d_K$ ) bzw. eines Zylinderporenbündels (Porenanzahl N,  $d_P$ ) gilt als Äquivalenzkriterium Gl.(3.4-14).

$$\frac{O}{V} = \frac{N \cdot \pi \cdot d_{P} \cdot L}{n_{P} \cdot V_{R}} = \frac{1}{n_{P} \cdot V_{R}} \frac{6 \cdot (1 - n_{P}) \cdot L}{d_{w}} \cdot A_{F}$$
(3.4-14)

Die Porenanzahl N folgt aus dem Quotienten von Porenvolumen und dem Volumen jeder Einzelpore, Gl.(3.4-15).

$$N = \frac{n_{\rm P} \cdot V_{\rm R}}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{\rm P}^2 \cdot L}$$
(3.4-15)

Nach Einsetzen der Porenzahl N folgt Gl.(3.4-16),

$$\frac{\mathbf{n}_{\mathrm{P}} \cdot \mathbf{V}_{\mathrm{R}}}{\frac{\pi}{4} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{P}}^{2} \cdot \mathbf{L}} \frac{\pi \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{P}} \cdot \mathbf{L}}{\mathbf{n}_{\mathrm{P}} \cdot \mathbf{V}_{\mathrm{R}}} = \frac{1}{\mathbf{n}_{\mathrm{P}} \cdot \mathbf{V}_{\mathrm{R}}} \frac{6 \cdot (1 - \mathbf{n}_{\mathrm{P}}) \cdot \mathbf{L}}{\mathbf{d}_{\mathrm{w}}} \cdot \mathbf{A}_{\mathrm{F}}$$
(3.4-16)

und der Zusammenhang zwischen dem äquivalenten Kugeldurchmesser  $d_K$  und dem Durchmesser der Zylinderpore  $d_P$  Gl.(3.4-17).

$$\mathbf{d}_{\mathrm{P}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\mathbf{n}_{\mathrm{P}}}{(1 - \mathbf{n}_{\mathrm{P}})} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{w}}$$
(3.4-17)

Alternativ besteht ein Zusammenhang des Porenkanaldurchmessers zwischen dem Phasenverhältnis Gl.(2.2-10) und der spezifischen Oberfläche Gl.(3.4-10), Gl.(3.4-18).

$$d_{\rm P} = \frac{4 \cdot z}{O_{\rm sp}} \tag{3.4-18}$$

Der Porenkanal ( $L_P$ ) windet sich durch die Feststoffmatrix und ist dadurch um den Faktor f<sub>L</sub> länger als die Filterschicht L, Gl.(3.4-19).

$$L_{\rm P} = f_{\rm L} \cdot L \tag{3.4-19}$$

Der Umwegfaktor  $f_L$ , auch Tortuosität genannt, erhöht auch die Strömungsgeschwindigkeit im Porenkanal  $v_P$ , Gl.(3.4-20).

$$\mathbf{v}_{\mathrm{P}} = \mathbf{f}_{\mathrm{L}} \cdot \mathbf{v}_{\mathrm{A}} \tag{3.4-20}$$

Für das Oberflächen-Reaktorvolumenverhältnis O<sub>F</sub> Gl.(3.4-12) gelten die Äquivalenzen Gl.(3.4-21).

$$O_{F} = \frac{O_{R}}{V_{R}} = \frac{4 \cdot n_{P}}{d_{P}} = \frac{6 \cdot (1 - n_{P})}{d_{W}} \qquad [m^{2}/m^{3}]$$
(3.4-21)

Filtrationsvorgänge über körnige Medien lassen sich wahlweise über eine ideale Kugelschüttung oder ein Rohrbündel beschreiben.

## 3.5 Hydraulik durchströmter Porenkanäle

#### 3.5.1 Rohrströmung und Strömungszustand

Betrachtet man eine Zylinderpore mit ausgebildeter Rohrströmung als Teilzylinder mit dem Radius r  $(0,5 \cdot d_P)$  und der Länge L lassen sich an ihm über die Schubspannungen und Druckkräfte der laminare Druckverlust berechnen (BOLLRICH 1989), Abb. 3.5-1.



Abb. 3.5-1: Dimensionierung einer Zylinderpore mit laminarer Strömung.

Der Druck nimmt linear in Strömungsrichtung ab, da der infolge Reibung entstehende Druckabfall überwunden werden muss. Der Strömungszustand wird über die dimensionslose Reynoldszahl charakterisiert, Gl.(3.5-1),

$$Re = \frac{d \cdot v_f}{v}$$
(3.5-1)

mit der charakteristischen Länge d und der kinematischen Viskosität v. Die Definition der charakteristischen Länge d kann auf verschiedene Weise erfolgen. Für zylindrische Porenkanäle (Rohre) entspricht sie dem Porenkanaldurchmesser d<sub>P</sub>, Gl.(3.5-2). Diese

Festlegung widerspricht manch abweichender Definition anderer Autoren, erlaubt aber dennoch die Einschätzung des Strömungszustandes zwischen laminar und turbulent.

$$\operatorname{Re} = \frac{\operatorname{d}_{\mathrm{P}} \cdot \operatorname{v}_{\mathrm{P}}}{\operatorname{v}} \tag{3.5-2}$$

Für Kugelschüttungen wird indirekt der mittlere Durchmesser der durchströmten Poren als charakteristische Länge, analog dem Porenkanaldurchmesser Gl.(3.4-17), verwendet, Gl.(3.5-3).

$$\operatorname{Re} = \frac{d_{\mathrm{K}} \cdot v_{\mathrm{f}}}{(1 - n_{\mathrm{P}}) \cdot \nu}$$
(3.5-3)

Der streng laminare Strömungsbereich erstreckt sich bis Re ≤ 1-10 (DAVID 1998). Darauf folgt der Übergang zu turbulenten Strömungsverhältnissen.

VAUCK & MÜLLER (2000) leiten die Reynoldszahl aus dem Porendurchmesser  $d_P$  und der Porenkanalströmung  $v_P$  ab und erhalten für die Durchströmung von Schüttungen Gl.(3.5-4).

$$\operatorname{Re} = \frac{2}{3} \cdot \frac{d_{\mathrm{K}} \cdot v_{\mathrm{f}}}{(1 - n_{\mathrm{P}}) \cdot \nu}$$
(3.5-4)

Der Übergang in die turbulente Strömung erfolgt dort ab Re > 20.

#### 3.5.2 Laminare Porenkanalströmung

#### 3.5.2.1 Geschwindigkeitsverteilung in einem laminar durchströmten Rohr

Bei stationärer Strömung in einem Flüssigkeitszylinder müssen sich Druckkraft  $\Delta p$  Gl.(3.5-5) und Reibungskräfte Gl.(3.5-6) gegeneinander aufheben (BOLLRICH 1989), Gl.(3.5-7).

$$\Delta \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_{\mathrm{F}} = \Delta \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{r}^2 \tag{3.5-5}$$

Die Reibungskraft berechnet sich über die Schubspannung  $\tau$  und die dynamische Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit über den Rohrradius, Gl.(3.5-6).

$$2 \cdot \pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{L} \cdot \tau = 2 \cdot \pi \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{L} \cdot \eta \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{r}}$$
(3.5-6)

Durch Gleichsetzen der beiden Kräfte Gl.(3.5-7) erhält man die die Geschwindigkeitsverteilung beschreibende integrierte Differenzialgleichung Gl.(3.5-8) in Abb. 3.5-1.

$$\Delta \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{r}^{2} = 2 \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\eta} \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{r}}$$
(3.5-7)

$$\int_{v_{max}}^{0} \partial v = \int_{r}^{d_{p}/2} \left( \frac{\Delta p}{2 \cdot L \cdot \eta} \cdot r \right) \partial r = \left( \frac{\Delta p}{4 \cdot L \cdot \eta} \right) \cdot \left( \frac{d_{p}^{2}}{4} - r^{2} \right)$$
(3.5-8)

Die maximale Geschwindigkeit wird in der Rohrmitte r = 0 erreicht, Gl.(3.5-9).

$$\mathbf{v}_{\max} = \left(\frac{\Delta p}{4 \cdot \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\eta}}\right) \cdot \left(\frac{\mathbf{d}_{\mathrm{P}}^{2}}{4} - \mathbf{0}^{2}\right)$$
(3.5-9)

# 3.5.2.2 Druckverlusthöhe und Filterwiderstand bei laminarer Strömung Die mittlere Rohrgeschwindigkeit $v_A$ beträgt 0,5 $v_{max}$ , Gl.(3.5-10).

$$\mathbf{v}_{\rm f} = \frac{\Delta p}{32 \cdot \mathbf{L} \cdot \eta} \cdot \mathbf{d}_{\rm P}^2 \tag{3.5-10}$$

Die Druckverlusthöhe  $\Delta h$  berechnet sich aus dem Druckverlust, der Flüssigkeitsdichte  $\rho$  und die Erdbeschleunigung, Gl.(3.5-11). Voraussetzung ist, dass dieser nur durch innere Reibung der mobilen Phase ohne Verwirbelungen gebildet wird (Darcy-Bereich).

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot \Delta h = \frac{32 \cdot L \cdot \eta \cdot v_{A}}{d_{P}^{2}}$$
(3.5-11)

Die Druckverlusthöhe (Strömungswiderstand) wird in natürlichen Systemen als  $\Delta h$  und in technischen Systemen als Filterwiderstand h<sub>f</sub> angegeben, Gl.(3.5-12).

$$\mathbf{h}_{\mathrm{f}} = \frac{32 \cdot \eta \cdot \mathbf{v}_{\mathrm{p}} \cdot \mathbf{L}_{\mathrm{p}}}{\rho \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{p}}^{2}} \tag{3.5-12}$$

Die Formulierung des Filterwiderstandes auf durchströmte Filter erfolgt unter Berücksichtigung der Porengeometrie (Abb. 3.4-3) durch Ersetzen von  $d_P$  durch Gl.(3.4-17),  $v_P$  durch Gl.(3.4-20) und  $L_P$  durch Gl.(3.4-19).

$$\mathbf{h}_{\mathrm{f}} = \frac{32 \cdot 9 \cdot \eta}{4 \cdot \rho \cdot g} \cdot \frac{(1 - n_{\mathrm{P}})}{n_{\mathrm{P}}^{3}} \cdot \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{L}}{d_{\mathrm{w}}^{2}} = \frac{72 \cdot \eta}{\rho \cdot g} \cdot \frac{(1 - n_{\mathrm{P}})^{2}}{n_{\mathrm{P}}^{3}} \cdot \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{L}}{d_{\mathrm{w}}^{2}}$$
(3.5-13)

In der Geohydraulik ist die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  über den Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  mit dem Potenzialgefälle  $h_f/L$  verknüpft, Gl.(3.5-14).

$$\mathbf{v}_{\mathrm{f}} = \mathbf{k}_{\mathrm{f}} \cdot \frac{\mathbf{h}_{\mathrm{f}}}{\mathrm{L}} \tag{3.5-14}$$

Der Filterwiderstand von Kugelschüttungen (Sandfilter) ist im Darcy-Bereich dem Durchlässigkeitsbeiwert indirekt proportional, Gl.(3.5-15).

$$\frac{\mathbf{h}_{\rm f}}{\mathbf{v}_{\rm f} \cdot \mathbf{L}} = \frac{1}{\mathbf{k}_{\rm f}} = 72 \cdot \frac{\mathbf{v}}{g} \cdot \frac{\mathbf{f}_{\rm L}^{\,2} (1 - \mathbf{n}_{\rm P})^{2}}{\mathbf{n}_{\rm P}^{\,3}} \frac{1}{\mathbf{d}_{\rm w}^{\,2}}$$
(3.5-15)

bzw.

$$\mathbf{h}_{\mathrm{f}} = \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{L}}{\mathbf{k}_{\mathrm{f}}} = \left(72\frac{\mathbf{v}}{\mathrm{g}}\right) \cdot \mathbf{f}_{\mathrm{L}}^{2} \cdot \frac{(1 - \mathbf{n}_{\mathrm{P}})^{2}}{\mathbf{n}_{\mathrm{P}}^{3}} \cdot \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{L}}{\mathbf{d}_{\mathrm{w}}^{2}}$$
(3.5-16)

mit

Temperatur	Temp	°C
1	1	

Erdbeschleunigung	g	9,81	$m/s^2$	
kinematische Viskosität	ν	1,3.10-6	m <sup>2</sup> /s	bei Temp = 10°C

Umwegfaktor, Tortuosität  $f_L \approx 1.44$  für ideale Kugelschüttungen

Gl.(3.5-16) ist auch als Karmann-Cozeny-Gleichung bekannt. Umgekehrt gilt für den Durchlässigkeitsbeiwert Gl.(3.5-17).

$$k_{f} = \frac{g \cdot d_{w}^{2} \cdot n_{P}^{3}}{72 \cdot v \cdot f_{L}^{2} (1 - n_{P})^{2}}$$
(3.5-17)

Danach lassen sich aus Sieblinien  $k_f$ -Werte ableiten. Gegenüber den empirischen Gleichungen zur  $k_f$ -Wert Abschätzung aus Sieblinien berücksichtigt Gl.(3.5-17) den Einfluss der Porosität  $n_P$ , die die Durchlässigkeit wesentlich mitbestimmt (z. B. durch die Verdichtung beim Rütteln oder Minerallösungs-/Fällungsprozesse). Für Temp = 10 °C wird die Arbeitsgleichung Gl.(3.5-18) vorgeschlagen.

$$k_{f10} = \frac{1}{\left(2,65 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}^2 \cdot \text{m}}{\text{m} \cdot \text{m}/\text{h}}\right)} \cdot \frac{n_{\text{P}}^3}{f_{\text{L}}^2 \left(1 - n_{\text{P}}\right)^2} \cdot d_{\text{w}}^2} = \frac{1}{\left(1,18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}^2 \cdot \text{m}}{\text{m} \cdot \text{m}/\text{h}}\right)} \cdot \frac{n_{\text{P}}}{f_{\text{L}}^2} \cdot d_{\text{P}}^2}$$
(3.5-18)

Die Berechnung des  $k_f$ -Wertes über den wirksamen Durchmesser in Gl.(3.5-18) ist unter Berücksichtigung eigener Umweg- und Formfaktoren mit der in SZYMCZAK et al. (2009) aufgeführten Berechnung in Pkt. 4.3.1, Gl.(4.3-8) identisch.

#### 3.5.3 Filterwiderstand für den gesamten Reynoldsbereich

Für den Druckverlust der Filterströmung im gesamten Reynoldszahlenbereich geben GIMBEL & NAHRSTEDT (2004) Gl.(3.5-19) an.

$$\frac{\mathbf{h}_{f}}{\mathbf{L}} = \mathbf{k}_{1} \cdot \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{v}_{f} \cdot \frac{(1 - n_{p})^{2}}{n_{p}^{3}} \cdot \frac{1}{d_{w}^{2}} + \frac{\mathbf{k}_{2}}{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{v}_{f}^{2} \cdot \frac{(1 - n_{p})}{n_{p}^{3}} \cdot \frac{1}{d_{w}}$$
(3.5-19)

Der mit  $k_1$  beginnende Term beschreibt die laminare Strömung Gl.(3.5-15). Der mit  $k_2$  beginnende Term repräsentiert folglich den turbulenten Anteil der Druckverlusthöhe, Tab. 3.5-1.

Tab. 3.5-1:Konstanten verschiedener Filterwiderstandsansätze nach Gl.(3.5-19), zitiert in GIMBEL<br/>& NAHRSTEDT (2004)

k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	Filter	Strömung	$\mathbf{f}_{\mathrm{L}}$	zitiert
64	0	Bündel gleicher Kapillaren	laminar	/	KOZENY
180	0	Schüttschichten	laminar	1,58	CARMANN
150	1,75	Schüttschichten	gesamter Re-Bereich	1,44	ERGUN
180	1,8	luftdurchströmte Schüttschichten	gesamter Re-Bereich	1,58	MACDONALD

Die Übereinstimmung des laminaren Terms mit Gl.(3.5-15) lässt sich über den Umwegfaktor (Tortuosität)  $f_L$  in Tab. 3.5-1 herstellen.

$$f_{L} = \sqrt{\frac{k_{1}}{72}}$$
 (3.5-20)

Für die Berechnung des Filterwiderstandes sind die Konstanten von Ergun relevant. Die Tortuosität  $f_L = 1,44$  ist nur geringfügig niedriger als sich für die Umströmung aneinander gereihter Kugeln ( $f_L = \pi/2=1,57$ ) berechnet und damit geometrisch plausibel.

## 3.6 Transportkontrollierter Stoffübergang an Phasengrenzflächen

### 3.6.1 Filmdiffusion

Der transportkontrollierte Stoffübergang geht davon aus, dass sich an der Phasengrenzfläche ein ruhender Grenzfilm ( $\delta$ ) ausbildet, der durch Diffusion überwunden wird (Filmdiffusion), Abb. 3.6-1.



Abb. 3.6-1: Filmdiffusion an der Phasengrenzfläche mit der Oberflächenkonzentration c<sub>s</sub> (links) und zweifaches Diffusionsproblem an einem mikroporösen Adsorptionsmittelkorn (rechts). x - Ortskoordinate.

APPELO & POSTMA (1993) berechnen den Stoffstrom j bei der Lösung/Fällung eines Minerals mit der aktuellen Masse m in der Probe aus einem massen (F)- und konzentrationsspezifischen (g) Term, die sowohl Transport als auch Oberflächenreaktionen enthalten können, Gl.(3.6-1). Diese Beschreibung lässt sich auf beliebige Oberflächenreaktionen erweitern.

$$j = \frac{\partial n}{\partial t} = F(m) \cdot g(c)$$
(3.6-1)

Der konzentrationsspezifische Term g(c) folgt aus dem 1. FICKschen Gesetz (SONTHEIMER et al. 1985), das den oberflächennormierten Stoffstrom über das Produkt von molekularem Diffusionskoeffizienten  $D_f$  und dem Konzentrationsgradienten in der Diffusionsschicht  $\delta$  beschreibt, Gl.(3.6-2).

$$g(c) = D_{f} \frac{c_{s} - c}{\delta}$$
(3.6-2)

Der massenspezifische Term F(m) enthält den Zusammenhang zwischen Masse und Festphasenoberfläche, welcher dem Produkt der spezifischen Oberfläche O<sub>Sp</sub> und der Masse m<sub>Pr</sub> entspricht, Gl.(3.6-3),

$$\mathbf{F}(\mathbf{m}) = \mathbf{O}_{\mathrm{Sp}} \cdot \mathbf{m}_{\mathrm{Pr}} \tag{3.6-3}$$

und zusammen Gl.(3.6-4) ergibt.

$$\mathbf{r}_{\rm O} = \frac{\mathbf{D}_{\rm f}}{\delta} (\mathbf{c}_{\rm S} - \mathbf{c}) \tag{3.6-4}$$

Eingesetzt in Gl.(3.6-1) gilt für den Stoffstrom j Gl.(3.6-5).

$$j = O_{s} \cdot m_{Pr} \cdot \frac{D_{f}}{\delta} (c_{s} - c)$$
(3.6-5)

Der molekulare Diffusionskoeffizient und die Filmdicke werden im Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  zusammengefasst, Gl.(3.6-6).

$$\beta = \frac{D_f}{\delta} \tag{3.6-6}$$

Die aus Gl.(3.6-6) folgende Filmdicke ist fiktiv und kann bei langsamen Strömungsgeschwindigkeit sogar den Porendurchmesser rechnerisch überschreiten.

#### 3.6.2 Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten über dimensionslose Größen

Den dimensionslosen Stoffübergang charakterisiert die Sherwood-Zahl, Gl.(3.6-7).

$$Sh = \frac{\beta \cdot d}{D_{f}} = \frac{d}{\delta}$$
(3.6-7)

Die Grenzschichtdicke  $\delta$  wird vom Strömungszustand, der durch die Reynoldszahl Gl.(3.5-3) charakterisiert wird, bestimmt. Für die Berechnung der Sherwood-Zahl liegen eine Reihe empirischer Näherungen vor, Tab. 3.6-1. Der Quotient aus kinematischer Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten bildet die Schmidt-Zahl Gl.(3.6-8). In verdünnten wässrigen Lösungen liegt die Schmidt-Zahl zwischen 2000 (10°C) und 1400 (25°C).

$$Sc = \frac{v}{D_f}$$
(3.6-8)

SONTHEIMER et al. (1985) zitieren von Williamson vorgeschlagene Beziehungen für niedrige Reynoldszahlen, Gl.(3.6-10) und Gl.(3.6-11).

WORCH (1993) stellt eine Reihe von empirischen Beziehungen zur Berechnung der Sherwood-Zahl für die Berechnung von Aktivkohledurchbruchskurven zusammen. Im Bereich technischer Filtrationsvorgänge, zu der auch die Kornkohlefiltration gehört, liefern Gl.(3.6-12) und Gl.(3.6-13) beinahe übereinstimmende Sherwod-Zahlen. Ohashi et al. zit. in WORCH (1993) begrenzen den Stoffübergang bei sehr niedrigen Strömungen auf Sh  $\geq$  2. Die Untersuchungen von PREUß (1999) ergaben niedrigere Werte, Gl.(3.6-14).

VAUCK & MÜLLER (2000) geben Gl.(3.6-15) und Gl.(3.6-16) für Löse- und Fällungsprozesse in Rührkesseln an. Dabei wird der Rührkreisdurchmesser als charakteristische Länge und die Rührumfanggeschwindigkeit als Strömungsgeschwindigkeit bei der Berechnung der Reynoldszahl eingesetzt.

Für die Anwendung auf Filtervorgänge und Strömungen im Grundwasserleiter fasste SCHÖPKE (2007) die empirischen Beziehungen Gl.(3.6-10) bis Gl.(3.6-14) zu der effektiven Sherwood-Zahl Sh<sub>eff</sub> zusammen, Gl.(3.6-9). Damit werden Unstetigkeiten bei Berechnungen in unterschiedlichen Strömungsbereichen ausgeglichen, auch wenn dabei die Gültigkeitsgrenzen nicht immer exakt eingehalten werden, Abb. 3.6-2.

$$Sh_{eff} = \min(\max(Sh_{Ohashi}, Sh_{Preu\beta}), Sh_{Preu\beta}, Sh_{Preu\beta}, Sh_{Preu\beta}(Re = 0,005))$$
(3.6-9)

Als untere Grenze wurde Sh<sub>Preuß,0</sub>(Re=0,005), nur knapp unter dem experimentell von PREUß (1999) untersuchten Strömungsbereich festgelegt. Wünschenswert wäre eine den gesamten Reynoldszahlbereich beschreibenden Funktion der effektiven Sherwood-Zahl.

Definition	Gültigkeit	Gl.
$\operatorname{Sh}(\operatorname{Williams} a) = 0,442 \cdot n_{P} \cdot \operatorname{Re}^{0,69} \cdot \operatorname{Sc}^{0,42}$	125 < Re <5000	(3.6-10)
$\operatorname{Sh}(\operatorname{Williams} b) = 2,4 \cdot n_{\mathrm{P}} \cdot \operatorname{Re}^{0,34} \cdot \operatorname{Sc}^{0,42}$	0,08 < Re <125	(3.6-11)
$Sh(Ohashi et al. a) = 2 + 1,58 \cdot Re^{0,4} \cdot Sc^{1/3}$	0,001 < Re <5,8	(3.6-12)
$Sh(Ohashi et al. b) = 2 + 1,21 \cdot Re^{0.5} \cdot Sc^{1/3}$	5,8 < Re <500	(3.6-13)
$\mathbf{Sh}(\mathbf{Preu}\mathcal{B}) = 2,01 \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{Re}^{0,68} \cdot \mathbf{Sc}^{0,42}$	0,008 < Re <0,05	(3.6-14)
$Sh = 2,0 + 0,95  \text{Re}^{0.5} \cdot \text{Sc}^{0.33}$	im Gegenstrom	(3.6-15)
$Sh = 0.5 Re^{0.7} \cdot Sc^{0.33}$	in Rührkesseln	(3.6-16)

Tab. 3.6-1:Definitionen von Sherwood-Zahlen für verschiedene Prozesse in wässrigenPorenlösungen.

Aus der Sherwood-Zahl wird der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  unter Berücksichtigung der charakteristischen Länge d<sub>K</sub> im Korngerüst abgeschätzt, Gl.(3.6-17).

$$\beta = \frac{\frac{n_{\rm P}}{1 - n_{\rm P}} \cdot D_{\rm f}}{d_{\rm K}} \text{Sh}$$
(3.6-17)



Abb. 3.6-2: Zusammenstellung von Berechnungsansätzen für die Sherwood-Zahl in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl und Auswahl von Sh(eff).

## 3.7 Korndiffusion

#### 3.7.1 Sphärische Poren(Korn-)diffusion bei Adsorptionsvorgängen

Innerhalb der Feststoffpartikel dominieren Diffusionsprozesse, die sich aus der freien Bewegung durch die Porenhohlräume (dreidimensional), der adsorbieren Stoffe an der inneren Oberfläche (zweidimensional) und durch den Matrixfeststoff, bzw. Gel zusammensetzt. WORCH (2004) leitet die Porendiffusion aus dem molekularen Diffusionskoeffizienten Tortuosität des Porensystems  $f_{LL}$  ab, Gl.(3.7-1).

$$D_{\rm P} = \frac{D_{\rm f} \cdot n_{\rm P}}{f_{\rm LL}} \tag{3.7-1}$$

Mackie (1955 zit. in STETTER, D. 2004) gibt für das Verhältnis Poren(Korn)- zur Filmdiffusion in Abhängigkeit von der inneren Kornporosität n<sub>PP</sub> Gl.(3.7-2) an.

$$\mathbf{D}_{\mathrm{P}} = \left(\frac{\mathbf{n}_{\mathrm{PP}}}{2 - \mathbf{n}_{\mathrm{PP}}}\right)^2 \cdot \mathbf{D}_{\mathrm{f}}$$
(3.7-2)

Für den diffusiven Stoffstrom j an den inneren Oberflächen von kugelförmigen (Aktivkohle-) Partikeln mit dem Radius r gibt BAHR (2012) Gl.(3.7-3) an.

Der Oberflächendiffusionskoeffizient  $D_S$  fasst verschiedene Diffusionsformen zusammen. Unter Beachtung der Kugelsymmetrie gilt für das Oberflächendiffusionsmodell Gl.(3.7-4).

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \mathbf{D}_{\mathbf{s}} \cdot \left( \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{2}{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{r}} \right) \qquad \left[ \frac{\mathbf{m}^2}{\mathbf{s}} \left( \frac{\mathbf{mol}}{\mathbf{kg} \cdot \mathbf{m}^2} + \frac{\mathbf{mol}}{\mathbf{m} \cdot \mathbf{kg} \cdot \mathbf{m}} \right) = \frac{\mathbf{mol}}{\mathbf{kg} \cdot \mathbf{s}} \right] \tag{3.7-4}$$

Unter Annahme einer linearen Isotherme Gl.(6.5-16) in Pkt. 6.5.3 berechnet sich der Oberflächendiffusionskoeffizient D<sub>s</sub> näherungsweise aus dem Porendiffusionskoeffizienten, Gl.(3.7-5).

$$\mathbf{D}_{\mathrm{S}} = \frac{\mathbf{D}_{\mathrm{P}}}{\rho_{\mathrm{SS}}} \cdot \frac{\mathbf{c}_{\mathrm{0}}}{\mathbf{q}(\mathbf{c}_{\mathrm{0}})} = \frac{\mathbf{K}_{\mathrm{d}}}{\rho_{\mathrm{SS}}} \cdot \mathbf{D}_{\mathrm{P}}$$
(3.7-5)

Für die Oberflächendiffusion leitet sich analog zum Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  [m/s] der Koeffizient k<sub>s</sub> ab, Gl.(3.7-6).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_s \cdot \frac{O_F}{V_W} (q_s - q)$$
(3.7-6)

GLUECKAUF (zit. in WORCH 2004) formulierte die Zusammenhänge zwischen der Oberflächendiffusion und/oder der Porendiffusion, Gl.(3.7-7).

$$k_{s} \cdot \frac{O_{F}}{V_{W}} = \frac{15 \cdot D_{s}}{r_{K}^{2}} = \frac{15 \cdot D_{P} \cdot c_{0}}{r_{K}^{2} \cdot \rho_{ss} \cdot q(c_{0})}$$
(3.7-7)

Für ideale Kugelschüttungen folgen durch Einsetzen von Gl.(3.4-10), Gl.(2.2-6) und Gl.(3.4-8).

$$k_{s} = \frac{10 \cdot D_{s} \cdot n_{p}}{d_{w} \cdot (1 - n_{p})} = \frac{10 \cdot D_{p} \cdot c_{0} \cdot n_{p}}{d_{w} \cdot \rho_{s} \cdot q(c_{0})}$$
(3.7-8)

Insgesamt gibt es für die Beschreibung der Korndiffusion eine verwirrende Anzahl von Beschreibungsansätzen.

#### 3.7.2 Abgrenzung von Korn und Filmdiffusion über die dimensionslose Biot-Zahl

Mit der Biot-Zahl (Annahme für Porendiffusionsmodell) wird die Dominanz von Innerpartikel- und Filmdiffusion auf das Durchbruchsverhalten von Adsorptionsfiltern abgeschätzt. STETTER (2004) recherchierte eine Biot-Zahl für das Porendiffusionsmodell in Kationenaustauschern mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_{P,i}$  für die diffundierende Komponente i, Gl.(3.7-9).

$$\operatorname{Bi}_{\mathrm{P},i} = \frac{\beta_{i} \cdot d_{\mathrm{w}}}{2 \cdot \mathrm{D}_{\mathrm{P},i}} \tag{3.7-9}$$

BAHR (2012) erweiterte die Definition durch den Beladungszustand  $q_0(c_0)$  der Adsorptionsoberfläche und dem Oberflächendiffusionskoeffizienten D<sub>S</sub>, Gl.(3.7-10),

$$\operatorname{Bi} = \frac{(1 - n_{\mathrm{P}}) \cdot d_{\mathrm{w}} \cdot c_{0}}{2 \cdot \rho_{\mathrm{s}} \cdot q_{0}(c_{0})} \cdot \frac{\beta}{D_{\mathrm{s}}}$$
(3.7-10)

oder vereinfacht mit der Materialdichte pss, Gl.(3.7-11).

$$Bi = \frac{\beta \cdot d_{w}}{2 \cdot D_{s} \cdot \rho_{ss}} \cdot \frac{c_{0}}{q(c_{0})}$$
(3.7-11)

	66
Ralph	Schöpke

Die genaue Abgrenzung von dominierender Film- bzw. Kornkinetik wird in der Literatur unterschiedlich angegeben, Tab. 3.7-1.

Tab. 3.7-1: Dominierende Stoffübergangsmechanismen in Adsorptionsfiltern über die Biot-Zahl.

Zitat	Gl.	Filmdiffusion	 Korndiffusion
Hand et al. 1984, zit. in BAHR (2012)	(3.7-11)	Bi <0,5	 Bi > 30
Aktivkohlefilter (SONTHEIMER et al. (1985)	(3.7-11)	Bi <1,5	 Bi > 50-100
Kationenaustauscher STETTER (2004)	(3.7-9)	Bi <5	 Bi > 50

#### 3.7.3 Empirische Ansätze zu Innerkornreaktionen

. -

Die Innerpartikeldiffusion begrenzt meist die Reaktionskinetik in Adsorptionsfiltern. Es wurden dafür zahlreiche empirische Beschreibungsansätze entwickelt (HONG et al. 2018), wobei der Einfluss der Filmkinetik durch intensives Rühren im Batch-Ansatz unterdrückt wurde.

Die pseudoerste Ordnung beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen der aufgenommenen Stoffmenge q [mg/g, mol/kg] und der Adsorptionsgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung k1 [1/s] und der Maximalbeladung qe [mg/g, mol/kg], Gl.(3.7-12).

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \mathbf{k}_1 \cdot \left(\mathbf{q}_e - \mathbf{q}\right) \tag{3.7-12}$$

Da in Gl.(3.7-12) die mittlere Beladung des Partikels eingeht, steht die Maximalbeladung qe nur in einem lockeren Zusammenhang mit der Gleichgewichtsbeladung. Integriert folgt daraus eine exponentielle Annäherung an qe, Gl.(3.7-13).

$$q = q_{e} \cdot [1 - \exp(-k_{1}t)]$$

$$\ln(q_{e} - q) = \ln q_{e} - k_{1}t$$
(3.7-13)

In einigen Fällen gilt eine pseudozweite Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_2$  [g/(mg·s)], Gl.(3.7-14).

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{q}_e - \mathbf{q})^2 \tag{3.7-14}$$

Diese Kinetik beschreibt die Annäherung an einen Gleichgewichtszustand über einen Monod/Langmuir ähnlichen Term und lässt sich invers linearisieren, Gl.(3.7-15).

$$q = \frac{k_2 \cdot q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2 t} + \frac{t}{q_e}$$
(3.7-15)

Weitere empirische Modelle stellte HONG et al. 2018) zusammen.

## 3.8 Partikelsedimentation

Sedimentationsprozesse sind in durchströmten Porensystemen meist von untergeordneter Bedeutung. Die Sedimentation von Partikeln in Lösungen lässt sich analog der Strömung durch das Porensystem beschreiben. Dabei wird auf die auf die Feststoffteilchen einwirkende Schwerkraft durch den Reibungswiderstand des Wassers und die Auftriebskraft kompensiert, so dass Feststoffe mit konstanter Geschwindigkeit zu Boden sinken. Für kugelförmige, sich gegenseitig nicht beeinflussende Teilchen berechnet sich die Sedimentationsgeschwindigkeit nach Stokes, Gl.(3.8-1).

$$\mathbf{v}_{\text{sed}} = \frac{g}{18 \cdot \eta} \left( \rho_{\text{P}} - \rho_{\text{W}} \right) \cdot \mathbf{d}_{\text{K}}^2$$
(3.8-1)

mit

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

η Dynamische Viskosität der Flüssigkeit

 $\rho_{P}, \rho_{W}$  Dichte der Partikel (P) und der Flüssigkeit (W)

 $d_K$  Partikelkorndurchmesser, ggf. auch  $d_w$ 

oder als Arbeitsgleichung Gl.(3.8-2).

$$v_{sed} = 0.545 \cdot \frac{v_{20^{\circ}C}}{v_{Temp}} \frac{(\rho_{P} - \rho_{W})}{1 \, \text{kg/dm}^{3}} \cdot \left(\frac{d}{1 \, \text{mm}}\right)^{2} \cdot \frac{m}{s}$$
(3.8-2)

Für die Sedimentationszeit einer Sedimentationsstrecke L folgt daraus Gl.(3.8-3).

$$t_{sed} = \frac{L}{v_{sed}} = 1,83 \cdot \frac{L}{\frac{v_{20^{\circ}C}}{v_{Temp}}} \frac{(\rho_{P} - \rho_{W})}{1 \text{ kg/dm}^{3}} \cdot \left(\frac{d}{1 \text{ mm}}\right)^{2} \text{ s}$$
(3.8-3)

Der Temperatureinfluss im Bereich  $4^{\circ}C < \text{Temp} < 30^{\circ}C$ ) lässt sich über die Viskosität annähern, Gl.(2.3-41).

Wenn sich der Volumenanteil der sedimentierenden Stoffe nicht mehr vernachlässigen lässt, spricht man von Schwarmsedimentation und die berechnete Sinkgeschwindigkeit wird in Abhängigkeit vom Volumenanteil, als Lösungsanteil  $n_P$  [1] und der Reynoldszahl Gl.(3.5-1) korrigiert, Gl.(3.8-4).

$$\frac{\mathbf{V}_{\text{schw}}}{\mathbf{V}_{\text{sed}}} = \left(\mathbf{n}_{\text{P}}\right)^{\alpha(\text{Re})}$$
(3.8-4)

Diese Richardson-Zaki-Gleichung (DAVID et al. 2009) ist bis zu einer Partikelkonzentration von ca. 30 Vol%, d.h.  $n_P > 70\%$ , anwendbar. Die erforderlichen Dichten  $\rho_P$ verschiedener Minerale enthält Tab. 5.2-2.

	$\alpha(\text{Re}_0) = 4,65$	für Re <sub>0</sub> <0,2		
	$\alpha(\text{Re}_0) = 4,35 * \text{Re}_{0^{-0,03}}$	für $0,2 < \text{Re}_0 < 1$		
	$\alpha(\text{Re}_0) = 4,45 * \text{Re}_0^{-0,10}$	für $1 < \text{Re}_0 < 500$		
	$\alpha(\text{Re}_0) = 2,39$	für $\text{Re}_0 > 500$		

## 4 **Durchströmte poröse Medien in Natur und Technik**

## 4.1 Aufbau und Eigenschaften der Feststoffmatrix

## 4.1.1 Kompartimente einer körnigen Feststoffmatrix

Das gesättigt durchflossene poröse Medium besteht primär aus einer gerüstbildenden stationären Feststoffphase (Matrix) und die den Porenraum ausfüllenden mobilen und stationären Phasen. Matrixvolumen plus Hohlraumvolumen bilden das Reaktorvolumen  $V_R$ . BUSCH et al. (1993) unterscheiden Einzelkorngefüge, Wabengefüge und Flockengefüge. Porengrundwasserleiter und Wasserbehandlungsfilter stellen meist Einzelkorngefüge dar, Abb. 4.1-1. In einem durchströmten Zweiphasensystem aus körnigen Partikeln und der Porenlösung lassen sich verschiedene Kompartimente unterscheiden, Abb. 4.1-2.

Den Partikelgrenzflächen sind häufig Biofilme und/oder anorganische Materialien aufgelegt, die der Feststoffmatrix strömungstechnisch als Porengel (f) zugeordnet werden. Reaktionstechnisch stellt dieses Porengel ein komplexes Phasengemisch dar. An den Grenzflächen zum freien Porenraum ist Wasser fest in einer Schicht um  $\delta \approx 0.5 \,\mu\text{m}$  (5.10<sup>-7</sup> m, BUSCH et al. 1993) fest adsorbiert. Das so genannte Haft- oder Adsorptionswasser nivelliert alle kleineren Rauhigkeiten der Oberfläche und kann von Wasserinhaltsstoffen nur diffusiv überwunden werden. Die Adsorptionsschichtdicke \delta nimmt mit steigender Elektrolytkonzentration ab. An diesem als Scherfläche (g) bezeichneten Übergang zur strömenden Porenlösung ist die Strömungsgeschwindigkeit Null. Die Scherfläche wird als spezifische Oberfläche Osp [m²/kg] auf die Masse der Feststoffmatrix (bzw. des Filtermaterials) Gl.(3.4-10) oder auf das Reaktorvolumen OF Gl.(3.4-21) bezogen, Tab. 2.2-2. Wesentlich größer ist die  $[m^2/m^3]$ für Adsorptionsvorgänge verfügbare Oberfläche mit deren elektrischer Doppelschicht um  $\delta = 10 \text{ nm} (10^{-8} \text{ m})$  als Standard für Adsorptionsgleichgewichte (PARKHURST & APPELO 2006).

Das gesamte Zwischenkorn- oder Hohlraumvolumen  $n_P$  abzüglich des Volumens der Haftwasserschicht gibt die durchflusswirksame, also die für den hydraulischen Transport verfügbare Porosität an.

Die das Korngerüst aufbauenden Partikel können über ein komplexes inneres Porensystem (h) mit der Kornporosität  $n_{PP}$  verfügen, wie z. B. Aktivkohlen und verschiedene Adsorbenzien in der Wasserbehandlung sowie Kohle-, Sandstein- oder Pseudopartikel in Grundwasserleitern, Tab. 2.2-2. Feinkornaggregate mit einem diffusiv gekoppelten inneren Porensystem bilden umströmte Pseudopartikel. Bei den Porengas enthaltenden Körnungen (ungesättigten Grundwasserleiter) wird in hysteres unterschiedliche spontan entwässerbare und wiederauffülbare Porosität unterschieden. Dort ist auch der gravitativ beeinflusste Stofftransport zu berücksichtigen. Wenn zusätzlich noch mobile Flüssigphasen mit abweichenden Dichten und Oberflächenspannungen im Korngerüst vorliegen, spricht man von Mehrphasensystemen, die hier nicht betrachtet werden.



Abb. 4.1-1: Elektronenmikroskopischer Schnitt durch das Porensystem eines Grundwasserleiters mit verschiedenen Kopartimenten und Grenzflächen.



Abb. 4.1-2: Schnitt durch eine gesättigt durchströmte Körnung als Zweiphasensystem. Die Hauptfraktion der Feststoffmatrix (a) bildet ein Korngerüst. In die Gerüstzwischenräume können kleinere Partikel (c) eingelagert sein. Den Anteil des Zwischenkornvolumens (b) am Gesamtvolumen gibt die Porosität n<sub>P</sub> der Körnung Gl.(2.2-6) an. Durch den freien Porenraum strömt die Porenlösung (d).

Die Hydrogeologie berücksichtigt bei der Angabe der Gesamtporosität  $n_P$  die innere Porosität der Feststoffmatrix  $n_{PP}$  nicht, wie auch die durchflusswirksame Porosität  $n_f$ (offene oder effektive Porosität). Die entwässerbare Porosität  $n_e$  gibt die hysterese Differenz zwischen wassergesättigtem und abgetropftem Material an. Diese speichernutzbare Porosität geht in die Strömungsmodelle ungespannter Grundwasserleiter ein und wird auch hier nicht betrachtet.

Für die quantitative Bestimmung der verschiedenen Porenraumanteile werden sowohl Laborverfahren (Tauchwägung, Helium-Pyknometrie, Quecksilberporosimetrie, Röntgen-Computertomographie) als auch Feldmessungen (Markierungsversuche, bohrlochgeophysikalische Messungen) eingesetzt. Jedes dieser Verfahren ermittelt einen jeweils genau definierten spezifischen Porositätsanteil. Die Ergebnisse werden entsprechend differenziert zu einem Gesamtbild zusammengefügt.

### 4.1.2 Korngrößenverteilung in Schüttungen und daraus abgeleitete Größen

#### 4.1.2.1 Korngrößenverteilungs- oder Siebkurve

Die über Siebung und/oder Schlämmung (Pkt. 9.8.1) ermittelten Kornverteilungen werden als kumulierter relative Siebdurchgang w(d) gegen den Logarithmus der jeweiligen Siebweite (Sieblinie, -kurve) aufgetragen, Abb. 4.1-3. Als Unterkorn oder Feinkornanteil UT wird in der Hydrogeologie häufig das Material  $d_K < 63 \,\mu m$  verstanden (violette Kornverteilung). BILEK 2004) und SZYMCZAK et al. (2009) bezeichnen die Fraktion < 20  $\mu m$  in Kippengrundwasserleiten als Pellit.



Abb. 4.1-3: Sieblinien verschiedener körniger Medien mit Partikelgrößenverteilung der abgeschlämmten Feinkornfraktion (UT63). Die Perzentile d<sub>10</sub> und d<sub>60</sub> für die Berechnung der Ungleichförmigkeit U Gl.(4.1-2) sind für die hellblaue Kurve eingezeichnet.

Aus der Kornverteilungskurve werden Durchmesser d für vorgegebene Siebdurchgänge w[%] abgelesen, die Perzentildurchmesser  $d_{x\%}$ . Die mediane Korngröße gibt den Siebdurchmesser beim Durchgang von 50 % an. Aus dem arithmetischen Mittel zwischen 10 % und 90 % Siebdurchgang berechnet sich der mittlere Korndurchmesser  $d_m$ , Gl.(4.1-1). Für engklassierte Schüttungen wird dieser dem wirksamen Korndurchmesser  $d_w$  zugeordnet.

$$d_{\rm m} = \frac{d_{10} + d_{90}}{2} \tag{4.1-1}$$
Die Breite der Verteilung gibt die Ungleichförmigkeit U an, Gl.(4.1-2).

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}}$$
(4.1-2)

SALEM (2001) verwenden  $d_{90}$  für die abweichende Ungleichförmigkeitsdefinition U<sub>C</sub>, Gl.(4.1-3).

$$U_{\rm C} = \frac{d_{90}}{d_{10}} = \frac{5}{2} \cdot U \tag{4.1-3}$$

Unter den vielen anderen möglichen Beschreibungen der Verteilungsbreite werden noch die Sortierung S Gl.(4.1-4) und die Schiefe  $S_{K}$  Gl.(4.1-5) genannt.

Sortierung S 
$$S = \sqrt{\frac{d_{75}}{d_{25}}} \approx U^{0.6745}$$
 für Verteilungen Gl.(4.1-20) (4.1-4)

Schiefe S<sub>K</sub> 
$$S_{K} = \frac{d_{25} + d_{75}}{d_{50}^{2}}$$
 (4.1-5)

Während die Sortierung logarithmisch normalverteilter Verteilungen nur von deren Ungleichförmigkeit abhängt, ist die Schiefe vom mittleren Korndurchmesser d<sub>50</sub> abhängig, Abb. 4.1-4.





In der Wasserbehandlung sollten nur eng klassierte Körnungen (U < 1,5) eingesetzt werden. Im Grundwasserleiter können die Feinkornanteile mit dem Wasserstrom transportiert werden, was Suffosions-, Kolmations- oder Erosionserscheinungen auslöst. Bodenkundler verstehen unter Skelett meist den Korngrößenbereich  $d_i > 2$  mm, bzw. deren Anteil w(d > 2 mm).

#### 4.1.2.2 Der äquivalente Kugeldurchmesser d<sub>K</sub> von Kornverteilungen

Der äquivalente Kugeldurchmesser  $d_K$  einer äquivalenten Kugelschüttung berechnet sich über das Integral Gl.(4.1-6). Unter Voraussetzung gleicher Partikeldichte ist das Äquivalenzkriterium erfüllt.

$$\frac{1}{d_{K}} = \int_{d\min}^{d\max} \frac{\partial w(d)}{d}$$
(4.1-6)

Dabei bilden die diskretisierten Perzentile aus der Sieb- und Schlämmanalyse Stützstellen für verschiedene numerische Integrationsverfahren, Pkt. 9.8.2. Der wirksame Korndurchmesser  $d_w$  wird anschließend unter Berücksichtigung des Formfaktors  $f_0$  angegeben, Gl.(4.1-7). Die Abweichung der Partikel von der Kugeloder Würfelgestalt beschreibt der Formfaktor  $f_0$ , Gl.(4.1-7), Tab. 3.4-1. Kugeln und Würfel mit dem Durchmesser, bzw. der Kantenlänge  $d_K$  weisen gleiche Oberflächen/Volumenverhältnisse auf.

$$\mathbf{d}_{\mathrm{w}} = \mathbf{f}_{\mathrm{O}} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{K}} \tag{4.1-7}$$

#### 4.1.2.3 Äquivalente Kugeldurchmesser unterschiedlicher Geometrien

Der Zusammenhang zwischen Partikelvolumen und -oberfläche ergibt sich aus dem CAUCHY-THEOREM, welches besagt, dass der gemittelte Flächeninhalt der Parallelprojektion in der Ebene (Projektionsfläche) konvexer Körper immer einem Viertel seiner Oberfläche entspricht. Diese Verfahren nutzen u. a. Partikelzählgeräte. Die Sphärizität (SPHT), gibt die Ähnlichkeit der Partikelform zur Kugel als Faktor wieder, Gl.(4.1-8). Bezieht man den Kugeldurchmesser auf das Partikelvolumen Gl.(4.1-19), gleicht die Sphärizität dem Formfaktor f<sub>0</sub>, Gl.(4.1-7).

$$SPHT = \left(\frac{d_V}{d_S}\right)^2 = f_0$$
(4.1-8)

Verschiedene Partikelgeometrien lassen sich über das Äquivalenzkriterium auf einen Äquivalenzdurchmesser, bzw. auf einen äquivalenten Porendurchmesser reduzieren, Abb. 4.1-5.



Abb. 4.1-5: Transformation einer quaderförmigen Kluft (Spalte) in eine Stromröhre gleicher Länge mit Kreisquerschnitt (links) und eines stäbchenförmigen Bazillus zu einem Kugeldurchmesser d<sub>w</sub> (rechts).

Berechnung des äquivalenten (Zylinder-)Porendurchmesser einer quaderförmigen Kluft, Gl.(4.1-9) bis Gl.(4.1-12).

$$O = L \cdot (2a + 2b) = L \cdot \pi \cdot d_{p}$$

$$(4.1-9)$$

$$\mathbf{V}_{\mathrm{W}} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{L} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{P}}^{2} \tag{4.1-10}$$

Daraus folgt die Transformation Gl.(4.1-12).

$$\frac{\mathbf{V}_{\mathrm{W}}}{\mathrm{O}} = \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{\mathbf{L} \cdot (2\mathbf{a} + 2\mathbf{b})} = \frac{\mathbf{L} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{P}}^{2}}{\mathbf{L} \cdot \pi \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{P}}} = \frac{\mathbf{d}_{\mathrm{P}}}{4}$$
(4.1-11)

$$d_{\rm p} = 2 \cdot \frac{a \cdot b}{(a+b)} \approx 2a \text{ für } a \ll b$$
(4.1-12)

Berechnung des äquivalenten Kugeldurchmessers einer Bazille, Gl.(4.1-13) bis Gl.(4.1-16).

Die Bazillenstäbchen werden mit an beiden Enden halbkugelig abgeschlossen Zylinder verglichen, Abb. 4.1-5. Das Volumen und die Oberfläche setzen sich aus denen der Kugel und des Zylindermantels zusammen, wobei sich die Zylindermantellänge  $L_{zyl}$  aus der Gesamtlänge L abzüglich des Kugeldurchmessers berechnet  $d_{zyl}$ , Gl.(4.1-13).

$$L_{zyl} = L - d_{zyl}$$
(4.1-13)

Über das Volumen/Oberflächenverhältnis,

$$\frac{V}{O} = \frac{\frac{\pi}{6} \cdot d_{zyl}^3 + \frac{\pi}{4} \cdot d_{zyl}^2 (L - d_{zyl})}{\pi \cdot d_{zyl}^2 + \pi \cdot d_{zyl} \cdot (L - d_{zyl})} = \frac{d_w}{6}$$
(4.1-14)

$$\frac{\left(\frac{2}{12} \cdot \mathbf{d}_{zy_{1}} + \frac{3}{12} \left(\mathbf{L} - \mathbf{d}_{zy_{1}}\right)\right) \cdot \mathbf{d}_{zy_{1}}^{2}}{\left(\mathbf{d}_{zy_{1}} + \left(\mathbf{L} - \mathbf{d}_{zy_{1}}\right)\right) \cdot \mathbf{d}_{zy_{1}}} = \frac{\mathbf{d}_{w}}{6}$$
(4.1-15)

folgt für den Äquivalentdurchmesser d<sub>w</sub> Gl.(4.1-16).

$$d_{w} = \frac{3}{2} \cdot \left(1 - \frac{d_{zyl}}{3 \cdot L}\right) \cdot L$$
(4.1-16)

In der verfahrenstechnischen Literatur finden sich weitere äquivalente Kugeldurchmesser für geometrische Körper.

Neben der Definition über ein gleiches Oberflächen/Partikelvolumen-Verhältnis wird der äquivalente Durchmesser einer Schüttung gelegentlich abweichend definiert, Tab. 4.1-1.

Tab. 4.1-1:Definitionen von ÄquivalentDefinitionen von Aquivalent

Aquivalentdurchmesser	Definition	Gl.
Durchmesser einer Kugel mit gleicher Projektionsfläche A <sub>Pf</sub>	$d_{\rm Pf} = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{\rm Pf}}{\pi}}$	(4.1-17)
Durchmesser einer Kugel mit gleicher Querschnittsfläche O	$d_{O} = \sqrt{\frac{O}{\pi}}$	(4.1-18)
Durchmesser einer Kugel mit gleichem Volumen V	$d_{V} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V}{\pi}}$	(4.1-19)

# 4.1.2.4 Die logarithmisch normalverteilte Korngrößenverteilungsfunktion

Die meisten Kornverteilungen lassen sich aus einer, manchmal auch mehreren Normalverteilungen nach dem Logarithmus des Durchmessers zusammensetzen, Gl.(4.1-20),

$$w(d) = w(lg(d_{50}), lg(d)) = erfc\left(\frac{lg(d_{50}) - lg(d)}{2\sigma}\right)$$
 (4.1-20)

oder als Excelfunktion formuliert, Gl.(4.1-21), Pkt. 9.8.

$$w(d) = NORM.VERT(lg(d_{50}); lg(d); 0, 651 \cdot lg(U); wahr)$$
 (4.1-21)

Die dagegen von NOMURA et al. (2018) u. a. verwendete Anpassung an eine sigmoide Funktion mit dem Parameter  $\alpha$  ist als Näherung der Gauß-Funktion ungebräuchlich, Gl.(4.1-22).

$$w(d) = \frac{1}{2} \tanh\left(\alpha \cdot \frac{d}{d_{50}}\right) + \frac{1}{2}$$
(4.1-22)

Zwischen der Varianz  $\sigma$  und der Ungleichförmigkeit U lässt sich über Regressionsrechnung ein empirischer Zusammenhang herstellen, Gl.(4.1-23) und Abb. 4.1-6.

$$\sigma = 0,2829 \cdot \ln(U)$$
  
= 0,6514 \cdot lg(U) (4.1-23)

Umgekehrt berechnet sich das Perzentil d(w) für den kumulierten Siebdurchgang w aus der Rücktransformation von Gl.(4.1-21) mit der aus der Ungleichförmigkeit U berechneten Standardabweichung  $\sigma$  und Bezug auf d<sub>50</sub>.

$$\log(d(w)) = \text{NORM.INV}(w; \log(d_{50}); \text{const}_{10} \cdot \lg(U))$$

$$(4.1-24)$$

In breiten logarithmischen Kornverteilungen unterscheidet sich der  $d_{50}$  vom arithmetisch gemittelten  $d_m$ , Gl.(4.1-1). Daraus leitet sich die Beziehung zur Ungleichförmigkeit ab, Gl.(4.1-25) und Tab. 4.1-2.

$$d_{\rm m} = d_{50} \cdot 0.5 \cdot \left( 10^{(\rm const\_10lg(U))} + 10^{(\rm const\_10lg(U))} \right)$$
(4.1-25)

Mit breiterer Verteilung (Ungleichförmigkeit U) nehmen die Oberfläche und auch der aus dem arithmetischen Mittel berechnete Korndurchmesser  $d_m$  zu und die Äquivalentdurchmessern  $d_K$  und  $d_w$  werden kleiner, Tab. 4.1-3.



Abb. 4.1-6: Oben: Logarithmisch-normalverteilte Kornverteilung mit den Perzentilen für die Ermittlung von  $d_K$  und U (links) und dem berechneter Zusammenhang zwischen Varianz und Ungleichförmigkeit, Gl.(4.1-20). Unten: Berechneter mittlerer Korndurchmesser  $d_K$  nach Gl.(4.1-1) in Abhängigkeit von der Ungleichförmigkeit U, ausgehend von  $d_{50} = 0,1$  mm.

Tab. 4.1-2:Theoretischer Zusammenhang zwischen der Ungleichförmigkeit U und dem daraus<br/>resultierendem Verhältnis zwischen d<sub>50</sub> und dem mittleren Korndurchmesser d<sub>m</sub>.

σ	U	$d_m/d_{50}$	$\log(d_m/d_{50})$	σ	U	$d_m/d_{50}$	$\log(d_m/d_{50})$
1	1	1	1	1	1	1	1
0,02	1,06	1,00	0,0010	0,72	12,5	12,8	1,1068
0,12	1,50	1,14	0,0568	0,82	17,8	20	1,3031
0,22	2,14	1,51	0,1803	0,92	25,4	32	1,4996
0,32	3,05	2,21	0,3435	1,02	36,2	50	1,6963
0,42	4,34	3,36	0,5260	1,12	51,5	78	1,8929
0,52	6,18	5,21	0,7167	1,22	73,4	123	2,0896
0,62	8,80	8,15	0,9110	1,32	104,5	193	2,2863

Korngrößenverteilungen von körnigen Filtermedien werden über Sieb- und Schlämmanalysen bestimmt, wobei der abschlämmbare Anteil meist als Feinkorn bezeichnet wird, Abb. 4.1-7, Pkt. 9.8. Diese *bindigen* Anteile liegen häufig an Gerüstpartikel angelagert oder in Pseudopartikeln aggregiert vor, wobei deren Adsorptionswasserschicht um 0,5 µm nicht mehr zu vernachlässigen ist. Die wahrscheinlich nicht mehr hydraulisch wirksame Kornfraktion wird bei der Ermittlung des äquivalenten Kugeldurchmessers nicht berücksichtigt und deren Grenzdurchmesser als Untergrenze UG = d<sub>min</sub> [mm] für die Integration Gl.(4.1-6) eingesetzt. Besonders bei breiten Kornverteilungen mit hohem Feinkornanteil ist die Wahl einer geeigneten UG nicht unproblematisch. 4.1.2.5 Charakterisierung von Kornverteilungen über gebrochene Dimensionen

Die natürlichen und technisch genutzten porösen Medien weisen fraktale Eigenschaften auf. Daher lässt sich die Fraktaltheorie als nützliches Werkzeug zur Beschreibung ihrer Porosität und die scheinbare Zufälligkeit seiner geometrischen Eigenschaften einsetzen, PAVÓN-DOMÍNGUEZ & DÍAZ-JIMÉNEZ (2023).

Die fraktale Dimension D als Hauptparameter der Fraktalanalyse spiegelt die Komplexität der Porenstruktur wider. Diese gibt maßstabsbezogene Zusammenhänge zwischen geometrischen Größen, wie Teilchenoberfläche O und -volumen V einer Korngrößenverteilung an, Gl.(4.1-26).

$$O \approx \text{const} \cdot V^D$$
 (4.1-26)

Aus Gl.(3.4-7) lässt sich die fraktale Dimension  $D_{O/V}$  für Kugeln bezüglich deren Volumen V, bzw. ihres äquivalenten Durchmessers d<sub>K</sub> ableiten, Gl.(4.1-27).

$$O = \frac{\pi \cdot d_{K}^{2}}{\frac{\pi}{6} \cdot d_{K}^{3}} \cdot V = 6 \cdot d_{K}^{2/3} \cdot V = 6 \cdot d_{K}^{2/3} \cdot \left(\frac{\pi}{6} \cdot d_{K}^{3}\right) = \pi \cdot d_{K}^{\left(\frac{2}{3}+3\right)} = \pi \cdot d_{K}^{(D_{O/V}+3)}$$
(4.1-27)

Für dreidimensionale Körper gilt  $D_{O/V} = \frac{2}{3}$  bezüglich des Volumens. Bezüglich einer charakteristischen Länge  $d_K$  gilt demnach der Exponent  $D_{O/V}+3 = \frac{11}{3}$ , PAVÓN-DOMÍNGUEZ & DÍAZ-JIMÉNEZ (2023). Zur Betrachtung von Größenverteilungen geometrisch gleicher (ähnlicher) Figuren wird Gl.(4.1-27) nach der Dimension  $d_K$  differenziert, Gl.(4.1-28).

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{d}_{\mathrm{K}}}\mathbf{O} = \pi \cdot \left(\frac{2}{3} + 3\right) \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{K}}^{\left(\frac{2}{3} + 3\right) - 1} \tag{4.1-28}$$

Integriert über die Größenverteilung von  $d_K$  wird die fraktale Dimension zu einer Funktion, die häufig in bestimmten Bereichen eine Konstante bildet, die dann als die gebrochene Dimension der Verteilung  $D_{O/V}$  bezeichnet wird, Gl.(4.1-29).

$$\ln(\mathbf{O}) = \ln(\pi) + \left(\mathbf{D}_{\mathbf{O}/\mathbf{V}} + 3\right) \cdot \left(\mathbf{d}_{\mathbf{K}}\right) \cdot \ln(\mathbf{d}_{\mathbf{K}})$$

$$(4.1-29)$$

Die gebrochene Dimension entspricht dem Anstieg einer logarithmischen Regressionsgeraden nach dem Korndurchmesser  $d_K$ , Gl.(4.1-30),

$$lg(O) = const + (D_{O/V} + 3) \cdot lg(d_K)$$

$$(4.1-30)$$

bzw. Gl.(4.1-31).

$$\frac{\partial \ln(O)}{\partial \ln(d_{\rm K})} = \frac{\partial \log(O)}{\partial \log(d_{\rm K})} = (D_{O/V} + 3)$$
(4.1-31)

Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 4.1-7: Oben links: Kumulierte logarithmisch normalverteilte Kornverteilungen. Oben rechts: Darstellung nach 1/d (gestrichelt) und bis zum jeweiligen 1/d als Untergrenze UG berechneten äquivalenten Kugeldurchmesser (durchgezogen). Die Flächen unter den Durchgangskurven U = 1,25 und U = 6 sind gleichfarbig unterlegt. Unten links: Abhängigkeit des äquivalenten Kugeldurchmessers von der Untergrenze UG. Unten rechts: Beziehung zwischen Durchmesser und Oberfläche des Siebdurchganges. Die Regressionsgeraden zur Ermittlung der fraktalen Dimension  $D_{O/V}$  Gl.(4.1-30) sind blass auf die Verteilungskurven gelegt, Tab. 4.1-3.

Tab. 4.1-3:Auswertung von nach Gl.(4.1-21) und Gl.(4.1-23) für  $d_{50} = 1,0$  mm und verschiedene<br/>Ungleichförmigkeiten U berechnete Kornverteilungen mit den zugehörigen mittleren<br/>Korndurchmessern dm, den Äquivalentdurchmessern dK, sowie den für den angegebenen<br/>Kornbereich ermittelten fraktalen Dimension D<sub>O/V</sub>.

U	UG	dm	d <sub>K</sub>	von	bis	D <sub>O/V</sub>	$\pm \sigma$	$\mathbf{R}^2$
1	mm	mm	mm	mm		1		1
1,10	0,354	1,00	0,999	0,949	1,290	19,12	1,58	0,995
1,25	0,354	1,02	0,987	0,949	1,832	7,86	1,10	0,970
1,50	0,354	1,06	0,964	0,579	3,536	1,87	0,37	0,945
2,00	0,354	1,17	0,922	1,118	4,168	1,54	0,14	0,994
3,00	0,354	1,45	0,932	1,118	6,828	0,06	0,06	0,996
5,00	0,095	2,05	0,644	1,118	9,487	-0,79	0,04	0,997
6,00	0,095	2,34	0,616	0,683	9,487	-1,11	0,04	0,994
8,00	0,058	2,93	0,507	0,805	9,487	-1,31	0,02	0,997
10,00	0,035	3,49	0,417	0,805	9,487	-1,45	0,02	0,998

Die gebrochenen Dimensionen  $D_{O/V}$  gelten nur für jeweils begrenzte Korngrößenbereiche und nehmen von den engklassierten zu den ungleichförmigen ab. Der aus der Oberflächenfunktion berechnete d<sub>K</sub> gibt ebenfalls eine gebrochene Dimension an, Abb. 4.1-7. Dieser kann bei großen Siebdurchmessern infolge des stark fallenden Oberflächen/Volumen-Verhältnisses bei geringen Rückständen hohe fiktive Größen annehmen. Wenn im unteren Kornbereich der berechnete  $d_K(d)$  nahezu konstant wird, lässt sich in diesem Bereich die Unterkorngrenze UK vorteilhaft wählen. Die Verwendung gebrochener Dimensionen bringt der Filtertechnik bisher keine praktischen Vorteile.

## 4.1.3 Das Korngerüst - Lagerung und Textur

## 4.1.3.1 Lagerung

Die Lagerung der das Korngerüst aufbauenden Partikel und das sich daraus ergebende Porensystem sind geometrisch sehr komplex. Die Anordnung oder das Gefüge der Partikel, kristallgitter-, waben- oder flockenförmig, wird als Textur bezeichnet. Schüttungen körniger Medien, die idealen Kugelschüttungen nahe kommen, werden meist mit Kristallgittern verglichen und deren Porengeometrien aus der hexagonaler oder kubisch Anordnung abgeleitet, Pkt. 3.4. Bei hoher Ungleichförmigkeit können kleine Partikel die Porenzwischenräume des Korngerüstes belegen (Abb. 4.1-8 links) und dadurch die Porosität n<sub>P</sub> verringern. Geschichtete Lagerungen sorgen für Anisotropie der Schüttungen bei horizontalem Durchfluss (Abb. 4.1-8 rechts).



Abb. 4.1-8: Homogene Lagerung (links) und anisotrop geschichtete Lagerung (rechts) eines Gemisches normalverteilter Kugelradien, nach ENZMANN (2000). Horizontal durchströmt bildet sich ein lagerungsabhängiges Geschwindigkeitsprofil aus (rechts). Beide Schüttungen werden vertikal homogen durchströmt.

Geschichtete Lagerungen bilden sich bei Filterspülungen oder Sedimentation im Entstehungsprozess von Grundwasserleitern aus. Nahezu homogene Lagerungen entstehen z. B. nach intensiven Luft/Wasserspülungen von Filtern oder Verkippung von Abraum. Neben der vertikalen Anisometrie ist vor allem in natürlichen Räumen auch die flächige Anisotropie von Bedeutung.

4.1.3.2 Halbempirische Beziehungen für die Porosität und den minimalen Porenkanaldurchmesser von Lockergesteinen

SALEM (2001) grenzte die Porosität von logarithmisch verteilten Kugelschüttungen in Abhängigkeit vom Korndurchmesser  $d_{50}$  [mm] und der Ungleichförmigkeit durch zwei Beziehungen ein, Gl.(4.1-32).

$$\log(n_{P,max}) = 1,62563 - 0,08653 \cdot \log(d_{50}) - 0,03636 \cdot \log(2,5 \cdot U) ) \log(n_{P,min}) = 1,53902 - 0,18968 \cdot \log(d_{50}) - 0,08201 \cdot \log(2,5 \cdot U) )$$

$$(4.1-32)$$

Der aus Gl.(4.1-32) folgende Porositätsbereich ist für hydraulische Berechnungen ungeeignet, Abb. 4.1-9.



Abb. 4.1-9: Beispielrechnungen von Gl.(4.1-32) für den Zusammenhang  $n_P(d_w)$  und drei Ungleichförmigkeiten.  $d_{50}$  folgt nach Gl.(4.1-25) aus  $d_w$ .

Das DVGW-Arbeitsblatt W 210 (zit. in ENZMANN 2000) verknüpft die Porosität mit einer *fuzzy*-Lagerungsdichte und der Ungleichförmigkeit U mit den Konstanten Tab. 4.1-1, Gl.(4.1-33).

$$n_{P} = a + b \cdot U^{c}$$

Tab. 4.1-1: Konstanten der Gl. (4.1-33)

Lagerungsdichte	a	b	c
lockere Lagerung	0,300	0,146	-0,6636
mittlere Lagerung	0,260	0,160	-0,6941
dichte Lagerung	0,224	0,165	-0,5890

und den unscharfen (fuzzy) Angaben für die Lagerungsdichte:

- o 0,40 bei rückspülbaren Schnellfiltern (lockere Lagerung nach Spülung) und
- o 0,30 bei Langsamfiltern (dichte Lagerung, ungleichförmig)
- o 0,2 ...0,35 für Grundwasserleiter

Diese Richtwerte liegen im Bereich von geometrischen Berechnungen (BUSCH et al. 1993) oder statistisch generierter Kugelpackungen (ENZMANN 2000). Das von FUCHs et al. (2017) vorgeschlagene Polynom dritten Grades von lg(U) liefert beinahe identische Ergebnisse zu Gl.(4.1-33).

(4.1-33)

Über die Auswertung idealer Kornverteilungen mit unterschiedlichen Ungleichförmigkeiten geben BUSCH et al. (1993) den minimalen Porenkanaldurchmesser in Abhängigkeit vom äquivalenten Kugeldurchmesser  $d_w$  an, Gl.(4.1-34) und Abb. 4.1-10.



Abb. 4.1-10: Theoretischer Zusammenhang zwischen Ungleichförmigkeit U und Porosität  $n_P$ , sowie dem minimalen Porenkanaldurchmesser  $d_{P,min}$ . Der rote vertikale Strich markiert Filterschüttungen mit U = 1,5. Die kubisch dichteste Lagerung ist als roter Kreis eingezeichnet.

#### 4.1.4 Das *Porengel* als kleinräumige komplexe Mischphase

An der Phasengrenzfläche der Feststoffmatrix befinden sich je nach Material funktionelle Gruppen, die mit der Flüssigphase wechselwirken, z. B. als Adsorptionsplätze. Diese verschiedenen Phasen mit ihren Grenzflächen, die im engsten Porenraum über die Lösungsphase aggregiert sind und miteinander wechselwirken, werden zum *Porengel* als eine gesonderte Phase zusammengefasst. Dieses umfasst adsorbierte Phasen und Beläge aus Biofilmen, Hydroxiden, Carbonaten, Sulfiden, Tonmineralen sowie verschiedenen organischen Stoffen (Huminstoffe, EPS). Innerhalb der Porengele können chemische Gleichgewichtskonstanten (scheinbar) von ihren thermodynamisch definierten Werten abweichen. Die Ursache lässt sich meist nicht eindeutig klären, so dass diese Abweichungen messtechnisch erfasst und berücksichtigt werden müssen.

Primär bestimmen die das Porengerüst aufbauenden Materialien im Zusammenhang mit den mobilen Medien die sich entwickelnden Porengele. Die gerüstbildenden Feststoffe mit ihren Oberflächen bilden primär den Träger, Abb. 4.1-11. Über sehr unterschiedliche Mechanismen steht das Porengel in Wechselwirkung mit der Porenlösung, Pkt. 6.5, Abb. 6.5-1. Dessen Beschreibung beschränkt sich deshalb auf spezielle Fälle, Pkt. 10.4.

81 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 4.1-11: Schema der komplexen Zusammensetzung und deren Wechselwirkungen zwischen Porengel und Porenlösung (SCHÖPKE et al. 2020) mit Ergänzung organischer Anteile (unten KOSOBUCKI & BUSZEWSKI 2014).

# 4.2 Reale Körnungen

# 4.2.1 Bewertungsmaßstäbe

# 4.2.1.1 Fraktale Größenverteilung von Oberfläche und Porenvolumen

In Schüttungen aus körnigem Material sind Porendurchmesser, Porenvolumen und Porenoberfläche wichtige Größen. Alle filtrationsrelevanten Prozesse wirken dabei skalenspezifisch. Die fraktalen Verteilungen von Porenvolumen und Oberfläche lassen sich veranschaulichen, indem man für eine Kugel mit variierendem Durchmesser d, das jeweils zugängliche Volumen, bzw. die zugängliche Oberfläche bestimmt.

Für das Durchmesserintervall vom makroskopischen bis in den Molekularbereich werden orientierende Verteilungsfunktionen in Abhängigkeit vom Durchmesser d über einbeschriebene Kugeln/Kreise postuliert (SCHÖPKE & BALKE 2015), Abb. 4.2-1. Diese aus verschiedenen Messungen zusammengestellten orientierenden Verteilungs-

funktionen der Porosität  $n_P$  Gl.(4.2-2), bzw. der Oberfläche O<sub>F</sub> Gl.(4.2-1) sind mit Strömungs- und Reaktionsprozessen verknüpft, Abb. 4.2-2.

$$n_{\rm P}(d) = F_{\rm PV}(d) = \int_{0}^{d_{\rm max}} n_{\rm Px}(d) \cdot \partial d \qquad d_{\rm max} \ll \infty$$
(4.2-1)

$$\mathbf{O}_{\mathrm{F}}(\mathbf{d}) = \mathbf{F}_{\mathrm{OF}}(\mathbf{d}) = \int_{0}^{d_{\mathrm{max}}} \mathbf{O}_{\mathrm{Fx}}(\mathbf{d}) \cdot \partial \mathbf{d}$$
(4.2-2)

Differenziert gelten für die Häufigkeitsverteilungsfunktionen der Porosität  $n_{Px}(d)$  Gl.(4.2-3) und der Oberfläche O<sub>Fx</sub>(d) Gl.(4.2-4).

$$n_{Px}(d) = \frac{\partial}{\partial d} F_{PV}(d)$$
(4.2-3)

$$O_{Fx}(d) = \frac{\partial}{\partial d} F_{OF}(d)$$
(4.2-4)

Solange keine geeigneten Messmethoden mit spezifischer Software eingesetzt werden, dienen diese Darstellungen hauptsächlich zur Erkennung dominierender Skalen im Porensystem.

Die Fließstrecken in Naturräumen sind in der Regel heterogen aufgebaut und enthalten nicht oder wenig durchflossene Bereiche - die Toträume n<sub>Tot</sub>. Diese engen im Maßstab von Metern bis Kilometern den durchflossenen Porenraum ein und sind in der Makroporosität n<sub>Pm</sub> enthalten, Abb. 4.2-2. Den Toträumen lassen sich keine Grenzflächen zuordnen. Die über Pumpversuche ermittelte im Dezimeter bis Meterbereich definierte effektive oder nutzbare Porosität neff bestimmt zusammen mit kleineren Toträumen und den Kornverteilungen das Strömungsverhalten um den Brunnen herum und wird meist auf repräsentative größere Bereiche von Grundwasserleitern übertragen. Das erklärt auch die meist niedrigeren effektiven Porositäten im Ergebnis von Pumpversuchen im Vergleich zu den aus Sedimentproben auf Zentimeterskalen ermittelten n<sub>P</sub>, Pkt. 9.8. In diesem Bereich liegt auch die den Strömungswiderstand bestimmende Scherfläche. Bei feinkörnigen oder bindigen Materialien begrenzt die Adsorptions- oder Haftwasserschicht die strömungswirksame Porosität. Die Modellgrößen äquivalenter Kugeldurchmesser dw und der Zylinderporendurchmesser sind noch größer als die noch passierbare Porenverengung d<sub>P,min</sub>, die den theoretischen Siebdurchmesser der Schüttung einschätzt, Gl.(3.4-3), Pkt. 3.4.1.

Die Diffusion durch die strömungsabhängige *ruhende Grenzschicht*  $\delta$  der Scherfläche bestimmt die Diffusion an die stationären Festphasenpartikel mit deren inneren Kornporosität, z. B. von Aktivkohle, makroporösen Ionenaustauschern oder Feinkornaggregaten. Die Porenradienverteilung, und damit die der Innerporenvolumen und oberfläche wird u. a. durch Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die Durchmesser von Makro-, Meso- und Mikroporen bestimmen auch die Zugänglichkeit verschieden großer Moleküle an die Adsorptionsoberfläche. Die BET-Oberfläche gibt die maximal für die Adsorption verfügbare Oberfläche an und wird über die monomolekulare Stickstoffbelegung bestimmt. An der Korngrenze reduziert sich der Durchmesser und das Porenvolumen sprunghaft, was bei porösen Partikeln mit einem Sprung zu großen Oberflächen verbunden ist.



Abb. 4.2-1: Schematische Füllung des Porensystems mit Kreisen/Kugeln unterschiedlicher Durchmesser. Links: Schnitt Abb. 4.1-1. Rechts: Ferrosorp<sup>®</sup>-Korngefüge (SCHÖPKE & BALKE 2015).



Abb. 4.2-2: Integrale Verteilungen des zugänglichen Porenvolumens  $n_P$  (links) und der zugehörigen Oberfläche  $O_F$  (rechts) in Abhängigkeit vom Durchmesser der eingepassten Kugel. Die Verteilungsfunktion für die Porosität  $n_{Px}(d)$  Gl.(4.2-3) ist als graue Fläche nichtmaßstäblich eingezeichnet. Darin sind die Definitionsbereiche charakteristischer Größen farblich markiert angegeben. Darunter sind die Wirkungsbereiche von Diffusion und Advektion und der Größenbereich für das Porengel angegeben. Die Toträume der Makroporosität sind gepunktet.

# 4.2.1.2 Repräsentative Kompartimente

Vorgängen auf einer Skalenebene können versuchstechnisch nur auf Volumen- und Zeiteinmaßstäben durchgeführt werden, die diese Skalen auch repräsentieren. Die untere Schranke des räumlichen und zeitlichen Auflösungsvermögens stellen das repräsentative <u>Elementarvolumen REV</u> und die <u>repräsentative Elementarzeit REZ</u> dar. Das REV muss groß im Vergleich zu den charakteristischen Abmessungen der Heterogenitäten, und andererseits klein zu dem Bereich sein, auf den die Ergebnisse extrapoliert werden sollen. Das REV einer eindimensionalen Strömung durch ein poröses körniges Medium umfasst ein Bündel Stromlinien (Stromfäden), die ein repräsentatives Strömungsrohr definieren. Dessen Fließweg L liegt über der Skalenebene des Porengerüstes, Gl.(4.2-5). In der REZ ist die Einstellungszeit für lokale Gleichgewichte zu berücksichtigen (BUSCH et al. 1993).

Unter diesen Mindestbedingungen für ein Repräsentatives Elementarvolumen lassen sich die Prozesse im Porensystem wie ein Kontinuum beschreiben. Die Beschaffenheit c(L) wird dann erst zu einer integralen Größe über den Fließquerschnitt am Fließweg L.

# 4.2.1.3 Arbeitsbereiche von Vorgängen und Verfahren in Technik und Umwelt

In das Schema Abb. 4.2-2 lassen sich die relevanten Wirkungen von Verfahren der Wasserbehandlung in Technik und Umwelt einordnen, Abb. 4.2-3. Die über hydrogeologische Modelle ermittelten Grundwasserströmungsfelder reichen bis in den Kilometermaßstab. Dabei gehen die den Strömungsquerschnitt einengenden Toträume und Heterogenitäten als Makroporosität n<sub>Pm</sub> ein. Die Stromröhren werden dabei um diese Toträume herum geleitet. Die Filtration in der technischen Wasserbehandlung reicht dagegen nur bis in den Metermaßstab. Toträume werden dabei technologisch minimiert, weshalb die Makroporosität praktisch keine Rolle spielt. Die Geometrie des Porensystems bestimmt u. a. die Partikelabscheidung. Die Porenlösung korrespondiert diffusiv über Filmkinetik mit dem Kornporensystem. Das Porengel ist Teil des Korngerüstes. Eine Reihe chemischer Prozesse, wie der Adsorption, laufen im Korninneren ab. Im molekularen bis in den Porenbereich dominiert die Diffusion und ab dem Haftwasserbereich der Transport über die Porenlösung (Advektion), Abb. 4.2-2.

85 Filtrationsprozesse in Natur und Technik





## 4.2.2 Porengrundwasserleiter

Pleistozäne Sedimente liegen meist in Schichtpaketen mit häufiger Feinschichtung aus gut sortierten Körnungen, sowie Schluff- oder Tonlinsen (Stauer) vor. Darin sind auch größere Steine und ggf. Braunkohlepartikel eingebettet. Im Gefüge füllen kleinere Partikel im Verhältnis zu homogenen Schüttungen freien Porenraum aus, Abb. 4.2-4. Die Korngrößenverteilungen werden aus Mischproben der an Bohrkernen zu erkennenden Feinstruktur ermittelt und weisen damit eine größere Ungleichförmigkeit als die Feinstrukturschichten auf Abb. 4.2-5.

Bei der Braunkohleförderung im Tagebau wird der Abraum aus Materialien verschiedener geologischen Formationen vermischt verkippt (*verkrümelt*). Die dabei aus bindigen Schichten (hier Geschiebemergel in Stauern) gebildeten Feinkornaggregate enthalten ein enges Mikroporensystem mit großem Adsorptionswasseranteil und ist mit der mobilen Porenlösung nur diffusiv gekoppelt, Abb. 4.2-6. Diese *Pseudopartikel* bestehen aus dem nahezu undurchlässigen Korngerüst des Geschiebemergels, welches mit plättchenförmigen (Ton-) Mineralen ausgefüllt ist, Abb. 4.2-8.

Für grobpartikuläres Material lässt sich keine BET-Oberfläche bestimmen, Abb. 4.2-7. Die Adsorptionsoberflächen können behelfsweise über deren Kationenaustauschkapazität bei einer Adsorptionsplatzdichte von ca. 1,2 nm<sup>-1</sup>(Quarz) geschätzt und mit der aus der Korngrößenverteilung ermittelten verglichen werden.



Abb. 4.2-4: Streuprobe (links) und Gefügeschnitt (rechts) durch die Probe P0\_15,4 (SCHOPKE et al. 2020) des pleistozänen Grundwasserleiters an der Ruhlmühle.



Abb. 4.2-5: Zusammensetzung der Korngrößenverteilungen des Grundwasserleiters P0\_15,4 (SCHÖPKE et al. 2020) aus dem Unterkorn (< 63 μm) den drei logarithmisch normalverteilten Körnungen A, B, C. (Nach Pkt. 9.1.2.2 berechnete Verteilungen gestrichelt, gemessen durchgezogen). Die Porosität np wurde über Pixelzählung ermittelt.</li>



Abb. 4.2-6: Anschliff einer Kippengrundwasserleiterprobe vom Skadodamm (SB2\_17,5m SCHÖPKE et al. 2011) in der pleistozäne Sande mit Geschiebemergel vermischt wurden. Der Mergel bildet die markierten Feinkornaggregate (Pseudopartikel, gepunktet umrissen). Die korngerüstbildenden Partikel liegen im Größenbereich über 63 μm.

Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 4.2-7: Konstruierte Verteilungen von Porenoberfläche und -volumen für den pleistozänen P0\_15,4 (links) und den Kippengrundwasserleiter SB2\_17,5 (rechts,). Unterhalb der Scherfläche lassen sich keine Oberflächen angeben nach SCHÖPKE et al. (2011).



Abb. 4.2-8: Gefügeschnitt von verkippten Geschiebemergelbrocken (SB1\_19,5m) mit verfülltem Porensystem aus Alumosilikaten und einigen Schwermineralpartikeln (weiße Punkte).

#### 4.2.3 Durchströmter Gesteinsbruch aus Sandstein

SCHÖPKE & KOCH<sup>\*</sup> (2007) setzten Sandsteinbruch aus einer ehemaligen Urangrube, der Trümmerfelder des Laugungsbergbaus repräsentierte, in Filterversuchen ein. In diesen bergbaubeeinflussten Sandsteinformationen erstrecken sich die klüftigen Porensysteme über mehreren Skalen. Die Partikel des *Weißen Sandsteins* setzen sich aus gesintertem Feinsand mit durchgängigem inneren Porensystem (Totraum) zusammen und ist mit der strömenden Porenlösung diffusiv gekoppelt, Abb. 4.2-9. Die zeitabhängige Eindringtiefe von Stoffen aus der Porenlösung wurde modelliert, Pkt. 8.3.4.2. Abb. 8.3-9. Der horizontal mit diesem Gesteinsbruch betriebene Horizontalfilter ließ sich durch zwei unterschiedlich schnell durchflossenen Stromröhren beschreiben, Abb. 4.2-10.

Ralph Schöpke



Abb. 4.2-9: Gesteinsbruch aus Sandstein (links), Partikelschnitt (oben mitte) mit Porensystem (oben rechts) und Verteilung der den Sandstein bildenden Feinsandes (unten), SCHÖPKE & KOCH<sup>\*</sup> (2007).



Abb. 4.2-10: Links: Konstruierte Verteilung von Porenoberfläche und -volumen für eine Fließstrecke aus Gesteinsbruch (SCHÖPKE & KOCH<sup>\*</sup> 2007). Rechts: Aufteilung des Stromröhrenvolumens in die immobile Feststoffmatrix, die nur diffusiv zugänglichen Toträume (Partikelporosität) und den von der mobilen Porenlösung durchströmten Anteil (SCHÖPKE & THÜRMER<sup>\*</sup> 2011a).

#### 4.2.4 Gekörntes Eisenhydroxidadsorbens (Ferrosorp®)

Das aus der Grubenwasserbehandlung, überwiegend aus Eisenhydroxidgel bestehende gekörnte Filtermaterial wird zur Adsorption von unerwünschten Wasserinhaltsstoffen, wie Phosphat, Arsenat und Schwermetallen in der Abwasserbehandlung und Aquaristik eingesetzt, Abb. 4.2-11. Dieses mikroporöse Gel hat eine hohe adsorptiv wirkende innere Oberfläche, Tab. 4.2-1. Durchströmte Porosität und die adsorptiv wirkenden Kornporosität sind durch die stationäre Adsorptionswasserschicht an der Kornoberfläche getrennt.



- Abb. 4.2-11: Gekörntes Eisenhydroxidadsorbens (Ferrosorp<sup>®</sup>) und Kornschnitt (BALKE & SCHÖPKE<sup>\*</sup> 2009). Der dunkle Kornrand im Schnitt rechts steht in keinen Zusammenhang mit den Adsorptionseigenschaften des Materials, und wird auf den Trocknungsprozess zurückgeführt.
- Tab. 4.2-1:Quecksilberporosimetrisch ermittelte Porenradienverteilung (links) vom Material<br/>FerroSorp<sup>®</sup> Plus mit den daraus folgenden Parametern (rechts) (BALKE & SCHÖPKE\*<br/>2009).





Abb. 4.2-12: Konstruierte Verteilung von Porenoberfläche und -volumen für das gekörnte Eisenhydroxidgel (BALKE & SCHÖPKE<sup>\*</sup> 2009).

# 4.2.5 Porengele an inerten Kornoberflächen

## 4.2.5.1 Strukturbildende Minerale

Porengele können unterschiedlich strukturiert sein. Feste amorphe und kristalline Phasen bilden eine Grundstruktur, in die Mikroorganismen, organische, sowie anorganische Phasen eingelagert sind. Zu den häufig strukturbildenden Materialien der Porengele zählen:

- o Eisen- und Manganoxidhydrate,
- o Calcium-, Magnesium- und Eisencarbonate,
- o Alumosilikate, darunter Tonminerale,
- o schwerabbaubare organische Strukturen, wie Braunkohle, Torf oder Pflanzenreste, sowie
- o Mikroorganismen und Biofilme.

Mikroorganismen und Huminstoffe sind darin eingebettet und reagieren mit der vorbeiströmenden Porenlösung. Die Grundstruktur aus festen Materialien ist meist resistent gegenüber kleinen Milieuschwankungen (pH, Ionenzusammensetzung, Redox). Strukturen aus lockeren Verbindungen von Feinpartikeln (Tonminerale) mit begrenzt löslichen Huminstoffen und Biofilmen können dagegen bei kleineren Milieuänderungen instabil werden, Pkt. 10.4. Die feste Grundstruktur dieser Porengele lässt sich elektronenmikroskopisch untersuchen, während die Strukturaufklärung von Biofilmen und organischen Belägen spezifische Methoden erfordert.

#### 4.2.5.2 Hydroxidstrukturen

Bei der Enteisenung und Entmanganung von Grundwässern werden die Filtermaterialkörner von autokatalytisch wirkenden Reaktionsprodukten ummantelt, Abb. 4.2-13. Bei bevorzugter biologischer Enteisenung entstehen verockerte dendritischen Strukturen. Die anorganische Zusammensetzung der chemischen und biologischen Ausfällungen unterscheiden sich nicht voneinander. In den von KOCH & SCHÖPKE<sup>\*</sup> (2008 untersuchten Füllkörpern einer Grubenwasserbehandlungsanlage der Wismut GmbH wurden Arsen und Spuren von Uran mit in den Belag eingelagert, Abb. 4.2-14 und Abb. 4.2-15. Ähnliche Beläge sind auch in Enteisenungsfiltern zu finden.



Abb. 4.2-13: Gefügeschnitte mit Kornbelägen (Porengel). Links: Quarzkorn mit Eisenhydroxidbelag und Sand (Quarz)/Dolomit-Gemisch nach Durchfluss von saurem AMD (rechts), (SCHÖPKE<sup>\*</sup> 2002).



Abb. 4.2-14: Schichtung des einem Rieselerfüllkörpers angelagerten Porengels. (Bruchkante mit vergrößerten Details, grün Bakterienablagerungen, braun autokatalytische Reaktionsprodukte, KOCH & SCHÖPKE<sup>\*</sup> 2008).



Abb. 4.2-15: Produkte von Eisenoxidierern (*Thiobacillus ferrooxidans*, KOCH & SCHÖPKE<sup>\*</sup> 2008).

# 4.2.5.3 Carbonatstrukturen

Carbonate bilden gegenüber Eisen- und Manganoxidhydraten kompaktere Strukturen. Bei Laborversuchen zur Neutralisation von bergbauversauertem sauren Wasser (AMD) in Gemischen aus Kippensand und Dolomit bzw. Calcit bildeten sich carbonatische Beläge, SCHÖPKE<sup>\*</sup> (2002) und SCHÖPKE (2024). Nach pH-Erhöhung durch Lösung des Materials fiel im aeroben Milieu Eisenhydroxid aus und bildete die äußere helle Kruste um die Dolomitkörner und überzog in dünnerer Schicht die Quarzpartikel des Sandes, Abb. 4.2-16. Das dabei freigesetzte Calcium fiel mit dem Sulfat des Tagebauseewassers als Gips aus. Die Materialoberflächen wurden durch die Reaktionsprodukte Eisenhydroxid und Gips passiviert. Zwischen der passivierenden Schicht und dem Dolomit/Calcitkorn entstand ein Spalt aus aufgelöstem Material.

#### 4.2.5.4 Biofilme

Die von den Mikroorganismen produzierten <u>ExtraPolymeren Substanzen (EPS)</u> reichern sich zusammen mit organischen Wasserinhaltsstoffen (u. a. Huminstoffe) im Porengel an, Abb. 4.2-17 unten. Deren Einfluss auf die hydrochemischen Eigenschaften des Materials ist weitgehend unbekannt. Schätzungen gehen von 60 mg/kg Biomasse bei ca. 20 % organischem Kohlenstoff aus, Pkt. 7.5.

Ralph Schöpke



Abb. 4.2-16: Oben: Kornoberfläche mit bei der Präparation aufgeplatztem Belag (Streupräparat links) und stark erodierter Rand eines Calcitkorns aus einer im Versuch simulierten Reaktiven Wand (Schnitt rechts) SCHÖPKE<sup>\*</sup> (2002). Unten: Phasengrenzfläche (Schnitt), die sich bei der Neutralisation von Tagebauseewasser an einem Calcitkorn bildete (SCHÖPKE & THÜRMER\* 2012).



Abb. 4.2-17: Fluoreszensmikroskopische Aufnahmen von gealtertem Biofilm mit überwiegend toter Biomasse (oben links) und von frischem Belag (oben rechts) mit lebenden Mikroorganismen, SCHÖPKE et al. (2013). Unten: Zell-Mineral-Assoziationen (Zellen falschfarben orange) nach PERCAK-DENNETT et al. (2017).

#### 4.2.6 Reaktive Mischkörnungen mit metallischem Eisen Fe<sup>0</sup>

Dieses Fallbeispiel stammt aus der Auswertung von Labor-Filterversuchen zur Entfernung von As, Cd, Ni aus einer Grundwasseraltlast einer Nickelhütte, SCHÖPKE & THÜRMER\* (2012) über eine Reaktiven Wand, bestehend aus Fe<sup>0</sup>/CaCO<sub>3</sub>/Kies. Dabei

wurden metallisches Eisen und Calcit aufgelöst und Metallcarbonate abgeschieden. Der Belag am Carbonatkorn bestand hauptsächlich aus wechselnden Anteilen von arsenhaltigem Eisenhydroxid und Tonmineralen, Abb. 4.2-18. Die Fällungsprodukte bildeten diffusionshemmende Schichten auf den Kornoberflächen und reicherten sich auch in Porenzwickeln an, Abb. 4.2-19. An den eingesetzten Stahlpartikeln erreichte die Belagsschicht Mächtigkeiten zwischen 0,6 µm und 20 µm.



Abb. 4.2-18: Fe<sup>0</sup>/Kalkstein-Granulat aus einem Versuchsfilter zur Simulation einer Reaktiven Wand (Streuprobe links oben) und Detailausschnitt von der belegten Oberfläche (rechts oben), sowie den Kornverteilungen der abgeschiedenen Partikel (unten), (SCHÖPKE & THÜRMER<sup>\*</sup> 2012).



Abb. 4.2-19: Ausschnittvergrößerung eines Kornzwickels mit der Grenzschicht am Eisenkorn um 0,6 µm.

#### 4.2.7 Verschluss der Kornporosität

Bei der Behandlung von bergbauversauertem Sandstein durch Neutralisation der mobilen Porenlösung beobachteten SCHÖPKE & THÜRMER\* (2010) den Verschluss der

Kornporosität durch Neubildung von Tonmineralen, Abb. 4.2-20. Die im Korninneren noch enthaltene saure Lösung wurde dabei konserviert, SCHÖPKE (2024).



Abb. 4.2-20: Schnitte durch eine Korngefüge aus Sandsteinpartikeln durch Mineralneubildungen (SCHÖPKE (2024).

# 4.3 Durchströmte Filtermedien

# 4.3.1 Berechnungsverfahren für die Durchlässigkeitsbeiwerte (k<sub>f</sub>) von Grundwasserleitern

In der Hydrogeologie werden eine ganze Reihe empirischer Berechnungsalgorithmen für die Ermittlung der Durchlässigkeitsbeiwerte  $k_f$  von Grundwasserleitern über Korngrößenverteilungen angewandt. Präzisiert werden diese Berechnungen durch Auswertung von Pumpversuchen und Anpassung der gemessenen Grundwasserstände (Standrohrspiegelhöhen) an Strömungsmodelle. Die ermittelten  $k_f$ -Werte und Porositäten  $n_{Pm}$  repräsentieren den jeweils betrachteten Teil des Grundwasserleiters einschließlich aller Toträume und Heterogenitäten und bilanzieren damit den großräumigen Grundwassermassentransport. Die verwendeten Porositäten  $n_{Pm}$  liegen deshalb unter den aus einzelnen Bohrkernen elektronenmikroskopisch und/oder in ausgestochenen Durchflusszellen bestimmten Werten, Pkt. 4.2.1.1.

Die bekannten Verfahren zur Ermittlung der hydraulischen Durchlässigkeiten ( $k_{f}$ -Werte) aus Kornverteilungen werden u. a. in BUSCH et al. (1993) oder SZYMCZAK et al. (2009) zusammengefasst. Der  $k_{f}$ -Wert [m/s] wird aus einem Perzentil des Korndurchmessers  $d_x$  [mm] und der Ungleichförmigkeit U [1] ermittelt, Gl.(4.3-1) bis Gl.(4.3-6).

Das Verfahren von HAZEN ist anwendbar für Sande mit  $0, 1 < d_{10} < 0, 6$  mm, Gl.(4.3-1).

$$k_{f} = 0.0116 \cdot d_{10}^{2} \qquad 1 < U < 5 \qquad (4.3-1)$$

Das Verfahren von BEYER wird für Sande im Durchlässigkeitsbereich von

 $2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} < k_f < 4 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  angewendet, Gl.(4.3-2)

$$k_f = C(U) \cdot d_{10}^2$$
 (4.3-2)

mit den Randbedingungen für die Ungleichförmigkeit U, Gl.(4.3-3) bis Gl.(4.3-5).

$$C(U) = 0.01 \cdot \begin{pmatrix} 1.452405 - 0.321185U + 0.07894U^{2} \\ -0.01089U^{3} + 0.00075U^{4} - 0.00002U^{5} \end{pmatrix} \qquad 1 < U < 12$$
(4.3-3)

$$C(U) = 0.01 \cdot (0.722 + 0.0092(12 - U))$$
 12 < U < 20 (4.3-4)

$$C(U) = 0,000648$$

SZYMCZAK et al. (2009) geben eine brauchbare Näherung für Geschiebeböden an, Gl.(4.3-6).

U > 20

(4.3-5)

$$k_{f} = 0,0036 \cdot d_{20}^{2,3} \qquad \qquad 10^{-8} < k_{f} < 10^{-6} \text{m/s} \\ d_{10} < 0,02 \text{ mm; } d_{20} > 0,002 \text{ mm} \end{cases}$$
(4.3-6)

Das Verfahren von Kaubisch (zit. BILEK 2004) berücksichtigt die starke Korrelation zwischen der Unterkornfraktion UT < 0,063 mm und dem Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  in Kippensedimenten, Gl.(4.3-7).

$$k_{f} = 10^{0.0005UT^{2}-0.12UT-3.59}$$
 10%

BILEK (2004) verwendet für die Unterkornfraktion UT <  $63\mu$ m und SZYMCZAK et al. (2009) bezeichnet die Fraktion UT <  $20\,\mu$ m als Pellit. Dieser lässt sich auch aus der Gamma-Intensität bei bohrlochphysikalischen Untersuchungen ermitteln. HOUBEN & BLÜMEL (2017) bieten darüber hinaus weitere, für die Automatisierung der Durchlässigkeits- und Porositätsbestimmung aus Kornverteilungskurven, geeignete Methoden an.

Zunehmend werden auch Verfahren auf der Basis der Kozeny-Carmann-Gleichung eingesetzt, sowie fraktale Eigenschaften des Porensystems beachtet (ZHU 2023, PAVÓN-DOMÍNGUEZ & DÍAZ-JIMÉNEZ 2023), sowie Gl.(3.5-16) und Gl.(3.5-18) in Pkt. 3.5.

Der wirksame Korndurchmesser  $d_w$  im Verfahren nach WITTMANN entspricht dem äquivalenten Kugeldurchmesser. Für die Ermittlung werden die Siebfraktionen nach einer diskretisierten Form von Gl.(4.1-14) bzw. Gl.(9.8-1) in Pkt. 9.8.2 ausgewertet.

$$k_{f} = 0.0416 \cdot \frac{n_{p}^{3}}{(1 - n_{p})^{2}} \cdot d_{w}^{2}$$
 Temp = 10°C,  $k_{f} > 10^{-8} \text{ m/s}$  (4.3-8)

Gl.(4.3-8) ist identisch mit Gl.(3.5-18) mit dem Umwegfaktor  $f_L = 1,59$  statt  $f_L = 1,44$  (Pkt. 3.5.3). Auch über die Betrachtung der Feinkornfraktion als *Porenraumfüllung* kann deren Wirkung auf die Durchlässigkeit berechnet werden, Pkt. 5.2.1.3. Erhebliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Methoden ermittelten SCHÖPKE et al. (2011) über Vergleichsrechnungen mit Erkundungsergebnissen des Kippengrundwasserleiters *Skadodamm*.

# 4.3.2 Dispersivität von Filtern und Fließstrecken

#### 4.3.2.1 Definition der Dispersivität α

Die Rückvermischung in einer als Strömungsrohr (Pkt. 3.2.2) betrachteten Fließstrecke, charakterisiert durch den effektiven axialen Mischkoeffizient (Dispersionskoeffizient)

 $D_L$  für Grundwasserströmungen leiten APPELO & POSTMA (1993) aus der *Peclet*-Zahl ab, Gl.(4.3-9). Diese gleicht formal der Bodenstein-Zahl Bo in der chemischen Verfahrenstechnik, Gl.(3.2-5) bzw. Gl.(3.2-6). Auch RAUSCH et al. (2002) und HAGEN (1993) formulieren  $D_L$  für Porenkanäle im Grundwasserleiter über die *Peclet*-Zahl, Gl.(4.3-9).

$$Pe = \frac{v_{Pore} \cdot d_{w}}{D_{L}} = \frac{f_{L} \cdot v_{f} \cdot d_{w}}{n_{P} \cdot D_{L}}$$
(4.3-9)

Dabei wird die Porenkanalgeschwindigkeit v<sub>Pore</sub> über die Tortuosität  $f_L$  und die Porosität  $n_P$  auf die Filtergeschwindigkeit bezogen. Der effektive axiale Mischkoeffizient  $D_L$  setzt sich aus der molekularen Diffusion und der Makrodispersion  $\alpha$  (Rückvermischung als Dispersivität) zusammen, Gl.(4.3-10).

$$D_{L} = \frac{D_{f}}{f_{L}^{2}} + \alpha_{L} v \tag{4.3-10}$$

Im Verhältnis zur Dispersivität kann die molekulare Diffusion D<sub>f</sub> vernachlässigt werden. Erst ab Pe < 0,5 kontrolliert dagegen die molekulare Diffusion die axiale Dispersion. Die Dispersion ist bei hohen Peclet-Zahlen für einen vorgegebenen Weg unabhängig von der Fließzeit bzw. Filtergeschwindigkeit und eine charakteristische Eigenschaft poröser Medien, Gl.(4.3-11).

$$\alpha_{\rm L} = \frac{\mathbf{n}_{\rm P} \cdot \mathbf{D}_{\rm L}}{\mathbf{f}_{\rm L} \cdot \mathbf{v}_{\rm f}} \tag{4.3-11}$$

Die Makrodispersivität von Grundwasserleitern ist dagegen skalenabhängig.

#### 4.3.2.2 Skalenabhängigkeit der Dispersivität

Heterogenitäten im Korngefüge und auf der Fließstrecke führen zu unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten paralleler Fließwege und verursachen die Makrodispersion auf Grundwasserfließstrecken. Die Dispersionsvorgänge im Skalenbereich zwischen dem Porensystem und ausgedehnten Grundwasserleitern werden eingeteilt in:

α1) Korngerüstbedingte Dispersion

- ➢ Geschwindigkeitsprofil innerhalb einer Pore.
- > Diffusiver Austausch mit dem nicht durchströmten Porengel und der Kornporosität.
- Unterschiedliche Abstandsgeschwindigkeiten durch die Porendurchmesserverteilung aber mit untereinander gekoppelten Stromfäden.

 $\alpha 2$ ) Kleinskalige Makrodispersion

- Umlenkung der Strömung durch kleinskalige inhomogene Kornstrukturen, z. B. Steine oder linsenförmige Schichtungen.
- Die unterschiedlichen Stromfäden korrespondieren noch über transversale Dispersion.

 $\alpha$ 3) Makrodispersion

- Geologisch strukturierte Fließwege, wobei sich Stromröhren mit unterschiedlichen Abstandsgeschwindigkeiten und Eigenschaften der Feststoffmatrix abgrenzen lassen.
- Von einander entfernte Stromröhren können nicht mehr über transversale Dispersion kommunizieren.
- Die Dispersion in abgegrenzten Stromröhren ist niedriger als die Dispersion für den gesamten Fließquerschnitt, der z. B. über Filterbrunnen gemittelt erfasst wird.

Ab der kleinskaligen Dispersion ( $\alpha 2$ ) spielt zunehmend die Anisotropie der Fließvorgänge eine Rolle. Orthogonal zur Strömungsrichtung nehmen transversale Dispersivitätseinflüsse D<sub>T</sub> zu, (Abb. 4.3-1).

#### 4.3.2.3 Empirische Richtwerte für die Dispersivität

Für hydrodynamische axiale Dispersionskoeffizienten in Wasseraufbereitungsfiltern recherchierte GIMBEL (1984) Gl.(4.3-12).

$$D_{L} \approx 1.8...2, 2 \cdot v_{f} \cdot \frac{d_{w}}{n_{p}}$$

$$(4.3-12)$$

Diese werden hauptsächlich auf die Korngerüstbedingte Dispersion ( $\alpha$ 1) zurückgeführt.

Weitere Schätzmethoden für die Makrodispersivität gehen von der Streuung des k<sub>f</sub>-Wertes aus, Tab. 4.3-1.

Die longitudinale Makrodispersivität schätzt ENZMANN (2000) aus der statistischen Verteilung der Durchlässigkeiten, Gl.(4.3-13). Die Streuung der Einzelwerte um die Mittelwerte bestimmt dabei das Anwachsen der Dispersivität.

$$\alpha_{\rm L} = \left(\frac{\text{Stabw}(\ln(k_{\rm f}))}{\text{Mitte}(\ln(k_{\rm f}))}\right) \cdot \text{const}$$
(4.3-13)

Dabei gibt const [m] die Korrelationslänge für die  $k_f$ -Wertverteilung an. Die sicherlich horizontal gemeinte Korrelationslänge ist aus punktuellen Erkundungsbohrungen praktisch nur mit großem Aufwand zu ermitteln.

SCHÖPKE et al. (2020) schätzten die longitudinale Dispersivität  $\alpha_L$  eines pleistozänen Grundwasserleiter über die vertikale k<sub>f</sub>-Verteilung, Pkt. 9.8.5. Für den pleistozänen Grundwasserleiter *Ruhlmühle* ermittelten sie folgende unterschiedliche Dispersivitäten:

$\triangleright$	Tracerdurchbruch:	$\alpha_{\rm L} = 0.2$ bis 0.6 m

- $k_{\rm f} {\rm Statistik:} \qquad \alpha_{\rm L} = 0,21 \ {\rm m}$
- > Fließstreckensimulationen  $\alpha_L = 1$  bis 2 m

Ralph Schöpke



Abb. 4.3-1: Skalensprünge von der korngerüstbedingten Dispersion über die kleinskalige zur Makrodispersion.

Tab. 4.3-1:         Zusammenstellung verschiedener Angaben zur Dispersivität	t.
--	----

Definitionsbereich, Quelle	Definition	Gl.
Mikrodispersivität (APPELO & POSTMA 1993)	$\alpha_{\rm L} \approx 3.5 \cdot d_{10}$	(4.3-14)
Mikrodispersivität (KOBUS 1992)	$\alpha_{\rm L} \approx d_{50}$	(4.3-15)
Axiale Dispersion in Wasseraufbereitungsfilter nach Gl.(4.3-12)	$\alpha_{\rm L} \approx 1, 82, 2 \cdot d_{\rm w}$	(4.3-12)
Makrodispersivität (APPELO & POSTMA 1993)	$\alpha_{\rm L} \approx 0.1 \cdot L$	(4.3-16)

DAVID et al. (1998) schlagen beim Übergang auf mehrere Raumdimensionen die Verwendung einer quer zur Strömungsrichtung wirkende transversale Dispersivität  $\alpha_{T}$  vor, Gl.(4.3-17).

$$\alpha_{\rm T} \approx \frac{1}{20} \alpha_{\rm L} \tag{4.3-17}$$

Die transversale Dispersion ist horizontal um etwa 1-2 Größenordnungen kleiner als die longitudinale Dispersion und soll vertikal im Bereich der molekularen Diffusion liegen. Diese Schätzungen sind im Einzelfall zu überprüfen.

# 5 Reaktionen in durchströmten Filtern

# 5.1 Modellansatz für den Partikelrückhalt im Porensystem

Die Beschreibung der Tiefenfiltration definierte GIMBEL (1984) Randbedingungen für eine differenzielle Filterschicht  $\partial L$ :

- eine Massen- bzw. Volumenbilanz,
- einen kinetischen Ansatz, der den Stoffübergang von der strömenden Phase an die stationäre Matrix beschreibt und einen
- hydraulischen Ansatz zur Beschreibung des Druckverlustes.

Die Abscheidung von Partikeln in Porensystemen (Filter) beruht auf mindestens drei Mechanismen, GIMBEL (1984).

1) Abscheidung der Teilchen auf Grund der Einschnürung von Stromlinien und/oder der endlichen Teilabmessungen.

Geht man davon aus, dass sich ein kugelförmiges Teilchen mit seinem Mittelpunkt auf einer Stromlinie bewegt, so kommt es zum Kontakt zwischen Partikel und Filterkornoberfläche, wenn der Abstand zwischen Stromlinie und Kornoberfläche kleiner als der Partikelradius wird. Dieser Mechanismus, der eigentlich nur eine Randbedingung darstellt, wird meist als Sperreffekt oder Interception bezeichnet.

Soll ein Teilchen die Stromlinie, auf der es sich befindet, verlassen, so sind dazu entsprechende, am Teilchen angreifende Kräfte erforderlich. Hierbei werden insbesondere berücksichtigt.

2) Die Gewichtskraft:

Die suspendierten Partikel können auf Grund ihres Sedimentationsvermögens die Stromlinie verlassen. Dieser Mechanismus ist für Teilchen mit relativ großem Dichteunterschied zur Flüssigkeit mit einem Durchmesser über 1 µm bedeutend.

3) Die stochastische Kraft aufgrund der thermischen Bewegung:

Mit abnehmender Größe unterliegen die Teilchen zunehmend der Brown'schen Bewegung. Dieser Mechanismus ist bei Partikelgrößen unter ca. 1 µm von Bedeutung.

Hinzu kommen verschiedene Wechselwirkungen der Teilchen mit dem Porengel (Adsorption, Adhäsion, ...) und deren Ablösung durch Scherkräfte im Porensystem.

Unter der Voraussetzung, dass keine gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen dispergierten Teilchen vorliegt, wird für jede elementaren Filterschicht der Länge  $\Delta L = d_w$  ein Abscheidegrad  $\gamma$  postuliert. Dieser beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen in der elementaren Filterschicht zurückgehalten wird, Gl.(5.1-1). Genau genommen müsste man die Porosität in den Abstand  $\Delta L = d_w/(1-n_P)$  hineinrechnen.

$$\lambda \approx \frac{\gamma}{d_w}$$
 für  $\gamma \ll 1$  (5.1-1)

Daraus folgt der Filterkoeffizient  $\lambda$  für die exponentielle Abnahme der Partikelkonzentration c<sub>Pi</sub>, Gl.(5.1-2).

$$\frac{\partial c_{\rm Pi}}{\partial L} = -\lambda \cdot c_{\rm Pi} \tag{5.1-2}$$

Alle weiteren Einflüsse, zusammengefasst im Parametervektor Y, bilden Funktionen für  $\lambda$  und  $\gamma$ , Gl.(5.1-3).

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda_0 \left( \vec{\mathbf{Y}} \right) \cdot \mathbf{f}_\lambda \left( \mathbf{c}_{\mathbf{v}}, \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{v}}, \vec{\mathbf{Y}} \right) \\ \gamma &= \gamma_0 \left( \vec{\mathbf{Y}} \right) \cdot \mathbf{f}_\gamma \left( \mathbf{c}_{\mathbf{v}}, \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{v}}, \vec{\mathbf{Y}} \right) \end{aligned}$$
 (5.1-3)

 $\lambda_0$  und  $\gamma_0$  geben die Filterwirksamkeit in der Anfangsphase an, solange die Filterbeladung c<sub>i</sub> noch keinen Einfluss auf die Partikelabscheidung ausübt. Die Korrekturfunktionen Gl.(5.1-4) sind anfangs gleich 1.

$$\begin{aligned} & f_{\lambda} (\mathbf{c}_{\mathrm{V}}, \sigma_{\mathrm{V}}, \vec{\mathrm{Y}}) = 1 \\ & f_{\gamma} (\mathbf{c}_{\mathrm{V}}, \sigma_{\mathrm{V}}, \vec{\mathrm{Y}}) = 1 \end{aligned} \qquad \sigma_{\mathrm{V}} = 0 \end{aligned}$$
 (5.1-4)

Durch Integration erhalten GIMBEL (1984) das Anfangsprofil für die Profilverteilung, Gl.(5.1-5),

$$c_{v} = c_{v_{0}} \cdot e^{-\lambda \cdot L} = c_{v_{0}} \cdot \exp\left(-\gamma_{0} \cdot \frac{L}{d_{w}}\right)$$
(5.1-5)

mit dem dimensionslosen Ansatz für  $\gamma_0$ , Gl.(5.1-6),

Sedimentationskennzahl

,

$$\gamma_0 = \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{N}_{\text{Pe}}^{\text{k1}} \cdot \mathbf{N}_{\text{R}}^{\text{k2}} \cdot \mathbf{N}_{\text{G}}^{\text{k3}} \cdot \mathbf{N}_{\text{I}}^{\text{k4}}$$
(5.1-6)

und den dimensionslosen Kennzahlen Gl.(5.1-6) bis Gl.(5.1-10), die mit den empirischen Konstanten  $k_0$  bis  $k_4$  verknüpft werden.

Partikeldiffusion, Peclet-Zahl 
$$Pe = N_{Pe} = v_f \cdot \frac{d_w}{D_i}$$
 (5.1-7)

Mit den Partikeldiffusionskoeffizienten Di, für die Partikeldurchmesser di.

Kennzahl zum Sperreffekt 
$$N_R = \frac{d_i}{d_w}$$
 (5.1-8)

$$N_{G} = \left(\rho_{SSi} - \rho_{W}\right) \cdot g \cdot \frac{d_{i}^{2}}{18 \cdot \eta_{W} \cdot v_{f}}$$
(5.1-9)

Trägheitskennzahl 
$$N_{I} = (\rho_{SSi} - \rho_{W}) \cdot v_{f} \cdot \frac{d_{i}^{2}}{\eta_{W} \cdot d_{w}}$$
 (5.1-10)

Die Definition der Peclet-Zahl Gl.(5.2-3) unterscheidet sich von Gl.(4.3-9) durch Verwendung der Filtergeschwindigkeit anstelle der Porenkanalgeschwindigkeit. Für die Beschreibung des Sperreffektes Gl.(5.1-8) sollte die Verwendung des Porenkanaldurchmessers d<sub>P</sub> Gl.(3.4-17) oder des minimalen Porenverengungsdurchmessers d<sub>P,min</sub> Gl.(3.4-3) anstelle des Korndurchmessers d<sub>w</sub> erwogen werden. Dieser theoretische Ansatz zum Partikelrückhalt bei der Tiefenfiltration lässt sich auf praktische Problemstellungen nur äußerst eingeschränkt (Spezialfälle) anwenden.

# 5.2 Hydraulische Auswirkung von Partikelrückhalt und Mineralumbildungen im Porensystem

# 5.2.1 Porositäts- und Scherflächenänderungen im Porensystem durch Reaktionen

# 5.2.1.1 Beschreibungsansatz

Der Rückhalt suspendierter Partikel, Mineralneubildungen oder deren Auflösungen verändern sowohl die Scherfläche als auch die Porosität der Filterstrecke. Es wird dabei in die gerüstbildende Kugelschüttung und die reaktiven Mineralpartikel unterschieden, Abb. 5.2-1. Für die inerte gerüstbildende ideale Kugelschüttung (Index G) und die i reaktiven Phasen werden individuelle Größen definiert, Tab. 5.2-1.

Der Kugeldurchmesser der reaktiven Phase d<sub>i</sub> ist eine fiktive Größe, die das Oberflächen/Volumen-Verhältnis der Porenraumbelegung angibt:

 $d_i >> d_G$  bedeutet, dass die innere Oberfläche praktisch konstant bleibt, und bei

 $d_i \ll d_G$  werden sehr kleine Partikel eingelagert oder die hydrodynamische Rauhigkeit der gerüstbildenden Kugeln nimmt zu, was einer Oberflächenzunahme entspricht.

 $d_i < 0$ gilt für eine Abnahme der inneren Oberfläche, z. B. durch Verfüllung von Zwickeln

Die Veränderung der Strömungshydraulik wird über zwei Näherungsstufen beschrieben:

- 1. Änderung der durchströmbaren Porosität durch Produktabscheidung unter Vernachlässigung der Scherflächenänderungen.
- 2. Berücksichtigung der Scherflächenänderungen als Einlagerung von Partikeln mit definiertem Oberflächen/Volumen-Verhältnis, beschrieben durch d<sub>i</sub>.

Ausgangszustand ist das leere Porengerüst  $m_{Pr0} = m_G$ . Die ausgefällten Mineralphasen werden auf das Porenwasservolumen [mol/L] bezogen, z. B. aus Modellrechnungen. Der Raumbedarf von Mineralphasen folgt aus deren Molvolumen V<sub>S</sub> (Tab. 5.2-2), das aus dem Quotienten der Molmasse M<sub>S</sub> durch die Partikeldichte  $\rho_{SS}$  gebildet wird, Gl.(5.2-1).

$$V_{\rm s} = \frac{M_{\rm s}}{\rho_{\rm ss}} \tag{5.2-1}$$

Der relative Volumenanteil  $\varphi$  aller Abscheidungen entspricht der Summe aller abgeschiedenen Partikelvolumen pro Lösungsvolumen c<sub>i</sub>, Gl.(5.2-2).

$$\varphi = \sum \mathbf{V}_{\mathrm{Si}} \cdot \mathbf{c}_{\mathrm{i}} \ [\mathrm{L/L}] \tag{5.2-2}$$



Abb. 5.2-1: Durchströmung einer Kugelschüttung mit Mineralneubildungen und -auflösungen, die als Partikeleinlagerungen oder Ummantelung in der gerüstbildenden Körnung auftreten.

 Tab. 5.2-1:
 Kenngrößen einer idealen Kugelschüttung mit Partikeleinlagerungen.

Parameter	Symbol	Einheit	Definition	Gl.
inerte gerüstbildende ideale Kugelschüttung	G	Index		
Masse	m <sub>G</sub>	kg		
Korndichte	$\rho_{ss}$	L/kg		(2.2-9)
durchströmbare Porosität des Gerüstes	n <sub>PG</sub>	1		
Trockenschüttdichte des Gerüstes	ρ <sub>s</sub>	L/kg	$\rho_{\rm S} = \left(1 - n_{\rm PG}\right) \cdot \rho_{\rm SS}$	(5.2-3)
reaktive Phasen	i	Index		
fiktiver Kugeldurchmesser der				
Partikeleinlagerungen i	di	mm		
Molvolumen des Minerals i	V <sub>Mi</sub>	L/mol		
Molmasse des Minerals i	Mi	g/mol		
Dichte des Minerals i	$\rho_i$	L/kg		
Anteil von i an der Probentrockenmasse (m <sub>Pr</sub> )	Wi	mol/kg		
Porenraumkonzentration von i	ci	mol/L		
mobile Mineralkonzentration, noch gelöst oder				
suspendiert	c <sub>Pi</sub>	mol/L		
hydraulischer Kugeldurchmesser	d <sub>w</sub>	mm		(5.2-15)
Mineralvolumeneinlagerungen bzgl. Lösung	φ	1	$\phi = \sum V_{S_i} \cdot c_i$	(5.2-2)

Die Mineralabscheidungen werden unter Berücksichtigung der Gerüstporosität  $n_{PG}$  (Nullzustand) auf die aktuelle Porosität  $n_P(\phi)$  bezogen, Gl.(5.2-4) mit

$$\begin{split} \delta < 0 &=> \quad \phi < 0 & \text{Auflösung,} \\ \delta > 0 &=> \quad \phi > 0 & \text{Partikeleinlagerung oder Ummantelung.} \\ n_{P}(\phi) = n_{PG} \cdot (1 - \phi) & (5.2-4) \end{split}$$

Massen- und Porositätsbilanz

Für die Gesamtprobe gelten die Massenbilanzen bezüglich der Gerüstmasse  $w_i$  bezüglich der Porenlösung ci, Gl.(5.2-5) bzw. Gl.(5.2-6).

$$m_{\rm Pr} = m_{\rm G} \cdot \left( 1 + \sum_{\rm i} M_{\rm i} \cdot W_{\rm i} \right)$$
(5.2-5)

$$m_{\rm Pr} = m_{\rm G} \left( 1 + \frac{n_{\rm PG}}{\rho_{\rm S}} \cdot \sum_{\rm i} M_{\rm i} \cdot c_{\rm i} \right)$$
(5.2-6)

Für die Porositätsbilanzen gelten Gl.(5.2-7) und Gl.(5.2-8).

$$n_{P} = n_{PG} - \frac{m_{G}}{V_{R}} \cdot \sum_{i} V_{i} \cdot w_{i} = n_{PG} - \rho_{S} \cdot \sum_{i} V_{i} \cdot w_{i}$$
(5.2-7)

$$n_{\rm P} = n_{\rm PG} \cdot \left( 1 - \sum_{i} V_i \cdot c_i \right)$$
(5.2-8)

Daraus folgt aus der Kozeny-Carmann-Gleichung bei konstanter Scherfläche (1.Näherung) die Filterwiderstandsentwicklung Gl.(5.2-9).

$$\mathbf{h}_{\mathrm{f}} = \left(72\frac{\nu}{g}\right) \cdot \mathbf{f}_{\mathrm{L}}^{2} \cdot \frac{\left(1 - n_{\mathrm{PG}} + n_{\mathrm{PG}} \cdot \boldsymbol{\phi}\right)^{2}}{n_{\mathrm{P}}^{3} \cdot \left(1 - \boldsymbol{\phi}\right)^{3}} \cdot \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{L}}{\mathbf{d}_{\mathrm{w}}^{2}}$$
(5.2-9)

PARBS (2006) leitete für die Permeabilitätsabnahme von Fe<sup>0</sup>-Wänden eine analoge Beziehung ab.

#### Scherflächenbilanz

Der Scherfläche der Schüttung Gl.(3.4-10) wird durch die abgeschiedenen Partikel Oberfläche hinzugefügt, Gl.(5.2-10) bis Gl.(5.2-12). Deren Oberflächen/Volumenverhältnis beschreibt deren fiktiver Kugeldurchmesser d<sub>i</sub>.

$$O_{ges} = 6 \cdot m_G \cdot \left(\frac{1}{d_G \cdot \rho_{SS}} + \sum_i V_i \frac{W_i}{d_i}\right)$$
(5.2-10)

$$O_{ges} = 6 \cdot m_G \cdot \left(\frac{1}{d_G \cdot \rho_{SS}} + \frac{n_{PG}}{\rho_S} \cdot \sum_i V_i \frac{c_i}{d_i}\right)$$
(5.2-11)

$$O_{ges} = 6 \cdot \frac{m_G}{\rho_{ss}} \cdot \left( \frac{1}{d_G} + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \sum_i \frac{V_i \cdot c_i}{d_i} \right)$$
(5.2-12)

Dadurch ändert sich der äquivalente, hydraulisch wirksame Kugeldurchmesser  $d_w$  der Kugelschüttung, Gl.(5.2-13) bis Gl.(5.2-15).

$$\frac{O_{ges}}{(1-n_{P})V_{R}} = \frac{6}{d_{w}} = \frac{6}{(1-n_{P})V_{R}} \cdot \frac{m_{G}}{\rho_{SS}} \cdot \left(\frac{1}{d_{G}} + \frac{n_{PG}}{1-n_{PG}} \cdot \sum_{i} V_{i} \frac{c_{i}}{d_{i}}\right)$$
(5.2-13)

$$\frac{1}{d_{K}} = \left(\frac{1}{d_{G}} + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \sum_{i} V_{i} \frac{c_{i}}{d_{i}}\right)$$
(5.2-14)

$$\frac{1}{d_{w}} = \left(\frac{1}{d_{G}} + \rho_{SS} \cdot \sum_{i} V_{i} \frac{W_{i}}{d_{i}}\right)$$
(5.2-15)

Eingesetzt in Gl.(5.2-9) folgt für laminare Strömungsverhältnisse und konstanten Partikeldurchmessern der Einlagerungen die 2.Näherung Gl.(5.2-16).

$$h_{f} = \left(72\frac{\nu}{g}\right) \cdot f_{L}^{2} \cdot v_{f} \cdot L \cdot \frac{\left(1 - n_{PG} + n_{PG} \cdot \varphi\right)^{2}}{n_{PG}^{3} \cdot \left(1 - \varphi\right)^{3}} \cdot \left(\frac{1}{d_{G}} + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \sum_{i} \frac{V_{i} \cdot c_{i}}{d_{i}}\right)^{2}$$
(5.2-16)

Erweitert auf turbulente Verhältnisse Gl.(3.5-19) folgt Gl.(5.2-17).

$$\frac{\mathbf{h}_{f}}{\mathbf{L}} = \mathbf{k}_{1} \cdot \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{v}_{f} \cdot \frac{(1 - n_{PG} + n_{PG} \cdot \boldsymbol{\phi})^{2}}{n_{PG}^{3} \cdot (1 - \boldsymbol{\phi})^{3}} \cdot \left(\frac{1}{d_{G}} + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \sum_{i} \frac{\mathbf{V}_{i} \cdot \mathbf{c}_{i}}{d_{i}}\right)^{2} \\
+ \frac{\mathbf{k}_{2}}{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{v}_{f}^{2} \cdot \frac{(1 - n_{PG} + n_{PG} \cdot \boldsymbol{\phi})}{n_{PG}^{3} \cdot (1 - \boldsymbol{\phi})^{3}} \cdot \left(\frac{1}{d_{G}} + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \sum_{i} \frac{\mathbf{V}_{i} \cdot \mathbf{c}_{i}}{d_{i}}\right)^{2}$$
(5.2-17)

Dabei ist die Tortuosität  $f_L = 1,44$  bereits in  $k_1 = 150$  enthalten, bzw.  $k_2 = 1,75$  (Tab. 3.5-1).

Tab. 5.2-2:	Molvolumina von Mineraleinlagerungen. Die Molvolumen von amorphen Eisen-
	hydroxiden sind nicht exakt bekannt und es werden deshalb 5 Wassermoleküle deren
	Molvolumen zugerechnet.

Stoff	Formel		M <sub>S</sub> [g/mol]	$\rho_{S}  [kg/L]$	V <sub>S</sub> [L/mol]
Wasser	H <sub>2</sub> O	gebunden	18	1	0,018
Aragonit	CaCO <sub>3</sub>		100,09	2,95	0,0339
Brucit	Mg(OH) <sub>2</sub>		58,32	2,39	0,0244
Brushite	CaHPO <sub>4</sub> ·2(H <sub>2</sub> O)	kristallin	172,09	2,328	0,0739
Calcit	CaCO <sub>3</sub>	kristallin	100,09	2,71	0,0369
CO3-Green-Rust (III)	Fe <sub>6</sub> (OH) <sub>12</sub> CO <sub>3</sub>		599,17	3,5	0,1712
Eisen	Fe <sup>0</sup>		55,85	7,0	0,00798
Eisen(II)hydroxid	Fe(OH) <sub>2</sub>	kristallin	90		
Eisen(II)hydroxid	$Fe(OH)_2(a) * 5 H_2O$	amorph			≈0,15
Eisen(III)hydroxid	Fe(OH) <sub>3</sub>	kristallin	107	3,1(?)	0,035
Eisen(III)hydroxid (a)	$Fe(OH)_{3}(a) * 5 H_{2}O$	amorph	206		≈0,15
Fe(II)-Carbonat-Hydroxid	Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		205,72	3,65	0,0564
Fe(II)-Hydroxid	Fe(OH) <sub>2</sub>		89,86	3,4	0,0264
Ferrihydrit	Fe(OH) <sub>3</sub>		106,87	3,1	0,0345
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	kristallin	172	2,2 - 2,4	0,075
Goethit	FeOOH		88,85	4,37	0,0203
Hannebachite	$Ca_2(SO_3)_2 \cdot H_2O$		258,30	2,52	0,1025
Hannebachite-Freakdef.	CaSO <sub>3</sub> :0.5H <sub>2</sub> O		129,15	2,52	0,05125
Hydroxyapatit	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	kristallin	502,31	3,2	0,157
Ianthinite	$(UO_2) \cdot 5(UO_3) \cdot 10(H_2O)$		304,04	5,16	0,059
Mackinawit	FeS		87,91	4,1	0,0214
Maghemit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		159,69	5,26	0,0304
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		231,54	5,18	0,0447
Mangandioxid	MnO <sub>2</sub>	kristallin	86,94	5,03	0,0173
Metaschoepite	$UO_3 \cdot n(H_2O)(n<2)$		313,05	4,69	0,067
Paraschoepite	$UO_{3} \cdot 2(H_{2}O)$ (?)		322,06		
Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>	kristallin	74	2,23	0,033
Portlandit	$Ca(OH)_2 * x H_2O$	amorph	74	2,23	≈0,15
Pyrit	FeS <sub>2</sub>		119,98	5,02	0,0239
Quarz	SiO <sub>2</sub>	kristallin	60,1	2,65	0,044
Schoepite	$(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 12(H_2O)$		2612,49	4,8	0,544
Siderit	FeCO <sub>3</sub>	kristallin	116	3,5-3,9	0,031
			115,86	3,96	0,0293
SO4-GR	$Fe_6(OH)_{12}SO_4$		635,23	3,5	0,1815
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	$U_3O_8$	Schätzung	842	7	0,12
Uraninit	UO <sub>2</sub>		270,03	10,8	0,025
DOC	hydratisierte Organik	Schätzung			≈ 0,100

# 5.2.1.2 Filterwiderstandsverhalten von Wasseraufbereitungsfiltern

Bei vielen Wasserbehandlungen steigt der Filterwiderstand beinahe linear mit der Filterlaufzeit (Pkt. 10.2.2.3) an. Partikelfiltrationen zeigen häufig einen exponentiellen Filterwiderstandanstieg, der sich teilweise mit Oberflächenfiltrationseffekten (Siebe Pkt. 5.3) erklären lässt. Die Partikelabtrennung kann sich dabei bis in tiefere Filterschichten verlagern, so dass auch Raumfiltereffekte wirken und Gl.(5.2-16)

sowohl den linearen als auch den exponentiellen Filterwiderstandsanstieg beschreiben. Vereinfachend wird nachfolgend nur der laminare Strömungsbereich betrachtet.

Zur körnungsunabhängigen Erklärung dieser Effekte wird Gl.(5.2-16) mit Gl.(3.5-14) zu Gl.(5.2-18) umformuliert.

$$\frac{d_{G}^{2}}{k_{f}} = \left(72\frac{\nu}{g}\right) \cdot f_{L}^{2} \cdot \frac{(1-n_{P})^{2}}{n_{P}^{3}}$$
(5.2-18)

Unter Berücksichtigung der eingelagerten Partikel folgt daraus Gl.(5.2-19) mit den in const zusammengefassten physikalischen Konstanten und dem filterspezifischen Term  $F(\phi, d_i/d_G, n_{PG})$ .

$$\frac{d_{G}^{2}}{k_{f}} = \left(72\frac{\nu}{g}\right) \cdot f_{L}^{2} \cdot \frac{\left(1-n_{PG}+n_{PG}\cdot\varphi\right)^{2}}{n_{PG}^{3}\cdot\left(1-\varphi\right)^{3}} \cdot \left(1+\frac{n_{PG}}{1-n_{PG}}\cdot\frac{d_{G}}{d_{i}}\cdot\varphi\right)^{2} \\
\frac{d_{G}^{2}}{k_{f}} = \text{const} \cdot F\left(\varphi, \frac{d_{i}}{d_{G}}, n_{PG}\right)$$
(5.2-19)

Zum Ausschluss der Gerüstporosität wird die Funktion  $F(\phi, d_i/d_G, n_{PG})$  auf die Anfangsgerüstporosität  $n_{PG}$  als dimensionslose Funktion hFN normiert, Gl.(5.2-20).

$$hFN = \frac{F\left(\varphi, \frac{d_i}{d_G}, n_{PG}\right)}{F\left(0, \frac{d_i}{d_G}, n_{PG}\right)}$$
(5.2-20)

hFN dient dabei nur zur Veranschaulichung charakteristischer Filterwiderstandsverläufe. Während der Phase stabiler Filtratgütebeschaffenheit entwickelt sich der blockierende Porenvolumenanteil  $\varphi$  proportional zur Filterlaufzeit. Die Funktion F( $\varphi$ , d<sub>i</sub>/d<sub>G</sub>, n<sub>PG</sub>) lässt sich durch ein Polynom 3. oder 4. Grades in Abhängigkeit von  $\varphi$  und vorgegebenen d<sub>i</sub>/d<sub>G</sub> und n<sub>PG</sub> appoximieren, wodurch sich die numerische Integration über die Schichtlänge L trotzdem nicht ersparen lässt, Abb. 5.2-2.

Der Einfluss der eingelagerten fiktiven Partikeldurchmesser wird dabei im Verhältnis zum Gerüstkorndurchmesser d<sub>i</sub>/d<sub>G</sub> angegeben. Die Ummantelung der Gerüstkörnung mit Reaktionsprodukten (d<sub>i</sub>/d<sub>G</sub> > 1) äußert sich bis  $\phi < 0.35$  in dem bekannten linearen Filterwiderstandsverhalten, wohingegen Feinstkorneinlagerungen (d<sub>i</sub>/d<sub>G</sub> < 1) bald in den exponentiellen Filterwiderstandsanstieg übergehen. Beide aus der Praxis bekannte Effekte lassen sich mit der gleichen Modellvorstellung beschreiben.
107 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 5.2-2: Entwicklung des spezifischen Druckverlustes als Funktion hFN in Abhängigkeit von der Porenraumbelegung  $\varphi$  durch Partikel mit verschiedenen Oberflächenverhältnissen  $d_i/d_G$  und für  $n_{PG}=0,3$ .

# 5.2.1.3 Hydraulische Berücksichtigung von Feinkornfraktionen in Sedimenten (Grundwasserleiter)

Eine in das Porensystem des Korngerüstes eingelagerte Unterkornfraktion  $w_{UT}$  [Masse %] belegt den Porenraum  $V_{UT}$ , Gl.(5.2-21).

$$V_{\rm UT} = \frac{m_{\rm Pr}}{\rho_{\rm UT}} \cdot w_{\rm UT} \tag{5.2-21}$$

Aus Gl.(5.2-2) folgt unter Berücksichtigung der Adsorptionswasserschicht  $d_{ads}$  auf die Gerüstporosität bezogen Gl.(5.2-22).

$$\varphi_{\rm UT} = \frac{V_{\rm UT}}{V_{\rm PG}} = \frac{m_{\rm Pr} \cdot \frac{W_{\rm UT}}{\rho_{\rm UT}}}{n_{\rm PG} \cdot V_{\rm R}} = \frac{w_{\rm UT}}{n_{\rm PG}} \cdot \frac{\rho_{\rm S}}{\rho_{\rm UT}} = \frac{m_{\rm Pr} \cdot w_{\rm UT}}{V_{\rm R} \cdot n_{\rm PG}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\rm UT}} + d_{\rm ads} \cdot O_{\rm sp}(\rm UT)\right)$$
(5.2-22)

Unter Annahme, dass das Feinkorn in die Scherfläche wenig verändernden Aggregaten vorliegt, wird das hydraulische Verhalten über die 1. Näherung abgeschätzt, Gl.(5.2-9). Für die Gültigkeit liegen noch keine empirischen Belege vor.

#### 5.2.2 Reaktionsbedingte Veränderungen der stationären Feststoffphase

#### 5.2.2.1 Beschreibungsansätze für homogene Kugelschüttungen

Die partikuläre stationäre Feststoffphase verändert sich bei der Reaktion mit der Porenlösung durch Auflösung oder Ummantelung mit Reaktionsprodukten (Porengelbildung) oder dem Eindringen von Reaktionsfronten in deren Kornporosität. Die Reaktionstechnik unterscheidet in das

- PCM progressive Konversionsmodell (progressive conversion model) und das
- SCM Schrumpfkornmodell (shrinking core model)

(FARAJI et al. 2020).

Beim PCM ermöglicht die vernachlässigbare Korndiffusion die Reaktion über das gesamte Volumen der Feststoffpartikel. Der Austrag wird durch Filmdiffusion bei abnehmender Innenkonzentration bestimmt.

Bei den SCM-Ansätzen verlagert sich die Reaktion nach innen, wodurch eine zunehmende Mantelschicht bei schrumpfender Reaktionsoberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion kontrolliert. Der durchzudiffundierende Mantel kann auch aus Reaktionsprodukten bestehen. Bei Auflösungsvorgängen entfällt dieses Diffusionshindernis bis auf den wässrigen Lösungsfilm  $\delta$  (Filmkinetik), Abb. 5.2-3.

Betrachtet wird ein idealisiert kugelförmiges reaktives Materialkorn mit dem Durchmesser d<sub>w</sub> in das eine abgrenzbare Reaktionsfront  $\delta > 0$  bis zur Kornmitte eindringt oder das durch Reaktionsprodukte um  $\delta < 0$  ummantelt wird, Abb. 5.2-4.

Es wird vereinbart:

- Die Reaktion läuft idealisiert an der Front 0,5 dw δ ab. Das beschreibt sowohl das Eindringen in das Korninnere als auch die Mantelbildung nach außen.
- Ausgangsstoffe und/oder Reaktionsprodukte stehen im diffusiven Austausch mit der Außenlösung. Je nach Schicht/Durchmesser-Verhältnis gilt ein sphärischer Diffusionsansatz oder es genügt annähernd ein linearer Ansatz.
- Der Außenlösung (bulk), dem Mantel, der Reaktionsschicht und dem Korn können separate Diffusionskoeffizienten zugeschrieben werden.
- Beim Spezialfall *Auflösung* nimmt die Reaktionsschicht die Eigenschaften der Außenlösung an.
- Beim Eindringen einer Reaktionsfront vermindert sich das verbliebene Volumen und die Grenzfläche der eindringenden Front zum ursprünglichen Material wird kugelsymmetrisch kleiner.

Die Kornkonzentration  $c_K$  in dem Reaktionsraum bleibt während der Reaktion konstant, Gl.(3.4-13). Die reaktive Oberfläche O<sub>F</sub> hängt nur von der Lage der Reaktionsfront ab, Gl.(5.2-23).

$$O_{\rm F} = \frac{O_{\rm R}}{V_{\rm R}} = \frac{6 \cdot (1 - n_{\rm P})}{d_{\rm W}} = c_{\rm K} \cdot \pi \cdot d_{\rm W}^2 \qquad [m^2/m^3] \qquad (5.2-23)$$

109 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 5.2-3: Modellansätze für den Stoffaustrag aus Partikeln, bzw. deren Lösung nach FARAJI et al. (2020).



Abb. 5.2-4: Schnitt durch einen als Kugel idealisierten reaktiven Partikel mit dem Anfangsdurchmesser 2r, der eindringenden Reaktionsschicht als  $\delta > 0$  und der Ummantelung als  $\delta < 0$ , sowie den zugehörigen variierenden Grenzflächen.

Die Kornkonzentration legt das Anfangskorngerüstvolumen nPG fest, Gl.(5.2-24),

$$(1-n_{PG}) = \frac{\pi}{6} d_{WG}^3 \cdot c_K$$
 (5.2-24)

und die auf die Wasserphase bezogene, mit geochemischen Berechnungen (PHREEQC) kompatible Kornkonzentration  $c_{KW}$ , Gl.(5.2-25).

$$c_{KW} = \frac{(1 - n_{PG})}{n_{PG}} \cdot \frac{1}{\frac{\pi}{6} \cdot d_{wG}^3}$$
(5.2-25)

Reaktionsräume können mit dem Volumenanteil  $\varphi$  und der Porosität n<sub>P</sub> dimensioniert werden, Gl.(5.2-2).

Bei der Schichtbildung oder Auflösung ändert sich die durchströmte Porosität, während beim Eindringen der Reaktion in das Kornporensystem die Strömungshydraulik unbeeinflusst bleibt.

Es gilt entsprechend Abb. 5.2-4:

Für die konstant bleibende Kornkonzentration gilt bei Berücksichtigung des sich um  $2\delta$  ändernden Korndurchmessers Gl.(5.2-26) und

$$c_{KW} = \frac{(1 - n_{PG})}{n_{PG}} \cdot \frac{1}{\frac{\pi}{6} \cdot d_{wG}^3} = \frac{(1 - n_{PG} \cdot (1 - \phi))}{n_{PG} \cdot (1 - \phi)} \cdot \frac{1}{\frac{\pi}{6} \cdot (d_w + 2 \cdot \delta)^3}$$
(5.2-26)

für die Durchmesseränderung in Abhängigkeit von φ Gl.(5.2-27),

$$\frac{\left(d_{wG} + 2 \cdot \delta\right)}{d_{wG}} = \sqrt[3]{\frac{\left(1 - n_{PG} \cdot (1 - \phi)\right)}{\left(1 - n_{PG}\right) \cdot (1 - \phi)}}$$
(5.2-27)

bzw. für die Schichtdicke  $\delta(\phi)$  in Abhängigkeit von der Volumendifferenz Gl.(5.2-28).

$$\delta(\varphi) = \frac{d_{wG}}{2} \cdot \left( \sqrt[3]{\frac{(1 - n_{PG} \cdot (1 - \varphi))}{(1 - n_{PG}) \cdot (1 - \varphi)}} - 1 \right)$$
(5.2-28)

Aus der Kornoberfläche Gl.(3.4-8) folgt für die reaktive Grenzfläche Gl.(5.2-29),

$$O_{F} = \frac{m_{Pr} \cdot O_{Sp}}{V_{R}} = c_{K} \cdot \pi \cdot \left(d_{wG} + 2 \cdot \delta\right)^{2}$$
(5.2-29)

bzw. als Funktion  $O_F(\delta)$  der Schichtdicke  $\delta$  Gl.(5.2-30).

$$O_{F}(\delta) = 6 \cdot (1 - n_{P}) \cdot \frac{(d_{wG} + 2 \cdot \delta)^{2}}{d_{wG}^{3}}$$
(5.2-30)

Den Anteil der reaktiven Oberfläche bezüglich der Anfangsoberfläche beschreibt dann Gl.(5.2-31),

$$\frac{O_{F}(\delta)}{O_{FG}} = \left(1 + 2 \cdot \frac{\delta}{d_{wG}}\right)^{2} \qquad | d_{wG} + 2 \cdot \delta > 0 \qquad (5.2-31)$$

mit der Option, dass bei dem Eindringen von Reaktionsfronten oder der Auflösung noch ursprüngliches Material vorhanden ist. Das Verhältnis der aktuellen reaktiven Oberfläche  $O_F(\delta)$  zur Anfangs-(Gerüst)oberfläche gibt die Oberflächenfunktion  $F_O(\delta)$  an, Gl.(5.2-32).

$$F_{O} = \frac{O_{F}(\delta)}{O_{FG}} = \left(1 + \left(\sqrt[3]{\frac{(1 - n_{PG} \cdot (1 - \phi))}{(1 - n_{PG}) \cdot (1 - \phi)}} - 1\right)\right)^{2} | d_{wG} + 2 \cdot \delta > 0$$
(5.2-32)

5.2.2.2 Übergang zu diskretisierten Kornverteilungen

In Kornverteilungen erreicht die Reaktionsschicht im Feinkorn zuerst den Mittelpunkt und wird damit wirkungslos. Das Reaktionsflächen/Volumen-Verhältnis wird dabei von der Kornverteilungskurve beeinflusst. Damit wird auch die Reaktivität in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt von der Kornverteilung bestimmt, Abb. 5.2-5.



Abb. 5.2-5: Materialkörner mit unterschiedlichem Durchmesser d<sub>w</sub> und gleichen Reaktionsschichtendicken δ. V.l.n.r.: Drei Korngrößen bis zum Mittelpunkt und ummanteltes Korn.

Unter der Randbedingung Gl.(5.2-33)

werden aus den geometrisch gemittelten Siebgrenzen  $d_i$  und  $d_{i+1}$  der zugehörige Korndurchmesser  $d_{wi}$  geometrisch gemittelt, Gl.(5.2-34)

$$\mathbf{d}_{\mathrm{wi}} = \sqrt{\mathbf{d}_{\mathrm{i}} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{i+1}}} \tag{5.2-34}$$

und darüber die Kornzahl Ni jeder Fraktion bestimmt, Gl.(5.2-35).

$$N_{i} = \frac{6}{\pi} \cdot V_{Kom} \cdot \frac{W_{i}}{d_{wi}^{3}} = \left(\frac{6}{\pi} \cdot \frac{m_{Pr}}{\rho_{SS}}\right) \cdot V_{Kom} \cdot \frac{W_{i}(d_{i}, d_{i+1})}{d_{wi}^{3}}$$
(5.2-35)

Bei gleicher Korndichte des Partikelkollektivs, wird deren Anteil auf deren Partikelvolumen normiert, Gl.(5.2-36).

$$N_{i} \cdot \frac{\rho_{SS}}{m_{Pr}} = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{w_{i}(d_{i}, d_{i+1})}{d_{wi}^{3}} \qquad [L^{-1}] \text{ bezogen auf Partikelvolumen} \qquad (5.2-36)$$

Durch Integration über den Korndurchmesser (bzw. aus der Summe der Siebrückstände) wird die Oberflächenfunktion  $F_O(c_{K,0}, c_{K,\delta})$  für reale Kornverteilungen erhalten. Über Regressionsrechnungen mit logarithmisch normalverteilten Körnungen lässt sich ein kausaler Zusammenhang zwischen der Anfangskornkonzentration  $c_{K,0}$  und der verbliebenen Kornkonzentration  $c_{K,\delta}$  nach Abtrag der Schicht  $\delta$  herstellen, Gl.(5.2-37).

$$\log(F_{O}(c_{K,0}, c_{K,\delta})) = A \cdot \log\left(\frac{c_{K,\delta}}{c_{K,0}}\right) + B \cdot \left(\log\left(\frac{c_{K,\delta}}{c_{K,0}}\right)\right)^{2}$$
(5.2-37)

Die Regressionskoeffizienten A und B sind Funktionen der Ungleichförmigkeit U, Tab. 5.2-3. Mit zunehmender Ungleichförmigkeit steigt auch die Anfangsoberfläche, die dem Quotienten  $d_{50}/d_w$  proportional ist. Um U  $\approx$  3 ergibt sich sogar ein linearer Zusammenhang zwischen der reaktiven Oberfläche und dem verbliebenen Kornvolumen.

Tab. 5.2-3:Parameter der Funktion  $F_O(c_{K,\delta}, c_{K,0})$  für verschiedene Ungleichförmigkeiten U, Gl.(5.2-37).



5.2.2.3 Beispielrechnung für Reaktionsschichten einer realen Kornverteilungen Zur Demonstration werden zwei unterschiedlich breit verteilte Sande und ein körniges Adsorptionsmittel (Pkt. 4.2) herangezogen, Tab. 4.1-3. Die Scherfläche O<sub>F</sub> wurde dabei für  $n_P = 0,4$  nach Gl.(3.4-21) berechnet, Abb. 5.2-6.

Tab. 5.2-4:Vergleichskörnungen.

Körnung	d <sub>50</sub>	U	$d_{\rm K}$	d <sub>m</sub> Gl. (4.1-1)	O <sub>F</sub>
	mm	1	mm	mm	$m^2/m^3$
Filtersandbeispiel	1,00	1,25	1,00	1,02	3646
Normalsandbeispiel	1,00	6,00	0,52	2,34	6900
Ferrrosorp 0,15-2 mm	0,54	4,19	0,68	1,14	5300

Beim engklassierten Material (U = 1,25) dringt die Reaktionsfront im Idealfall gleichmäßig ein. Bei einer breiten Verteilung reagieren zuerst die feinkörnigen Materialien vollständig. Die reaktive Oberfläche und das relative Restvolumen nehmen bei dem engklassierten Filtermaterial langsamer ab als bei den breit verteilten. Wenn die reaktive Oberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, dann haben breit verteilte Körnungen einen hohen Anfangseffekt, der anschließend schnell nachlässt.







# 5.3 Hydraulik der Oberflächenfiltration

## 5.3.1 Oberflächenfiltrationsschicht (engl. Schmutzdecke)

Die Partikelabtrennung bei der Oberflächenfiltration erfolgt überwiegend durch Siebung, d. h. durch mechanische Effekte beim Passieren der Sieboberfläche. Unter Siebwirkung wird folgend das mechanische Festhalten eines Teilchens in einer Porenverengung auf Grund der Teilchengröße verstanden. Für die Kennzahl des Sperreffektes Gl.(5.1-8) gilt  $N_R > 0,15$ . Dabei wird auf den minimalen durchgängigen Porenkanaldurchmesser  $d_{P,min}$  Gl.(3.4-3) Bezug genommen. Siebeffekte treten auch bei Membranfiltrationen und der *Oberflächenfiltration* von Sandfiltern auf, Abb. 5.3-2.

Voraussetzung für die Beschreibung des Filter/Siebwiderstandes und des Membranscalings h<sub>f</sub> ist:

- Der auf Partikelrückhalt zurückzuführende Druckverlust beruht auf sterischen Effekten an der Sieboberfläche, Abb. 5.3-2.
- Physikalische und chemische Bindungskräfte, sowie Formveränderungen des Filterkuchens (Kompressibilität) durch Scherkräfte werden nicht berücksichtigt.

Der Strömungsquerschnitt wird durch Partikel blockiert und diese bilden zusammen mit Fällprodukten einen Sekundärfilter, Abb. 5.3-2. Diese teilweise Blockade des Strömungsquerschnittes ist ein zweidimensionaler Prozess, der über die Filter/Siebfläche und den Bedeckungsgrad bestimmt wird.

Der aus abgesiebten Partikeln wachsende Filterkuchen wird unter Beachtung seiner Kompressibilität wie poröse körnige Medien betrachtet. Die hydraulischen Effekte der Siebung sind verhältnismäßig groß gegenüber dem Einfluss anderer Partikelrückhaltemechanismen sowie biologischen Effekten.



Abb. 5.3-1: Oben: Siebe mit Rechteck- und Rundlöchern. Unten: Mit Detritus (grün, schwarz und Algen (rot) belegtes Siebgewebe (links) und Gefügeschnitt durch pleistozänen Sand, der auch zur künstlichen Grundwasseranreicherung eingesetzt werden könnte).



Abb. 5.3-2: Siebeffekte (links) bei der Membranfiltration (mitte) und der Oberflächenfiltration auf Sandfiltern (rechts).

# 5.3.2 Halbempirische Beschreibung der Filter-(Sieb-) widerstandsentwicklung

# 5.3.2.1 Exponentieller Ansatz und Zweiphasenbeschreibung

Aus den Beschreibungsansätzen von LÖFFLER (1969), VOIGT\* et al. (1988) und VOIGT\* et al. (1985) entwickelte SCHÖPKE (2007) eine Beschreibung von Sieb- und auf Siebeffekten beruhender Filtrationsprozessen, mit der Maßstabsübertragungen möglich wurden. Damit lassen sich technische Bemessungsprobleme durch Versuche und Analogiebetrachtungen mit ausreichender Genauigkeit durchführen:

- Sieb- und Membrananlagen,
- Grundwasseranreicherung und Langsamsandfiltration von partikulär belasteten unvorgereinigten Oberflächenwässern in der Kolmationsschicht.
- Schnellfiltration dieser Wässer ohne Zusatz von Flockungschemikalien.

Für die Siebprozesse bei der künstlichen der Grundwasseranreicherung prägte LÖFFLER (1969) zwei Phasen:

- Die Invasionsphase, bei der der Strömungsquerschnitt durch abgesiebte Stoffe verringert wird, wobei eine Restdurchlässigkeit verbleibt.
- Die Kolmationsphase, bei der der anwachsende Sekundärfilter aus abgesiebten Stoffen den hydraulischen Widerstand bestimmt.

Invasions- und Kolmationsphase gemeinsam in Abhängigkeit von der Laufzeit eines Filters betrachtet, ergaben annähernd einen exponentiellen Filterwiderstandsanstieg, Gl.(5.3-1).

$$\mathbf{h}_{\mathrm{f}} = \mathbf{h}_{0} \cdot \mathbf{e}^{\lambda \cdot \mathbf{t}} \quad \text{für } \mathbf{v}_{\mathrm{f}} = \text{const}$$
(5.3-1)

Auf dieser Modellvorstellung beruhen die Siebtest und Auswerteverfahren nach THIELKE<sup>\*</sup> (1972), VOIGT<sup>\*</sup> et al. (1988) und VOIGT<sup>\*</sup> et al. (1985). Da die Siebeffekte nur in der obersten Schicht ablaufen, bleibt der Filterwiderstand der übrigen Filterschicht konstant und für den Prozess ohne Bedeutung. Die Schichtlänge bestimmt aber den Anfangsfilterwiderstand Gl.(3.5-16) und beeinflusst den Exponenten  $\lambda$ . Unter standardisierten Randbedingungen ließen sich daraus Bemessungshilfen erarbeiten. Da aber die Siebprozesse dabei nur pauschal quantifiziert werden, war diese Modellvorstellung für Maßstabsübertragungen wenig geeignet.

Eine exotische Alternative zu dieser Vorgehensweise beschrieben TANG & MAYS (1998), die zur Optimierung der Infiltration von Wasser mit stark schwankendem Siebverhalten einen genetischen Algorithmus einsetzten.

# 5.3.2.2 Die Invasionsphase

Unter laminaren Strömungsverhältnissen und konstantem Druckverlust (Filterwiderstand) stellt sich eine Filtergeschwindigkeit vom durchströmbaren Fließquerschnitt ab. Beim Absieben werden die Poren proportional zur durchflossenen Wassersäule verstopft, d. h. die Filtergeschwindigkeit nimmt bei konstantem Druckverlust proportional zur durchflossenen Wassersäule H Gl.(2.2-4) ab, Abb. 5.3-3. Der Einfluss des Druckverlustes wird durch die Verwendung des Quotienten  $v_{f/h_f}$  im laminaren Strömungsbereich kompensiert. Den mit der durchflossenen Wassersäule H zunehmenden Verschluss des Strömungsquerschnittes beschreibt der Quotient  $v_{f/h_f}$ filtergeschwindigkeitsunabhängig, Gl.(5.3-2). Dieses Verhalten ist mit der Invasionsphase von LöFFLER (1969) identisch und gilt für unterschiedliche Filterschichtlängen L.

$$\frac{v_{f}}{h_{f}} = \frac{v_{f0}}{h_{f0}} \cdot \frac{(H_{K} - H)}{H_{K}} = \frac{v_{f0}}{h_{f0}} \cdot \left(1 - \frac{H}{H_{K}}\right)$$
(5.3-2)



116

Abb. 5.3-3: Abnahme des Quotienten  $v_f/h_f$  während der Invasionsphase in Abhängigkeit von der durchgesetzten Suspensionswassersäule H bis zum *vollständigen* Porenverschluss H<sub>K</sub>. Links: Der hydraulische Verschluss wirkt sich erst unter laminaren Strömungsverhältnissen aus. Rechts: Nach Normierung der Wassersäule H auf H<sub>K</sub> zeigt sich der lineare Zusammenhang bis zu einer Restdurchlässigkeit vor H/H<sub>K</sub> = 1,0.

Theoretisch endet der Durchfluss mit dem vollständigen Verschluss aller Porenöffnungen. Unter realen Bedingungen weicht Gl.(5.3-2) bereits vor Erreichen der vollständigen Bedeckung bei H<sub>K</sub> von der Geraden ab. Aus der Überlegung, dass bei H = H<sub>K</sub> der gesamte Strömungsquerschnitt theoretisch mit abgesiebten Stoffen belegt ist, kann man eine Konzentration absiebbarer Partikel ableiten, Gl.(5.3-3). Die Größe  $c_P(d_S)$  gibt die Konzentration verstopfender Querschnittsflächen in der Suspension für den Siebdurchmesser d<sub>P</sub> an, (5.3-4).

$$\mathbf{n}_{\mathrm{P}} \cdot \mathbf{A}_{\mathrm{F}} = \mathbf{H}_{\mathrm{K}} \cdot \mathbf{A}_{\mathrm{F}} \cdot \mathbf{c}_{\mathrm{P}}(\mathbf{d}_{\mathrm{S}}) \tag{5.3-3}$$

$$c_{P}(d_{S}) = \frac{n_{P}}{H_{K}} \left[ \frac{m^{2}}{m^{3}} = m^{-1} \right]$$
 (5.3-4)

Die Konzentration  $c_P$  ist eine Funktion des Siebdurchmesser  $d_S$ , analog einer Korngrößenverteilung. Diese aus Beobachtungen entwickelte Beziehung gilt annähernd für:

- laminare Strömung,
- Siebzone < Filterschicht,</p>
- $\blacktriangleright$  bis H/H<sub>K</sub> < 0,8 und
- ➢ konstante Temperatur, bzw. entsprechender Korrektur.

Die Konzentration an Querschnittsflächen ist vergleichbar mit der Projektionsfläche, Gl.(4.1-17). Nimmt man für die abgesiebten Partikel Würfelgestalt an, lässt sich die Bedeckung der Siebfläche in Abhängigkeit des abgesiebten Partikelvolumens  $\varphi$  und deren zugeordneten Würfelkantenlänge d<sub>s</sub> abschätzen, Gl.(5.3-5).

$$\varphi(\mathbf{d}_{\mathrm{S}}) = \mathbf{c}_{\mathrm{P}}(\mathbf{d}_{\mathrm{S}}) \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{S}} \tag{5.3-5}$$

Damit lässt sich auch das scaling durch Mineralfällungen auf Membranen oder umgekehrt deren Kolmationspunkt  $H_K$  abschätzen, Gl.(5.3-6).

$$H_{K} \approx n_{P} \cdot \frac{d_{S}}{\phi(d_{S})}$$
(5.3-6)

# 5.3.2.3 Die Kolmationsphase

Beim Verschluss einer Porenöffnung verbleibt eine Restdurchlässigkeit, die geringer ist als die Durchlässigkeit des Sieb- oder Filtersystems. Bei zunehmender Bedeckung der Porenöffnungen nähert sich die Durchlässigkeit der Restdurchlässigkeit an. Die dabei abgesiebten Teilchen bauen anschließend einen Sekundärfilter auf. Die Eigenschaften dieses Sekundärfilters werden von den abgesiebten Stoffen, den hydraulischen Bedingungen und den Suspensionseigenschaften bestimmt. Der Zusammensetzung des Wassers und des Korngerüstes entsprechend, hat dieser Sekundärfilter eine niedrigere Durchlässigkeit als das Sieb-/Filtermaterial. Bei einem inkompressiblen Filterkuchen wächst dessen Schichtlänge und damit der spezifische Filterwiderstand  $h_{\rm f}/v_{\rm f}$ proportional mit der behandelten Wassersäule H, Abb. 5.3-4.



Abb. 5.3-4: Anstieg des spezifischen Filterwiderstandes  $h_f/v_f$  in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule H während der Kolmationsphase. Der lineare Anstieg des Filterkuchenwiderstandes  $\gamma$  beginnt ab dem Kolmationspunkt H<sub>K</sub>. Davor steigt der spezifische Filterwiderstand nur unwesentlich über den Anfangswert nahe y<sub>0</sub>.

Diese Phase entspricht der Kolmationsphase nach LöffLer (1969), Gl.(5.3-7).

$$\frac{\mathbf{h}_{\mathrm{f}}}{\mathbf{v}_{\mathrm{f}}} = \frac{\mathbf{h}_{\mathrm{f0}}}{\mathbf{v}_{\mathrm{f0}}} + \gamma \cdot \left(\mathbf{H} - \mathbf{H}_{\mathrm{K}}\right) \tag{5.3-7}$$

mit

 $H > 1,2 H_K$ 

Die die Kolmation beschreibenden Größen sind nicht aus der Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe oder der Trübung ableitbar. Die objektspezifischen Zusammenhänge zwischen der Beschaffenheit des zu infiltrierenden Wassers und der Kolmationsentwicklung lassen sich nur empirisch bestimmen. Da sich der Kolmationsbeiwert  $\gamma$  aus der Konzentration kolmatierender Stoffe und der Durchlässigkeit des gebildeten Sekundärfilters zusammensetzt, schwanken die gemessenen Werte stark. Viele technische Anwendungen werden durch das Einsetzen der Kolmationsphase begrenzt. Dabei werden rasch nicht mehr akzeptable Filterwiderstände erreicht, so dass auch hier der Kolmationspunkt H<sub>K</sub> die bemessungsrelevante Größe darstellt.

# 5.3.3 Geschlossene Beschreibung der Strömungswiderstandsentwicklung

Die im Übergangsbereich zu beiden Phasen liegenden Messungen sind praktisch nicht auswertbar, stellen aber häufig einen erheblichen Teil des empirischen Datenmaterials 118 Ralph Schöpke

dar. Es wurde deshalb nach einer mathematisch gemeinsamen Beschreibung beider Phasen gesucht und in einer Hyperbelgleichung mit vorgegebenen Asymptoten gefunden, Abb. 5.3-5.



Abb. 5.3-5: Beschreibung des Sieb-/Filterwiderstandsanstieges durch einen Hyperbelast.

Die parallel zur Abszisse verlaufende Asymptote beschreibt den Anfangsfilterwiderstand, Gl.(5.3-8).

$$H = 0$$

$$\frac{h_{f}}{v_{f}} = \frac{h_{f0}}{v_{f0}}$$
(5.3-8)

Die Filterwiderstandsentwicklung nähert sich der linear ansteigenden Asymptote der Kolmationsphase an, Gl.(5.3-9).

$$\frac{\mathbf{h}_{\mathrm{f}}}{\mathbf{v}_{\mathrm{f}}} = \gamma \cdot \left(\mathbf{H} - \mathbf{H}_{\mathrm{K}}\right) \tag{5.3-9}$$

Der Schnittpunkt beider Asymptoten hat die Koordinaten  $H_K$  und  $h_{F0}/v_{F0}$ . Die Annäherung an den Asymptotenschnittpunkt bestimmt formal der Parameter  $\varepsilon$ , der ansonsten keine praktische Bedeutung hat. Diesen Bedingungen genügt in erster Näherung die positive Lösung der Hyperbelgleichung Gl.(5.3-10).

$$\frac{\mathbf{h}_{\mathrm{f}}}{\mathbf{v}_{\mathrm{f}}} = \mathbf{y}_{0} - \frac{\gamma \cdot (\mathbf{H}_{\mathrm{K}} - \mathbf{H})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma \cdot (\mathbf{H} - \mathbf{H}_{\mathrm{K}})}{4}\right)^{2} + \gamma \cdot \varepsilon}$$
(5.3-10)

Die Parameter der Gl.(5.3-10) werden durch Anpassung von Versuchsdaten, bestehend aus Wertepaaren (H,  $h_f/v_f$ ) ermittelt.

Über die Koordinatentransformation Gl.(5.3-11)

$$y = \frac{h_f}{v_f} - y0$$

$$x = -H$$
(5.3-11)

folgt über die Asymptoten Gl.(5.3-12)

y = 0

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 - \frac{\mathbf{y}}{\gamma} \tag{5.3-12}$$

die linearisierte Hyperbelgleichung Gl.(5.3-13),

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 - \frac{\mathbf{y}}{\gamma} + \frac{\varepsilon}{\mathbf{y}}$$
(5.3-13)

und umgestellt die quadratischen Gleichung Gl.(5.3-14).

$$y^{2} + \gamma \cdot (x - x_{0}) \cdot y - \gamma \cdot \varepsilon = 0$$
(5.3-14)

Durch deren Lösung und Rücktransformation erhält man einen linearen Mehrfachregressionsansatz, aus dessen Regressionskoeffizienten  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  sich die Größen  $H_K$ ,  $\gamma$  und  $\varepsilon$  ermitteln lassen, Gl.(5.3-15).

$$H = H_{K} + \frac{\frac{h_{f}}{v_{f}} - y_{0}}{\gamma} - \frac{\varepsilon}{\frac{h_{f}}{v_{f}} - y_{0}} = B_{0} + B_{1} \cdot \left(\frac{h_{f}}{v_{f}} - y_{0}\right) + B_{2} \cdot \left(\frac{h_{f}}{v_{f}} - y_{0}\right)^{-1}$$
(5.3-15)

Allerdings ist die Größe  $y_0$  nicht bekannt. Durch iterative Minimierung der Summe der Fehlerquadrate der Regression durch Variation von  $y_0$  (Pkt. 9.1.3) und unter Beachtung einer sinnvollen Lösung lassen sich die Parameter des Filterwiderstandsanstieges ermitteln, Gl.(5.3-16).

$$H_{K} = B_{0}$$

$$\gamma = \frac{1}{B_{1}}$$

$$\varepsilon = -B_{2}$$
(5.3-16)

Die Vertrauensintervalle der Regressionsrechnugen können ggf. für Signifikanztests eingesetzt werden.

#### 5.3.4 Bemessung von Oberflächenfiltern

Siebprozesse, die die Laufzeit von Wasserbehandlungsanlagen begrenzen, lassen sich über Labor- oder kleintechnisch ermittelte Siebparameter bemessen, Pkt. 9.2. Mit diesen Tests werden mit verhältnismäßig geringem Aufwand Statistiken von Siebparametern, bzw. Siebkurven ermittelt. Vergleiche mit einigen parallel durchgeführten Filtertests ließen sich durch eine Potenzfunktion zwischen Korn- und Siebdurchmesser annähernd beschreiben, Gl.(5.3-17).

$$H_{K} = A \cdot \left(\frac{d_{s}}{1mm}\right)^{B}$$
(5.3-17)

Für die Bemessung werden repräsentative, darunter auch kritische Rohwassersituationen zur Berechnung der Filterwiderstandsentwicklung ausgewählt, Abb. 5.3-6. Die Laufzeit  $t_L$  für eine konstante Filtergeschwindigkeit  $v_f$  berechnet sich aus dem Kolmationspunkt  $H_K$  und dem Erreichen des Grenzwiderstandes  $h_{fG}$  während der Kolmationsphase, Gl.(5.3-18). Je höher die Filtergeschwindigkeit und der Kolmationsbeiwert  $\gamma$  sind desto geringer ist der Einfluss der Kolmationsphase auf die Gesamtlaufzeit. Da die größte Unsicherheit in den Kolmationsbeiwerten  $\gamma$  besteht, sind deren Anteile an der Laufzeit möglichst nur als Sicherheit zu betrachten.

$$t_{L} = \frac{H_{K}}{v_{f}} + \frac{(h_{fG} - h_{f0})}{\gamma \cdot v_{f}^{2}}$$
(5.3-18)



Abb. 5.3-6: Verschiedene Verläufe des Sieb-/Filterwiderstandes bei der Oberflächenfiltration.

Bei Membranprozessen verläuft die Kolmationsphase meist sehr steil, so dass die Zeit bis zum erreichen des Grenzwiderstandes vernachlässigt werden kann. Bei Langsamsandfiltern und Grundwasseranreicherungsanlagen bestimmt die Kolmationsphase maßgeblich die Filterlaufzeit, Gl.(5.3-18).

# 6 Reaktionen im Porensystem

# 6.1 Reaktionskinetik

# 6.1.1 Reaktionsmechanismen

#### 6.1.1.1 Einfache Reaktionen

Die Reaktionsordnung bestimmt in welcher Potenz die Konzentration eines Ausgangsstoffes die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, Gl.(6.1-1).

r <sub>0</sub>	=	$\mathbf{k}_{(0)} \cdot \mathbf{c}^0 = \mathrm{const}$	Reaktion nullter Ordnung	
$\mathbf{r}_1$	=	$k_{(1)} \cdot c^1$	Reaktion erster Ordnung	(6.1-1)
$r_2$	=	$k_{(2)} \cdot c^2$	Reaktion zweiter Ordnung	

Es sind auch gebrochene Reaktionsordungen möglich. Am häufigsten treten Reaktionen erster und nullter Ordnung auf.

## 6.1.1.2 Reaktionssysteme - Folgereaktionen

Bei einer Reaktionsfolge bildet das Produkt einer Reaktion eine Ausgangskomponente für die nächsten Reaktionen. Dabei können auch Gleichgewichte in der Reaktionskette vorliegen, Abb. 6.1-1.

$$\mathbf{c_0} \xrightarrow[r_{-1} \ k_{-1}]{} \mathbf{c_1} \xrightarrow[r_2]{} \mathbf{c_2} \xrightarrow[r_3]{} \mathbf{c_2} \xrightarrow[r_3]{} \mathbf{c_1}$$

Abb. 6.1-1: Folge von Reaktionen, ggf. auch mit Gleichgewichten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird gegebenenfalls durch einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt begrenzt, Gl.(6.1-2) in Vektorschreibweise.

$$\mathbf{k}_{ges} = \min \begin{cases} \mathbf{k}_1 \\ \mathbf{k}_2 \\ \dots \end{cases}$$
(6.1-2)

Für einfache Systeme lassen sich analytisch beherrschbare Lösungen angeben. Läuft eine Gesamtreaktion in zwei aufeinander folgenden Teilreaktionen erster Ordnung ab, ergibt sich wieder eine Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung, deren Geschwindigkeitskonstante aus dem harmonischen Mittel der Reaktionskonstanten  $k_i$  Gl.(6.1-1) gebildet wird, sofern beide Geschwindigkeitskonstanten in der gleichen Größenordnung liegen. Anderenfalls geht Gl.(6.1-3) in Gl.(6.1-2) über.

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}} \cdot \mathbf{c} = \frac{\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2}{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{k}_{\text{ges}} \cdot \mathbf{c}$$
(6.1-3)

## 6.1.1.3 Parallelreaktionen

Bei Parallelreaktionen ergibt sich die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit aus der Summe der Einzelreaktionsgeschwindigkeiten. Sind dieses Reaktionen erster Ordnung, genügt die Addition der Geschwindigkeitskonstanten. Handelt es sich dabei aber um ein heterogenes Mehrkompartimentensystem, bildet sich die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit aus der Summe der Einzelgeschwindigkeiten, deren Konzentrationen in den Kompartimenten berücksichtigt werden müssen.



Abb. 6.1-2: Parallel verlaufende Reaktionen in einem homogenen und einem Mehrkompartimentensystem.

Wird die Lösungskonzentration  $c_1$  nahe Null gehalten, lassen sich die Kompartimente einzeln betrachten und deren Konzentrationsabnahme durch separate Integration, bzw. deren Summe berechnen, Gl.(6.1-4).

$$\mathbf{r}_{ges} = \sum_{i} \left( \mathbf{c}_{0i} \cdot \mathbf{k}_{app,i} \cdot \exp\left(-\mathbf{k}_{app,i} \cdot \mathbf{t}\right) \right)$$
(6.1-4)

In den Konstanten  $k_{app,i}$  sind die jeweiligen konstanten Randbedingungen, wie Volumen und Phasengrenzflächen der Kompartimente, sowie hydraulisch bedingte Parameter enthalten. Das entspricht einer Überlagerung (Linearkombination) von Ansatzfunktionen in Abhängigkeit von c<sub>0</sub>. Die Umsätze lassen sich in Vektorschreibweise über eine Stöchiometriematrix zusammenfassen, Pkt. 2.3.2.

# 6.1.2 Empirische Temperaturfunktionen der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit einfacher Reaktionen wird über die Überwindung der Energiebarriere  $E_A$  beschrieben, Abb. 2.3-1. Der Temperatureinfluss in Gl.(2.3-12) wird als Temperaturterm  $\zeta_{\text{Temp}}$  separiert, Gl.(6.1-5), Abb. 6.1-3.

$$\zeta_{\text{Temp}} = e^{-\frac{E_A}{RT}}$$
(6.1-5)

In der Praxis werden zahlreiche von der thermodynamischen Definition Gl.(6.1-5) abweichende empirische Temperaturfunktionen angewendet, Gl.(6.1-6), Gl.(6.1-9), Gl.(6.1-11) und Gl.(6.1-15). Diese lassen sich über die implizit enthaltenen Aktivierungsenergien miteinander über Näherungsansätze vergleichen. Dabei gibt *Temp* die Celsiustemperatur [°C] an. Die Temperaturfunktion Gl.(6.1-5) wird dabei auf eine Standardtemperatur Temp<sub>0</sub> bezogen und für Temp<sub>1</sub> berechnet, Gl.(6.1-6).



Abb. 6.1-3: Temperaturfunktionen  $\zeta_{\text{Temp}}$  bezüglich Temp<sub>0</sub> = 10°C in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie  $E_A$ .

$$\zeta_{\text{Temp0}}(\text{Temp1}) = e^{-\frac{E_a}{R(\text{Temp1+27315})}} \cdot e^{\frac{E_a}{R(\text{Temp0+27315})}}$$
(6.1-6)

Anschließend wird eine Näherungsgleichung für die Umgebung von  $T=T_0$  [K] über Taylorreihenentwicklung (BARTSCH 1972) formuliert und über Koeffizientenvergleich der Zusammenhang mit Gl.(6.1-5) hergestellt, Gl.(6.1.7).

$$\zeta_{\text{Temp}} \left( T_0 + \Delta T \right) \approx \zeta_{\text{Temp}} \left( T_0 \right) + \frac{\partial \zeta_{\text{Temp}} \left( T_0 \right)}{\partial T} \cdot \Delta T + \frac{\partial^2 \zeta_{\text{Temp}} \left( T_0 \right)}{\partial T^2} \cdot \frac{\Delta T^2}{2!} + \dots$$
(6.1.7)

Die Reihenentwicklung kann im angewandten Temperaturintervall (273K-303K) nach dem linearen Glied abgebrochen werden, Gl.(6.1-8).

$$\frac{\partial}{\partial T} \zeta_{\text{Temp}} \left( \mathbf{T}_0 + \Delta \mathbf{T} \right) \approx e^{-\frac{\mathbf{E}_A}{\mathbf{R} \mathbf{T}_0}} \cdot \left( 1 + \frac{\mathbf{E}_A}{\mathbf{R} \mathbf{T}_0^2} \cdot \Delta \mathbf{T} \right)$$
(6.1-8)

linearer Ansatz Gl.(6.1-9):

$$\zeta_{\text{Temp}} \left( \mathbf{T} - \mathbf{T}_0 \right) = 1 + \text{const} \cdot \left( \mathbf{T} - \mathbf{T}_0 \right)$$
(6.1-9)

Über Konstantenvergleich ist *const* eine Größe für die Aktivierungsenergie, Gl.(6.1-10).

$$\mathbf{E}_{\mathbf{A}} \approx \operatorname{const} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{T}_{0}^{2} \tag{6.1-10}$$

Potenzansatz Gl.(6.1-11).  $\zeta_{\text{Temp}} (T - T_0) = (\text{Temp})^{\text{const}} \quad \text{mit Temp} = T - 273,15 \quad (6.1-11)$ 

Die Näherung wird an Temp =  $10^{\circ}$ C = T<sub>0</sub> = 283,15 K abgeleitet,

$$\zeta(\text{Temp}) \approx (\text{Temp}_0)^a + a \cdot (\text{Temp}_0)^{\text{const-1}} \cdot (\text{Temp} - \text{Temp}_0)$$
(6.1-12)  
bzw.

$$\zeta(\text{Temp}) \approx (\text{Temp}_0)^{\text{const}} \cdot \left(1 + \frac{\text{const}}{(\text{Temp}_0)} \cdot (\text{Temp} - \text{Temp}_0)\right)$$
(6.1-13)

Und nach Koeffizientenvergleich mit Gl.(6.1-8) folgt Gl.(6.1-14).

$$E_{A} = \frac{\text{const} \cdot \mathbf{RT}_{0}^{2}}{(\text{Temp}_{0})} \cdot \frac{(\text{Temp} - \text{Temp}_{0})}{(\text{T} - \text{T}_{0})} = \frac{\text{const} \cdot \mathbf{RT}_{0}^{2}}{(\text{Temp}_{0})}$$
(6.1-14)

Exponentialansatz Gl.(6.1-15):

$$\zeta_{\text{Temp}} \left( T - T_0 \right) = e^{\text{constTemp}}$$
(6.1-15)

Die Näherung wird an  $T_0 = 273,15$  K abgeleitet,

$$\zeta(\text{Temp}) \approx e^{\text{const} 0} \cdot (1 + \text{const} \cdot \text{Temp}_0)$$
(6.1-16)

und die Aktivierungsenergie ermittelt, Gl.(6.1-17).

$$\mathbf{E}_{\mathbf{A}} \approx \operatorname{const} \cdot \mathbf{RT}_{0}^{2} \tag{6.1-17}$$

Mit diesen funktionalen Zusammenhängen lassen sich aus den meisten in der Literatur beschriebenen Temperaturfunktionen die zugehörigen Aktivierungsenergien ermitteln, Tab. 6.1-1.

Tab. 6.1-1:Übertragung der Aktivierungsenergie aus empirischen Temperaturfunktionen.

Empirische Funktion	Berechnung der Aktivierungsenergie E <sub>A</sub>	Gl.
$1 + \operatorname{const} \cdot (T - T_0)$	$\mathbf{E}_{\mathbf{A}} = \mathbf{const} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{T}_{0}^{2}$	(6.1-10)
(Temp) <sup>const</sup>	$E_{A} = \frac{\text{const} \cdot RT_{0}^{2}}{(\text{Temp}_{0})} \cdot \frac{(\text{Temp} - \text{Temp}_{0})}{(\text{T} - \text{T}_{0})} = \frac{\text{const} \cdot RT_{0}^{2}}{(\text{Temp}_{0})}$	(6.1-14)
e <sup>constTemp</sup>	$E_{A} = const \cdot RT_{0}^{2}$	(6.1-17)

#### 6.1.3 Enzymkinetik

#### 6.1.3.1 Kinetischer Ansatz für das Wachstum

Das Wachstum der Zellen ist unter optimalen Bedingungen (d. h. in der exponentiellen Wachstumsphase) nur durch interne Faktoren, wie zellinternen Enzymkonzentrationen bzw. deren Aktivitäten bestimmt, EINSELE et al. (1985). Solange die spezifische Wachstumsgeschwindigkeit  $\mu$  konstant ist, wächst die Zellkonzentration c<sub>cell</sub> exponentiell an, was aus dem Zeitgesetz erster Ordnung folgt, Gl.(6.1-18).

$$r = \frac{\partial c_{cell}}{\partial t} = \mu(M \text{ ilieu}) \cdot c_{cell}$$
(6.1-18)

Die Enzymkinetik nach Michaelis-Menten beschreibt die dem *Milieu* zugeschriebene Substratabhängigkeit von  $\mu$  über ein geschwindigkeitsbestimmendes Gleichgewicht des Substrates S mit dem Enzym X zum Komplex SX, der anschließend schnell in das Produkt P und das Enzym X zerfällt, Gl.(6.1-19). Die Enzymkonzentration repräsentiert dabei die Zellkonzentration c<sub>cell</sub>.

$$S + X \xleftarrow{k_1, k_{-1}} SX \xrightarrow{k_2} P + X$$
(6.1-19)

Diese kinetische Beschreibung heterogener Reaktionen nach LANGMUIR-HINSHELWOOD basiert auf der Vorstellung, dass die Reaktionspartner in einer adsorbierten Phase miteinander reagieren, Gl.(6.1-20).

$$r = k_2 c_{cell} \frac{c_s}{K_s + c_s} = \mu \cdot \frac{c_s}{K_s + c_s}$$
(6.1-20)

mit der Mondkonstante K<sub>S</sub>, Gl.(6.1-21),

$$\mathbf{K}_{\rm s} = (\mathbf{k}_{-1} + \mathbf{k}_2)/\mathbf{k}_1 \tag{6.1-21}$$

wobei die Enzymkonzentration proportional der Biomasse- oder Zellkonzentration  $c_{cell}$  ist bzw. wahlweise auf diese bezogen wird. K<sub>S</sub> gibt auch die Substratkonzentration für die halbe Maximalwachstumsgeschwindigkeit an. Bei trägerfixierten Enzymen müssen gegebenenfalls Phänomene des inneren und äußeren Stofftransportes sowie der elektrischen Ladung in der Mikroumgebung, sowie der pH-Gradient im Träger berücksichtigt werden.

Bei der Kalkulation des Bakterienwachstums ist die Absterberate b erster Ordnung bezüglich der Bakterienkonzentration zu berücksichtigen, Gl.(6.1-22).

$$\mathbf{r}_{\text{cells}} = (\mu - \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}_{\text{cells}} \tag{6.1-22}$$

Die Wachstumskonstante  $\mu$  enthält alle wachstumsbestimmenden und inhibierenden Parameter  $x_i$  im Milieu, wie Temperatur, Konzentrationen von Substraten, Inhibitoren, und weiteren Faktoren, näherungsweise als Funktionen  $f_i(x_i)$ , Gl.(6.1-23).

$$\mu(\text{Milieu}) = \prod_{i} f_i(\mathbf{x}_i)$$
(6.1-23)

Für Substrat- und Nährstoffterme f<sub>Su</sub> wird allgemein Gl.(6.1-24) verwendet.

$$f_{Su}(c_{Su}) = \frac{c_{Su}}{K_{Su} + c_{Su}}$$
 Substratterm (6.1-24)

Die in die Biomasse eingebundenen Nährstoffe beeinflussen die Wachstumskonstante ebenfalls über analoge Terme der Gl.(6.1-24). SCHÖPKE (2024) recherchierte  $\{C_5H_7O_2N\}$  oder  $\{C_{6,625}H_{16,43}O_{2,65}NP_{0,0625}\}$  für die Zusammensetzung von Biomasse, die in die Bruttoreaktionsgleichung mit den zugehörigen Stöchiometriekoeffizienten v eingehen. Aus der Substratumsatzstöchiometrie v ergibt sich für die Substratumsatzgeschwindigkeit r<sub>S</sub> Gl.(6.1-25).

$$\mathbf{r}_{\rm S} = -\mathbf{v} \cdot \mathbf{\mu} \cdot \mathbf{c}_{\rm cells} \tag{6.1-25}$$

Der Substratverbrauch  $r_s$  ist mit der Biomassebildung verknüpft, Gl.(6.1-26). In der Biotechnik wird die Stöchiometrie über den Ertragsfaktor Y definiert.

$$\frac{\partial c_{Su}}{\partial t} = \frac{-1}{Y} \cdot \frac{\partial c_{Biomasse}}{\partial t}$$
(6.1-26)

oder

$$\frac{\partial c_{Su}}{\partial t} = \frac{v_{Su}}{v_{Bio}} \cdot \frac{\partial c_{Biomasse}}{\partial t}$$
(6.1-27)

Der unter Biotechnologen gebräuchliche Ertragsfaktor eignet sich nicht zur Formulierung von Stöchiometriematrices und wird deshalb substituiert, Gl.(6.1-28).

$$Y = \frac{v_{Bio}}{v_{Su}}$$
(6.1-28)

#### 6.1.3.2 Inhibition

Bei der competitiven Hemmung (c) tritt meist ein Inhibitor I in Konkurrenz zum Substrat. Dadurch nimmt scheinbar die Konstante  $K_{Su}$  zu (EINSELE et al. 1985). Der inhibiterende Effekt ergibt sich formal über die Langmuirisotherme in der Schreibweise mit c<sub>I</sub> als Inhibitorkonzentration und der Konstanten K<sub>I</sub>, Gl.(6.1-24).

$$f_{Su}(c_{Su},c_{I}) = \frac{c_{Su}}{c_{Su} + K_{Su} \cdot \left(1 + \frac{c_{I}}{K_{I}}\right)}$$
 competitive Hemmung durch c<sub>I</sub> (6.1-29)

Die Produkthemmung ist meistens competitiv.

Bei der nichtcompetitiven Hemmung (nc) greift der Inhibitor direkt das Enzym bzw. den Enzym-Substrat-Komplex an, Gl.(6.1-30).

$$f_{nc}(c_{I}) = \frac{K_{I}}{K_{I} + c_{I}} = \frac{1}{1 + \frac{c_{I}}{K_{I}}}$$
nicht competitive Hemmung durch c\_{I} (6.1-30)

Spezielle Formen der Substrathemmung  $c_{Su}$  bei anaeroben Prozessen werden auch nach dem Ansatz von Haldane beschrieben, Gl.(6.1-33).

$$f_{Su}(c_{Su}, H1/2) = \frac{c_{Su}}{K_{Su} + c_{Su} + c_{Su}} \left(\frac{c_{Su}}{K_{I}}\right)^{n} = \frac{c_{Su}}{K_{Su} + c_{Su}} + \frac{c_{Su}}{K_{I}^{*}} + \frac{c_{Su}}{c_{Su}} + \frac{c_{S$$

Der Exponent n kann die Werte n = 1 und n = 2 annehmen. Dementsprechend unterscheidet man zwischen Haldane 1 (H1) und Haldane 2 (H2). 6.1.3.3 Temperaturabhängigkeit verschiedener biochemischer Vorgänge

Neben der Geschwindigkeitskonstante  $\mu_{max}$  sind auch die Monod-Konstanten temperaturabhängig. Wenn man davon ausgeht, dass diese implizit eine Gleichgewichtskonstante enthalten, lässt sich Gl.(6.1-5) mit der freie Bindungsenthalpie des Enzymkomplexes verwenden, Tab. 6.1-2. Während mit steigender Temperatur  $\mu_{max}$ zunimmt nehmen die Monodkonstanten in der Substratfunktion K<sub>Sub</sub> meist ab.

Tab. 6.1-2:Zusammenstellung recherchierter Aktivierungsenergien verschiedener Bakterien-<br/>gruppen. Temperaturfunktionen der Abwasserbehandlung von LOPP (2004) wurden mit<br/>Gl.(6.1-17) übertragen. Neben der Geschwindigkeitskonstante μmax sind auch die<br/>Monod-Konstanten temperaturabhängig, siehe KOCH et al. (2006). FER- Fermentierer<br/>ACE-Acetogene, MPB-Methanogene, SRB-Sulfatreduzierer.

Bakteriengruppe	EA	Quelle	
	kJ/mol		
Nitrosomonas/Nitratation in der Abwasserbehandlung	61	zit aus LOPP (2004)	
Lyse		ZIL aus LOPP (2004)	
chemische Eisenoxidation	93	Мёнь гр. (2002)	
biologische Eisenoxidation	59	WIULLER (2003)	
Abbau organischer Abwasserinhaltsstoffe	24	UDAKA & TOUND (2004)	
Nitrifikation	58	HIDAKA & ISUNO (2004	
endogene Atmung mit NO <sub>3</sub> -, leichtabbaubares Substrat	111	LOPP (2004)	
endogene Atmung mit NO <sub>3</sub> -, Abwasserbehandlung	42		
Anaerobier			
FER und einige ACE, MPB	50 - 100	) ASPE´ et al. (1997)	
ACE, MPB, div. anaerobe Schlämme	30 - 50		
SRB im marinen Sediment	23		
E. coli, u.a. Anaerobier	14 - 20		

# 6.1.3.4 pH-Einfluss

Der pH-Wert kann sich bereits über die Dissoziationsgleichgewichte inhibierender Komponenten auswirken, wie z. B. bei anaeroben Prozessen, bei denen Schwefelwasserstoff und undissoziierte Substratsäuren stärker inhibieren als deren Anionen. Empirisch ermittelte pH-Terme charakterisieren mehr oder weniger die Abnahme der Reaktivität mit zunehmendem Abstand von einem Optimalwert.

Für die pH-Abhängigkeit autotropher Bakterien bei der Filtration gereinigten Abwassers ermittelten HIDAKA & TSUNO (2004) drei pH-Bereiche, Gl.(6.1-32).

$$f_{pH} = \begin{cases} 0 & pH \le 6 \\ 1 - 0,833 \cdot (7,2 - pH) & 6 < pH \le 7,2 \\ 1 & pH > 7,2 \end{cases}$$
(6.1-32)

Die pH-Abhängigkeit anaerober Prozesse wurde von verschiedenen Autoren nur für pH > 6,8 bestimmt. Die Funktionen sind nicht vollständig symmetrisch, sondern verlaufen im Sauren etwas steiler. Für die Daten von O'FLAHERTY et al. (1998) wurde eine quadratische Funktion mit Nullstellen an pH<sub>o</sub> und pH<sub>u</sub> angepasst. An diesen Punkten sollte der Einflussfaktor die Hälfte des Optimums bei

 $pH_m = (pH_o + pH_u)/2$  bzw.

1

 $\xi_{pH}(pH_m) =$ 

betragen. Aus diesen Normierungsanforderungen folgt Gl.(6.1-33).

$$\xi_{pH} = 2^{-\left(\frac{4 \cdot (pH-pH_o)(pH-pH_u)}{(pH_o-pH_u)^2} - 1\right)}$$
(6.1-33)

SCHÖPKE et al. (2020) trennten die pH-Abhängigkeit in einen essentiellen und einen inhibierenden Term auf, Gl.(6.1-34) und Gl.(6.1-35).

$$f_{pH}(c_{H+}) = \frac{10^{-pH}}{K_{pH-u} + 10^{-pH}}$$
 H+ essentiell (6.1-34)  
$$f_{pH-I}(c_{H+}) = \frac{10^{-pH}}{K_{pH-I} + 10^{-pH}}$$
 Inhibition H+ (6.1-35)

Die Hemmung durch Wasserstoffionen  $(pH_u)$  kann relativ unabhängig von der essentiellen Schwelle verschoben werden. Mit Verschiebung der essentiellen Schwelle  $(pH_o)$  ändert sich das Verhalten bei niedrigen pH-Werten. Damit wirken sich beide pH-Schwellwerte unabhängig voneinander aus, was bei deren Anpassung von Vorteil ist.

Die resultierende pH-Funktion beschreibt ein variables Optimum. Mit dem Faktor 1,025 multipliziert stimmt diese gut mit Gl.(6.1-33) überein, (Abb. 6.1-4). Da allerdings kein funktioneller Zusammenhang zwischen pH und Stoffwechselaktivität bekannt ist, lassen sich die Literaturwerte nur ansatzweise auf ähnliche Fälle übertragen.



Abb. 6.1-4: Postulierte pH-Funktionen zur Modellierung der Sulfatreduktion im Grundwasser. Links nach Gl.(6.1-33) (SCHÖPKE & KOCH 2002) und rechts nach Gl.(6.1-34) und Gl.(6.1-35) (SCHÖPKE et al. 2020).

#### 6.1.3.5 Reaktionsmechanismen mit mehreren Substraten

Mikroorganismen können auch unter Verwertung verschiedener Kohlenstoffquellen wachsen. BRANDT et al. (2003) entwickelten Modellvorstellungen für den gleichzeitigen Abbau mehrerer Substrate. Sie definierten dazu eine Enzymeinheit SU (synthesizing unit), das mit verschiedenen Substraten Komplexe bildet und abbaut. Erläutert wird ein -Komponenten-Substrat aus A und B die zu C reagieren. Dabei kann die Enzymeinheit sowohl mit jedem Substrat als auch mit beiden gleichzeitig reaktive Komplexe bildet. In diesem Falle treten vier Species von SU auf, deren Anteile  $\theta_i$  angibt, Abb. 6.1-5.

129 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 6.1-5: Transformation von zwei Substraten A und B zum Biomasseprodukt C nach BRANDT et al. (2003).

Der Abbau lässt sich in vier Typen einteilen:

- Die Substrate gelten als substituierbar, wenn sie unabhängig voneinander zu C umgesetzt werden können und
- > komplementär, wenn beide in einem stöchiometrischen Verhältnis reagieren.

Diese Prozesse können

- > parallel oder
- ➢ sequenziell ablaufen, Abb. 6.1-5.

Entsprechend des Reaktionsmechanismus ist das Differenzialgleichungssystem für die Reaktionsgeschwindigkeiten zu formulieren.

#### 6.1.3.6 Instationäre Wachstumskinetik

In der Biotechnik wurde beobachtet, dass bei Änderungen der Wachstumsbedingungen deren Einfluss auf die Wachstumsrate mit zeitlicher Verzögerung erfolgt. Der instationäre kinetische Ansatz ist zweiter Ordnung (HEKMAT 2002), Gl.(6.1-36).

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial t^2} + 2 \frac{D_{\mu}}{T_{\mu}} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{1}{t^2} \cdot \left(\mu_{\rm S} - \mu\right) \tag{6.1-36}$$

Der aktuelle Wert von  $\mu(t)$  läuft dem stationären Wert  $\mu_S$  hinterher, wobei  $T_{\mu}$  eine charakteristische Verzugszeitkonstante und  $D_{\mu}$  eine Dämpfungskonstante darstellen. Die Parameter der Gl.(6.1-36) werden aus Versuchsdaten angepasst. Bei industriellen biotechnischen Reaktoren lagen  $T_{\mu}$  im Bereich von 2 bis 6 Tagen und  $D_{\mu}$  unter 0,5. Bis zur Einstellung des neuen stationären Zustandes konnten dabei mehrere Tage vergehen.

HEKMAT (2002) weist in diesem Zusammenhang auf die Deborah-Zahl, als Quotienten aus der charakteristischen Relaxationszeit und der Zeitkonstante für die Änderung der Umgebungsbedingungen hin, Gl.(6.1-37).

$$De = \frac{t_{relax}}{t_{Extem}}$$
(6.1-37)

#### 6.1.3.7 Summarischer aerober Abbau unterschiedlicher organischer Stoffe

SCHOENHEINZ & WORCH (2005) beschreiben den summarischen biochemischen Abbau  $c_T$  erster Ordnung von (Pseudo-)komponenten ( $c_{0i}$ ) als Summe ihrer Kinetiken, Gl.(6.1-38). Übrig bleiben nur die biochemisch nichtabbaubaren Stoffe  $c_{WWR}$  (wasserwerksrelevant Pkt. 7.1.1.3).

$$c_{\rm T}(t) = c_{01}e^{-\lambda_1 t} + c_{02}e^{-\lambda_2 t} + c_{\rm WWR}$$
(6.1-38)

Dabei wird von einem Überschuss aktiver Biomasse ausgegangen, weshalb die Wachstums- oder lag-Phase der aktiven Biomasse in diesem Ansatz vernachlässigt werden kann. Für den aus der Sauerstoffzehrung berechneten Biochemischen Sauerstoffbedarf  $BSB_t$  folgt daraus Gl.(6.1-39).

$$BSB(t) = BSB_1(e^{-\lambda_1 t} - 1) + BSB_2(e^{-\lambda_2 t} - 1) + \dots$$
(6.1-39)

#### 6.1.3.8 Die Gibbs-Energy-Dynamic-Yield-Methode (GEDYM)

Der Stoffwechsel (Metabolismus) teilt sich in den Baustoffwechsel (Anabolismus) und den Abbau von Stoffen (Katabolismus) auf. Beide werden in bioenergetischen Modellen stöchiometrisch durch die Wachstumsausbeute verbunden. Diese beschreibt den Anteil des verbrauchten wachstumslimitierenden Substrats der in zelluläre Biomasse umgewandelt wird. Über den Katabolismus wird u. a. die Energie für alle weiteren Stoffwechselvorgänge in Form von ATP gewonnen. Deren Bildung aus ADP muss durch die katabolischen Reaktionen abgesichert werden. SMEATON & VAN CAPELLEN (2018) verknüpfen die biochemische Substratumsatzkinetik mit dem ATP-Gewinn. Dieser hängt von der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G_{cat}$  des (katabolischen) Substratumsatzes und  $\Delta G_{ATP}$  der ATP-Gewinnung ab, Gl.(6.1-40).

$$\frac{\partial c_{Su}}{\partial t} = \mu_0 \cdot f\left(M \text{ ilieu}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G_{cat} + n \cdot \Delta G_{ATP}}{\chi \cdot RT}\right)\right) \cdot c_{Biomasse}$$
(6.1-40)

n = Anzahl der für den jeweiligen Formelumsatz erforderlichen ATP Moleküle.

 $\chi$  = durchschnittliche Stöchiometrie der ATP-Bildung.

Mit der Bedingung für den Ablauf der Reaktion r, Gl.(6.1-41).

$$\begin{array}{lll} \Delta G_{cat} + n \cdot \Delta G_{ATP} &< 0 & r > 0 \\ \Delta G_{cat} + n \cdot \Delta G_{ATP} &> 0 & r = 0 \end{array} \tag{6.1-41}$$

Diese *Gibbs-Energy-Dynamic-Yield-Methode (GEDYM)* lässt sich auf unterschiedliche biochemische Reaktionen und Substrate anwenden, wie z. B. auf die Eisen- und Sulfatreduktion in einem arsenkontaminierten Grundwasserleiter (JOHANNESSON et al. 2019). Dabei werden allerdings viele noch ungenügend bekannte Parameter benötigt. Derzeit sind dem gezielte Laborversuche noch überlegen.

# 6.2 Säure-Base- und Komplexbildungsgleichgewichte

## 6.2.1 Gleichgewichtsdefinition

Protolysegleichgewichte von Brønstedt-Säuren werden über das Massenwirkungsgesetz beschrieben (STUMM & MORGAN 1996), Gl.(6.2-1). Die Aktivitäten sind Reaktionsaktivitätskoeffizienten  $f_R$  zusammengefasst, die ihrerseits von der Ionenstärke I [mol/L] abhängen, Gl.(6.2-2).

$$\mathbf{H}\mathbf{A} = \mathbf{H}^+ + \mathbf{A}^- \tag{6.2-1}$$

$$K_{S} = f_{R} \cdot \frac{c_{A} \cdot a_{H+}}{c_{HA}} \text{ mit } f_{R} = \frac{f_{A}}{f_{HA}}$$
(6.2-2)

Mit den Konzentrationen der Säureanionen  $c_A$  und der undissoziierten Säure  $c_{HA}$ , sowie deren in  $f_R$  zusammengefassten Aktivitätskoeffizienten wird der Dissoziationsgrad  $\alpha$  auf Gesamtsäurekonzentration  $c_{ges}$  bezogen, Gl.(6.2-3) und Gl.(6.2-4).

$$c_{ges} = c_{HA} + c_A \tag{6.2-3}$$

$$\alpha = \frac{c_{\rm A}}{c_{\rm ges}} \tag{6.2-4}$$

Bei der Titration einer Säure HA mit der starken Base, z. B. Natronlauge NaOH ( $c_B$ ), folgen aus der Elektroneutralitätsbedingung für den Dissoziationsgrad  $\alpha$ , Gl.(6.2-5) und Gl.(6.2-6),

$$c_{Na+} + c_{H+} = c_{A-} + c_{OH-}$$
(6.2-5)

$$c_{\rm B} = c_{\rm A-} + c_{\rm OH-} - c_{\rm H+} = \alpha \cdot c + c_{\rm OH-} - c_{\rm H+}$$
(6.2-6)

und normiert auf die Gesamtkonzentration der Säure, Gl.(6.2-7).

$$\frac{c_{\rm B}}{c_{\rm ges}} = \frac{c_{\rm A-}}{c_{\rm ges}} + \frac{c_{\rm OH-} - c_{\rm H+}}{c_{\rm ges}} = \alpha + \frac{c_{\rm OH-} - c_{\rm H+}}{c_{\rm ges}}$$
(6.2-7)

Als Titrationskurve versteht man allgemein die verdünnungskorrigierte pH-Funktion in Abhängigkeit von Säure bzw. Basenzugabe. Damit teilt sich die gemessene Titrationskurve, ausgehend von der eingesetzten Lösung in einen *Säure-* ( $c_B < 0$ ) und einen *Baseast* ( $c_B > 0$ ) auf. Im Bereich 3,5 < pH < 10 können die Protonen- und Hydroxylionenkonzentrationen meist vernachlässigt werden. In diesem Intervall hängt die Titrationskurve vom Dissoziationsgrad des korrespondierenden Säure-Base-Paars ab, Gl.(6.2-8).

$$pH = pH(\alpha) = pK_{s} + lg\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)$$

$$\alpha = \alpha(pH) = \frac{10^{pH-pK_{s}}}{1+10^{pH-pK_{s}}}$$
(6.2-8)

Bei  $pH = pK_S$  liegen Säure (HA) und korrespondierendes Anion (A<sup>-</sup>) in gleichen Konzentrationen vor. Die Stabilisierung des pH-Wertes, beschreibt die erste Ableitung von Gl.(6.2-8), dessen Minimum (Wendepunkt der Titrationskurve) einer maximalen Pufferung entspricht, Gl.(6.2-9).

$$\frac{\partial \mathbf{p} \mathbf{H}(\alpha)}{\partial \alpha} = \ln(10) \cdot \frac{\partial (\ln(\alpha) - \ln(1 - \alpha))}{\partial \alpha}$$
(6.2-9)

#### 6.2.2 Interpretation von Titrationskurven

Liegen mehrere Säuren  $c_i$  mit unterschiedlichen Säurekonstanten pK<sub>Si</sub> vor, überlagern sich deren einzelne inverse Titrationskurven  $c_B(pH)$ , Gl.(6.2-10).

$$c_{\rm B}(pH) = -c_{\rm H+} + c_{\rm OH-} + c_1 \alpha_1(pH) + c_2 \alpha_2(pH) + \dots$$
  
=  $-c_{\rm H+} + c_{\rm OH-} + \sum c_i \alpha_i(pH)$  (6.2-10)

 $c_B(pH)$  wird dabei aus der Summe der  $\alpha_i(pH)$  als Linearkombination der einzelnen inversen Titrationskurven und deren Konzentrationen der undissoziierten Säuren  $c_i$ gebildet. Bei der gemessenen Titrationskurve definiert der Anfangs-pH-Wert den Nullpunkt  $c_{B0}(pH_0)$  von dem aus die Maßlösungen zugegeben werden.

Die sich überlagernden Reaktionen lassen sich in speziellen Fällen durch Anpassungsrechnung oder ersatzweise als Pseudokomponenten mit charakteristischen  $pK_{S,i}$  separieren, Pkt. 9.1.2.2.

- Säure-Base-Systeme mit  $\Delta pK_{S_i} \approx 1$  erscheinen mit verbreitertem Pufferbereich.
- > Ab  $\Delta pK_s > 2$  lassen sich die einzelnen Säurekomponenten auch über Kurvendiskussion erfassen.

Häufig wird auch  $c_B$  auf die Gesamtsäure, als relativer Titer  $Q_{TOT}$  bezogen.

#### 6.2.3 Titrationskurve der Kohlensäure - Hydrogencarbonatpuffer

Der gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC) setzt sich, abgesehen von Kationenkomplexen, aus den drei Species der zweibasischen Kohlensäure zusammen, die untereinander in zwei chemischen Gleichgewichten stehen und darüber den Hydrogencarbonatpuffer bilden.

#### 1. Dissoziationsgleichgewicht

$$CO_{2} + H_{2}O \leftrightarrow HCO_{3}^{-} + H^{+}$$
  
$$lg K_{1} = lg a_{HCO_{3}} - pH - lg a_{CO2} \approx 6,36 (20^{\circ}C)$$
(6.2-11)

2. Dissoziationsgleichgewicht

$$HCO_{3}^{-} \leftrightarrow CO_{3}^{2-} + H^{+}$$
  
lg K<sub>2</sub> = lg a<sub>CO<sub>3</sub></sub> - pH-lg a<sub>HCO<sub>3</sub></sub> ≈ -10,33 (20°C) (6.2-12)

Den relativen Titer Q<sub>TOT</sub> der Kohlensäure H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> definiert Gl.(6.2-13),

$$Q_{\text{TOT}} = \frac{c_{\text{HCO3}} + 2 \cdot c_{\text{CO3}}}{\text{DIC}} = 0...2$$
(6.2-13)

der einen gebrochenen Stöchiometriekoeffzienten darstellt, Gl.(6.2-14).

$$Q_{\text{TOT}} = \frac{c_{\text{HCO3}} + 2c_{\text{CO3}}}{\text{DIC}} \approx \frac{K_{\text{S4,3}}}{\text{DIC}} \text{ mit } H_{(2-Q_{\text{TOT}})} \text{CO}_{3}^{-Q_{\text{TOT}}} \text{ als Kohlensäure}$$
(6.2-14)

Die temperatur- und ionenstärkeabhängige Funktion pH(Q<sub>TOT</sub>) wird auch als allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure bezeichnet, Abb. 6.2-1. Ausgehend vom gelösten Kohlenstoffdioxid wird dieses durch Basenzugabe zunächst in Hydrogencarbonat und anschließend in Carbonat umgesetzt, bzw. umgekehrt bei Säurezugabe. Bedingt durch den Unterschied der Säurekonstanten von vier Größenordnungen überlagern sich beide Gleichgewichte nicht und die pH-Sprünge zwischen den Pufferbereichen lassen sich titrimetrisch zur Bestimmung der Kohlensäurespezies einsetzen. In Abwesenheit anderer Puffersysteme werden diese durch Titration mit Säure und Lauge erfasst (DIN 38 409-H7-2). Dabei nutzt man aus, dass bei pH < 4,3 praktisch kein Hydrogencarbonat und ab pH > 8,2 kein gelöstes Kohlenstoffdioxid (Kohlensäure) mehr vorliegt und definiert darüber die Titrationsendpunkte:

Säurekapazität bis pH = 4,3: K<sub>S4,3</sub>  $\approx$  Hydrogencarbonatkonzentration

**B**asenkapazität bis pH = 8,2: K<sub>B8,2</sub>  $\approx$  Kohlensäurekonzentration

(Man beachte die Indices.)

Der Abstand zwischen den Umschlagpunkten pH = (4,3...8,2) entspricht der Konzentration an anorganischem Kohlenstoff DIC, Gl.(6.2-15).

$$DIC = K_{S4,3} + K_{B8,2}$$
(6.2-15)

Die Zugabe von Säure anstelle von Base ist als Vorzeichenumkehr definiert, Gl.(6.2-16).



 $\mathbf{K}_{\mathrm{S,pH}}=-\mathbf{K}_{\mathrm{B,pH}}$ 



Abb. 6.2-1: Allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure, berechnet für Ionenstärke I = 10 mmol/L bei 10°C und 25°C mit den Anteilen [%] der DIC-Species CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Der Carbonatpufferbereich um pH = 10,5 ist unvollständig dargestellt.

#### 6.2.4 Komplexgleichgewichte

Hauptsächlich mehrfach geladene Ionen bilden mit verschiedenen in der Lösung vorliegenden Gegenionen Komplexe mit neuen Eigenschaften. Demonstriert wird das an dem Ion Me<sup>+2</sup> und dem Kompexbildner X<sup>n-</sup>, Gl.(6.2-17). Ein Teil der gemessenen Totalkonzentration c<sub>Me,T</sub> wird durch die Bildung des Komplexes MeX<sup>2-n</sup> maskiert, was zu einer niedrigeren Konzentration des freien Ions c<sub>Me2</sub> führt.

$$Me^{2+} + X^{n-} \Leftrightarrow MeX^{2-n} \tag{6.2-17}$$

Und dem Massenwirkungsgesetz Gl.(6.2-18).

$$K_{MeX} = \frac{c_{MeX}}{c_{Me2} \cdot c_X}$$
(6.2-18)

mit

Komplexstabilitätskonstante sowie **K**<sub>MeX</sub>

gesamte Komplexbildnerkonzentration und CX,T

c<sub>Me2,T</sub> Gesamtmetallkonzentration.

Die Totalkonzentration des komplexbildenden Kations setzt sich aus dessen freien und komplexgebundenen Anteil zusammen, Gl.(6.2-19),

$$c_{Me,T} = c_{MeX} + c_{Me2} = (1 + K_{MeX} \cdot c_X) \cdot c_{Me2}$$
(6.2-19)

bzw. Gl.(6.2-20).

$$c_{Me} = \frac{c_{X,T}}{\left(1 + K_{MeX} \cdot c_X\right)}$$

$$c_X = \frac{c_{X,T}}{\left(1 + K_{MeX} \cdot c_{Me}\right)}$$
(6.2-20)

Im Überschuss des Komplexbildners X gilt  $c_X \approx c_{X,T}$ , Gl.(6.2-21).

$$\mathbf{c}_{\mathrm{Me2}} = \frac{\mathbf{c}_{\mathrm{MeT}}}{\left(1 + \mathbf{K}_{\mathrm{MeX}} \cdot \mathbf{c}_{\mathrm{X,T}}\right)} \tag{6.2-21}$$

oder als Quotient Gl.(6.2-22).

$$\frac{c_{Me2}}{c_{Me,T}} = \frac{1}{\left(1 + K_{MeX} \cdot c_{X,T}\right)} = \frac{1}{\left(1 + 10^{\log(K_{MeX}) + \log(c_{X,T})}\right)}$$
(6.2-22)

Die logarithmische Stabilitätskonstante log  $K_{MeX}$ , ergänzt durch die Komplexbildnerkonzentration  $c_{X,T}$  steht im Zusammenhang mit der freien Kationenkonzentration, Abb. 6.2-2. Da in vielen Fällen sich mehrere Komplexbildner untereinander beeinflussen, kommen hier geochemische Simulationsmodelle zur Anwendung (z. B. PHREEQCx).





# 6.3 Mineralphasengleichgewichte und -reaktionen

#### 6.3.1 Thermodynamische Beschreibung

Die thermodynamischen Grundlagen sind einschließlich zahlreicher Konstanten und möglicher Nebenreaktionen in geochemischen Berechnungsmodellen (PARKHURST & APPELO 2006 bis CRAVOTTA 2021) implementiert und in SCHÖPKE et al. (2020) auf die Prozesse in bergbauversauerten Wässern (AMD) spezifiziert. Mineralphasengleichgewichte werden durch das Löslichkeitsgleichgewicht beschrieben, Gl.(6.3-1) und Gl.(6.3-2).

$$A_{vA}B_{vB} \leftrightarrow v_A A + v_B B \tag{6.3-1}$$

$$\mathbf{K}_{\mathrm{L}} = \mathbf{a}_{\mathrm{A}}^{\mathbf{v}_{\mathrm{A}}} \cdot \mathbf{a}_{\mathrm{B}}^{\mathbf{v}_{\mathrm{B}}} \tag{6.3-2}$$

Die Aktivität reiner Festphasen ist definitionsgemäß gleich 1. Der Sättigungsindex SI beschreibt den Sättigungszustand einer Lösung gegenüber einer Festphase und entspricht der Differenz des Ionenaktivitätenbruchs IAP Gl.(2.3-17) und dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten, Gl.(6.3-3).

$$SI = lg\left(\frac{a_{A}^{v_{A}} \cdot a_{B}^{v_{B}}}{K_{L}}\right) = lg\left(f_{R} \cdot \frac{c_{A}^{v_{A}} \cdot c_{B}^{v_{B}}}{K_{L}}\right) = IAP - log(K_{L})$$
(6.3-3)

Beim Übergang zu Konzentrationsgrößen werden die Aktivitätskoeffizienten in einem Reaktionsaktivitätskoeffizienten  $f_R$  zusammengefasst.

# 6.3.2 Feste Lösungen (solid solutions)

#### 6.3.2.1 Ideale *solid solutions*

Mineralphasen mit variabler Zusammensetzung, so genannten *festen Lösungen*, wird den einzelnen Komponenten jeweils eine Aktivität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischphase zugeordnet. Im einfachsten Fall sind sie ihren Molenbrüchen proportional. PARKHURST & APPELO (2013) bieten in PHREEQC neben nichtidealen binären Mischphasen auch den einfachen linearen Beschreibungsansatz an, Gl.(6.3-4) bis Gl.(6.3-10).

Es wird postuliert, dass die Minerale AY und BY eine Mischphase mit konstanter Zusammensetzung bilden, Gl.(6.3-4),

$$(AY)_{vA} : (BY)_{vB} \leftrightarrow A_{vA}B_{vB}Y | v_A + v_B = 1$$
(6.3-4)

welches durch das Lösungsgleichgewicht beschrieben wird, Gl.(6.3-5),

$$A_{vA}B_{vB}Y \leftrightarrow v_A A + v_B B + Y \tag{6.3-5}$$

oder umformuliert, Gl.(6.3-6).

$$(AY)_{vA} : (BY)_{vB} \leftrightarrow v_A A + v_B B + (v_A + v_B)Y$$
(6.3-6)

Die Aktivitäten der in der *solid solution* kondensierten Komponenten entsprechen im beschriebenen Fall deren Molenbruch in der kondensierten Phase.

$$a_{AY} = f_{AY} \cdot v_A \tag{6.3-7}$$

Für das Massenwirkungsgesetz unter Berücksichtigung der Aktivitäten der Festphasenkomponenten gilt Gl.(6.3-8).

$$\mathbf{K}_{ABY} = \frac{\mathbf{a}_{A}^{\nu A} \cdot \mathbf{a}_{B}^{\nu B} \cdot \mathbf{a}_{Y}^{\nu A + \nu B}}{\mathbf{a}_{AY}^{\nu A} \cdot \mathbf{a}_{BY}^{\nu B}} = \frac{\mathbf{K}_{AY}^{\nu A}}{\left(\mathbf{f}_{AY} \cdot \mathbf{v}_{A}\right)^{\nu A}} \cdot \left(\frac{\mathbf{K}_{BY}}{\mathbf{f}_{BY} \cdot \mathbf{v}_{B}}\right)^{\nu B}$$
(6.3-8)

Logarithmiert folgt daraus Gl.(6.3-9).

$$\log(\mathbf{K}_{ABY}) = \mathbf{v}_{A} \cdot \log(\mathbf{K}_{AY}) + \mathbf{v}_{B} \cdot \log(\mathbf{K}_{BY}) - \mathbf{v}_{A} \cdot \log(\mathbf{f}_{AY} \cdot \mathbf{v}_{A}) - \mathbf{v}_{B} \cdot \log(\mathbf{f}_{BY} \cdot \mathbf{v}_{B}) \quad (6.3-9)$$
Cloichea wird für den Lenensktivitätenbruch LAP formuliart. Cl. (6.3-10)

Gleiches wird für den Ionenaktivitätenbruch IAP formuliert, Gl.(6.3-10).

$$IAP_{ABY} = v_{A} \cdot log\left(\frac{a_{A} \cdot a_{Y}}{f_{AY} \cdot v_{A}}\right) + v_{B} \cdot log\left(\frac{a_{B} \cdot a_{Y}}{f_{BY} \cdot v_{B}}\right)$$
(6.3-10)

#### 6.3.2.2 Nichtideale *solid solutions*

Die Beschreibung nichtidealer Löslichkeitsgleichgewichte mit *solidsolutions* (PHREEQCx) erfordert zusätzliche, meist unbekannte Stoffparameter. Im einfachsten Fall differiert die aus der Phasenzusammensetzung folgende Löslichkeitskonstante K<sub>ABY</sub> um den konstanten Betrag  $\Delta$ SI<sub>solidsolutions</sub>. Eingesetzt in die Definition des Sättigungsindexes Gl.(6.3-3) berechnet sich der Sättigungsindex der *solid solution* aus den Sättigungsindices der einzelnen Mineralphasen. Dabei heben sich die Aktivitätseinflüsse der Festphasen gegenseitig auf, Gl.(6.3-11) und Gl.(6.3-12).

$$SI_{ABY} = v_A \log(a_A \cdot a_Y) + v_B \log(a_B \cdot a_Y) - v_A \cdot \log(K_{AY}) - v_B \cdot \log(K_{BY})$$
(6.3-11)

$$SI_{ABY} = v_A SI_{AY} + v_B SI_{BY} + \Delta SI_{solidsolution}$$
(6.3-12)

wobei  $\Delta$ SI<sub>solidsolution</sub> empirisch zu ermitteln ist, z. B. nach Pkt. 9.1.2.2. SCHÖPKE et al. (2020) nutzten diesen Ansatz um die tendenziell ermittelte Sideritübersättigung in Grundwässern hypothetisch zu erklären.

Für nichtideale binäre Mischphasen enthalten PARKHURST & APPELO (1999) so genannte Guggenheim-Ausdrücke zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten, Gl.(6.3-13) und Gl.(6.3-14).

$$f_1 = \exp(a_0 - a_1(4x_1 - 1) \cdot x_1^2)$$
(6.3-13)

$$f_2 = \exp(a_0 + a_1(4x_2 - 1) \cdot x_1^2)$$
(6.3-14)

Die dimensionslosen Guggenheim-Parameter berechnen sich aus so genannten freien Excessenthalpien.

#### 6.3.2.3 Beispiel für das Mischcarbonat Calcium/Mangancarbonat

APPELO & POSTMA (1993) erläutern diese Verhältnisse am System Calcite/Rhodochrosite, Gl.(6.3-15) und Gl.(6.3-16).

$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$
 Calcite (6.3-15)

$$MnCO_3 = Mn^{2+} + CO_3^{2-}$$
 Rhodochrosite (6.3-16)

Für beide Löslichkeitsgleichgewichte gelten die Massenwirkungsgesetze Gl.(6.3-17) und Gl.(6.3-18).

$$\mathbf{K}_{\mathrm{L,Ca}} = \frac{\mathbf{a}_{\mathrm{Ca}} \cdot \mathbf{a}_{\mathrm{C03}}}{\mathbf{a}_{\mathrm{Calcite}}} \tag{6.3-17}$$

138 Ralph Schöpke

$$K_{L,Mn} = \frac{a_{Mn} \cdot a_{CO3}}{a_{Rhodochroise}}$$
(6.3-18)

Daraus folgt für den Aktivitätenbruch in der Lösung Gl.(6.3-19).

$$\frac{a_{Mn}}{a_{Ca}} = \frac{a_{Rhodochroise}}{a_{Calcite}} = \frac{K_{L,Mn}}{K_{L,Ca}}$$
(6.3-19)

Die Aktivitäten der Phasenkomponenten berechnen sich aus deren Molenbruch x<sub>i</sub>, Gl.(6.3-20)

$$a_{i} = f_{i} \cdot x_{i}$$
 mit  $i = Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$   
mit  $\sum_{i} x_{i} = 1$  (6.3-20)

Eingesetzt und umgestellt folgt Gl.(6.3-21).

$$\frac{K_{L,Mn}}{K_{L,Ca}} \cdot \frac{f_{Ca} \cdot f_{Rhodochroise}}{f_{Mn} \cdot f_{Calcite}} = K_{sol} = \frac{c_{Mn}}{c_{Ca}} \cdot \frac{x_{Calcite}}{x_{Rhodochroise}}$$
(6.3-21)

Im einfachsten Fall werden die Konstanten und Aktivitätskoeffizienten im Verteilungskoeffizienten  $K_{sol}$  zusammengefasst. Analog lassen sich auch Mehrphasensysteme beschreiben.

# 6.3.3 Minerallösungs-/Fällungskinetik

# 6.3.3.1 Reaktionsmechanismen an Phasengrenzflächen

Der Aufbau und Abbau von Mineralphasen wird gewöhnlich als Löse- bzw. Fällungsprozess, zu denen auch die Verwitterung gezählt wird bezeichnet. VOIGT (1989) unterscheidet drei, die Reaktionskinetik bestimmenden Mechanismen:

- 1. Die Oberflächenreaktion (reaktionskontrolliert),
- 2. die Diffusion der Reaktionspartner durch eine Grenzschicht zur Phasengrenzfläche (transportkontrolliert, Pkt. 3.6) und
- die Diffusion von Elementen in der Mineralphase (Auslaugung, Korndiffusion, Pkt. 3.7).

Die diffusionskontrollierten Mechanismen laufen erster Ordnung bezüglich des Konzentrationsgradienten zwischen der Phasengrenzfläche und der freien Lösung (bulk) und erster Ordnung bezüglich der Phasengrenzfläche ab. Der reaktionskontrollierte Mechanismus (1) beruht auf der jeweiligen chemischen Reaktion.

# 6.3.3.2 Allgemeine reaktionskontrollierte Lösungskinetik

Die geochemischen Berechnungsmodell PHREEQC (ab PARKHURST & APPELO 2006) enthalten reaktionskontrollierte Lösungskinetiken für verschiedene anorganische Mineralphasen. Aus der Theorie des Übergangskomplexes folgt für die oberflächen-

bezogene Reaktionsgeschwindigkeit  $r_K$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)] allgemein für über- und untersättigte Lösungen auch fern vom chemischen Gleichgewicht Gl.(6.3-22).

$$\mathbf{r}_{k} = \mathbf{k}_{k} \left( 1 - \left( \frac{\mathbf{IAP}}{\mathbf{K}_{k}} \right)^{\sigma} \right) \text{ mit } \frac{\mathbf{IAP}}{\mathbf{K}_{k}} = 10^{\mathrm{SI}}$$
(6.3-22)

und mit

k<sub>k</sub> empirische Konstante

σ Stöchiometrieverhältnis für den aktivierten Komplex. Meist gilt σ = 1. Eine andere Näherung beschreibt Gl.(6.3-23).

$$\mathbf{r}_{k} = \mathbf{k}_{k} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \log\left(\frac{\mathbf{IAP}}{\mathbf{K}_{k}}\right) = \mathbf{k}_{k} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{SI}$$
(6.3-23)

#### 6.3.3.3 Lösungskinetiken einzelner Minerale

Die Lösungsreaktionen laufen an der Phasengrenzfläche ab und werden von deren Ladung und den verschiedenen Oberflächenkomplexen (adsorbierte Phasen) bestimmt.

Calcit

Aus der Summe verschiedener Reaktionsmechanismen enthalten die PHREEQC-Programme ein Zeitgesetz für Lösung und Fällung, Gl.(6.3-24).

$$\mathbf{r}_{\text{Calcite}} = \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{a}_{\text{H}+} + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{a}_{\text{CO2}} + \mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{a}_{\text{H2O}} - \mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{a}_{\text{Ca}} \cdot \mathbf{a}_{\text{HCO3}}$$
(6.3-24)

mit den temperaturabhängigen Konstanten Gl.(6.3-25).

. . .

$$lg k_{1} = 0,198 - \frac{444}{T}$$

$$lg k_{2} = 2,84 - \frac{2177}{T}$$

$$lg k_{3} = -5,86 - \frac{317}{T} \text{ (bis 25°C)}$$
(6.3-25)

Im Basisdatensatz wateq4f wird der k<sub>4</sub>-Term durch die Sättigung ersetzt, Gl.(6.3-26).

$$\mathbf{r}_{\text{Calcite}} = \left(\mathbf{k}_{1} \cdot \mathbf{a}_{\text{H}+} + \mathbf{k}_{2} \cdot \mathbf{a}_{\text{CO2}} + \mathbf{k}_{3} \cdot \mathbf{a}_{\text{H2O}}\right) \cdot \left(1 - \left(\frac{\text{IAP}}{\mathbf{K}_{\text{Calcite}}}\right)^{\frac{2}{3}}\right) = \mathbf{r}_{\text{h}} \cdot \left(1 - 10^{\left(\frac{2}{3}\text{SI}\right)}\right)$$
(6.3-26)

STUMM & MORGAN (1996) geben für die Lösung von Dolomit eine um eine Größenordnung niedrigere und für die Lösung von Magnesit eine um 3 Größenordnungen niedrigere Lösungsrate als Richtwert an.

#### Calciumhydroxid

JOHANNSEN & RADEMACHER (1999) untersuchten die Lösekinetik von Calciumhydroxid.

$$Ca(OH)_{2}(s) \xleftarrow[k_{f}, -k_{b}]{} Ca^{2+} + 2OH^{-}$$
(6.3-27)

Dabei sind Hin- und Rückreaktion zu berücksichtigen. Die Rückreaktion hängt von den Aktivitäten der Hydroxyl- und Calciumionen ab.

$$\mathbf{r}_{\text{CaO}} = \frac{1}{O} \frac{\partial \mathbf{c}_{\text{Ca}}}{\partial t} = \mathbf{k}_{\text{f}} - \mathbf{k}_{\text{b}} \cdot \mathbf{a}_{\text{Ca}} \cdot \mathbf{a}_{\text{OH}}^2$$
(6.3-28)

mit

$$k_{f} = 2,2.10^{5} \pm 1,3.10^{5} \text{ mmol/(L·s·cm^{2})}$$
  
 $k_{b} = 2,1.10^{9} \text{ L}^{2/(\text{mmol}^{2}\cdot\text{s·cm}^{2})}$ 

bei 25°C.

6.3.3.4 Keimbildung aus übersättigten Lösungen als Initial- oder Induktionsphase Die spontane Gleichgewichtseinstellung metastabiler übersättigter Lösungen durch Mineralphasenbildung verläuft über mehrere Zwischenschritte, die die Ausfällung verzögern. Zunächst bilden sich in der Lösung im chemischen Gleichgewicht stehende Kristallkeime, die erst ab einer kritischen Größe irreversibel zu Kristallen heranwachsen, Abb. 6.3-1. Die Induktionszeit t<sub>ind</sub> gibt an, nach welchem Zeitintervall die Keimbildung einsetzt und markiert den Startzeitpunkt der Keimbildungsrate Gl.(6.3-29).

$$\ln t_{ind} = A \cdot \frac{1}{T^3 \cdot SI^2} - B \quad | SI > 0$$
(6.3-29)

Dabei gehen in A das Molvolumen und die Oberflächenenergie des kritischen Keims ein. B enthält den Diffusionskoeffizient der Lösung und den Durchmesser des kritischen Keims. Ab einer Übersättigung SI > 0,6 beginnt z. B. in übersättigten Gipslösungen parallel zum Kristallwachstum die homogene Keimbildung, bei der sich spontan viele feinkristallin ausfallende Kristallkeime bilden, (NIEMANN 2004). Umgekehrt erhält man bei niedriger Übersättigung eher grobkristalline Niederschläge. Durch in der Lösung bereits vorhandene Mineralphasen (Impfkristalle) wird die über Keimbildung ablaufende langsamere Keimbildung umgangen.



Abb. 6.3-1: Einzelschritte bis zur Bildung eines kritischen Keims aus einer übersättigten Lösung. a: Agglomeration spezifischer Spezies in Lösung; b: strukturelle Unordnung, Neubildung und Auflösung von Clustern im chemischen Gleichgewicht c: Bildung stabiler Keime nach der Induktionszeit t<sub>ind</sub>; d: strukturelle Ordnung, Kristallkeim wächst in Abhängigkeit der Übersättigung und bildet Kristallflächen aus (Gipsfällung nach NIEMANN 2004).

# 6.4 Redoxgleichgewichte

#### 6.4.1 Thermodynamische Grundlagen

Redoxgleichgewichte sind Elektronenaustauschprozesse, in deren Folge sich der Oxidationszustand von Elementen ändert. Die Redoxreaktion wird als Transfer von z Elektronen beschrieben, Gl.(6.4-1).

$$Ox + ze^- \leftrightarrow Red$$
 (6.4-1)

oder allgemein Gl.(6.4-2).

$$\mathbf{z} \cdot \mathbf{e}^{-} + \sum \mathbf{v}_{i} \cdot \mathbf{X}_{i} = \mathbf{0} \tag{6.4-2}$$

Die Elektronenabgabe ist als Oxidation und die Elektronenaufnahme als Reduktion definiert. Die freie molare Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_{R}G$  Gl.(2.3-13) ist für die Reduktion von Wasserstoffionen zu Wasserstoffgas als Standard definiert, Gl.(6.4-3),

$$\mathrm{H}^{+} + \mathrm{e}^{-} \leftrightarrow 0.5\mathrm{H}_{2}(\mathrm{g})$$
 (6.4-3)

mit der freien molaren Reaktionsenthalpie Gl.(6.4-4).

$$\Delta_{\rm R}G = \Delta_{\rm R}G^{\circ} + {\rm RT} \cdot \ln\left(\frac{a_{\rm H+}}{p_{\rm H2}^{0.5}}\right)$$
(6.4-4)

Auf die freie molare Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\circ$  der Wasserstoffelektrode werden alle Redoxreaktionen als Spannungsdifferenz mit IonenAktivitätenProdukt IAP Gl.(2.3-17) bezogen, Gl.(6.4-5).

$$U_{\rm H} = \frac{\Delta_{\rm R}G^{\circ} - \Delta_{\rm R}G}{z \cdot F} = \frac{\Delta_{\rm R}G^{\circ} - RT \cdot \ln(IAP)}{z \cdot F} \qquad \left[\frac{J}{\rm mol} \frac{\rm mol}{\rm As} = \frac{VAs}{\rm As} = V\right]$$
(6.4-5)

Dem entspricht die Nernst'sche Gleichung, Gl.(6.4-6) in Tab. 6.4-1. Zur Messung des RedOx-Milieus wird das Redoxpotenzial und bezüglich der Standardwasserstoffelektrode  $E_{\rm H}$  [mV] gemessen (KÜMMEL & PAPP 1990). Der Messwert ist pH-abhängig, Gl.(6.4-8). In Anlehnung zur Definition des pH-Wertes gibt man den negativen dekadischen Logarithmus der Elektronenaktivität als pɛ- oder pE-Wert an, Gl.(6.4-9) bzw. (6.4-10).

Tab. 6.4-1:	Definitionen vor	Redoxparametern.
-------------	------------------	------------------

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Redoxpotenzial	U <sub>H</sub>	V	$U_{\rm H} = U_{\rm H}^{\circ} + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \left( \frac{a_{\rm ox}}{a_{\rm red}} \right)$	(6.4-6)
r			$U_{\rm H} = U_{\rm H}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i} a_{X_i}^{v_i}$	(6.4-7)
Standardpotenzial bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode	${\rm U_{H}}^{0}$	v	$\mathbf{U}^{\varnothing} = -2,303 \cdot \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{F}} \lg(\mathbf{K})$	(6.4-8)
	pE		$pE = p\varepsilon = -lg(a_{e-})$	(6.4-9)
negativer dekadischer Logarithmus der Elektronenaktivität	oder	1	$p\varepsilon = -\lg(a_{e_{-}}) = \frac{F}{\ln(10) \cdot RT} \cdot U_{H}$	(6.4-
	рғ		$p\epsilon \approx \frac{U_{\rm H}}{0,059\rm V}$ bei 25°C	10)
ideale Gaskonstante	R	J/(mol·K)	8,314	
Faradaykonstante	F	A <sup>·</sup> s/mol	96490	
absolute Temperatur	Т	K	-273,15 °C	

# 6.4.2 Die elektrochemische Spannungsreihe

In der elektrochemischen Spannungsreihe werden Redox-Halbreaktionen als Reduktion nach ihrem Standardelektrodenpotenzial gegen die Standard-Wasserstoffelektrode aufgelistet. Die elektropositivere Halbreaktion wird reduziert und die elektronegativere oxidiert. In der üblichen Tabellierung werden die Halbreaktionen von oben mit abnehmendem Standardpotenzial nach unten gelistet. Die sich aus den Potenzialunterschieden möglichen Gleichgewichte stellen sich nur unter der Bedingung ungestörter Kinetik ein. Die von PARKHURST & APPELO (2013) zusammengestellten Redoxreaktionen lassen sich in pH-abhängige Standardpotenziale U<sub>H</sub> umrechnen und mit biochemischen Redoxpotenzialen KÜMMEL & PAPP (1990) vergleichen, Tab. 6.4-2 und Abb. 6.4-1.
Tab. 6.4-2:Redoxpotenziale für verschiedene pH-Werte und im Vergleich der Angaben von<br/>KÜMMEL & PAPP (1990) für biochemische Reaktionen in der Spalte Bio. Die<br/>Halbreaktionen sind nach absteigendem  $E_H$  für pH = 7,0 sortiert. Dabei wird die<br/>elektropositivere Halbreaktion als Oxidationsmittel reduziert, wofür eine darunter<br/>stehende elektronegativere Reaktion die Elektronen liefert, wobei sie als Reduktions-<br/>mittel oxidiert wird. Die Potenzialdifferenz ist der freien Standardreaktionsenthalpie<br/>proportional, Gl.(6.4-7) mit Gl.(6.4-5).

Reaktion	Bezeichnung	lgK	E <sub>H</sub>			[mV]		Bio
	in Abb. 6.4-1		für		pН			
◀			2,5	4,3	6,0	7,0	7,5	≈ 7
MnO2 + 4H + 2e - = Mn + 2 + 2H2O	Birnessite	43,6	1142	1035	935	876	846	
O2 + 4H + 4e - = 2H2O	O2-Ox	86,1	1125	1019	918	859	829	810
MnO2 + 4H + 2e - = Mn + 2 + 2H2O	Nsutite	42,6	1111	1005	904	845	815	460
0,25O2 + H + e - = 0,5H2O	O2-Ox	20,8	1081	975	874	815	786	810
Ag++e-=Ag	Ag	13,5	799	799	799	799	799	
Fe+3 + e- = Fe+2	Fe2)/Fe(3)	13,0	770	770	770	770	770	
2  NO3- + 12  H + + 10e - = N2 + 6H2O	NO3/N2	207,1	1048	920	799	728	693	750
Cu++e-=Cu	Cu	8,8	518	518	518	518	518	
MnO2 + 4H + 2e - = Mn + 2 + 2H2O	Pyrolusite	41,4	928	715	514	396	337	460
NO3- + 10H+ + 8e- = NH4+ + 3H2O	NO3/NH4	119,1	696	563	437	363	326	
MnOOH + 3H + e = Mn + 2 + 2H2O	Manganite	25,3	1055	736	434	257	168	460
Mn3O4 + 8H+ + 2e- = 3Mn+2 + 4H2O	Hausmannite	61,0	1214	788	385	149	30	460
Fe(OH)3 + 3H + e - = Fe + 2 + 3H2O	Fe(OH)3(a)	17,9	616	296	-5	-183	-271	-100
CO3-2 + 10 H+ + 8e- = CH4 + 3 H2O	CO3/CH4	41,1	119	-14	-140	-214	-251	-240
SO4-2 + 10H + 8e - = H2S + 4H2O	SO4/H2S	40,6	116	-17	-143	-217	-254	-240
S + 2e - = S - 2	Sulfur	-15,0	-444	-444	-444	-444	-444	
Fe+2+2e-=Fe	Fe	-15,3	-453	-453	-453	-453	-453	
2 H++2 e-=H2	H2aq	-3,2	-241	-348	-448	-507	-537	-430
FeOOH + 3H + e - = Fe + 2 + 2H2O	Goethite	12,0	267	-52	-354	-531	-620	-100
Zn+2+2e-=Zn	Zn	-25,8	-762	-762	-762	-762	-762	
FeS2 + 2H + 2e - Fe + 2 + 2HS -	Pyrit/Fe(2)	-18,5	-694	-801	-902	-961	-990	
CO2+4H++4e-=1/6{C6H12O6}+H2O	org							-670

Für das Oxidationsmittel Sauerstoff enthält der Datensatz *wateq4f* zwei geringfügig voneinander abweichende Werte. Das Potenzial von Wasserstoff bezieht sich auf gelösten Wasserstoff bei den angegebenen pH-Werten, wogegen das Potenzial Null der Wasserstoffelektrode für Wasserstoffgas bei pH = 0 definiert ist. Mangan im Grundwasser kann nur aus Mineralphasen, analog Pyrolusit, Manganit oder Hausmannit reduktiv gelöst werden. Eisen(III) ist als starkes Oxidationsmittel zwar pH-unabhängig aber nur im Sauren ausreichend verfügbar. Von den Eisen(III)oxidhydraten ist amorphes Eisen(III)hydroxid reduktiv gut löslich. Die Reduktion von Nitrat, Sulfat und die Methanbildung verlaufen nur mikrobiologisch katalysiert.





Abb. 6.4-1: Standardredoxpotenziale  $E_H$  der Tab. 6.4-2 für pH = 7,0 (pH = 4,3 schwarze Balken und pH = 2,5 rote Balken). Die grauen Striche kennzeichnen zugeordnete biochemischen  $E_H$  (Bio). Gelb unterlegt sind Sauerstoff, Wasserstoff und Biomasse als Glucose, sowie Metalle blau unterlegt (Spannungsreihe).

### 6.4.3 Biochemische Spannungsreihe

Stoffwechsel (Metabolismus) wird gewöhnlich in den Baustoffwechsel Der (Anabolismus) und den Abbau von Stoffen (Katabolismus) unterteilt. Beide werden in bioenergetischen Modellen stöchiometrisch durch die Wachstumsausbeute verbunden. Diese beschreibt den Anteil des verbrauchten wachstumslimitierenden Substrats der in zelluläre Biomasse umgewandelt wird. Über den Katabolismus wird die Energie für alle weiteren Stoffwechselvorgänge in Form von ATP gewonnen. Deren Bildung aus ADP muss durch die katabolische Reaktion abgesichert werden. Bei der heterotrophen Energiegewinnung wird gewöhnlich ein organisches Substrat (C-Quelle) zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert. Den höchsten Energiegewinn erzielt dabei Sauerstoff als Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor). Mit abnehmendem Energiegewinn folgen darauf Nitrat, Braunstein (MnO<sub>2</sub>), Eisenoxidhydrate und schließlich Sulfat, Tab. 6.4-2. Der Standardenergiegewinn pro ausgetauschtes Elektron folgt aus der Standardspannungsdifferenz zwischen beiden Teilreaktionen. Wasserstoff kann auch, z. B. aus Acetat, biochemisch gebildet werden. Der (sehr niedrige) Wasserstoffpartialdruck charakterisiert dann das Redoxpotenzial. Zur Charakterisierung der Redoxbedingungen eines Habitats von Mikroorganismen schlugen KÖHLER & VÖLSGEN (1998) den pHunabhängigen Parameter  $rH_2$ -Wert vor, Gl.(6.4-11) und Tab. 6.4-3.

$$rH_2 = \frac{E_H}{0,029V} + 2pH = 2pE + 2pH$$
(6.4-11)

Tab. 6.4-3:rH2-Bereiche anaerober Prozesse nach KÖHLER & VÖLSGEN (1998). Biochemische<br/>Redoxreaktionen laufen in der Regel innerhalb dieser Bereiche ab.



Weitere Anwendungen:

- Experimentelle Untersuchung der Eisen(II)oxidationskinetik von Grundwässern nach Belüftung in Pkt. 9.3.
- Homogene und heterogene Eisen(II)oxidation bei der Enteisenung in der Wasseraufbereitung über Filtration in Pkt. 10.1.

# 6.5 Phasen- und Verteilungsgleichgewichte

## 6.5.1 Unterscheidung von Verteilungsgleichgewichten

Ein Verteilungsgleichgewicht beschreibt die Konzentrationen zwischen zwei unterschiedlichen Phasen, z. B. zwischen Porenlösung und Porengel im Filter oder Gasen (Pkt. 6.5.2.3), Abb. 6.5-1. Klassisch unterscheidet man zwischen der <u>Absorption</u> (homogen in der Phase) und der <u>Adsorption</u> an einer Oberfläche. Extraktions- und Gasphasengleichgewichte sind klassische Absorptionsprozesse, einschließlich fester Lösungen, Pkt. 6.3.2. Unter der Adsorption versteht man die Anreicherung von Stoffen an einer Phasengrenzfläche über Wechselwirkung aktiver Zentren mit Atomen, Molekülen und/oder Ionen der benachbarten Phase (KÜMMEL & WORCH 1990). Bei unspezifischen Wechselwirkungen (van der Waals) können sich mehrere Adsorbatschichten bilden (Mehrschichtadsorption).

Der Übergang zwischen Adsorption und Absorption ist fließend. Die an der Grenzfläche zur Porenlösung komplex wechselwirkenden Atome, Moleküle und Ionen werden zu einer gesonderten *Oberflächenphase* definiert, in der auch Formen von Absorption auftreten können, Abb. 6.5-1.

Modelle der Oberflächenkomplexierung mit und ohne elektrischem Potenzial spezifizieren verschiedene Bindungsplätze unter miteinander konkurrierenden Lösungsbestandteilen. Das auf die Gleichgewichtslage rückwirkende elektrische Potenzial an der Oberfläche kann planar, sphärisch oder geschichtet vorliegen. Makromoleküle können zu Gelen kondensieren (Donnan-Phasen, Pkt. 6.5.6) mit

äußeren Oberflächen und inneren Mischphasen. In den aus komplex zusammengesetzten Mischphasen (Porengele) überlagern sich klassische Absorptions- und Adsorptionsvorgänge.



Abb. 6.5-1: Formen von Phasengleichgewichten zwischen Porengel mit einer strukturierten Oberfläche und der Porenlösung (oben) und Übergangsformen zwischen Adsorption und Absorption (unten).

## 6.5.2 Absorptionsgleichgewichte

### 6.5.2.1 Thermodynamik von Extraktionsgleichgewichten

Betrachtet wird ein binäres System, bestehend aus den nicht untereinander mischbaren Phasen W (z. B. Wasser) und O (z. B. Organik). Das System befindet im Phasengleichgewicht, wenn die chemischen Potenziale  $\mu_i$  eines Stoffes i in beiden Phasen gleich sind, Gl.(6.5-1), bzw. Gl.(6.5-2).

$$\mu_{i,W} = \mu_{i,W}^* + RT \cdot \ln(f_{i,W} \cdot x_{i,W}) = \mu_{i,O} = \mu_{i,O}^* + RT \cdot \ln(f_{i,O} \cdot x_{i,O})$$
(6.5-1)

mit

j	=	Phase W oder O,
Xi,j	=	Molenbruch des Stoffes i in der Phase j,
f <sub>i,j</sub>	=	Aktivitätskoeffizient des Stoffes i in der Phase j
$\mu_{i,j}^{*}$	=	Standardpotenzial des Stoffes i in der Phase j

$$RT \cdot \ln(f_{i,O} \cdot x_{i,O}) - RT \cdot \ln(f_{i,W} \cdot x_{X,W}) = \mu_{i,W}^* - \mu_{i,O}^*$$
(6.5-2)

Die Differenz der Standardpotenziale bestimmt die Gleichgewichtskonstante  $K_{i,O/W}$ , Gl.(6.5-3).

$$\ln\left(\mathbf{K}_{i,O/W}\right) = \ln\left(\frac{\mathbf{f}_{i,O} \cdot \mathbf{x}_{i,O}}{\mathbf{f}_{i,W} \cdot \mathbf{x}_{i,W}}\right) = -\frac{\Delta_{\mathbf{R}} \mathbf{G}_{i,O/W}^{*}}{\mathbf{R} \mathbf{T}}$$
(6.5-3)

Unter idealen (verdünnten,  $f_i \approx 1$ ) Bedingungen leitet sich daraus ein konstantes Konzentrationsverhältnis des Stoffes i in den Phasen ab, der Verteilungskoeffizient K<sub>d</sub> Gl.(6.5-4).

$$K_{d}(i, O/i, W) = \frac{c_{i,O}}{c_{i,W}}$$
 (6.5-4)

## 6.5.2.2 Verteilungsgleichgewichte Wasser/Organik - der log Ko/w

n-Octanol hat ähnliche Absorptionseigenschaften wie biologische Zellwandstrukturen. Deshalb gibt der Verteilungskoeffizient log  $K_{O/W}$  die mögliche Anreicherung eines Stoffes i in der Biomasse an, Gl.(6.5-5).

$$\log K_{OW} = \frac{c_{i,Octanol}}{c_{i,Wasser}}$$
(6.5-5)

Auf Grund unterschiedlicher chemischer Standardpotenziale  $\mu^*$  von Stoffen in den Phasen, lässt sich in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen den Verteilungskoeffizienten der Phase O2 und der Phase O1 mit den Konstanten a und b definieren, (GEORGI 1998), Gl.(6.5-6).

$$\log K_{O2/W} = a \cdot \log K_{O1/W} + b$$
 (6.5-6)

Die überwiegend aus Huminstoffen bestehenden organischen Bodensubstanzen enthalten hydrophobe und aromatische Strukturen mit ähnlichen Bindungseigenschaften wie organische Lösungsmittel. Betrachtet man auch die gelösten natürlichen organischen Stoffe (DOM) als Huminstoffkolloidphasen, lässt sich Gl.(6.5-6) auch auf diese anwenden (s. Pkt. 7.3.2.1).

148
Ralph Schöpke

Tab 651.	Konstanten der Gl (656	) mit $OC - organischer$	Kohlenstoff (	(GEODCI 1008)
1 ab. 0.3-1.	Konstanten der GI.(0.3-0	0  mit OC = 0  igamscher	Komenston.	( <b>GEORGI 1996</b> ).

{C}	a	b	betrachteter Fall
OC	0,30,8	0,31,9	Schwankungsbereich
OC	0,903	0,094	allgemein
OC	0,81	0,1	chlorierte Kohlenwasserstoffe
DOC	1	-0,18	PAK an HS
DOC	0,67	1,85	PAK und DDT an Huminstoffen
DOC	0,93	-0,35	PAK und PCB an Huminstoffen
DOC	0,97	-0,75	PAK und PCB an Porenwasserkolloide
DOC	1,44	-2	PAK an Porenwasserkolloide
DOC	0,24	2,78	PAK, DDT, HCB und PCB an natürlicher DOM

#### 6.5.2.3 Thermodynamik von Gasphasengleichgewichten

Gasphasengleichgewichte beschreiben die Absorption einer Gaskomponente mit dem Partialdruck  $p_i$  in einer Lösung. In idealen Gasen berechnet sich der Partialdruck aus dem Produkt dem Molenbruch des gasförmigen Stoffes  $x_i$  und dem Gesamtdruck  $p_{ges}$ , Gl.(6.5-7).

$$\mathbf{p}_{i} = \mathbf{x}_{i} \cdot \mathbf{p}_{ges} \tag{6.5-7}$$

Die Aktivität von Gaskomponenten wird auf den Druck von 1 atm bezogen und der Aktivitätskoeffizient als Fugazität  $f_{i,g}$  bezeichnet, Gl.(6.5-8).

$$\mu_{i}(g) = \mu_{i,g}^{*} + RT \cdot \ln\left(\frac{p_{i}}{1 \operatorname{atm}}\right) = \mu_{i,g}^{*} + RT \cdot \ln\left(f_{i,g} \cdot x_{i} \cdot \frac{p_{ges}}{1 \operatorname{atm}}\right)$$
(6.5-8)

Über Gleichsetzung der chemischen Potenziale  $\mu_g$  und  $\mu_W$  folgt für das Gasphasengleichgewicht die temperaturabhängige Henrykonstante K<sub>H</sub>, Gl.(6.5-9),

$$\ln\left(\frac{c_{i}}{\frac{p_{i}}{1_{\text{tatm}}}}\right) = \ln(K_{H}) = \frac{\left(\mu_{i,g}^{*} - \mu_{i,W}^{*}\right)}{RT} - \log f_{W/g}$$
(6.5-9)

auch als HENRY'sche Gesetz bekannt, Gl.(6.5-10) und Gl.(6.5-11).

,

$$\mathbf{c}_{i} = \mathbf{K}_{H} \cdot \mathbf{p}_{i} \tag{6.5-10}$$

Unter der Henrykonstante  $H_{g/W}$  wird dabei das Konzentrationsverhältnis zwischen den Phasen verstanden.

$$H_{i,g/W} = \frac{c_{i,g}}{c_{i,W}}$$
(6.5-11)

Bei der Partialdruckberechnung wässriger Medien aus dem Molenbruch (x = Volumenbruch idealer Gase) und dem Gesamtgasdruck  $p_{ges}$  ist der Dampfdruck des Wassers zu subtrahieren, Gl.(6.5-12).

$$p_i = x_i \cdot (p_{ges} - p_{H_2O})$$
 (6.5-12)

Wenn die Summe der Partialdrucke in der wässrigen Phase den Gesamtdruck in der Gasphase  $p_{ges}$  überschreitet, ist die wässrige Phase mit Gasen übersättigt. Das

Gleichgewicht kann durch Entstehen neuer Gasphasen, deren Zusammensetzung sich aus den Partialdrucken ableitet, wieder hergestellt werden (ausperlen).

- Nachgeschaltete Gleichgewichte in der Lösung erhöhen deren Gesamtkonzentration. So sind z.B. bei der Lösung von Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff, Ammoniak ... die Säure-Base-Gleichgewichte und Komplexe mit gelösten Ionen zu berücksichtigen.
- SCHÖPKE (2024) beschreibt die Begrenzung der Hydrogencarbonatpufferung durch hohe Calciumkonzentrationen.
- Für die experimentelle Ermittlung von Gasphasengleichgewichten wird in Pkt. 9.3 eine Methodik vorgestellt.

## 6.5.2.4 Konstanten zur Berechnung von Gasphasengleichgewichten

Die in der Literatur angegebenen Henry, bzw. Gleichgewichtskonstanten unterscheiden sich geringfügig, Tab. 6.5-2.

Tab. 6.5-2:Zusammenstellung von Henrykoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten. <sup>a)</sup>MERKEL<br/>& PLANER-FRIEDRICH (200), <sup>b)</sup>PARKHURST & APPELO (2006), <sup>c)</sup>HANCKE (1991), <sup>d)</sup><br/>wikipedia 30.09.2010.

Stoff i	K <sub>25</sub>	log_K					
Quelle	а	а	b	с	d		
	mol/(kg·kPa)						
N2	6,40E-06	-3,188	-3,260	-3,192	-3,215		
O2	1,26E-05	-2,894	-2,898	-2,896	-2,886		
CO2	3,39E-04	-1,464	-1,468	-1,471	-1,469		
СО					-3,022		
CH4	1,29E-05	-2,884	-2,86	-2,873			
NH3	5,70E-01	1,761	1,770	1,756			
N2O	2,54E-04	-1,590					
NO	1,90E-05	-2,716					
NO2	1,00E-04	-1,994					
H2S			-0,997	-0,997			
SO2	1,25E-02	0,103		0,097			
H2			-3,15		-3,108		
03	9,40E-05	-2,021					
Не	3,76E-06	-3,419			-3,469		
Ne	4,49E-06	-3,342			-3,347		
Ar	1,37E-05	-2,858			-2,854		
H2O			1,510				

150
Ralph Schöpke

		-	
Stoff	$log_K_H$	$\Delta H$	Quelle
1,1-Dichlorethen	-1,173		http://www.fachdokumente.lubw.
Chlormethan	-1,504		baden-wuerttemberg.de/
Benzol	-0,744		servlet/is/10039/gwr0023.html
Toluol	-0,773		
Xylol	-0,724		
Naphthalin	0,315		
Phenol	1,892		
MTBE	-0,140	37,8 kJ/mol	SCHIRMER et al. (2008)

Tab. 6.5-3:Zusammenstellung von Henrykoeffizienten organischer Komponenten.

Die verfügbare Datenbasis ergänzten SCHWARDT et al. (2021) durch altlastentypische flüchtige organische Verbindungen in einem breiten Temperaturbereich, Gl.(6.5-13) mit Tab. 6.5-4.

$$\ln(K_{\rm H}) = A - \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T)$$
 (6.5-13)

Tab. 6.5-4:	Logarihmische Henrykonstanten und dem Verteilungskoeffizienten Oktanol/Wasser
	lg Kow für 25°C und Konstanten der Gl.(6.5-13) für den angegebenen Temperatur-
	bereich und der Molmasse M.

Substanz	$log_K_H$	lg K <sub>OW</sub>	Temp	А	В	С	М
			°C				g/mol
Chloromethane			0 - 93	164,514	9538,1	-23,426	
Dichloromethane	-0,99	1,50	5 - 93	137,31	8923,3	-19,246	84,9
Trichloromethane	-0,82	1,52	2 - 93	164,981	10720	-22,979	119,4
Tetrachloromethane	0,08	2,80	2 - 93	373,715	19941,3	-53,821	153,8
Chloroethane			8 - 93	212,454	11752,3	-30,493	
1,1-Dichloroethane			2 - 93	232,792	13489,4	-33,172	
1,2-Dichloroethane		1,83	2 - 93	367,459	19937,2	-53,27	99,0
1,1,1-Trichloroethane	-0,17	2,40	2 - 93	459,803	23465,6	-66,958	133,4
1,1,2-Trichloroethane	-1,42	1,90	2 - 50	196,111	12330	-27,737	133,4
1,1,2-Trichloroethane	-1,43	1,90	2 - 90	111,318	8598,1	-15,053	133,4
1,1,1,2-Tetrachloroethane	-1,02	2,70	20 - 40	-627,459	-24549,8	95,262	167,9
1,1,1,2-Tetrachloroethane	-1,10	2,70	10 - 90	643,414	34195,7	-93,24	167,9
1,1,2,2-Tetrachloroethane		2,40	10 - 40	-1526,119	-64857,6	228,96	167,9
Vinylchloride	0,00	1,50	8 - 91	-17,713	1196,2	3,813	62,5
Vinylchloride	0,00	1,50	8 - 91	-16,658	1145,5	3,597	62,5
1,1-Dichloroethylene	0,05	1,94	2 - 40	357,062	18641,4	-51,677	96,9
1,1-Dichloroethylene	0,03	1,94	2 - 90	272,503	14818,7	-39,091	96,9
1,2-cis-Dichloroethylene	-0,76	1,90	1,8 - 91	39,763	4457,4	-4,664	96,9
1,2-trans-Dichloroethylene	-0,40	1,90	1.8 - 70	49,275	5027,6	-5,85	96,9
1,2-trans-Dichloroethylene	-0,39	1,90	1,8 - 90	177,76	10748,7	-25,03	96,9
Trichloroethylene	-0,43	2,60	1,8 - 95	88,308	7242	-11,411	131,4
Trichloroethylene	-0,43	2,60	1,8 - 95	110,411	8218	-14,715	131,4
Tetrachloroethylene	-0,15	3,40	1,8 - 91	269,309	15787,9	-38,035	165,8
Tetrachloroethylene	-0,15	3,40	1,8 - 91	306,515	17408,7	-43,611	165,8
1,2-Dichloropropane	-0,96	1,80	2 - 70	177,116	11180,7	-24,893	113,0

Filtrationsprozesse in Natur und Technik

Substanz	log_K <sub>H</sub>	lg Kow	Temp	А	В	С	М
			°C				g/mol
Benzene	-0,65	1,99	0 - 89	246,963	14043	-35,34	78,1
Ethylbenzene	-0,51	3,03	2 - 70	571,229	29076,8	-83,347	106,2
Ethylbenzene	-0,53	3,03	2 - 90	220,665	13454,3	-31,024	106,2
Propylbenzene	-0,35	3,70	10 - 30	-103,29	-1594,1	17,05	120,2
Chlorobenzene	-0,78	2,90	2 - 70	322,326	17338,1	-46,683	112,6
Chlorobenzene		2,90	2 - 90	190,288	11451,5	-45,382	112,6
1,2-Dichlorobenzene (o)			10 - 30	-2848,646	-123827,5	426,617	
1,3-Dichlorobenzene (m)			10 - 30	-1.475.902	-62683,5	221,782	
1,4-Dichlorobenzene (p)			10 - 30	-1396,419	-59065,8	209,956	
1,2,4-Trichlorobenzene			2 - 30	-691,61	-28320,2	104,319	
Pentachlorobenzene	-1,54	5,20	14,8 - 50,5	192,339	13042,3	-26,701	250,3
Toluene	-0,60	2,54	0 - 89	322,281	17633,4	-46,425	92,1
2,4-Dichlorotoluene	-0,84	4,20	7,8 - 50	51,72	6354,8	-5,677	161,0
p-Xylene	-0,55	3,09	0 - 50	690,635	34608,8	-101,065	106,2
p-Xylene	-0,57	3,09	0 - 90	325,315	18501,7	-46,436	106,2
o-Xylene	-0,70	3,09	0 - 70	565,741	28883,6	-82,576	106,2
m-Xylene	-0,53	3,09	0 - 70	432,9	22590,2	-62,896	106,2
Anthracene		4,35	4,1 - 35,3	-203,722	-4966,5	31,759	178,2
Phenanthrene		4,35	4,1 - 34,7	447,075	23724,2	-65,603	178,2
Pyrene	-3,16	4,93	4,1 - 31	7,922	5078,8	0,321	202,3
Naphthalene		3,17	2 - 35,5	-551,765	-20877,5	83,86	128,2
Acenaphthene	-2,13	4,33	4,1 - 31	30,841	6909	-2,205	154,2
Fluoranthene		5,20	4,1 - 50,5	38,789	6855,4	-4,047	202,3
2,4,5-Trichlorobiphenyl			4 - 31	-1723,949	-71259,7	259,866	
MTBE			3 - 70	258,241	15697,9	-36,674	
Phenol		1,51	4 - 29	1069,045	50360,9	-159,859	93,1

Die Daten der Tab. 6.5-4 lassen sich auf die Schreibweise in PHREEQCx umrechnen, Gl.(6.5-14),

$$lg(K_{H}) = A_{1} + A_{2} \cdot T + \frac{A_{3}}{T} + A_{4} \cdot T + \frac{A_{5}}{T^{2}} + A_{6} \cdot T^{2}$$

$$lg(K_{H}) = \frac{A}{\ln(10)} + 0 \cdot T - \frac{B}{\ln(10) \cdot T} + \frac{C}{\ln(10)} \cdot T + \frac{0}{T^{2}} + 0 \cdot T^{2}$$
(6.5-14)

bzw. Gl.(6.5-15).

$$A_{1} = \frac{A}{\ln(10)}$$

$$A_{2} = 0$$

$$A_{3} = -\frac{B}{\ln(10)}$$

$$A_{4} = C$$

$$A_{5} = 0$$

$$A_{6} = 0$$
(6.5-15)

# 6.5.3 Adsorptionsisothermen und -kinetik von Einzelstoffen

Bringt man eine Sorptivlösung in einem geschlossenen System in Kontakt mit einer definierten Menge eines Adsorbens so stellt sich, wenn nur Adsorptionsvorgänge ablaufen, nach hinreichend langer Zeit ein stabiler Zustand ein. Dieser ist gekennzeichnet durch eine Restkonzentration an Sorptiv in der Lösung und einer ihr zugeordneten Beladung des Adsorbens. Diesen stationären Zustand bezeichnet man allgemein als Adsorptionsgleichgewicht, obwohl es sich nicht immer um ein echtes Gleichgewicht im Sinne der strengen Definition der Thermodynamik handelt, da der sich einstellende Endzustand in einigen Fällen auch vom Weg, auf dem er erreicht wird und von dabei eintretenden Sorbensstrukturänderungen abhängen kann. Dieser stabile Zustand wird im Allgemeinen durch Adsorptionsisothermen für einen einzelnen Stoff beschrieben. Jede Isotherme gilt ihrer Bezeichnung gemäß nur für eine konstante Temperatur (SONTHEIMER et al. 1985).

Die auf verschiedenen theoretischen und empirischen Grundlagen entwickelten Einzelstoffisothermen wurden zunächst nach ihren Verlaufsformen von linear bis sigmoid charakterisiert (LIMOUSIN et al. 2007). Einzelstoffisothermen beschreiben die Beladung des Adsorbens q<sub>i</sub> [mol/kg] im Gleichgewicht mit der Lösungskonzentration c<sub>i</sub> [mol/L] über ein oder mehrere Konstanten.

Die lineare Isotherme folgt aus Gl.(6.5-4) durch Bezug der auf die Masse des Adsorptionsmittels, Gl.(6.5-16). Dieses K<sub>d</sub>-Konzept wird auf Migrationsprozesse von Spurenstoffen angewendet, Gl.(6.5-4).



Abb. 6.5-2: Einzelstoffisothermen: linear, ohne Beladungsgrenze nach Freundlich und mit begrenzter Beladung q<sub>max,i</sub> nach Langmuir (Sigmoid nicht dargestellt.).

Auf empirischer Grundlage wurde aus der linearen Beziehung für niedrige Beladungen die Freundlich-Isotherme abgeleitet, Gl.(6.5-19). Die Freundlich-Isotherme steht im Zusammenhang mit einer logarithmisch abnehmenden Affinität der Bindungsplätze bei zunehmender Beladung. Deshalb existiert auch keine maximale Beladung. Für viele technische Anwendungen innerhalb begrenzter Konzentrationsbereiche hat sich diese Beschreibung bewährt (SONTHEIMER et al. 1985).

Aus der Definition eines chemischen Gleichgewichtes an der Oberfläche leitet sich über das Massenwirkungsgesetz die Isothermengleichung nach Langmuir Gl.(6.5-17) ab.

Vorausgesetzt wird eine ideale homogene Oberfläche mit Bindungsplätzen gleicher Affinität, was selten gegeben ist.

Für die bessere Anpassung an empirische Verläufe wurden zahlreiche, zum Teil auf theoretischen Konzepten beruhende Isothermengleichungen entwickelt, Gl.(6.5-21), Gl.(6.5-22) bis Gl.(6.5-25). Auch einfache Fälle von konkurrierender Adsorption werden quantifiziert, Gl.(6.5-18), Gl.(6.5-20), (SONTHEIMER et al. 1985 und LIMOUSIN et al. 2007), sowie für den Neutralaustausch Gl.(6.5-26).

Tab. 6.5-5:Zusammenstellung häufig angewendeter Einzelstoffisothermen qi(ci) (SONTHEIMER et<br/>al. 1985 und LIMOUSIN et al. 2007).

Isothermenbezeichnung	Definition q <sub>i</sub> (c <sub>i</sub> )	Gl.
lineare Isotherme	$q_i = K_{d,i} \cdot c_i$	(6.5-16)
Langmuir	$q_i = q_{\max,i} \frac{K_i \cdot c_i}{1 + K_i \cdot c_i}$	(6.5-17)
Langmuir, erweitert für konkurrierende Adsorption	$\frac{\mathbf{q}_{i}}{\mathbf{q}_{max}} = \frac{\mathbf{K}_{i} \cdot \mathbf{c}_{i}}{1 + \sum_{i,j} \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_{j}}$	(6.5-18)
Freundlich	$q_i = K_{F,i} \cdot c^{n_i}$	(6.5-19)
Freundlich für konkurrierende Adsorption	$q_i = K_{F,i} \cdot c_i \cdot \left(\sum_j a_{i,j} \cdot c_j\right)^{n_i - 1}$	(6.5-20)
Langmuir-Freundlich	$\frac{q}{q_{max}} = \frac{K \cdot c^n}{1 + (K \cdot c)^n}$	(6.5-21)
Generalized Langmuir	$\frac{q}{q_{max}} = \left(\frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}\right)^n$	(6.5-22)
Sigmoidal Langmuir	$\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{q}_{\max}} = \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}}{1 + \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} + \frac{\mathbf{S}}{\mathbf{c}}}$	(6.5-23)
Toth	$\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{q}_{\max}} = \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}}{\left(1 + \left(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}\right)^n\right)^{\frac{1}{n}}}$	(6.5-24)
Temkin	$q_i = K_1 \cdot \ln(c) + K_2$	(6.5-25)
Austauschgleichgewicht nach Rothmund–Kornfeld	$\frac{\mathbf{q}_{i}}{\mathbf{q}_{j}} = \mathbf{K}_{ex} \cdot \left(\frac{\mathbf{c}_{i}}{\mathbf{c}_{j}}\right)$	(6.5-26)
Isothermen über neuronale Netzwerke und KI	MORSE et al. (2011)	

Konkurrierende Adsorption auf der Grundlage von Veränderungen der Oberflächenspannung (IAS-Theorie, SONTHEIMER et al. 1985) beschreiben u. a. BURWIG et al. (1995) und (KÜMMEL & WORCH 1990). Angewendet wird die IAS-Theorie bei der Adsorptionsanalyse, in der eine aus einem Vielstoffgemisch ermittelte Adsorptions-

154				
Ralph Schönk	e			

isotherme in mehrere konkurrierende Freundlich-Isothermen als Pseudokomponenten mit vorgegebenen Freundlich-Parametern zerlegt wird.

Die Adsorptionskinetik wird häufig nach empirischen Modellen beschrieben, Tab. 6.5-6, aus denen die jeweiligen Anteile von Korn- und Filmdiffusion (Pkt. 3.7) nicht ausgewiesen werden.

Tab. 6.5-6:Zusammenstellung häufig angewendeter Adsorptionskinetiken für Einzelstoffe<br/>(LIMOUSIN et al. 2007).

Isothermenbezeichnung	Definition q <sub>i</sub> (c <sub>i</sub> )	Gl.
Kinetik erster Ordnung	$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{c} - \mathbf{k}_{-1} \cdot \mathbf{q}$	(6.5-27)
Kinetik n-ter Ordnung	$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{c}^n - \mathbf{k}_{-1} \cdot \mathbf{q}$	(6.5-28)
Elovich	$\frac{\partial \mathbf{q}_{i}}{\partial t} = \mathbf{k} \cdot \exp\left(-\mathbf{P} \cdot \mathbf{q}\right)$	(6.5-29)
Power	$\frac{\partial \mathbf{q}_{i}}{\partial t} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{c}^{m} \cdot \mathbf{q}^{n}$	(6.5-30)

## 6.5.4 Oberflächenkomplexgleichgewichte unterschiedlicher Stöchiometrie

Das Ionenaustauschgleichgewicht stellt die einfachste Beschreibung konkurrierender Adsorption dar. Freie Adsorptionsplätze gibt es beim Neutralaustausch per Definition nicht. Die Stöchiometrie wird durch die Ladungen der auszutauschenden Ionen bestimmt. Für den Austausch des Kations  $Me^{\nu+}$  gegen  $\nu$  mit Wasserstoffionen beladenen anionischen Adsorptionsplätzen XH gilt Gl.(6.5-31),

$$vXH + Me^{v+} = X_vMe + vH^+$$
 (6.5-31)

mit dem Massenwirkungsgesetz Gl.(6.5-32).

$$K_{Me} = \frac{a_{XMe} \cdot a_{H+}^{v}}{a_{XH}^{v} \cdot a_{Me}}$$
(6.5-32)

Analoges gilt für den Anionenaustausch gegen Hydroxylionen.

In erweiterter Formulierung der spezifischen Adsorption reagiert eine Komponente aus der Lösung mit einer funktionellen Gruppe der Oberfläche zu einem Oberflächenkomplex. Diese Bindung gelöster Spezies an der Feststoff-Oberfläche wird in *surface complexation models* analog zur Komplexbildung in Lösung als Oberflächenkomplexierung von v<sub>i</sub> Molekülen des Stoffes X<sub>i</sub> mit einer Bindungsstelle R betrachtet, Gl.(6.5-33),

$$\mathbf{R} + \mathbf{v}_{i} \mathbf{X}_{i} + \Leftrightarrow \left[ \mathbf{R} \mathbf{X}_{i, \mathbf{v}} \right] \tag{6.5-33}$$

mit der relativen Oberflächenaktivität/-konzentration  $\theta$  [1, %] und dem zugehörigen Massenwirkungsgesetz Gl.(6.5-34).

$$K_{RXiv} = \frac{\theta_{RXiv}}{\theta_R \cdot a_{Xi}^{\nu}}$$
(6.5-34)

Für n adsorbierende Stoffe folgt für den Anteil freier Bindungsplätze Gl.(6.5-36).

$$\theta_{\rm R} + \sum_{\rm n} v_{\rm i} \cdot \theta_{\rm RXiv} = 1 \tag{6.5-35}$$

$$\theta_{\rm R} = 1 - \nu_{\rm i} \cdot \theta_{\rm RXiv} - \sum_{\rm j \neq i} \nu_{\rm j} \cdot \theta_{\rm RXjv}$$
(6.5-36)

Und für die Adsorption von  $X_i$  in einem Stoffgemisch aus  $X_j$  weiteren Komponenten mit den Gleichgewichtskonstanten  $K_{RXj}$  und den Stöchiometrien  $v_j$  folgen für die Beladung mit  $X_i$  Gl.(6.5-37) bis Gl.(6.5-39).

$$\theta_{RXi} = K_{RXi} \cdot \theta_{R} \cdot a_{Xi}^{\nu} = K_{RXi} \cdot \left( 1 - v_{i} \cdot \theta_{RXi} - \sum_{j \neq i} v_{j} \cdot \theta_{RXj} \right) \cdot a_{Xi}^{\nu}$$
(6.5-37)

$$\theta_{\mathrm{RXi}} \left( 1 + K_{\mathrm{RXi}} \cdot v_{\mathrm{i}} \cdot a_{\mathrm{Xi}}^{\mathrm{v}} \right) = K_{\mathrm{RXi}} \cdot a_{\mathrm{Xi}}^{\mathrm{v}} \cdot \left( 1 - \sum_{j \neq i} v_{j} \cdot \theta_{\mathrm{RXj}} \right)$$
(6.5-38)

$$\theta_{RXi} = \left(1 - \sum_{j \neq i} \nu_j \cdot \theta_{RXj}\right) \cdot \frac{K_{RXi} \cdot a_{Xi}^{\vee}}{\left(1 + K_{RXi} \cdot \nu_i \cdot a_{Xi}^{\vee}\right)}$$
(6.5-39)

Gl.(6.5-39) bildet für  $X_i$  und alle  $X_j$  ein numerisch kaum noch lösbares Gleichungssystem. Unter den Voraussetzungen ( $i \neq j$ ) und Gl.(6.5-40)

$$a_{j} = \text{const}$$
  

$$\theta_{RXj} = \text{const} \Rightarrow$$
  

$$1 - \sum_{j \neq i} v_{j} \cdot \theta_{RXj} = \text{const}$$
(6.5-40)

folgt mit der maximalen Beladung  $q_{max,i}$  multipliziert, die empirischen Sips-Isotherme (zit. in MORSE et al. 2011), Gl.(6.5-41).

$$q_{i} = q_{max} \cdot \left(\frac{1 - \sum_{j \neq i} \nu_{j} \cdot \theta_{RXj}}{\nu_{i}}\right) \cdot \frac{\nu_{i} \cdot K_{RXi} \cdot a_{Xi}^{v}}{(1 + \nu_{i} \cdot K_{RXi} \cdot a_{Xi}^{v})}$$

$$q_{i} = \overline{q_{max}} \cdot \frac{b \cdot c_{i}^{1/n}}{(1 + b \cdot c_{i}^{1/n})}$$
(6.5-41)

Deren Parameter werden aus Adsorptionsversuchen bestimmt.

$\overline{q_{max}}$	=	$\left(\frac{1-\sum_{j\neq i}\nu_{j}\cdot\theta_{RXj}}{\nu_{i}}\right)$	6 5 12)
b	=	$\mathbf{v}_{i} \cdot \mathbf{K}_{RXi}$	0.5-+2)
n	=	$\frac{1}{v_i}$	

Mit  $v_i = 1$  geht Gl.(6.5-39) in den bekannten Langmuir-Ausdruck Gl.(6.5-17) über und auf konkurrierende Systeme angewendet folgt die erweiterte Langmuir-Isotherme Gl.(6.5-43) bzw. Gl,(6.5-18).

$$q_{i} = q_{\max,i} \cdot \frac{K_{i} \cdot c_{Xi}}{\left(1 + K_{i} \cdot c_{Xi} + \sum_{j \neq i} K_{j} \cdot c_{Xj}\right)}$$
(6.5-43)

Das Sips-Modell für konkurrierende Systeme Gl.(6.5-44) wurde aus der Kombination von Langmuir- und Freundlichisotherme entwickelt (zit. in ABDULAZIZ & MUSAYEV 2017) mit den empirischen ermittelten Parametern  $K_i$  und n. Diese spiegeln nur annähernd thermodynamische Konstanten wider.

$$q_{i} = q_{max} \frac{(K_{i} \cdot c_{i})^{l/n}}{1 + \sum_{i} (K_{i} \cdot c_{i})^{l/n}}$$
(6.5-44)

## 6.5.5 Oberflächenkomplexe an oxidischen Oberflächen

Oxidische Oberflächen stellen zweidimensionale Polyelektrolyte dar. Die BET-Oberfläche repräsentiert die Adsorptionsfläche auf der unterschiedliche Säurefunktionen (Bindungsplätze, sites) verteilt sind. Für Eisenhydroxidoberflächen definierten DZOMBAK & MOREL (1990) zwei unterschiedliche sites,

Hfo\_sOH strong, starkbindend für ca. 2,5% und

Hfo\_wOH weak, schwachbindend für den Rest

der Adsorptionskapazität.

Die amphoteren Hydroxylgruppen der sites können sowohl protoniert, als auch unter Protonenabgabe dissoziiert vorliegen (Oberflächenacidität, PHREEQC wateq4f), Gl.(6.5-45) und Gl.(6.5-46).

$Hfo\_s/wOH + H^+ \Leftrightarrow Hfo\_s/wOH_2^+$	$\log_{1} = 7,29$	(6.5-45)
$Hfo_s/wOH \Leftrightarrow Hfo_s/wO^{-} + H^{+}$	$\log_{K_2} = -8,93$	(6.5-46)

Die verschiedenen Oberflächengruppen bilden darüber hinaus mit Lösungsspecies definierte Oberflächenkomplexe, die Adsorption oder Ionenaustausch beschreiben, Gl.(6.5-47) und Gl.(6.5-48) für Calcium, Tab. 6.5-7.

$Hfo_sOH + Ca^{2+} \Leftrightarrow Hfo_sOHCa^{2+}$	$\log_{K_{1}}= 4,97$	(6.5-47)
$Hfo_wOH + Ca^{+2} \Leftrightarrow Hfo_wOCa^+ + H^+$	$\log_{K_2} = -8,85$	(6.5-48)

Die Adsorptionsstöchiometrie beträgt meist v = 1.

Tab. 6.5-7: Zusammenstellung von Oberflächenparametern oxidischer Adsorbenzien. Anpassungsergebnisse sind mit "x" statt der Molmasse gekennzeichnet. Die sites-Konzentration Γ ist auf die Adsorbensmasse und die Sorptionsoberfläche bezogen und daneben der Platzbedarf eines "sites", sowie die beiden Säurekonstanten angegeben. Quellen:
 <sup>a)</sup>DZOMBAK & MOREL (1990), <sup>b)</sup>PARKHURST & APPELO (1999), <sup>c)</sup>CRAVOTTA (2022), <sup>d)</sup>STEINER (2003), <sup>e)</sup>zit. in HADELER (1999), <sup>f)</sup>SCHÖPKE et al. (2020), <sup>g)</sup>SCHÖPKE et al. (2011), <sup>h)</sup>Platzbedarf von adsorbierten Gasen SONTHEIMER et al. (1985).

Adsorbent	М	Osp(ads)	Csites	Г	1/Γ	lgK1	lgK <sub>2</sub>	Quelle
	g/mol	m²/g	mmol/g	nm <sup>-2</sup>	nm <sup>2</sup>			
Goethit			_	1,5 - 7	0,67 - 0,14			e
Fe(OH)3(a)	89	600	2,26	2,30	0,45	7,29	-8,93	a, b
Fe(OH)3	107	600	1,92	1,92	0,52			c
Hfo_sOH	107	600	0,047	0,05	21,32	7,29	-8,93	c
Hfo_wOH	107	600	1,869	1,88	0,53	7,29	-8,93	c
Fe(OH)3 - Ferrosorp	х	300	1,146	2,30	0,43			d
Hfe_sOH	х	300	0,029	0,06	17,39	7,29	-8,93	d
Hfe_wOH	х	300	1,117	2,24	0,45	7,29	-8,93	d
Fe(OH)2	107	600	1,92	1,92	0,52			c
Hfn_sOH	107	600	0,047	0,05	21,32	7,29	-8,93	c
Hfn_wOH	107	600	1,869	1,88	0,53	7,29	-8,93	c
MnOOH	105	746	2,10	1,69	0,59			c
Hmo_xOH	105	746	1,343	1,08	0,92	2,35	-6,06	c
Hmo_yOH	105	746	0,752	0,61	1,65	2,35	-6,06	c
Gibbsite (Al2O3)				2 - 3	035 - 0,3			e
Al(OH)3	78	32	0,42	7,96	0,13			e
Hao_OH	78	32	0,42	7,96	0,13	7,17	-11,18	c
Quarz				4,5 - 10	0,2 - 0,1			e
Montmorillonit				0,6 - 1,0	1,7 - 1			а
GWL-SiO2	x	12,165	0,01212	0,60	1,67			f
Sand_wOH	x	12,165	0,01212	0,60	1,67	5,50	-8,20	f
Sand_o	х	12,165	0,15	7,43	0,13			f
Kippen-GWL								g
Sand_wOH	х	0,75	0,0125	10,04	0,10			g
pH> 9								
Sand_IOH	X	0,75	0,15	120,44	0,01		-6,0	g
N <sub>2</sub> -BET	28			6,2	0,162			h
Ne	20			7,2	0,138			h
Ar	40			5,0	0,202			h

Je nach Belegung der Oberfläche mit geladenen Species, der Ladungsbilanz, bildet sich gegenüber der freien Lösung (bulk) site-dichteabhängig ein Oberflächenpotenzial. Mit der aus der maximalen Adsorptionskapazität und der BET-Oberfläche berechneten

sites-Dichte ( $\Gamma$  [nm<sup>-2</sup>]) lässt sich auch die Plausibilität der Messwerte prüfen. Die Rückwirkung des Oberflächenpotenzials auf die chemischen Gleichgewichte wird durch unterschiedliche Modellansätze beschrieben, Pkt. 6.5.6.

# 6.5.6 Das Oberflächenpotenzial

# 6.5.6.1 Modellvorstellungen

Die geladenen Oberflächengruppen bilden eine Potenzialdifferenz zur freien Lösung aus, die auf die Komplexbildungsgleichgewichte rückwirkt, Abb. 6.5-3 und Tab. 6.5-8. Die unterschiedlichen Modellvorstellungen unterscheiden sich im Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht, insbesondere durch die Zuordnung der sorbierten Spezies innerhalb verschiedener Sorptionsschichten und der Definition der Oberflächenkompexe (HADELER 1999). Die Gleichgewichtskonstanten eines Modells können deshalb nicht ohne weiteres auf andere Modelle übertragen werden. Für die Ladungsverteilung in Abhängigkeit vom Abstand gibt es verschiedene Ansätze. STUMM & MORGAN (1996) unterscheiden in *constant capacitance* model (CCM), *diffuse double layer* model (DLM) und *triple layer* model (TLM), Abb. 6.5-4.

Das Modell constant capacitance model (CCM) betrachtet die Flächen zwischen fester und flüssiger Phase als Plattenkondensator (Kondensator-Modell).

Die Überschussladung an der Feststoffoberfläche wird durch eine Anzahl der Oberflächenladung entsprechende Menge an Gegenladungen aus der flüssigen Phase bis zum Abstand  $\delta$  linear ausgeglichen.

Beim *diffuse double layer model* (DLM) wird die thermische Molekularbewegung der Ionen berücksichtigt.

Alle Ionen in wässriger Lösung besitzen demnach infolge der ungeordneten Wärmebewegung auch kinetische Energie, die der attraktiven Wirkung der Coulombkräfte entgegen wirkt. Die Verteilung der freibeweglichen Ladungsträger (Gegenionen) erfolgt daher ungeordnet im Raum in einer so genannten *diffusen Doppelschicht*. Innerhalb der Grenzschicht verläuft das Potential exponentiell von der Entfernung zur Festkörper-Oberfläche.

Beim *triple layer model* wird die elektrochemische Doppelschicht in eine immobile Adsorptions- und eine mobile Diffusionsschicht eingeteilt.

In der mobilen Schicht sind die Ionen locker gebunden, und der Einfluss der Ladungen der Feststoff-Oberfläche nimmt mit wachsender Entfernung ab.

Das NICA-Donnan-Modell kombiniert die Adsorption in einer homogenen geladenen Gelphase mit diffuse layer-Übergängen in die Lösung.

Für Nanopartikel und Makromoleküle wird die elektrische Doppelschicht mit sphärischer Geometrie (Kugelsymmetrie) verwendet.

159 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 6.5-3: Diffuse layer - Zweischichtmodell mit verschiedenen geladenen Oberflächenkomplexen und der Potenzialverteilung  $\Psi(d)$  in Abhängigkeit vom Abstand d der elektrischen Doppelschicht. Die elektrische Doppelschicht hat die Dicke  $\delta$ .



Abb. 6.5-4: Postulierte Ladungsverteilungen in Abhängigkeit vom Abstand  $\delta$  von der Oberfläche. CCM-constant capacitance, DLM-diffuse layer, TLM-triple layer und CD-MUSIC, sowie die DONNAN-Phase. Im NICA-DONNAN-Modell wird die konstanteLadung in der DONNA-Phase mit einer anschließendem *diffuse layer* kombiniert.

### 6.5.6.2 Einfluss der Oberflächenladung auf die Gleichgewichtskonstanten

Die Oberflächenladung berechnet sich aus der Ladungsbilanz, bezogen auf die spezifische Sorptionsoberfläche. Dessen Einfluss auf die Komplexbildungsgleichgewichte an der Oberfläche werden in PHREEQC über das Zweischichtmodell (DZOMBAK & MOREL 1990, Abb. 6.5-3) berechnet. Die freie Reaktionsenthalpie der Oberflächengleichgewichte wird dabei in einen chemischen und einen elektrostatischen Term aufgespalten, Gl.(6.5-45) bis Gl.(6.5-48). Die scheinbaren (oder apparent, app) Gleichgewichtskonstanten enthalten beide Terme, aus denen der chemische Term (intrinsic, int) abgeleitet wird.

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
c <sub>ads</sub>	Konzentration der Oberflächenplätze (≈ KAK)	mol/kg		
O <sub>sp</sub> (ads)	spezifische Adsorptionsoberfläche, meist BET	m²/g		
Wi	relativer Anteil der Oberflächenspecies	1		
c <sub>surf</sub>	Oberflächenspecies bezüglich Lösungsvolumen	mol/L		
$\Delta c_{e}$	Ladungsbilanz	mol/kg	$\Delta c_{e} = z \cdot \sum_{i} z_{ei} \cdot c_{i}$	(6.5-49)
σ	Oberflächenladung aus der Ladungsbilanz	As/m <sup>2</sup>	$\sigma = \frac{\Delta c_{e}}{O_{sp}(ads)}$	(6.5-50)
δ	Elektrische Doppelschichtchicht	m	10 <sup>-8</sup> m	Standard
$\Psi_{S}$	Oberflächenpotenzial aus der Ladungsbolanz	v	$\Psi_{\rm S} = \frac{\rm F \cdot Ladungsbilanz}{\rm Kapazit \ddot{a}t}$	(6.5-51)

Tab. 6.5-8: Dimensionierung der elektrischen Doppelschicht Abb. 6.5-3 mit Konstanten, Tab. 6.5-9.

Tab. 6.5-9:Verwendete Konstanten.

F	Faradaykonstante nach Tab. 2.1-2	96493,5	J/(V·mol) = As/mol
<b>E</b> 0	Dielektrizitätskonstante für Vakuum	8,854.10-12	As/(Vm)
3	relative Dielektrizitätskonstante für Wasser	78,54	(25°C)

Die Ladungsbilanz gibt PHREEQCx bezüglich der Lösungsphase an, Gl.(6.5-52).

$$\sum_{i} Z_{ei} \cdot C_{i} = C_{ads} \cdot \sum_{i} Z_{ei} \cdot W_{i}$$
(6.5-52)

Die Massenwirkungsgesetze setzen sich jeweils aus einem Aktivitätenbruch und einem elektrostatischen Term zusammen, Gl.(6.5-53)

$$\mathbf{K}_{\mathrm{Hfo_wO_{-}}}^{\mathrm{int}} = \frac{a_{\mathrm{Hfo_wO_{-}}} \cdot a_{\mathrm{H}_{+}}}{a_{\mathrm{Hfo_wOH}}} \cdot e^{-\frac{F \cdot \Psi_{\mathrm{s}}}{2 \cdot \mathrm{RT}}}$$
(6.5-53)

und mit der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten  $K_{S,app}$  für planare Doppelschichten, Gl.(6.5-54).

$$K_{S,app} = K_{S,int} \cdot exp\left(\frac{F \cdot \Psi_S}{RT}\right)$$
(6.5-54)

Darüber hinaus existieren Ansätze für sphärische (kugelsymmetrische) Oberflächenladungen von Kolloiden.

## 6.5.6.3 Das *diffuse double layer model* in PHREEQC

PHREEQC berechnet für eine Zelle (cell) mit  $V_W = 1$  Liter jeweils die Ladungsbilanz. Die Oberflächenphase (Standard 1 kg Sorbensmaterial ab PARKHURST & APPELO 1999) ist bereits mit der Konzentration der Oberflächenplätze  $c_{ads}$  [mol/L], der Adsorptionsoberfläche  $O_{sp}(ads)$  [m<sup>2</sup>/g] und der definierten Oberflächenreaktionen vollständig dimensioniert und die Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht  $\delta$  bereits festgelegt, Gl.(6.5-55) bis Gl.(6.5-64).

Für das zugehörige Oberflächenpotenzial Ψs gilt Gl.(6.5-55),

$$\Psi_{\rm S} = \mathbf{F} \cdot \frac{\Delta c_{\rm e}}{\frac{\mathbf{O}_{\rm sp}}{\delta} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_{\rm 0}} \tag{6.5-55}$$

mit der Dimensionsbetrachtung Gl.(6.5-56) und Gl.(6.5-57).

$$\Psi_{\rm s} = \frac{96496 \,{\rm As}/{\rm mol}}{\frac{{\rm O}_{\rm sp}}{\delta} \cdot 78,54 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \,{\rm As}/{\rm V} \cdot {\rm m}} \cdot \Delta c_{\rm e} [{\rm mol}/{\rm kg}]$$
(6.5-56)

$$\Psi_{\rm s} = 1,388 \cdot 10^{14} \, \frac{\mathrm{V} \cdot \mathrm{m}}{\mathrm{mol}} \cdot \frac{\delta[\mathrm{m}]}{\mathrm{O}_{\rm sp}[\mathrm{m}^2/\mathrm{kg}]} \cdot \Delta c_{\rm e}[\mathrm{mol}/\mathrm{kg}]$$
(6.5-57)

Nach Einsetzen der Ladungsbilanz Gl.(6.5-49) unter Beachtung des Phasenverhältnisses z folgt Gl.(6.5-58),

$$\Psi_{\rm s} = \mathbf{F} \cdot \frac{\delta \cdot \mathbf{z} \cdot \sum_{i} \mathbf{z}_{\rm ei} \cdot \mathbf{c}_{\rm i}}{\mathbf{O}_{\rm sp} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\rm 0}}$$
(6.5-58)

und für die scheinbare Gleichgewichtskonstante K<sub>S,app</sub> Gl.(6.5-59) und Gl.(6.5-60).

$$\lg K_{s,app} = \lg K_{s,int} + \frac{1}{\ln 10} \cdot \left( \frac{\delta \cdot z}{O_{sp}} \cdot \frac{F^2 \cdot \sum_{i} z_{ei} \cdot c_i}{RT \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \right)$$
(6.5-59)

$$\lg K_{s,app} = \lg K_{s,int} + \frac{1}{\ln 10} \cdot \left( \frac{F^2 \cdot \sum_{i} z_{ei} \cdot c_i}{RT \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \right) \cdot \left( \frac{\delta \cdot z}{O_{sp}} \right)$$
(6.5-60)

Nach Einsetzen von Gl.(6.5-52) erhält man Gl.(6.5-61).

$$\lg K_{s,app} = \lg K_{s,int} + \frac{1}{\ln 10} \cdot \left( \frac{F^2 \cdot \sum_{i} z_{ei} \cdot w_i}{RT \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \right) \cdot \left( \frac{c_{ads} \cdot \delta \cdot z}{O_{sp}} \right)$$
(6.5-61)

Alle Oberflächenphasen mit der Größe const sind äquivalent, Gl.(6.5-62) und Gl.(6.5-64).

$$\frac{c_{ads} \cdot \delta \cdot z}{O_{sp}} = const$$
(6.5-62)

Gl.(6.5-62) wird auf die materialbezogenen Größen  $c_{ads}$  [mol/kg],  $O_{sp}$  [m<sup>2</sup>/kg] und z [L/kg] umformuliert, Gl.(6.5-63) und Gl.(6.5-64).

$$c_{surf} = \frac{c_{ads} \cdot m_{Pr}}{V_W} = \frac{c_{ads}}{z}$$
(6.5-63)
$$\frac{c_{surf} \cdot \delta}{z} = const$$
(6.5-64)

$$\frac{-\sin^2}{O_{sp}} = \text{const}$$
(6.

In Modellrechnungen braucht deshalb der Standardwert für die Schichtdicke  $\delta = 10^{-8}$  m nicht variiert werden. Die Konzentration der Oberflächengruppen c<sub>ads</sub> und die spezifische Oberfläche O<sub>sp</sub> des Adsorbens beeinflussen die thermodynamischen Randbedingungen, während das Phasenverhältnis z dabei keine Rolle spielt.

## 6.5.6.4 Das Donnan Gel

Kolloide Makromoleküle mit Oberflächenpotenzialen können zu Gelphasen kondensieren, in deren Innerem ein konstantes elektrisches Potenzial vorherrscht und die nach außen über eine elektrische Doppelschicht abgegrenzt sind, Abb. 6.5-1. Diese als Donnan Gel bezeichnete Modellvorstellung wird u. a. auf Huminstoffe mit den Bindungstypen Carboxyl und Phenyl angewendet (u. a. BASSER & GRODZINSKY 1993, SAITO et al. 2004). Das Volumen der jeweilig zu betrachtenden Donnanphase V<sub>D</sub> [L/kg] wird durch eine empirische Beziehung angegeben, Gl.(6.5-65).

$$\log(V_D) = \alpha + \beta \log(I) \qquad [L/kg] \qquad (6.5-65)$$

Mit den empirischen Parametern  $\alpha$ ,  $\beta$ , die den Einfluss der Ionenstärke I [mol/L] beschreiben.

Die Aufladung der Gelaggregate und damit die Potenzialdifferenz zur Lösung - das Donnanpotenzial  $\psi_D$  - folgt aus der Ladungsbilanz. Dieses wirkt sich auf die Konzentrationen der im Donnanvolumen gelösten Ionen c<sub>i</sub> aus, Gl.(6.5-66).

$$c_{D,i} = c_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{z_i \cdot F \cdot \psi_D}{RT}\right)$$
(6.5-66)

Die Konzentrationen im Donnanvolumen stehen im Gleichgewicht mit der adsorbierten Phase und werden kombiniert im NICA-Donnan-Modell angewandt.

## 6.5.6.5 Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Modell

Das Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Modell beschreibt die Bindung von Kationen an Makromolekülen mit mehreren Bindungstypen für große Konzentrationsbereiche und über einen weiten Bereich von Umgebungsbedingungen (pH-Wert, Ionenstärke). Dafür wird definiert:

Index i:	Metallkation	H <sup>+</sup> , Me <sup>2+</sup> ,
Index j:	Bindungsstellentyp	1 = Carboxyl, 2 = Phenyl

Den einzelnen Bindungstypen werden Stöchiometrien vorgegeben.

v<sub>i,j</sub> Stöchiometriezahlen für die Bindung von i an j

Der Oberflächenkomplex bildet sich für ein zweifach geladenes Kation und der Bindungsstelle Rj, Gl.(6.5-67).

$$\mathbf{v}_{i,j}\mathbf{M}\mathbf{e}_{i}^{2+} + \mathbf{R}\mathbf{j}\mathbf{O}\mathbf{H} \Leftrightarrow \left[\mathbf{R}\mathbf{j}\mathbf{O}\mathbf{H}_{(1-\mathbf{v}_{i,j})}\mathbf{M}\mathbf{e}_{\mathbf{v}_{i,j}}\right]^{\mathbf{v}_{i,j}} + (1-\mathbf{v}_{i,j})\mathbf{H}^{+}$$
(6.5-67)

Der Anteil jeweils gebundener Bindungsplätze berechnet sich mit

 $\theta_{i,j}$  Anteil der von der Spezies i besetzten j-Stellen

Die Gleichgewichtskonstanten an den Plätzen der Bindungstypen sind ausgehend von Gl.(2.3-32) nach Gl.(6.5-1) um  $K_{m,i,j}$  normalverteilt, Gl.(6.5-68).

$$\left(\frac{\partial \theta_{i,j}}{\partial \log(\mathbf{K}_{i,j})}\right)_{j} = \frac{1}{\sigma_{j} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\log(\mathbf{K}_{i}) - \log(\mathbf{K}_{m,i,j})}{\sigma_{j}}\right)^{2}\right)$$
(6.5-68)

Wird die Adsorptionskapazität  $q_{max,j}$  [mol/kg] jedes der beiden Bindungsstellentypen j auf die dissoziierbaren Protonen bezogen, gibt Gl.(6.5-69) die Beladung  $q_i$  [mol/kg] mit dem Ion i an. Dabei geht die Stöchiometrie der Protolyse als  $v_{H,j}$  ein. Die der Umgebung der Adsorptionsoberfläche wird als Donnan-Phase bezeichnet, deren Zusammensetzung das elektrostatische Donnan-Teilmodell beschreibt.

CD,i

Konzentration der Spezies i in der Donnan-Phase

$$q_{i} = \frac{v_{i,1}}{v_{H,1}} \cdot q_{max,1} \frac{\left(K_{m,i,1}c_{D,i}\right)^{v_{i,1}}}{\sum_{i} \left(K_{m,i,1}c_{D,i}\right)^{v_{i,1}}} \cdot \frac{\left[\sum_{i} \left(K_{m,i,1}c_{D,i}\right)^{v_{i,1}}\right]^{p_{1}}}{1 + \left[\sum_{i} \left(K_{m,i,1}c_{D,i}\right)^{v_{i,1}}\right]^{p_{1}}} \\ + \frac{v_{i,2}}{v_{H,2}} \cdot q_{max,1} \frac{\left(K_{m,i,2}c_{D,i}\right)^{v_{i,2}}}{\sum_{i} \left(K_{m,i,2}c_{D,i}\right)^{v_{i,2}}} \cdot \frac{\left[\sum_{i} \left(K_{m,i,2}c_{D,i}\right)^{v_{i,1}}\right]^{p_{2}}}{1 + \left[\sum_{i} \left(K_{m,i,2}c_{D,i}\right)^{v_{i,2}}\right]^{p_{2}}}$$
(6.5-69)

Die an die Sips-Isotherme angelehnte Verteilung der Gleichgewichtskonstanten für jeden Bindungstyp wird jeweils durch zwei Parameter bestimmt.

K<sub>m,i,j</sub> Medianwert der Gleichgewichtskonstante der Spezies i an Bindungstyp j,

p<sub>j</sub> Parameter für die Breite der Affinitätsverteilung nach Gl.(6.5-70) ausgehend von Gl.(2.3-32).

$$p_j = \frac{\sigma_j}{\ln(10)} \tag{6.5-70}$$

Diese so genannte *intrinsische Affinitätsverteilung* charakterisiert die chemische Heterogenität des jeweiligen Bindungstyps im Molekülverband. In einem konstant zusammengesetzten Milieu vereinfacht sich Gl.(6.5-69) formal zu einer Kombination von Langmuirausdrücken in Abhängigkeit weniger Kationenkonzentrationen.

# 6.6 Übertragung der Reaktionen auf ein Repräsentatives Elementarvolumen (REV, Batch)

Bei der Modellierung von Filtern und Fließstrecken mit dem mixed cell Modell werden alle Reaktionen und stationäre Phasen in eine Reihe von Zellen implementiert, die nur schrittweise von der mobilen Lösungsphase durchströmt werden, Pkt. 3.2.3. Es wird das geochemische Rechenprogramm PHREEQC Version 3 (PARKHURST & APPELO 2013) oder aktueller empfohlen. Der umfangreiche Basisdatensatz *wateq4f.dat* lässt sich problembezogen, sogar mit Pseudokomponenten (Pkt. 2.3.5.3) erweitern. Im *interactiven tool* PHREEQ-N-AMD (CRAVOTTA 2021) für die passive Grubenwasserbehandlungen (AMD) sind umfangreiche Erweiterungen für Grundwasserprobleme, Schwermetalle und Seltenerden enthalten.





In jede Zelle lassen sich folgende Vorgänge implementieren:

- > chemische Gleichgewichte in der Lösung (Wasser),
- Komplexbildung,
- Lösung und Fällung von Mineralien und festen Lösungen, Pkt. 6.3,
- ➢ Gasaustausch, Pkt. 6.5.2.3,
- Redoxreaktionen, Pkt. 6.4,
- ▶ Ionenaustausch als Sonderfall der Adsorption, Pkt. 6.5.3,
- Sorptionsreaktionen definierter Oberflächenkomplexe, Pkt. 6.5.5,
- Feste Lösungen, Pkt. 6.3.2
- ➢ irreversible chemische Reaktionen mit Kinetik, Pkt. 6.1,

sowie in der mixed cell Stromröhre

- > Mischung
- Transport durch eine Rührstufenkaskade (*mixed cells*) unter Berücksichtigung longitudinaler Dispersion
- ➢ Toträume, Pkt. 8.3.4,
- Transport durch Diffusion

Die derart konfigurierte Zelle (cell) bildet das kleinste Element einer als *mixed cell* formulierten Stromröhre. Der Stoffaustausch erfolgt durch Mischung mit dem mobilen Volumen.

# 7 Komplexe Stoffsysteme

# 7.1 Summarische Quantifizierung

# 7.1.1 Quantifizierung mittels Summenparametern

# 7.1.1.1 Summenparameter in der Übersicht

Summarische Pseudokomponenten stellen Teilmengen des Stoffinventars mit gemeinsamen Eigenschaften trotz variabler Zusammensetzung dar. Dabei kann es sich um gelöste und parikuläre anorganische und organische Stoffe handeln.

Dazu zählen:

- Summarische Stoffkonzentrationen (Bezug auf Stoffmengen [g, L, mol]:
- Salzgehalt als Massekonzentration,
- Abdampfrückstand als Massekonzentration,
- Ionenkonzentration, molar
- Gesamtelementkonzentrationen als Masse- oder molare Konzentrationen,
- Wasserhärte als Summe der Erdalkalikonzentrationen,

sowie

- Gemeinsame Eigenschaften:
- elektrische Leitfähigkeit,
- Ionenstärke,
- Partialdrucke,
- Elementkonzentration (Kohlenstoff, Halogen, ...)
- Oxidierbarkeit, biochemisch oder mit starken Oxidationsmitteln,
- MPU- most probable unites von definierten Elementen, z. B koloniebildenden Einheiten (KBE),
- Partikelgröße und Gestalt.

Diese summarischen Eigenschaften der Teilmengen sollten weitgehend mit SIkonformen Einheiten gemessen werden. Diesen Teilmengen lassen sich charakteristische Eigenschaften als Verhältnisse zwischen Summenparametern analog der partiellen molaren Größen zuordnen, Gl.(2.3-35) in Pkt. 2.3.5. Die formalen mathematischen Beschreibungsformen müssen auf die jeweiligen Besonderheiten spezifiziert werden.

# 7.1.1.2 Anorganische Summenparameter

Für den Zusammenhang Schätzung der *elektrischen Leitfähigkeit* aus der Wasseranalyse werden in der Literatur zahlreiche Verfahren vorgestellt (u. a. COURY 1999, MCCLESKEY et al. 2012, SCHÖPKE). Mit zunehmender Ionenkonzentration behindern sich die im elektrischen Feld migrierenden Kat- und Anionen gegenseitig. Deshalb besteht nur in verdünnten Lösungen ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Ionenstärke und der elektrischen Leitfähigkeit. Die nicht mehr gültige DIN 38 404 Teil 10, Entwurf 3/93 gibt für den Zusammenhang zwischen Ionenstärke I und der elektrischen Leitfähigkeit LF im Trinkwasserbereich Gl.(7.1-1) an.

$$I \approx LF \cdot \frac{mmol/L}{62\mu S/cm}$$
 für 25°C (7.1-1)

Die *Gesamthärte GH* ist als Summe der Erdalkaliionen der zweiten Hauptgruppe ab Magnesium, also  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  und  $Ra^{2+}$  die sich aber praktisch nur aus Calcium und Magnesium zusammensetzt, definiert.

Weitere anorganische Stoffkomplexe sind:

- ➢ Kornverteilungen, Pkt. 3.4,
- > Tonminerale (Alumosilikate) in Verbindung mit Quarzoberflächen, Pkt. 7.6.2,
- > Zeolithe als spezielle Untergruppe der Alumosilikate, Pkt. 7.6.1.

## 7.1.1.3 Organische Summenparameter

Eine systematische Darstellung der organischen Stoffe findet man in jedem klassischen Lehrbuch der organischen Chemie. Struktur und charakteristische funktionelle Gruppen bilden hier die Kriterien. Die Index- Nummer dient als ein Ordnungs- und Kennzeichnungskriterium und wird Stoffen in der Gesetzgebung (Richtlinie 67/548/EWG und Listenstoffe nach GefStoffV) zugeordnet. Darin wird die Zugehörigkeit zu chemisch definierten Stoffgruppen verschlüsselt angegeben (z.B. 601 für Kohlenwasserstoffe, 602 für Kohlenwasserstoffe, u.s.w.). Der Registrierung Halogendienen die ELINCS/EINECS (EG- Nummer) und CAS (Identifizierungsnummer nach Chemical Abstracts Service). Innerhalb dieser Kategorien variieren die praxisrelevanten Eigenschaften der Stoffe so stark, dass chemisch unterschiedliche Species jeweils in problemorientierte Kategorien, wie z.B. Pflanzenschutzmittel, Tenside oder Umweltgifte neu eingeordnet wurden. Diese Stofflisten enthalten allerdings nur die für die menschliche Zivilisation in irgendeiner Form bedeutenden Stoffe, während alle anderen Stoffe häufig nur summarisch über Summenparameter angegeben werden.

Der DOC (Dissolved Organic Carbon) ist definiert als die Konzentration des in allen gelösten organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs. Der TOC (Total Organic Carbon) erfasst zusätzlich den partikulären Anteil des Kohlenstoffes.

Die Konzentration des überwiegend aus Humin- und Fulvinverbindungen bestehenden organischen Kohlenstoffes natürlicher Grund- und Oberflächenwässer wird auch als NOM (<u>Natural Organic Matter</u>) oder DNOM (<u>D</u>issolved NOM, VOGT et al. 2024) bezeichnet. Der davon biochemisch nicht reduzierbare, refraktäre Anteil wird gelegentlich als ROM geführt, wobei dessen internen Stoffumsätze bei konstanter organischer Kohlenstoffgesamtkonzentration in der Begriffsdefinition unterschlagen werden.

Die Konzentrationen organisch gebundener Heteroelemente werden massebezogen angegeben als

- DON (Stickstoff),
- DOS (Schwefel) oder
- ➢ DOX (Halogen), u.s.w,

Der suspendierte Anteil wird wieder in den Totalkonzentrationen mit berücksichtigt. Die organischen Halogene werden aus dem Wasser an Aktivkohle adsorbiert, angereichert und nachgewiesen. Die Adsorption ist nicht vollständig, weshalb der gemessene AOX nicht mit dem DOX (gesamt-gelöst)) identisch ist. Ähnlich ist es mit dem EOX, der die mit einem organischen Lösungsmittel meist aus Feststoffen oder Böden extrahierbaren organischen Halogenverbindungen repräsentiert, sowie dem den ausblasbaren Anteil angebenden POX.

Der chemische Sauerstoffbedarf CSB ist ein Maß für die Konzentration oxidierbarer Stoffe im Wasser. Dabei werden unterschiedlich starke Oxidationsmittel eingesetzt.

- Kaliumdichromat f
  ür den CSB, der 
  über 90 % die organischen Stoffe fast vollst
  ändig oxidiert oder
- Kaliumpermanganat als seltener angewendete Oxidierbarkeit, die nur bis 60 % der natürlichen organischen Stoffe (NOM) erfasst.

Mit dem Biochemischen SauerstoffBedarf BSB, werden nur die in einer vorgegebenen Zeit biochemisch leichtabbaubaren (fäulnisfähigen) organischen Stoffe oxidativ erfasst. Damit sollte  $BSB \leq CSB$  gelten.

Bei der vollständigen chemische Oxidation eines organischen Stoffes entstehen definierten Reaktionsprodukte, Gl.(7.1-2).

$$\begin{split} &C_{\nu C}H_{\nu H}O_{\nu O}N_{\nu N}P_{\nu P}S_{\nu S}X_{\nu x}Na_{\nu Na}+0.5\nu_{Ox}O_{2} \Rightarrow \\ &\nu_{C}CO_{2}+0.5\nu_{H}H_{2}O+\nu_{N}NO_{3}^{-}+\nu_{P}PO_{4}^{3-}+\nu_{S}SO_{4}^{2-}+\nu_{X}X^{-}+\nu_{Na}Na^{+} \\ &+\left(\nu_{N}+3\nu_{P}+\nu_{X}+2\nu_{S}-\nu_{Na}\right)\cdot\nu_{Ox}H^{+} \\ &\text{mit} \qquad Na:=Na+K+Ca/2+Mg/2 \end{split}$$
(7.1-2)

und 
$$X := F + Cl + Br + J$$

Daraus leitet sich die Stöchiometrie für den Sauerstoffbedarf ab, Gl.(7.1-3),

$$v_{0x} = 2v_{C} + 0.5v_{H} - v_{0} + 2.5v_{N} + 2.5v_{P} + 3v_{S} - 0.5v_{X} + 0.5v_{Na}$$
(7.1-3)

oder als CSB auf Sauerstoff massebezogen Gl.(7.1-4).

$$CSB(stöch) = v_{Ox} \cdot M_O = \frac{v_{Ox}}{2} \cdot M_{O2} \ [mg \ O_2/mol]$$
(7.1-4)

Der CSB(stöch) bildet die obere Grenze für das maximale Reduktionsvermögen eines gegebenen organischen Stoffes.

Die vielzähligen Vertreter toxischer Spurenstoffgruppen werden auch entsprechend ihrer individuellen Toxizität auf einen typischen Vertreter normiert angegeben. Die Anteile von polycyclischen Aromaten, chlorierten Biphenylen, Pflanzenschutzmitteln, polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen, ... am gesamtgelösten organischen Kohlenstoff DOC ist in der Regel vernachlässigbar gering.

Die Eigenschaft vieler organischer Stoffe, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren nutzen kolorimetrische Summenparameter durch Messung des gesamten UV/VIS-Spektrums oder nur den Spektralen AbsorptionsKoeffizient bei  $\lambda = 254$  nm (SAK<sub>254</sub>), sowie verschiedener Farbextinktionen im sichtbaren Wellenlängenbereich, Pkt. 7.1.2. Deren Anteil am DOC wird auch CDOM (colored dissolved organic matter) genannt.

Weitere organische Stoffkomplexe als Natural Organic Matter (NOM) und anthropogenen Analogen:

- ▶ Huminstoffe, Pkt. 7.4,
- Stoffwechselprodukte und Extrapolymere Substanzen (EPS), Pkt. 7.5,
- $\triangleright$  anthropogene Spurenstoffe,
- ➤ Mineralöl- und gaswerkstypische Stoffe, Pkt. 10.3.4.1,
- Biofilme und Beläge in Form von Porengelen Pkt. 10.4.

# 7.1.2 Elektronenspektroskopie - UV/VIS-Spektren

# 7.1.2.1 Absorption elektromagnetischer Strahlung im UV/VIS-Bereich von im Wasser gelösten Stoffen

Im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich können die Elektronensysteme vieler organischer Moleküle durch Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung diese absorbieren. Voraussetzung dafür ist, dass die Moleküle  $\pi$ - Elektronen oder, bei Anwesenheit von Heteroatomen, nicht-bindende Elektronenpaare besitzen. Bei der Lichtabsorption werden dann Elektronen aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt ( $\pi$ - $\pi$ \* oder n- $\pi$ \*- Übergänge, FRIMMEL & KUMKE 1998).

Nach erfolgter Absorption eines Photons befindet sich ein Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand. Die Desaktivierung kann sowohl strahlungslos als auch strahlend durch Emission eines Lichtquants erfolgen. Herbei werden strahlende Prozesse, die spin-erlaubt sind, als Fluoreszenz und Prozesse, die spinverboten sind, als Phosphoreszenz bezeichnet.

Der Übergang des Elektronenzustandes erfolgt bei definierten Energien. Die resultierende Absorptionslinie wird durch Überlagerung mit Schwingungs- und Rotationszuständen zu einer Bande um das Absorptionsmaximum mit der Frequenz  $v_{max}$ verbreitert. Die molare freie Enthalpie für eine Absorptionslinie ist mit dem Planck'sche Wirkungsquantum h als Faktor proportional zur Strahlungsfrequenz, Gl.(2.1-6) und Gl.(2.1-7). Daraus leitet sich die Absorptionswellenlänge  $\lambda_{max}$  ab, wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum angibt.

$$\Delta G = h \cdot v_{\text{max}} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{\text{max}}}$$
(2.1-6)

$$\Delta G = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{Ws}^2 \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ m}}{10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{nm}} \cdot \lambda_{\text{max}} \text{s}} = \frac{1,986 \cdot 10^{-16}}{\frac{1}{\text{nm}} \cdot \lambda_{\text{max}}} \text{J} = \frac{1,196 \cdot 10^5}{\lambda_{\text{max}}} \frac{\text{nm} \cdot \text{kJ}}{\text{mol}}$$
(2.1-7)

Bei der Absorption eines Lichtquants wird in einem Molekülbereich der Elektronenzustand verändert. Diese im Molekül abgegrenzte Elektronenstruktur mit einem definierten Absorptionsvermögen ( $\lambda_{max}$ ) wird auch als Chromophor bezeichnet.



Abb. 7.1-1: Interpretation der Konzentration von Absorptionseinheiten (~flächen).

Die Absorptionswahrscheinlichkeit  $\Delta I/I$  auf dem Weg  $\Delta L$  ist proportional zur Chromophorkonzentration c mit dem übergangsspezifischen Proportionalitätsfaktor  $\epsilon_{\lambda}$ , Gl.(7.1-5).

$$\partial \mathbf{I} = -\varepsilon_{\lambda} \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{I} \cdot \partial \mathbf{L} \tag{7.1-5}$$

Integriert resultiert daraus in verdünnten Lösungen die exponentielle Abnahme der Strahlungsintensität mit der Schichtlänge, dem Lambert-Beerschen Gesetz, Gl.(7.1-6).

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \cdot \exp(-\varepsilon_\lambda \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{L}) \tag{7.1-6}$$

Der negative dekadische Logarithmus des Quotienten  $I/I_0$  wird als Extinktion  $E_L$  bezeichnet, Gl.(7.1-7),

$$E_{L} = -\lg \frac{I}{I_{0}} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot L$$
(7.1-7)

oder als schichtlängenunabhängiger Extinktionskoeffizient=, Gl.(7.1-8).

$$E_{\lambda} = \frac{E_{L}}{L}$$
(7.1-8)

Der Spektrale Absorptionskoeffizient bei  $\lambda = 254$  nm, SAK<sub>254</sub> entspricht dem hier verwendetem Extinktionskoeffizienten E<sub>254</sub>. Der spezifische Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\lambda}$ ist im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes eine von der Wellenlänge  $\lambda$ abhängige Stoffkonstante, die über Extinktionsmessungen von Lösungen definierter Konzentrationen ermittelt wird, Gl.(7.1-9).

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{c} \left[ \frac{m^2}{mol} \right]$$
(7.1-9)

Der Extinktionskoeffizient stellt ein Konzentrationsmaß dar. Die "Stoffmenge" ergibt sich formal aus dem Produkt *Konzentration* \* *Volumen*, Gl.(7.1-10).

Für die Menge an lichtabsorbierenden Einheiten ergibt sich damit die Dimension  $m^2$ . Man kann sich diese Größe als im Strahlengang statistisch verteilter Absorptionsflächen vorstellen, die auf molekularer Ebene dem Wirkungsquerschnitt entsprechen, angegeben in der Einheit Barn b, Abb. 7.1-1.

$$1 \ b = 10^{-28} \ m^2 = 100 \ fm^2 = 60,2 \ mm^2/mol \quad oder$$

$$1 \text{ m}^2/\text{mol} = 1,7.10^4 \text{ b}$$

Die Menge an Absorptionseinheiten ist eine extensive Zustandsgröße. Der wellenlängenabhängige spezifische Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\lambda}$  ist dagegen eine partielle molare Größe (SCHÖPKE 2007). Der Gesamtmesswert setzt sich aus den Komponenten der Einzelstoffe zusammen, und zwar unabhängig davon, ob die extensiven Absorptionseinheiten oder direkt die Extinktionskoeffizienten betrachtet werden, Gl.(7.1-3).

$$c = \frac{E_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}}$$

$$n = \frac{E_{n,\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}}$$
(7.1-11)

Bei der Überlagerung von Spektren unterschiedlicher Stoffe, lassen sich rechnerisch separieren, Pkt. 9.6.

## 7.1.2.2 Absorptionsbanden

Auf Grund von Überlagerungen mit Resonanzen und Schwingungszuständen erscheint anstelle einer scharfen Absorptionslinie eine Absorptionsbande. Das gemessene Absorptionsspektrum wird als eine Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  oder gelegentlich auch der Frequenz v als Spektrum dargestellt, Gl.(7.1-12).

Spektrum: 
$$E(\lambda) = E(\nu)$$
 (7.1-12)

Darin überlagern sich verschiedene Absorptionsbanden. Die Extinktionsfunktion einer Absorptionsbande nach der Absorptionsenergie lässt sich annähernd als Gaußverteilung darstellen, Gl.(7.1-13). Die zur Wellenlänge  $\lambda$  indirekt proportionale Energie wird durch die Wellenlänge des Extinktionsmaximums  $\lambda_{max}$  substituiert, Gl.(7.1-13).

$$E_{\lambda} = E_{\max} \cdot \exp\left(-\operatorname{diff}^{2} \cdot \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} - 1\right)^{2}\right)$$
(7.1-13)

mit

diff = Bandenbreite als Reziprokwert der relativen Standardabweichung.

Diese Bandenformulierung nutzen auch YAN et al. (2013) und YAN et al. (2016) zur ihrer Beschreibungen von Huminstoffspektren. Übertragen auf den spezifischen Extinktionskoeffizienten gilt Gl.(7.1-14).

$$\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon_{\max} \cdot \exp\left(-\operatorname{diff}^{2} \cdot \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} - 1\right)^{2}\right)$$
(7.1-14)

In der Literatur werden auch äquivalente Bandendefinition eingesetzt, die anstelle der Wellenlänge  $\lambda$  die Anregungsenergie, bzw. die Bandenbreite in Elektronenvolt W [eV] verwenden oder letztere als Halbwertsbreite verwenden (YAN et al. 2023), Gl.(7.1-19).

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{\text{eps}}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot W} \cdot \exp\left(-\left(\frac{\frac{\text{const}}{\lambda} - \frac{\text{const}}{\lambda_{\text{max}}}}{\sqrt{2} \cdot W}\right)^{2}\right) \text{ mit const} = 1240 \text{ nm eV}$$
(7.1-15)

Über Konstantenvergleich werden die Umrechnungen der Parameter erhalten, Gl.(7.1-16),

diff = 
$$\frac{\text{const}}{\sqrt{2} \cdot W \cdot \lambda_{\text{max}}}$$
 bzw.  $W = \frac{\text{const}}{\sqrt{2} \cdot \text{diff} \cdot \lambda_{\text{max}}}$  (7.1-16)

und für die molaren Extinktionskoeffizienten Gl.(7.1-17).

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\text{diff} \cdot \lambda_{\max}}{\pi \cdot \text{const}} \cdot \text{eps bzw. eps} = \frac{\pi \cdot \text{const}}{\text{diff} \cdot \lambda_{\max}} \varepsilon_{\max}$$
(7.1-17)

Aus der von ZENG et al.(2023) verwendeten Halbwertsbreite  $\Delta\lambda$  folgt die Umrechnung Gl.(7.1-18).

diff = 
$$\frac{\sqrt{\ln(2)}}{\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\max} - \Delta\lambda} - 1\right)}$$
 (7.1-18)

### 7.1.2.3 Integrale Absorptionskoeffizienten

Die effektive Anregungsenergie wird u. a. durch thermische Bewegungsenergie und Wechselwirkung mit dem Medium geringfügig verändert, was sich in der gaußförmigen Extinktionsabhängigkeit von der Photonenenergie äußert. Die Konzentration des jeweiligen Chromophors ist folglich proportional zum Integral der Absorption der gesamten Bande. Das Extinktionsmaximum  $\varepsilon_{max}$  nimmt mit der Breite der Absorptionsbande ab. Die Konzentration der Chromophore korreliert nicht mit dem maximalen Extinktionskoeffizienten  $E_{max}$  sondern mit der Fläche der Bande unter der Energieachse. Die Einzelstoffanalytik ist davon nicht betroffen, aber Summen vieler Stoffe mit sich überlagernden Absorptionsbanden unterschiedlicher Breite lassen sich über deren integrale Absorption quantitativ vergleichen. Der integrale molare Extinktionskoeffizient der Absorptionsbande folgt aus Gl.(7.1-14) durch Überführung in die Normalform der Gaußverteilung, Gl.(7.1-19) bis (7.1-21).

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot \exp\left(-\operatorname{diff}^{2} \cdot \lambda_{\max}^{2} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{\max}}\right)^{2}\right)$$
(7.1-19)

Substitution der Wellenlänge durch die Frequenz, Gl.(7.1-20).

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot \exp\left(-\operatorname{diff}^2 \cdot \frac{\mathbf{c}^{*2}}{\mathbf{v}_{\max}^2} \left(\frac{\mathbf{v}}{\mathbf{c}^*} - \frac{\mathbf{v}_{\max}}{\mathbf{c}^*}\right)^2\right) \qquad \text{mit der Vakuumlicht-geschwindigkeit } \mathbf{c}^*$$
(7.1-20)

Durch Erweiterung wird die Standardform der Gaußverteilung erhalten,

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot \sqrt{\pi \left(\frac{\nu_{\max}}{\text{diff}}\right)^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \left(\frac{\nu_{\max}}{\text{diff}}\right)^2}} \cdot \exp\left(-\frac{\left(\nu - \nu_{\max}\right)^2}{\left(\frac{\nu_{\max}}{\text{diff}}\right)^2}\right)$$
(7.1-21)

deren Integral für v zwischen - $\infty$  und + $\infty$  gleich Eins ist, Gl.(7.1-22).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi \left(\frac{v_{\text{max}}}{\text{diff}}\right)^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(v - v_{\text{max}})^2}{\left(\frac{v_{\text{max}}}{\text{diff}}\right)^2}\right) \right] \partial v = 1$$
(7.1-22)

Nach Integration von Gl.(7.1-21) unter Beachtung von Gl.(7.1-22) folgt für den integralen molaren Extinktionskoeffizienten Gl.(7.1-23):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \,\partial v = \varepsilon_{\max} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{v_{\max}}{\text{diff}} = \varepsilon_{\max} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{c^*}{\lambda_{\max} \cdot \text{diff}}$$
(7.1-23)

Durch Einsetzen der Konstanten und Berücksichtigung des als dekadischen Logarithmus definierten molaren Extinktionskoeffizienten erhält man die Arbeitsgleichung Gl.(7.1-24).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \,\partial\nu = 5.31 \cdot 10^{17} \cdot \ln(10) \cdot \frac{\varepsilon_{\text{max}}}{\frac{m^2}{\text{mol}}} \cdot \frac{1\,\text{nm}}{\lambda_{\text{max}}} \cdot \frac{1\,\text{nm}}{\text{diff}} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{mol}}$$
(7.1-24)

Der integrale Extinktionskoeffizient einer Bande ist proportional zur Energieabsorption, Gl.(7.1-25).

$$\mathbf{h} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{h} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}_{\mathbf{v}} \, \partial \mathbf{v} \tag{7.1-25}$$

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ergibt sich die Konzentrationsabhängigkeit Gl.(7.1-26).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E_{\nu} \partial \nu = c \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \partial \nu$$
(7.1-26)

und daraus folgt für die Konzentration Gl.(7.1-27)

$$c = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E_{\nu} \partial \nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \partial \nu}$$
(7.1-27)

Die Integration des Extinktionskoeffizienten ergibt analog zu Gl.(7.1-23) und Gl.(7.1-24) den Ausdruck Gl.(7.1-28).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E_{\nu} \partial \nu = \frac{E_{\max}}{\ln(10)} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{c^*}{\lambda_{\max} \cdot \text{diff}} = 1,22 \cdot 10^{18} \cdot \frac{E_{\max}}{m^{-1}} \frac{1 \,\text{nm}}{\lambda_{\max} \cdot \text{diff}} (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$$
(7.1-28)

Aus Gründen der besseren Handhabbarkeit werden aus Gl.(7.1-28) die Arbeitsparameter der integralen Extinktion  $E_{int}$  und  $\varepsilon_{int}$  für den molaren Extinktionskoeffizienten abgeleitet, in denen die Naturkonstanten als Faktor unberücksichtigt bleiben, Gl.(7.1-29).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E_{v} \partial v = \left(\frac{c^{*}}{\ln(10)} \cdot \sqrt{\pi}\right) \cdot \left(\frac{E_{max}}{\lambda_{max} \cdot diff}\right) = 1,22 \cdot 10^{18} \frac{nm}{s} \cdot E_{int}$$

$$E_{int} = \frac{E_{max}}{\lambda_{max} \cdot diff} \left[\frac{1}{nm \cdot m}\right]$$

$$\varepsilon_{int} = \frac{\varepsilon_{max}}{\lambda_{max} \cdot diff} \left[\frac{m^{2}}{nm \cdot mol}\right]$$
(7.1-29)

Nach Definition einer elementaren Absorptionseinheit  $\varepsilon_{def}$  ist Gl.(7.1-27) zur Konzentrationsbestimmung bekannter Stoffe verwendbar, Gl.(7.1-30).

$$\varepsilon_{def} = \frac{\varepsilon_{max}}{diff} = \varepsilon_{int} \cdot \lambda_{max} = 1.0 \frac{m^2}{mol}$$
(7.1-30)

Damit lässt sich der integrale Extinktionskoeffizient auch als Konzentration dieser Absorptionseinheiten angeben,

$$c_{def} = \frac{E_{int}}{\varepsilon_{def}} \cdot \lambda_{max} = \frac{E_{max}}{diff \cdot \varepsilon_{def}} \left[ \frac{mol}{m^3} \right]$$
(7.1-31)

wobei die Maßzahlen bei der Maßeinheitenumstellung gleich bleiben.

## 7.1.2.4 Stoffbezüge zu UV/VIS-Spektren

Kovalente Einfachbindungen (sp-Hybridelektronen) benötigen eine hohe Anregungsenergie, so dass deren Absorptionsmaxima meist unter  $\lambda_{max} < 200$  nm liegen. Auch isolierte Doppelbindungen absorbieren erst um  $\lambda_{max} \approx 180$  nm. Aromaten zeigen mindestens zwei Absorptionsbanden im Messbereich  $\lambda > 200$  nm. Die intensivere liegt zwischen  $\lambda_{max} = 200$  und 230 nm und die schwächere im Bereich  $\lambda_{max} = 250$  bis 290 nm. Mesomeriestabilisierende Substituenten verschieben die Absorptionsbanden ins längerwelligere (bathochrome Verschiebung). In komplexeren  $\pi$ , n-Elektronensystemen erscheinen weitere Banden, z. B. um  $\lambda = 230$  nm und  $\lambda > 300$  nm, die sich bei den NOM zu einem weitgehend kontinuierlichem Extinktionsverlauf überlagern, Abb. 7.1-2. Im Zusammenhang mit der Satellitenfernerkundung der Ozeane formulierten YAN et al. (2023) drei Typen von Verbindungen:

Typ 1: Aliphatische Verbindungen (z. B. Essigsäure und Alanin).

- Typ 2: Einfache aromatische Verbindungen mit Substitutionsgruppen, die direkt auf dem Benzolring durch  $\sigma$  Bindung (z. B. Phenol und Benzoesäure) oder eine gleichwertige Struktur (z. B. Pyridin und seine Derivate) verbunden sind.
- Typ 3: Aromatische Verbindungen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die wie Styrol (z. B. Kaffeesäure und Rosmarinsäure) an den Benzolring gebunden sind, oder solche, die kondensierte aromatische Strukturen aufweisen (z. B. Naphthalin).

Der kontinuierliche Spektrenverlauf wird häufig auch durch exponentielle oder lineare Anpassungen beschrieben. Die ermittelten Parameter werden anschließend regionalbzw. problemspezifisch gemessenen CDOM korreliert, z. B. bei der Fernerkundung des ozeanischen Kohlenstoffumsatzes (LI & HUR 2017).

Bei überwiegend von Huminstoffen (Natural Organic Matter NOM) geprägten Wässern mit kontinuierlichen Spektrenverlauf besteht zwischen dem spektralen Absorptionskoeffizient bei  $\lambda = 254$  nm (SAK<sub>254</sub>) und dem DOC eine Korrelation, die zusätzliche Informationen liefert, Pkt.7.4.3. Der SAK<sub>254</sub> (E<sub>254</sub>) wird durch die Konzentration aromatischer und ungesättigter organischer Chromophore in den Huminstoffen bestimmt. Beide Summenparameter werden zum molaren Extinktionskoeffizient oder Aromatizität  $\epsilon_{254}$  zusammengefasst, Gl.(7.1-32).

$$\varepsilon_{254} = \frac{E_{254}}{c_{DOC}} = \frac{E_{254}}{DOC} \cdot M_C$$
 [m<sup>2</sup>/mol] (7.1-32)

 $M_C$  = Molmasse des Kohlenstoffs (12 g/mol).

In der Praxis üblich ist die Angabe der Aromatizität auf den Kohlenstoffmasse bezogen.

Aromatizität 
$$\varepsilon_{254} \left[ \frac{\frac{1}{m}}{\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{DOC}} = \frac{\text{m}^2}{\text{g C}} = \frac{1}{12} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{mol}} \right]$$
 (7.1-33)

Dieser molare Extinktionskoeffizient ist auf den gesamten Wellenlängenbereich  $\epsilon_{\lambda}$  erweiterbar.

Die aus der Spektrenzerlegung ermittelten Pseudokomponenten stellen keine eigenständigen Stofffraktionen dar, sondern beschreiben die das Gemisch und dessen Komponenten zusammensetzenden Elementarbanden oder mathematisch ausgedrückt Gl.(7.1-34).

$$\mathbf{B}_{i} \cap \mathbf{B}_{i} \neq 0 \left| i \neq j \right| \tag{7.1-34}$$

Stofffraktionen lassen sich erst im Zusammenhang mit Stofftrennungen angeben.



Abb. 7.1-2: Spektren verschiedener Aromaten (nichtmaßstäblich).

## 7.1.2.5 Zerlegung in Elementarbanden

SCHÖPKE (2024), sowie YAN et al. (2013) und YAN et al. (2016) ermittelten durch Zerlegen von UV/VIS-Spektren in mehrere Elementarbanden Gl.(7.1-14) zusätzliche stoff- und reaktionsspezifische Eigenschaften der untersuchten Systeme, Pkt. 9.6.2. In der Regel lässt sich keine eindeutige Anpassung, sondern nur verschiedene mögliche Bandenensembles mit unterschiedlichen Interpretationen ermitteln, Abb. 7.1-3.

Die Grundwässer im Versuchsgebiet der Ruhlmühle SCHÖPKE et al. (2020) wurden durch die Kombination einer kurzwelligen Bande *Kurz* mit einer längerwelligeren breiten Bande *HumKont* und zwei schmalen Banden (*Spez1*, *Spez2*) dazwischen, in verfahrenstechnisch sinnvolle Pseudokomponenten zerlegt. Die in *Kurz* zusammengefassten auch anorganische Stoffe (NO<sub>3</sub> ...) enthaltenden aber unvollständig erfassten Chromophore ( $\lambda < 200$  nm) wurden als *Störung* ausgeklammert. Die gelegentlich im kontinuierlichen Spektrenverlauf auftretenden Maxima und Schultern ließen sich über die Banden *Spez1* und *Spez2* darstellen. *Spez1* wurde fest definiert und *Spez2* variierte in dem angegebenen Wellenlängenbereich, Tab. 7.1-1-IV. Dieses Bandenensemble IV lässt sich auf viele regionale Grund- und sogar Prozesswässer anwenden, Abb. 7.1-4 und Tab. 7.1-2.

YAN et al. (2013) interpretierten die UV/VIS-Spektren einer Flusswasserfulvinsäure und deren Kupferkomplexe in die Elementarbanden A0 bis A5. Die Spektren der Metallkomplexe unterschieden sich deutlich von denen der gelösten Fulvinsäure, die wahrscheinlich auch Spektren von eisen- und härtebildnerreichen (Grund-)wässern prägen.

Auch Probenahme und -vorbereitung sind bei der Interpretation der Spektren zu berücksichtigen. So könnten geringe Sauerstoffeinträge in Grundwasserproben bereits detektierbare Eisen(III)komplexe bilden, was bisher noch nicht aufgefallen ist.

Ensemble			Bander	ndefinitio	nen			
Ι	Bez		B0	B1	B2	B3	<b>B4</b>	
div. Wässer	$\lambda_{max}$	nm	210	229	250	275	324	
	diff	1	18	18	15	13	7	
II	Bez		A0	A1	A2	A3	A4	A5
Suwannee River	$\lambda_{max}$	nm	210	240	273	314	375	540
(SRFA)	diff*	1	12,4	12	14	10	5,5	6
III	Bez		<b>B0</b>	<b>B1</b>	B2	B3	<b>B4</b>	
III Kippengrundwasser	$\frac{\textbf{Bez}}{\lambda_{max}}$	nm	<b>B0</b> 190	<b>B1</b> 225	<b>B2</b> 244	<b>B3</b> 278	<b>B4</b> 358	
III Kippengrundwasser Skadodamm	$\begin{array}{c} \textbf{Bez} \\ \lambda_{max} \\ diff \end{array}$	nm 1	<b>B0</b> 190 7	<b>B1</b> 225 9	B2 244 11	<b>B3</b> 278 6	<b>B4</b> 358 4,6	
III Kippengrundwasser Skadodamm IV	Bez           λ <sub>max</sub> diff           Bez	nm 1	<b>B0</b> 190 7 Kurz	B1 225 9 Spez1	B2 244 11 Spez2	<b>B3</b> 278 6 Humkont	<b>B4</b> 358 4,6	
III Kippengrundwasser Skadodamm IV Grundwässer	Bez           λ <sub>max</sub> diff           Bez           λ <sub>max</sub>	nm 1 nm	<b>B0</b> 190 7 Kurz 194	<b>B1</b> 225 9 <b>Spez1</b> 221	B2           244           11           Spez2           238 243 248	B3           278           6           Humkont           229	<b>B4</b> 358 4,6	
III Kippengrundwasser <u>Skadodamm</u> IV Grundwässer IVa	$\begin{array}{c} \textbf{Bez} \\ \lambda_{max} \\ \textbf{diff} \\ \textbf{Bez} \\ \lambda_{max} \end{array}$	nm 1 nm	<b>B0</b> 190 7 <b>Kurz</b> 194 194	<b>B1</b> 225 9 <b>Spez1</b> 221 221	B2           244           11           Spez2           238 243 248           265	B3           278           6           Humkont           229           229	<b>B4</b> 358 4,6	

Tab. 7.1-1:	Bandenensembles zur Anpassung von UV/VIS-Spektren von CDOM. <sup>1</sup> SCHÖPKE (2007),
	<sup>II</sup> )YAN et al. (2013) und YAN et al. (2016, *diff grafisch geschätzt) für eine Flusswasser-
	fulvinsäure, SCHÖPKE et al. (2011) sowie <sup>IV)</sup> SCHÖPKE (2024).

177 Filtrationsprozesse in Natur und Technik







Abb. 7.1-4: Spektren eines Gemisches niedermolekularer Aromaten (links) und deren unpolarer Spurenfraktion (rechts). Hinter der in Spuren bestimmten unpolaren Elementarbande *Humkont* steht kein Huminstoff.

Tab. 7.1-2:Parameter der Gl.(7.1-13) für die Elementarbanden Kurz, Spez1, Spez2 und Humkont.a)SCHÖPKE et al. (2020), <sup>b), c)</sup>SCHÖPKE\* et al. (2011), <sup>d)</sup>KOCH et al. (2007), <sup>e)</sup>SIEBER<br/>(2001) und SCHÖPKE & KOCH (2002), <sup>f)</sup>STRAUB (2008), <sup>g)</sup>SCHÖPKE & KOCH (2002).<br/>Farbcodierung siehe Tab. 7.1-1. Kursiv: Abweichungen von der Standarddefinition von<br/>HumKont.

Banden		Kı	ırz	Spez1		Spez2		Humkont	
	Probenherkunft	$\lambda_1$	diff <sub>1</sub>	$\lambda_2$	diff <sub>2</sub>	$\lambda_3$ variabel	diff <sub>3</sub>	$\lambda_4$	diff <sub>4</sub>
a	Grundwasser Ruhlmühle	194	10	221	17	238 243 248	17	229	3,5
b	Grundwasser Bad Muskau	194	10	221	17	247	17	259	3,5
с	Grundwasser Gaswerksaltlast	194	10	221	17	256 259 264		259	3,5
a	Pyrolyseabwasser nach								
u	Intensivbiologie	194	10	221	17	240	12	276	5
	unpolarer Anteil	194	10	221	17	241	12	271	4
	Schwelabwasser von								
е	Altpapierverwertungsabfällen	194	10	227	16	271	10		
	unpolarer Anteil	194	10	224	19	262	12	323	8
f	Kleinkläranlagenabläufe	194	10	221	17	244	17	259	3,5
g	Hanfaufschlussabwasser	194	10	221	17	271	10	277	3,5

# 7.2 Pseudokomponentendefinitionen über Trennverfahren

# 7.2.1 Stofftrennung durch Adsorption

Stoffgemische mit unterschiedlichen Affinitäten zu einer Phase lassen sich ad-/absorptiv an ihr auftrennen (Adsorption, Extraktion, Strippen). Bei hinreichend großen Affinitätsunterschieden erfolgt die Trennung in mindestens zwei unterschiedliche Fraktionen, entsprechend der Bedingung Gl.(2.3-34). Über geeignete Gleichgewichtsmodelle können aus empirischen Daten, von sich überlappenden Sorptionsvorgängen, rechnerisch Pseudokomponenten separiert werden (s. Pkt. 9.5.2). Dabei leistet jede Pseudokomponente einen unterschiedlichen Beitrag an den jeweilig gemessenen Summenparametern.

Das Konzept *Stoffkontinuum* führten VOBACH et al. (1977) zur Charakterisierung organischer Stoffe in die Wasseranalytik ein. Mit der so genannten Eliminierungsanalyse (EA), einem Spezialfall des frontalen Verfahrens der Säulenchromatografie, trennten sie den organischen Stoffkomplex in jeweils zwei Fraktionen (Grobtrennung). In der Praxis reduzierte sich die Eliminierungsanalyse hauptsächlich auf die Trennung an sauer modifiziertem Aluminiumoxid in eine polare und eine unpolare Fraktion mit Detektion über Oxidation mit Kaliumdichromat (COD). Damit wurden Aussagen über die Hauptstoffgruppen möglich (AMW 1981). In Anlehnung an die Eliminierungsanalyse wurde eine *Hausmethode* zur differenzierten Bestimmung der Verteilung gelöster unpolarer Stoffe über Anreicherung und selektive Elution mit organischen Lösungsmitteln an C<sub>18</sub>-und Phenyloberflächen entwickelt (KOCH et al. 2002, SCHÖPKE 2007). Die Detektion erfolgte ausschließlich über die UV/VIS-Spektren, Tab. 7.1-2.

Die Adsorptionsanalyse nach SONTHEIMER et al. (1985) teilt eine gemessene Aktivkohleisotherme in mehrere Pseudokomponenten unterschiedlicher Affinität auf.
Das Adsorptionsmodell beruht auf Freundlich-Isothermen die über die IAS-Theorie (KÜMMEL und WORCH 1990) zu einem konkurrierenden System verknüpft sind. Diese empirisch und auswertetechnisch aufwendige Adsorptionsanalyse in ihrer ursprünglichen Form lässt allerdings nur eine Aussage über den DOC für vorgegebene Freundlich-Parameter der Pseudokomponenten zu.

# 7.2.2 Molmassenauftrennung über Gelchromatografie

Das LC-OCD-Verfahren (LC-OCD: *Liquid Chromatography* - *Organic Carbon Detection*, HUBER et al. 2011) ist eine Gelchromatografie in Kombination mit hochsensibler nachgeschalteter Detektion des organischen Kohlenstoffes, des spektralen Absorptionskoeffizienten SAK<sub>254</sub> (E<sub>254</sub>) und der Gesamtstickstoffkonzentration. Auch lassen sich zusätzliche Untersuchungen, wie UV/VIS-Spektren der einzelnen Fraktionen, durchführen. In der Chromatographiesäule werden die organischen Inhaltsstoffe nach ihrer Molekülgröße aufgetrennt. In das, im molekularen Maßstab, poröse Gel diffundieren die organischen Inhaltsstoffe von ihrer Molekülgröße abhängig tief ein. Den niedermolekularen Bestandteilen steht damit ein größerer Fließquerschnitt zur Verfügung als höhermolekularen Pseudokomponenten, die als erste im Säulenablauf erscheinen, Abb. 7.2-1. Diese Wechselwirkung wird von ionischen, hydrophoben Wechselwirkungen überlagert.

Die Molmassen werden mit Dextranstandards kalibriert und/oder ausgehend von der Untergrenze für Aromaten ( $M_{P0} = 78$  g/mol, Retentionszeit t<sub>P0</sub>) die Molmassen M<sub>i</sub> der übrigen Fraktionen über die Retentionszeiten t<sub>Pi</sub> interpoliert, Gl.(7.2-1).



Abb. 7.2-1: Interpretation eines LC-OCD -Chromatogrammes.

180
Ralph Schöpke

Parameter	Beschreibung	Einheit
HOC	nicht chromatographisch erfassbarer organischer	mg/L C
	gebundener Kohlenstoff (hydrophober Anteil am DOC)	-
CDOC	chromatographisch erfassbarer organischer gebundener	mg/L C
	Kohlenstoff (hydrophiler Anteil am DOC)	-
POC	partikulärer org. gebundener Kohlenstoff	mg/L C
Huminstoffe	Polycarboxylsäuren und substituierte Phenole,	
	M = 500-1500  g/mol	
Building Blocks	niedermolekulare Huminsäurevorstufen,	
	Polycarboxylsäuren, M = 350-500 g/mol	
Biopolymere (Polysacharide,	hochmolekular, M > 20 000 g/mol	μg/L C,
Aminozucker, Polypeptide und		m <sup>-1</sup>
Proteine)		
Neutralstoffe	Aminosäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone,	
	M < 350 g/mol	
Säuren	einbasische Säuren, M <350 g/mol	

Tab 7 2-1.	Pseudokomponenten des LC-OCD -Chromatogrammes (HUBER et al. 2011)
140. 7.2 1.	i seddokomponenten des EC OCD Chromatogrammes (HobEk et al. 2011).

Die hydrophoben Stoffe (HOC) werden aus der Differenz zwischen Probe-DOC und detektiertem C berechnet. Sie haben meist ein hohes C:O-Verhältnis. Die Biopolymere können alternativ nach Hydrolyse über Ionenchromatographie identifiziert werden. Sie stammen häufig aus der bakteriellen Zellwand oder aus abgestorbenen Bakterien und Algen, sowie Biofilmen.

## 7.2.3 Parameter für spezifisches Umwelt- und Behandlungsverhalten

Bezüglich des Umweltverhaltens unterscheidet man in konservative-, persistente- und refraktäre organische Stoffe. Diese Einteilung ist für die Beurteilung des Aufbereitungsverhaltens eines Wassers hilfreich. Die Konzentrationen der nach ihrem Umwelt- und Behandlungsverhalten definierten Pseudokomponenten werden über Summenparameter angegeben (DFG 1993).

- Konservative Stoffe sind keinen Stoffwandlungs- und Austauschprozessen unterworfen.
- > Persistente Stoffe sind keinen biochemischen Prozessen unterworfen.
- Refraktäre organische Stoffe sind solche organischen Stoffe, deren Umwandlungsoder Abbaugeschwindigkeit im Ökosystem relativ gering ist und daher in einem gegebenen System eine entsprechend große Verweil- oder Lebensdauer haben. Meistens werden Huminstoffe darunter verstanden.

Für die Trinkwasseraufbereitung aus abwasserbelasteten Fließgewässern über Grundwasseranreicherung und Aktivkohlebehandlung werden die Pseudokomponenten nach Wasserwerks- und Trinkwasserrelevanz definiert. Art und Menge der eingeleiteten Abwasserinhaltsstoffe bestimmen den notwendigen Aufbereitungsaufwand, der über diese Kriterien eingeschätzt wird. VÖLKER & SONTHEIMER (1988) unterscheiden in:

- Biologisch abbaubare Stoffe, d.h. Stoffe, die bei der biologisch wirkenden Grundwasseranreicherung eliminiert werden.
- ➤ Wasserwerksrelevante Stoffe (**WWR**), die biologisch resistent sind.
- Trinkwasserrelevante Stoffe (TWR), die biologisch resistent sind und die mit der Adsorptionsanalyse als nicht- und schlecht adsorbierbar an Aktivkohle eingestuft worden sind (GIMBEL & SONTHEIMER 1987).

Für die Einteilung nach der biologischen Abbaubarkeit wurden Testfilteranlagen konzipiert, die eine biologische Langzeitzehrung simulieren, Pkt. 9.4. Alternativ zur Adsorptionsanalyse (Pkt. 7.2.1) schlugen GIMBEL et al. (1996) vor, für die Ermittlung der trinkwasserrelevanten Stoffe die Gleichgewichtskonzentrationen im Batch-Versuch für zwei Aktivkohledosen zu verwenden. Der Stoffanteil für eine Dosis von 20 mg/L Aktivkohle (TWR20) wird als nicht bzw. nur sehr schlecht an Aktivkohle adsorbierbar eingeschätzt und würde somit einen Adsorber relativ leicht passieren. Der Stoffanteil, der im Gleichgewicht mit 500 mg/L steht (TWR500), bricht sehr frühzeitig durch, Abb. 7.2-2.

Die Detektion dieser nach Aufbereitungskriterien definierten Pseudokomponenten erfolgt über die Summenparameter DOC, CSB, SAK<sub>254</sub>, UV/VIS-Spektrum, AOX und ggf. zusätzlich über LC-OCD-Chromatogramme (Pkt.7.2.2) und/oder relevante Einzelstoffe.



Abb. 7.2-2: Einteilung des organischen Stoffkomplexes nach der Aufbereitbarkeit über Grundwasseranreicherung und Aktivkohlebehandlung in *Wasserwerksrelevante* (WWR) und *Trinkwasserrelevante Stoffe* (TWR).

# 7.3 Pseudokomponentenbewertungen

# 7.3.1 Partielle (molare, charakteristische) Größen von Pseudokomponenten

Analog der *partiellen molaren Größen*, die auf die Stoffmenge [mol] bezogen sind (Pkt. 2.3.5.3), werden Pseudokomponenten durch Relationen zwischen Summenparameter und einem ausgewähltem Basisparameter charakterisiert, Gl.(2.3-35). Im Unterschied zu den partiellen molaren Größen werden diese Relationen *charakteristische Eigenschaften* genannt. Als Basisparameter wird bevorzugt der gelöste organische Kohlenstoff DOC verwendet, der nicht die Stoffmenge angibt, sondern den in der Pseudokomponente gebundenen Kohlenstoff, Tab. 7.3-1.

 Tab. 7.3-1:
 Charakteristische Eigenschaften von Pseudokomponenten (Auswahl).

Parameter	Beschreibung	Einheit
М	Molmasse in einem Äquivalent der Pseudokomponente	g/mol
ν <sub>c</sub>	Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Äquivalent der Pseudokomponente	1
M <sub>eq</sub>	Molmasse eines Äquivalentes bezogen auf deren organischen Kohlenstoff	g C/mol
ελ	spezifischer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge $\lambda$	m²/mol
ε(λ)	spezifisches UV/VIS Spektrum für $\lambda_1 \le \lambda \le \lambda_2$	m²/mol
E254	spezifischer Extinktionskoeffizient bei $\lambda = 254$ nm, Aromatizität	m²/mol m²/g C
$\epsilon_{int}(i)$	Integraler spezifischer Extinktionskoeffizient der Absorptionsbande i	m <sup>2</sup> /(mol <sup>.</sup> nm)
Γ	Adsorptionsplatzdichte	sites/nm <sup>2</sup>

## 7.3.2 Grafische Darstellungen von Stoffsystemen mit Pseudokomponenten

7.3.2.1 Physikochemische Klassifizierung von Stoffen

Analysentabellen und Chromatogramme sind nicht sehr übersichtlich. Deshalb werden zum besseren Verständnis grundlegende Eigenschaften in Diagrammen problemorientiert dargestellt:

- Molekül-/Aggregatgröße, -volumen, bevorzugt als **Molmasse**,
- Dipolmoment,
- > Flüchtigkeit, Dampfdruck, Siedepunkt,
- > Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln (Verteilungskoeffizient),
- ▶ Reaktivität, z.B. als Säure (pK<sub>S</sub>) Elektronenanregbarkeit, Redoxverhalten (E<sub>H</sub>),
- Absorptionsspektren im UV/VIS-Bereich oder Aromatizität  $\varepsilon_{254}$ .

Die Molekülgröße beeinflusst dabei die Diffusion, Flüchtigkeit bis hin zu kolloidalen Effekten. Bezüglich des Akkumulationsverhaltens organischer Stoffe wird n-Octanol (n- $C_8H_{18}$ ) als Modellsubstanz herangezogen. Der Verteilungskoeffizient log K<sub>OW</sub> (n-Octanol/Wasser) entspricht etwa dem an Zellmembranen, Gl.(6.5-5). Unpolare Stoffe mit hohen Verteilungskoeffizienten log K<sub>OW</sub> werden bevorzugt von der Zellmembran aufgenommen, in Fettzellen gespeichert und in der Nahrungskette akkumuliert. Damit sind die meist nur in Spuren gelösten unpolaren Stoffe von großer ökotoxikologischer

Bedeutung. Mit dem log K<sub>OW</sub> korreliert auch die Affinität zur Aktivkohleoberfläche und Humusbestandteilen.

Damit erscheint es als sinnvoll den log K<sub>OW</sub> gegen die Molmasse darzustellen (KOCH et al. 2002 und SCHÖPKE 2007). Verschiedene Eigenschaften von Huminstoffen korrelieren mit deren Aromatizität  $\varepsilon_{254}$ , was deren Darstellung nach der Molmasse nahelegt.

# 7.3.2.2 Ordnungsschema bezüglich des log K<sub>OW</sub>

In der zweidimensionalen Darstellung log  $K_{OW}(M)$  bilden bekannte Stoffgruppen charakteristische Bereiche, Abb. 7.3-1. Der jeweilige log  $K_{OW}$  lässt sich über verschiedene Berechnungsverfahren aus der Molekülstruktur und physikalischen Daten berechnen und ist für die meisten relevanten Stoffe verfügbar. Je nach verwendeten Ansatz bzw. Messverfahren können die in der Literatur angegebenen Werte leicht differieren.

Auf Grund der abnehmenden Wasserlöslichkeit brauchen in der Wasseranalytik nur die Stoffe bis log  $K_{OW} < 8$  berücksichtigt werden. Die Anreicherung im Fettgewebe erfolgt hauptsächlich im Bereich log  $K_{OW} = 3 - 6$  (STENZ 2001). Der Transport unpolarer Stoffe mit dem Sickerwasser aus der Bodenzone in das Grundwasser ist nach SKARK & ZULLEI-SEIBERT (1994) sogar nur bis log  $K_{OW} < 5$  möglich.

In dieses Schema lassen sich auch Reaktionen und Veränderungen innerhalb des organischen Stoffkomplexes verfolgen, Abb. 7.3-2. Bei Aliphaten wächst der log K<sub>OW</sub> mit zunehmender Kettenlänge. In der homologen Reihe der Alkane erhöht jede eingefügte CH<sub>2</sub>-Gruppe log K<sub>OW</sub> um 0,54. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe haben gegenüber Alkanen einen kleineren log K<sub>OW</sub>. Die Polarität nimmt vom gesättigten Cyclohexan zum aromatischen Benzen zu. Polare Substituenten senken den log K<sub>OW</sub>, unpolare erhöhen ihn. Dabei hängt das Ergebnis von der jeweiligen Stellung und gegenseitigen Wechselwirkungen ab. Jede Chlorierung führt zu einer Erhöhung des log K<sub>OW</sub> gegenüber der unchlorierten Verbindung. (BIENERT et al. 1993).



Abb. 7.3-1: Charakterisierung niedermolekularer unpolarer organischer Stoffe durch Darstellung in der log K<sub>OW</sub>-Molmasse-Ebene, mit PAK = Polyzyclische Aromaten, PCB = Polychlorierte Biphenyle, HCB = Hexachlorbenzol, TCDD = Dioxinrepräsentant. Das ökotoxikologisch relevante Lipophiliefenster ist rot unterlegt (SCHÖPKE 2007).





Abb. 7.3-2: Molmassen-log K<sub>ow</sub>-Darstellung von Kohlenwasserstoffreihen und der Einfluss verschiedener Substituenten am Benzen.

# 7.4 Huminstoffe als Teil der Natural Organic Matter

## 7.4.1 Definitionen und Zusammensetzungen der Huminstoffe

Huminstoffe sind pigmentierte, hochmolekulare Polyelektrolyte als Teil der Natural Organic Matter (NOM). Auf der traditionellen Fraktionierung von Bodenhuminstoffen beruht die Einteilung in drei Gruppen, den Fulvinsäuren, Huminsäuren und Humine.

Die Behandlung von Bodenhuminstoffen mit verdünnten Basen löst Fulvin- und Huminsäuren heraus und belässt die unlöslichen Humine als Rest zurück. Säuert man diesen alkalischen Extrakt an, fallen die Huminsäuren aus und es bleiben die Fulvinsäuren in Lösung. Die Huminsäuren lassen sich durch Extraktion mit Alkohol oder erneutem Lösen in Alkalien unter Zufügung von Elektrolyten weiter in Hymatomelin-, Grau- sowie Braunhuminsäuren auftrennen (STEINBERG 2002).

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Zusammensetzung von Huminstofffraktionen und -isolaten. Für diese Untersuchung mussten die Huminstoffe zunächst aus natürlichen Wässern angereichert und fraktioniert werden. Neben deren Elementarzusammensetzungen wurden auch die Anteile bestimmender Strukturelemente und funktioneller Gruppen bestimmt (STEINBERG 2002), Tab. 7.4-1.

Tab. 7.4-1:Elementarzusammensetzung von Humin-(HS) und Fulvinsäuren (FS) und Funktionelle<br/>Einheiten nach Recherchen von STEINBERG (2002), sowie daraus abgeleitete<br/>Stöchiometrien ( $v_c$ ).

		HS		FS		HS	FS	HS	FS
Element		mo	ol/kg			Mol- %		ν <sub>C</sub>	[1]
Kohlenstoff	С	46	,8	38	,04	39,5%	31,2%	1	1
Wasserstoff	Н	4	7	4.	54	39,7%	44,2%	1,01	1,42
Sauerstoff	0	22	,2	27	,97	18,7%	22,9%	0,05	0,04
Stickstoff	Ν	2,2	25	1	,5	1,90%	1,23%	0,47	0,73
Schwefel	S	0,2	25	0,5	578	0,21%	0,47%	0,0053	0,0151
Phosphor	Р	0,03	371	0,0	371	0,03%	0,03%	0,0008	0,0010
Chlor	Cl	0,00	085	0,0	085	0,01%	0,01%	0,00025	0,00032
Struktureinheiten		von	bis	von	bis				
aromatische $\pi$ -Paare	$2\pi(Ar)$							0,23	0,25
Carboxyl-	COOH	1,5	5,7	5,2	11,2			0,077	0,220
Phenol-	OH	2,1	5,7	0,3	5,7			0,083	0,079
Alkohol-	OH	0,2	4,9	2,6	9,5			0,054	0,160
Quinoid/Keto	C=O	0,1	5,6	0,3	3,1			0,061	0,045
Methoxy	OCH <sub>3</sub>	0,3	0,8	0,3	1,2			0,012	0,020
Summe saurer Grupp	en	5,3	8,9	6,4	14,2			0,155	0,270

Aus den mittleren Zusammensetzungen lassen sich repräsentative Summenformeln von Humin- und Fulvinsäureeinheiten konstruieren, Abb. 7.4-1:

<u>Huminsäuren</u>: { $C_{100}$  H<sub>100</sub> O<sub>48</sub> N<sub>4,8</sub> S<sub>0,53</sub> P<sub>0,08</sub> Cl<sub>0,02</sub>} bzw.

 $M = 2148 \text{ g/mol} \{C_{100} (2\text{Ar-}\pi)_{25} (\text{COO-H})_{22} (\text{ArO-H})_{7,9} (\text{RO-H})_{16} (\text{C=O})_{6,1} (\text{OCH}_3)_{4,5} \}$ 

<u>Fulvinsäuren</u>:  $\{C_{25} H_{35}O_{18} N_1 S_{0,38} S_{0,53} P_{0,024} Cl_{0,006}\}$  bzw.

 $M = 657 \text{ g/mol} \{C_{25} (2Ar-\pi)_{6,25} (COO-H)_{5,5} (ArO-H)_2 (RO-H)_{4,0} (C=O)_{1,3} (OCH_3)_{0,5} \}$ 

In der Vergangenheit versuchten verschiedene Autoren Strukturformeln zu entwickeln, aus denen sich auch das physikochemische Verhalten dieser Stoffe erklären lässt, Tab. 7.4-2.



Abb. 7.4-1: Veranschaulichung der mittleren Zusammensetzung von Humin- und Fulvinsäuren im logarithmischen Maßstab mit Kennzeichnung der Spanne von ± 50 % in deren Größenordnung die einzelnen Parameter mindestens schwanken.

Die hochmolekularen Molekülstrukturen werden teilweise aus über Wasserstoffbrücken und Metallkomplexe verknüpfte Untereinheiten gebildet, die empfindlich auf Änderungen von pH-Wert und Ionenzusammensetzung (Ionenstärke, Fe, Ca, Mg, Schwermetalle) reagieren. Damit verändern sie sich bereits bei der analytischen Erfassung. Zusätzlich werden Kohlehydrateinheiten, Peptide, Heterocyclen und weitere Strukturen assoziiert. ZIECHMANN (1996) weist auf flexible Molmassenverteilungen u. a. unter mechanischem Stress hin. Bindungen in Huminmolekülassoziaten können sich beim Passieren von engen Poren lösen und anschließend wieder neu knüpfen. Die in den Strukturvorschlägen vorkommenden unterschiedlich delokalisierten  $\pi$ -Elektronensysteme bilden durch Überlagerung das kontinuierliche UV/VIS-Spektrum der Huminstoffe, Abb. 7.1-3.

Tab. 7.4-2:Beispiele von postulierten Huminsäure- und zwei Biopolymerstrukturformeln. Die<br/>aromatischen  $\pi$ -Elektronen sind durch orange Ringe markiert, aromatische Carboxyl-<br/>gruppen rot, aromatische Hydroxylgruppen blau und stickstoffhaltige Gruppen grün<br/>unterlegt.



187	
Filtrationsprozesse in Natur und T	Fechnik



## 7.4.2 Aciditäts- und Komplexbildungsverhalten

## 7.4.2.1 Beschreibung durch zwei Pseudokomponenten

Den Pseudokomponenten der *Fulvate* und *Humate* werden in PHREEQC Säure- und Komplexbildungskonstanten zugeordnet, Tab. 7.4-3. Die von den Autoren zur Bestimmung der Komplexstabilitäten eingesetzten unterschiedlichen Humin/Fulvinsäureisolate führen zu widersprüchliche Angaben, was deren Verwendbarkeit stark einschränkt. Für Kationen ist folgende Reihenfolge ihrer Bindungsstärke bekannt:

$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Cd^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} \approx Zn^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+} < VO^{2+}$$

Tab. 7.4-3:Komplexbildungskonstanten a) aus dem Datensatz wateq4f.dat (PARKHURST & APPELLO<br/>1999, b) PHREEQ-N-AMD.dat, Eisen(II) mit Cu(II) gleichgesetzt (CRAVOTTA 2022),<br/>c)BOSIRE & NGILA (2017).

Definition der Komplexe		log K	Quelle
H++Fulvate-2 = HFulvate-	H++ Humate-2 = HHumate-	4,27	a
Fe+3 + Fulvate-2 = FeFulvate+	Fe+3 + Humate-2 = FeHumate+	9,4	a
Fe+3 + Fulvate-2 = FeFulvate+		-1,1	c
Fe+2 + Fulvate-2 = FeFulvate	Fe+2 + Humate-2 = FeHumate	6,2	b
Cu+2 + Fulvate-2 = CuFulvate	Cu+2 + Humate-2 = CuHumate	6,2	a
Cd+2 + Fulvate-2 = CdFulvate	Cd+2 + Humate-2 = CdHumate	3,5	a
Ag + Fulvate - 2 = AgFulvate -	Ag + Humate - 2 = AgHumate -	2,4	a
Ca+2 + Fulvate-2 = CaFulvate		-3	c
Mg+2 + Fulvate-2 = MgFulvate		-2,4	c
Ba+2 + Fulvate-2 = BaFulvate		-4,8	c
Al+3 + Fulvate-2 = AlFulvate+		12,16	c
Cu+2 + Fulvate-2 = CuFulvate		8,26	c
Zn+2 + Fulvate-2 = ZnFulvate		-0,73	c

## 7.4.2.2 Oberflächenkomplexierung an Kolloiden

Die Protolyse und Komplexbildung von Huminstoffen beschrieben TIPPING et al. (1991) über kolloidale Makromoleküle mit mehr als 1 nm Durchmesser und aktiven funktionellen Gruppen an deren Molekülaußenfläche, die elektrisch geladen und über eine sphärische elektrische Doppelschicht mit der Lösung verbunden ist, Tab. 7.4-2. Die inneren funktionellen Gruppen stabilisieren über Wasserstoffbrücken das Molekül, bzw. das Assoziat. Die Ladungsdichte des Moleküls bestimmt den elektrischen Term eines Zweischichtmodells für Oberflächenkomplexbildung, Pkt. 6.5.6. Ausgehend von TIPPING (1998) wurden die Huminsäuremodelle V, VI und VII entwickelt und für definierte Humin- und Fulvinsäureisolate parametrisiert (BOSIRE & NGILA 2017, GUSTAVSON & VAN SCHAIK 2003, TIPPING et al. 2011, GUSTAFSSON 2020, u.s.w.) und in PHREEQC-Version 3 (PARKHURST & APPELO 2013) mit austauschbarem Konstantensatz impliziert.

Den Fulvin- und Huminsäuremakromolekülen werden je vier carboxylische (a, b, c, d) und vier phenolische (e, f, g, h) Säuregruppen zugeordnet. Die Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten wird auf acht repräsentative zweizähnige Bindungsplätze für mehrwertige Kationen reduziert, Abb. 7.4-7 und Tab. 7.4-5.

Die einzelnen Säure- und Komplexbildungskonstanten sind über Reihenentwicklungen definiert, wobei die Konstanten  $pK_{A/B}$  und  $\Delta pK_{A/B}$  für jedes Kation bekannt sein müssen, Gl.(7.4-1) und Gl.(7.4-2).

$$pK_i = pK_A + \frac{2i-5}{6}\Delta pK_A$$
 für i = 1..4 bzw. a, b, c, d (7.4-1)

$$pK_i = pK_B + \frac{2i-13}{6}\Delta pK_B$$
 für i = 5..8 bzw. e, f, g, h (7.4-2)

Tab. 7.4-4:Sterische Parameter von Huminmolekülen der Modelle V und VI nach TIPPING &<br/>HURLEY (1992) und TIPPING (1998).

Parameter			Modell V	Mod	ell VI
			Huminsäure Fulvinsäuren Hum		Huminsäuren
Molmasse	М	g/mol	1500	1500	5100
Dichte	ρ	g/cm <sup>3</sup>	1,5		
Molekülradius	r <sub>M</sub>	nm	0,8	0,8	1,72
Oberfläche	$O_{sp}$	m²/g	2500	2500	1200
Bindungsplätze	n <sub>A</sub>	mol/kg	7,05	7,05	3,1

Tab. 7.4-5:Vereinfachte Definition von Säuregruppen auf Humin- und Fulvinkolloiden nach<br/>TIPPING (1998, Modell VI) mit ausgewählten ein- und zweizähnigen Bindungsplätzen<br/>für mehrfach geladene Kationen und einer sphärischen elektrischen Doppelschicht<br/>(nicht eingezeichnet).



7.4.2.3 PHREEQC3-Orientierungsrechnungen mit dem Huminsäuremodell VII

SCHÖPKE (2024) führte orientierende Modellrechnungen zur Komplexbildung von Huminstoffen mit realen Wässern unter Verwendung von Konstantensätzen aus der Literatur und Schätzung der Huminkonzentration durch. Im Verhältnis war der humingebundene Anteil von Eisen höher als der vom Calcium. Die in manchen Grundwässern gemessene (scheinbare) Sideritübersättigung lässt sich zum Teil auch auf Huminkomplexe zurückführen. Nach der Enteisenung des Spreewaldgrundwassers (Abb. 7.4-2 links) verblieb eine Resteisenkonzentration, die selbst das Kochen überstand (SCHÖPKE\* 1984). Erst nach mehrjährigem Betrieb der Filteranlage sorgten (wahrscheinlich) biologische Effekte für den Rückgang dieser Resteisenkonzentration. Beeinträchtigungen der Grundwasseraufbereitung lassen sich mit den vorgestellten Modellansätzen nicht prognostizieren und können nur empirisch aufgeklärt werden (SCHÖPKE\* 1986).

Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 7.4-2: Modellierte Verteilungen von gebundenem Calcium (oben) und Eisen (unten) an den ein- und zweizähnigen sites der *mittleren* Fulvinsäure (Fs\_ TIPPING 1998). Links: Huminbelastetes Grundwasser aus dem Spreewald. Rechts: Bergbauversauertes Grundwasser im Anstrom an die Spree.

## 7.4.2.4 Das Stockholm Humic Model (SHM)

GUSTAFSSON (2020) erweitert das Modell VI zum Stockholm Humic Model (SHM), das auch feste Huminphasen als Donnangel (Pkt. 6.5.6.4) in der software Visual MINTEQ ver. 3.1 berücksichtigt. Es wird angenommen, dass die Huminsubstanzen in der festen Phase eine Mischung aus Huminsäure und Fulvinsäure sind. Die Protonenbindungsparameter und die Metallkomplexierungskonstanten werden unter Verwendung einfacher gewichteter Mittelwerte geschätzt. Den gelösten Huminstoffen wird eine sphärische Geometrie und den Festphasen eine planare Geometrie zugeschrieben.

## 7.4.2.5 Beschreibung mit dem NICA-Donnan model (Visual MINTEQ)

Das NICA-Donnan-Modell, einer Kombination der NICA-Isotherme mit einem Donnan-Modell wird auch zur Beschreibung von Grenzflächenreaktionen anderer Arten organischer Stoffe (d. H. Lignin, Algen usw.) eingesetzt (KINNIBURGH et al. 1999). Die organische Substanz wird als Donnan-Gel betrachtet. Die Verwendung der NICA-Gleichung (Pkt. 6.5.6.5) ermöglicht die Simulation der Kationenkomplexierung mit Bestandteilen, die hinsichtlich der Bindungsstellenaffinität sehr heterogen sind, Gl.(6.5-69). Die Bindungsstärke eines Ions mit der Stöchiometrie v an eine Carboxyl- oder Phenolstelle ist über die Parameter log\_K und p normalverteilt. Das System ist in zwei Phasen unterteilt, die beide Wasser enthalten, die *Bulk*lösungsphase und die Humingelphase (*Donnan*). Die Verteilung der Ionen zwischen den beiden Phasen wird durch ein Donnan-Gleichgewicht bestimmt. Es wird angenommen, dass die Menge des gebundenen Kations im Gleichgewicht mit der Konzentration des Kations in der Donnan-Phase steht.

Filtrationsprozesse in Natur und Technik

Tab. 7.4-6:	Zusammenstellung von Huminstoffeigenschaften nach dem NICA-Donnan model
	<sup>a)</sup> SAITO et al. (2004), <sup>b)</sup> XU et al. (2016), <sup>c)</sup> MILNE et al. (2003), <sup>d)</sup> KINNIBURGH et al
	(1996), <sup>e)</sup> KINNIBURGH et al.(1999), <sup>f)</sup> PLAZA et al. (2006).

Isolat oder	Quelle	RCOOH	ł			ArOH				Donnan		
repräsentatives		с	р	log_K	ν	с	р	log_K	ν	b	α	β
Mittel		mol/kg	1	1	1	mol/kg	1	1	1		L/kg	
HS Aldrich	а	2,99	0,89	3,53	0,66	2,66	0,375	7,95	0,66	0,63	-0,37	-0,63
HS Boden	b	8,72	0,72	2,18	0,74	3,90	0,66	8,19	0,89	0,81	-0,19	-0,81
FS Mittel		5,88	0,59	2,34	0,66	1,86	0,70	8,6	0,76	0,57	-0,43	-0,57
HS Braunkohle		2,97	0,90	3,52	0,72	2,86	0,44	7,99	0,59	0,60	-0,40	-0,60
HS Boden		2,35	0,80	3,27	0,87	3,48	0,53	8,33	0,59	0,48	-0,52	-0,48
HS Boden		4,46	0,53	2,95	0,78	1,38	0,82	7,52	0,82	0,47	-0,53	-0,47
HS Mittel		3,15	0,62	2,93	0,81	2,55	0,41	8,00	0,63	0,49	-0,51	-0,49
FS Mittel	с	5,88	0,59			1,86	0,70			0,57	-0,43	-0,57
HS Mittel		3,15	0,62			2,55	0,41			0,49	-0,51	-0,49
HS Torf	d	2,74	0,54	2,98	0,86	3,54	0,54	8,73	0,57	0,43	-0,57	-0,43
HS Optimum	e	2,30	0,63	2,89	0,87	4,32	0,42	8,83	0,59	0,33	-0,66	-0,33
HS-LSM	f	1,36	0,82	4,44	0,58	1,58	0,41	8,11	0,73	0,70	-0,30	-0,70
HS-LSM0		3,59	0,63	3,06	0,76	2,28	0,31	7,58	0,67	0,56	-0,44	-0,56
HS-LSM90		2,75	0,64	3,34	0,70	1,89	0,31	7,87	0,74	0,59	-0,41	-0,59
HS-LSM150		2,23	0,77	3,52	0,62	1,86	0,33	7,88	0,70	0,63	-0,37	-0,63
FS-LSM		3,94	0,96	3,33	0,63	1,46	0,45	8,13	0,90	0,76	-0,24	-0,76
FS-LSM0		4,89	0,60	2,88	0,69	1,91	0,45	7,80	0,90	0,63	-0,37	-0,63
FS-LSM90		4,75	0,77	2,96	0,70	1,87	0,43	7,82	0,86	0,66	-0,34	-0,66
FS-LSM150		4,27	0,82	3,23	0,64	1,85	0,46	7,95	0,82	0,66	-0,34	-0,66



Abb. 7.4-3: Oben: Donnanvolumen in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Unten: Verteilung der carboxylischen (RCOOH rot) und aromatischen (ArOH, blau) Säuregruppen für die Fulvin- und Huminsäureisolate FS/HS-LSM150, sowie deren Summenhäufigkeit (braun, rechte Achse) (PLAZA et al. 2006).

192 Ralph Schöpke

Humin- und Fulvinsäure haben sich als gute Beispiele für solche komplexbildenden Liganden erwiesen. Das Donnanvolumen von Huminstoffen konvergiert bis I = 10 mol/L zu V<sub>D</sub> = 0,1 L/kg. Aus Gl.(6.5-65) die vereinfachte Beziehung Gl.(7.4-3),  $log(V_D) = b \cdot (1 - log(I)) - 1$  (7.4-3)

mit dem empirischen Parameter b für den Einfluss der Ionenstärke I [mol/L], der das *Quellvermögen* charakterisiert.

Die komplexen Huminstoffmodelle können nur begrenzt und mit erheblichem Aufwand für die Ermittlung der Konstanten angewendet werden, Tab. 7.4-6. Die untersuchten Fulvin- und Huminsäureisolate unterscheiden sich in der Verteilung der Säurekonstanten, Abb. 7.4-3. Noch komplizierter wird es beim Einbeziehen von konkurrierender Kationenkomplexbildung.

## 7.4.2.6 Empirische Titrationskurven

Mit den vorgestellten Huminstoffmodellen lassen sich theoretisch auch Titrationskurven vorausberechnen, die selten mit empirischen Ergebnissen übereinstimmen. SCHÖPKE (2007) schlug deshalb die gemessenen Titrationskurven durch mehrere Säure-Pseudokomponenten als Ersatzfunktionen zu beschreiben, Pkt. 9.1.2.2. Am Beispiel einer nach dem Modell VI berechneten Titrationskurve von Huminsäure in Trinkwasser, ersetzte SCHÖPKE (2007) diese durch fünf Säurepseudokomponenten, Abb. 7.4-4. Der überwiegende Teil der sauren Gruppen ist dabei an Härtebildner fest gebunden, obwohl Calcium und Magnesium im Verhältnis zu Übergangsmetallen weniger stabile Komplexe bilden.



Abb. 7.4-4: Beschreibung einer modellierten Titrationskurve durch ein angepasstes Ersatzsystem von 5 Säuren (SCHÖPKE 2007).

## 7.4.3 Spektroskopische Eigenschaften

## 7.4.3.1 Einfluss der Probevorbehandlung

Die UV/VIS-Spektren der überwiegen aus Huminstoffen bestehenden Natural Organik Matter (NOM) werden vom chemischen Milieu der untersuchten Probe geprägt, was unterschiedliche Komplexbildungen mit einschließt. Änderungen des pH-Wertes, der Redoxverhältnisse oder der Konzentration komplexbildender Kationen müssen bei der Interpretation gemessener Spektren berücksichtigt werden, Pkt. 7.1.2. Die Spektren sollten aus der trübstofffreien (zentrifugiert oder filtriert) möglichst unbelüfteten Probe bestimmt werden. Aus der gleichen Probe sind der DOC und die anorganischen Parameter zu bestimmen.

Die Standardisierung auf den trinkwasserrelevanten Anteil von Grundwässern hat sich nicht bewährt. Im Rahmen der Vorbehandlung wurde die Probe belüftet und das ausgefällte Eisenhydroxid vor der Messung abgetrennt. Damit sollte die Enteisenung simuliert und eine der späteren Reinwasser entsprechenden Zusammensetzung erzeugt werden. Dabei entziehen sich alle mitgefällten Huminstoffe der Messung. Die Bedingungen der Probevorbehandlung müssen nicht unbedingt mit den Verhältnissen bei der Eisen(II)filtration übereinstimmen. Bei hohen Eisenkonzentrationen, z. B. in bergbaubeeinflussten Wässern, verläuft die Eisen(III)fällung verzögert, während der pH-Wert mehrfach korrigiert werden muss (Qualitative Fe(II)-Tests). Anschließende Nachfällungen können durch Eintrübung die Messung unbrauchbar machen. Außerdem fehlt der mit dem Eisenhydroxid gefällte Anteil des organischen Stoffkomplexes.

## 7.4.3.2 Ordnungsschema von Huminstoff-Pseudokomponenten bezüglich der Aromatizität

Huminstoffe weisen einen nahezu kontinuierlichen Spektrenverlauf auf, was die Charakterisierung über die Aromatizität sinnvoll macht. Die Pseudokomponenten der LC-OCD-Chromatografie mit Angabe der spektralen Absorptionskoeffizienten SAK<sub>254</sub> (E<sub>254</sub>) lassen sich als unscharfe Flächen in ein Aromatizitäts-Molmassen-Diagramm eintragen, in dem sie charakteristische Bereiche einnehmen, Abb. 7.4-5.

# 7.4.3.3 Interpretation der UV/VIS-Spektren

Die UV/VIS-Spektren der humingeprägten NOM, bzw. CDOM lassen sich in vielen Fällen aus den Elementarbanden Spez1, Spez2 und HuminKont zusammensetzen, wobei die unvollständig erfasste Kurz als *Störbande* eliminiert wird, Pkt. 7.1.2.5. Durch Gegenüberstellung derer integraler Extinktionen untereinander lassen sich regional typische Spektren zusammenstellen und Abweichungen davon erkennen, Abb. 7.4-6. Die weitere Interpretation erfolgt im Kontext der jeweiligen Randbedingungen.





Abb. 7.4-5: Orientierende Bereiche von Pseudokomponenten der LC-OCD-Chromatogramme aus Grund- und Oberflächenwasser als Darstellung der Aromatizität gegen die Molmasse (KOCH et al. 2006 und SCHÖPKE 2007). Der für Huminstoffe bekannte Bereich ist gelb unterlegt. Im jeweiligen konkreten Fall wird die Lage der Bereiche präzisiert und den gemessenen DOC zugeordnet.



Abb. 7.4-6: Zusammenhänge zwischen den integralen Extinktionen E<sub>int</sub> Gl.(7.1-29) der Summe (Spez1 + Spez2) und denen der HuminKont (links) sowie der zwischen Spez1 und Spez2 (rechts) an der Messstelle P31 im sulfatreduzierenden Untergrundreaktor der Ruhlmühle (SCHÖPKE et al. 2020). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der Spektrenanpassung an.

#### 7.4.3.4 Pseudokomponentendefinition über die Aromatizität

Liegen in einer Mischung Stoffgruppen mit sich stark unterscheidenden Aromatizitäten  $\varepsilon_{254}$  vor, z. B. Aliphaten ( $\varepsilon_1 \approx 0$ ) und Huminstoffe ( $\varepsilon_2$ ), so lassen sie sich rechnerisch über ihre unterschiedlichen Aromatizitäten separieren. Der gelöste organische Kohlenstoff einer Probe DOC(Pr) wird über die unterschiedlichen Aromatizitäten der vordefinierten Pseudokomponenten, in Pseudo1 und Pseudo2 rechnerisch separiert (SCHÖPKE et al. 2011).

$$DOC(Pseudo 1) = \frac{(\varepsilon_{Pr} - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \cdot DOC(Pr) \ [mg/L C]$$
(7.4-4)

$$DOC(Pseudo 2) = DOC(Pr) - DOC(Pseudo 2) [mg/L C]$$
(7.4-5)

Die Grenz-Aromatizitäten  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  werden aus Eckwerten der ermittelten Häufigkeitsverteilung der Aromatizität  $\varepsilon_{254}$  ausgewählt, Abb. 7.4-7.

SCHÖPKE et al. (2020) wendeten diese Auswertung für sulfatreduzierende Grundwässer Standort Ruhlmühle zur rechnerischen Trennung am des DOC in eine Substrat/Metabolit (Met) und eine natürliche DOC-Fraktion (NOM) an. Obwohl das zudosierte Substrat *Glycerin* und dessen wichtigsten Metabolite bei  $\lambda = 254$  nm nicht absorbieren ( $\varepsilon_{254} = 0 \text{ m}^2/\text{mol}$ ), wurde  $\varepsilon_{Met} = 6 \text{ m}^2/\text{mol}$  für die Substratreste und Metabolite am Rand der Verteilung gewählt. Mit der Festlegung der Aromatizität für die Grundwasserhuminstoffe (NOM) auf  $\varepsilon_{NOM} = 60 \text{ m}^2/\text{mol}$  werden negative Rechenwerte für NOM und Met in Gl.(7.4-4) und Gl.(7.4-5) weitgehend vermieden. Damit wird nicht ganz ausgeschlossen, dass die NOM-Fraktion auch variable Aliphatenanteile enthält. Die Grenz-Aromatizitäten sind dem jeweiligen betrachteten Problem anzupassen, Tab. 7.4-7. Die weiterführende Einteilung des DOC in drei Pseudokomponenten mit gesonderten Humin- und Fulvinfraktionen brachte bisher keine anwendbaren Ergebnisse.



Abb. 7.4-7: Häufigkeitsverteilungen der Aromatizität der für die mikrobielle Sulfatreduktion mit Glycerinsubstrat angereicherten Grundwässer und den Grenz-Aromatizitäten. Pseudokomponente Met = Substrat+Metabolite, Pseudokomponente NOM  $\approx$  Huminstoffe (SCHÖPKE et al. 2020).

Tab. 7.4-7:Angewendete Aromatizitäten von überwiegend aliphatischen Stoffen (Met) und<br/>Grundwasserhuminstoffen (NOM) im Vergleich Erfahrungswerten. <sup>a)</sup>SCHÖPKE et al.<br/>(2011), <sup>b)</sup>SCHÖPKE et al. (2020), <sup>c)</sup>FRIMMEL & KUMKE (1998).

Standort	ε254(Met)	ε254(NOM)	Quelle
	m <sup>2</sup> /mol	m²/mol	
Mikrobielle Sulfatreduktion: Kippengrundwasser Skadodamm	0	110	а
Mikrobielle Sulfatreduktion: Grundwasser Ruhlmühle	6	60	b
Originalwässer		54	с
Fulvinsäurefraktionen		64	

# 7.4.4 Reaktionen im Huminstoffsystem

## 7.4.4.1 Bildungs- und Abbauvorgänge im Huminstoffsystem

Huminstoffe können auf zwei Wegen gebildet werden, durch Abbau komplexer organischer Substanz oder durch Polymerisierung/Kondensation niedermolekularer Ausgangsstoffe. Während des mikrobiellen Abbaus von Organismen und deren Stoffwechselprodukten werden die biochemisch verfügbaren Makromoleküle zerkleinert und metabolisiert. Widerstandsfähigere Komponenten oder Biopolymere, wie Lignin, Cutine, Suberine, N-haltige paraffinische Makromoleküle, Melanine und andere Biopolymere werden selektiv konserviert, um später ein Teil dessen zu werden, das operational als *Humin* bezeichnet wird. Als eine Folge des erhöhten Abbaus wird die Struktur der entstandenen Makromoleküle variabler und beginnt die chemische Ähnlichkeit mit dem Ausgangsmaterial zu verlieren. Dieser Weg der Humifizierung läuft z. B. bei der Kompostierung ab, (CHEFETZ et al. 1998).

Der andere Stoffwechselweg beinhaltet Kondensations- und Polymerisationsreaktionen aus niedermolekularen reaktiven Ausgangsstoffen, Abb. 7.4-8. Diese autochthone Bildung von Huminstoffen läuft oxidativ enzymkatalysiert, z. B. über Phenolasen und Peroxidasen oder abiotisch über Autooxidation ab. Kolloide Komplexe, gelartige und feste Phasen bilden sich anschließend über Aggregation der entstandenen Makromoleküle. Auch die auf diesem Weg entstandenen Makromoleküle verlieren zunehmend ihre Ähnlichkeit zu ihren Ausgangsstoffen (VOGT et al. 2002). Somit können auch Stoffe anthropogener Herkunft, z. B. aus Altlasten, Huminstoffe bilden, Abb. 7.4-9. Auf biochemischem Wege werden die chemisch ähnlichen Lignine gebildet, deren Abbauprodukte sich über den Humifikationsprozess in den Huminstoffkomplex integrieren.

Die niedermolekularen Ausgangsstoffe weisen noch individuelle Spektrenverläufe auf, deren Überlagerung aber bereits einen kontinuierlichen Verlauf ergeben kann, Abb. 7.4-8. Die Humifikation beginnt im niedermolekularen Bereich des log\_Kow-log\_M-Diagramms, Abb. 7.4-9-links. Über den Gesamtkohlenstoff DOC gemessen, erscheinen die Huminstoffe als so genanntes **R**efraktäres **O**rganisches **M**aterial (ROM) chemisch inert. Die einzelnen Bestandteile reagieren ständig mit und untereinander. Im Molmasse-Aromatizitäts-Diagramm befinden sich die Huminbestandteile in einem charakteristischen Bereich, Abb. 7.4-9-rechts. Und so bilden sich auch Huminstoffe spontan bei der Abwasserbehandlung, bei der Kompostierung, im Altlastenbereich und weiteren natürlichen und technischen Prozessen.



Abb. 7.4-8: Ausgewählte Ausgangsstoffe der Humifikation mit Kennzeichnung der Strukturelemente: aromatische π-Systeme (2Ar-π) gelbe Ringe, Carboxylgruppen (COO-H) rot, phenolische Hydroxylgruppen (ArO-H) blau, Carbonylgruppen (C=O) grün, alkoholische Hydroxylgruppen (RO-H) violett Methoxy (OCH<sub>3</sub>) und Heteroatome nicht dabei.



Abb. 7.4-9: Links: Statistische Polymerisation u. a. niedermolekularer Phenylcarbonsäuren zu Huminstoffen neben der geordneten Biosynthese von Ligninen. Rechts: Darstellung der Vorgänge im System aquatischer Huminstoffe nach HUBER (2003).

7.4.4.2 Redoxreaktionen von Huminstoffen

Die RedOx-Eigenschaften von Huminstoffen werden häufig mit denen von chinoiden Strukturen erklärt, Tab. 7.4-8.



 Tab. 7.4-8:
 Chinonoide-Redoxsysteme umgerechnet nach BAUER (2008).

Die Elektronenaustauschkapazität von Huminstoffen um 0,02 bis 6 mmol/g C entspricht umgerechnet 0,24 bis 72 mmol/mol C, also knapp unterhalb der Konzentration aromatischer  $\pi$ -Elektronenpaare (2Ar- $\pi$ ), oder als Stöchiometriefaktor:

 $v_e = 0,24 \cdot 10^{-3}$  bis 72 \cdot 10^{-3}

Dieses Redoxverhalten kann in geochemische Berechnungen (PHREEQCx) verwendet werden.

# 7.4.4.3 Erklärung der oxidativen Entfärbung von Huminstoffen

Bei der Entfärbung von huminbelasteten Wässern mittels Oxydationsmitteln werden wahrscheinlich Doppelbindungen in delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystemen entsprechend Gl.(7.4-6) angegriffen, wodurch sich deren Absorptionsbanden in das kurzwelligere verschieben. Das entspricht einer Abnahme der Färbung im sichtbaren Bereich.

Postulierte Oxidation von C=C Doppelbindungen:

$${}^{R_{1}}_{R_{2}} > C = C < {}^{R_{3}}_{R_{4}} + 2OH^{-} \rightarrow {}^{R_{1}}_{R_{2}} > C(OH) - C(OH) < {}^{R_{3}}_{R_{4}} + 2e^{-} \rightarrow \dots$$
(7.4-6)

Die Folgereaktionen können sehr unterschiedlich verlaufen. Für Kaliumpermanganat ist dabei die Oxidationsreaktion im Neutralbereich relevant.

$$KMnO_4 + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + K^+ + 2H_2O$$
 (7.4-7)

somit gilt für die Wegoxidation einer Doppelbindung Gl.(7.4-8)

$${}^{R_{1}}_{R_{2}} > C = C < {}^{R_{3}}_{R_{4}} + \frac{2}{3}MnO_{4}^{-} + \frac{2}{3}H^{+} + \frac{2}{3}H_{2}O \rightarrow {}^{R_{1}}_{R_{2}} > C(OH) - C(OH) < {}^{R_{3}}_{R_{4}} + \frac{2}{3}MnO_{2}$$
(7.4-8)

o  $1 \text{mg/L KMnO}_4 = 3,55 \,\mu\text{mol} \,\pi\text{-Elektronenpaare} (>C=C<)$ 

Für die Entfärbung brauchen nur verhältnismäßig wenige Doppelbindungen oxidiert werden. Deshalb wird bereits beim Einsatz geringer Kaliumpermanganatdosen eine Entfärbungswirkung erzielt, während sich der DOC und das UV-Spektrum insgesamt kaum ändern.

# 7.5 Biofilm mit Extrapolymeren Substanzen (EPS)

# 7.5.1 Vorkommen und Bedeutung

In Biofilmen leben die Mikroorganismen in einer selbstproduzierten Matrix hydratisierter extrazellulärer polymerer Substanzen (EPS). EPS setzen sich hauptsächlich aus Polysachariden, Proteinen, Nukleinsäuren und Lipiden zusammen. Sie sorgen für die mechanische Stabilität von Biofilmen, vermitteln deren Adhäsion an Oberflächen und bilden ein kohäsives, dreidimensionales Polymernetzwerk, das Biofilmzellen verbindet und transient immobilisiert. Darüber hinaus fungiert die Biofilmmatrix als externes Verdauungssystem, indem extrazelluläre Enzyme nahe an den Zellen gehalten werden, so dass sie gelöste, kolloidale und feste Biopolymere metabolisieren können (FLEMMING & WINGENDER 2010). Durch die Retention extrazellulärer Enzyme entsteht ein vielseitiges externes Verdauungssystem, das gelöste und partikuläre Nährstoffe aus der Wasserphase bindet und als Nährstoff- und Energiequelle verwertet.

Die mechanischen Eigenschaften *reiner* Biofilme werden maßgeblich durch das Milieu des wässrigen Lösemittels (pH-Wert, Ionenstärke, Art der mono- und bivalenten Gegenionen) bestimmt, wie u. a. LATTNER (2003) an Modellmaterialien von *Pseudo-monas aeruginosa* und ihren Isolaten (EPS, Alginat) demonstrierte.

Unter turbulenten Strömungsverhältnissen durchläuft der Biofilm Zyklen zwischen Besiedlung-Wachstum und (Teil-)Ablösung. In weitgehend laminar durchströmten körnigen Medien stellt sich eher ein Gleichgewicht zwischen Wachstum und Zersetzung (nach Absterben) ein, bzw. es führt durch Porenverstopfung zur Unterbindung der Strömung. Im Porengel eingelagerte Biofilmphasen werden durch Mineral- und Organikphasen, wie Eisenoxidhydrate, Tonminerale, Pflanzenreste, Kohle und Huminstoffe stabilisiert.

Biofilme als Teil des Porengels haben in Wasserversorgungssystemen eine besondere Bedeutung bei der Wiederverkeimung des Trinkwassers. Sie eliminieren aber auch in der Wasserbehandlung biochemisch abbaubare und im Biofilm absorbierbare Stoffe, Abb. 7.5-1.



Abb. 7.5-1: Links: Entwicklungsstadien eines Biofilms in turbulenter Strömung (FLEMMING 1991). Rechts: Schematische Darstellung der verschiedenen Komponenten eines Biofilmsystems: Bulk-Flüssigkeit, Grenzschicht, Biofilm und Substrat (B) (*Wanner et al.* 2006 zit. von CHEN et al. 2023).

# 7.5.2 Zusammensetzung von Extra Polymeren Substanzen

Als Modell für die aerobe bakterielle extrazelluläre polymere Substanz werden häufig Reinkulturen von *Pseudomonas aeruginosa* eingesetzt, die sich überwiegend aus Polysacchariden und Proteinen bis  $M > 100\ 000\ g/mol$  zusammensetzen, Abb. 7.5-2 und Tab. 7.5-1. Für anthropogen unbeeinflusste anoxische Grundwasserleiter wurden dagegen keine verallgemeinerbare Daten ermittelt.

In von RODE (2004) untersuchten Schlämmen und Gewässersedimenten schwankten die Koloniezahlen von 10<sup>7</sup> bis 10<sup>8</sup> KBE/g TS (Koloniebildende Einheiten pro g Trockenmasse). Die Gesamtzellzahlen lagen um zwei bis drei Zehnerpotenzen höher.

Alle Zellen werden aus den gleichen Arten von polymeren Baustoffen hergestellt. CHEN et al. (2023) geben die mittlere Zusammensetzung von Biofilmen (Biomasse + EPS) mit

 $\{C_{100}H_{180}O_{50}N_{20}P_3S_2Mg_1K_{0.8}....\}\ M=262\ g/mol$ 

(im Vergleich: Eukaryotischen Algen  $\{C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}\}$ )

unabhängig von Prokaryoten oder Eukaryoten an.

Das auf der Feststoffmatrix liegende EPS-Gel bildet eine Diffusionsbarriere zu darunterliegenden reaktiven Phasen,

Tab. 7.5-2.



- Abb. 7.5-2: Zusammensetzung von Biomaterial aus Abwasserschlamm und Flusswasserbiofilm (ohne Nucleinsäuren) nach RODE (2004).
- Tab. 7.5-1:Zusammensetzung von Biofilmen: a)Belebtschlämme CHEN et al. (Hg.) (2023),<br/>b)Extrapolymeren Substanzen von Bacillus subtilis in Wechselwirkung mit<br/>Eisen(III)hydroxidpartikeln (adsorbiert und als Kopräzipitat, ZHANG et al. 2021),<br/>c)Abwasserschlamm aus Tropfkörpern, d)Flusswasserbiofilm, e)EPS (RODE 2004)<br/>(Minimum ... Maximum).

Quelle	а	b	с	d	e
Stoffgruppe	%	mg/mol C	%	%	%
Proteine	30-60	5,36	1,10 7,9	0,26 5,9	0,19
Polysacharide	5-30	7,75	0,17 3,3	0,13 3,9	0,06
Huminstoffe			0,34 2,3	0,98 15,2	0,21
Lipide	5-10				
Nucleinsäuren	5-15 (RNA)	0,67	0,10 1,3		
	1 (DNA)				

Tab. 7.5-2: Orientierungswerte für Diffusionskoeffizienten von EPS von Biofilmen.

Medium	D <sub>F</sub> [m <sup>2</sup> /s]	Quelle
aerobe Biofilme	0,8 · D <sub>H2O</sub>	
mit Dw	Gl.(2.3-42), Gl.(2.3-44)	CHEN et al. (2023)
	9,3.10-10	
Natürliche aquatische DOM	2,48 10 <sup>-10</sup> bis 5,31 10 <sup>-10</sup>	als Analogie übernommen
Huminsubstanzen	3,48 10 <sup>-10</sup> bis 6,05 10 <sup>-10</sup>	BALCH & GUÉGUEN (2015)

## 7.5.3 Acidität und Komplexbildung mit Metallionen

Auf den Biofilmoberflächen finden sich Carboxyl (-COOH), Phosphoryl (-PO4 bzw. -POH), Amino (-NH3+) sowie aromatische Hydroxylgruppen (ArOH). Deren Aciditäten werden als Protolyse- und die Metallbindung als Komplexbildungsreaktionen beschrieben Tab. 7.5-3. Zwei- und mehrzähnige Komplexe mit unterschiedlichen Oberflächengruppen sind organismenspezifisch. Da die Mikroorganismen meist in extrazellulärer polymerer Substanz (einschließlich Porengel) eingebettet sind, unterscheiden sich auch die dielektrischen Eigenschaften der Doppelschicht von denen der wässrigen Lösung. Die angegebenen Konstanten können nur als Ausgangswerte für die Anpassung von Versuchsergebnissen verwendet werden. EPS-Porengele lassen sich auch als Donnangel beschreiben, Pkt. 6.5.6.4 und Pkt. 6.5.6.5.

Für eine Biomasse mit einer geschätzten Partikeldichte von

 $\rho$ ss = 1,1 kg/dm<sup>3</sup>

und einer charakteristischen Stäbchengestalt von

 $L_{Bakt} = 3,835 \ \mu m \ und \ d_{Bakt} = 0,6 \ \mu m \ berechnet \ sich \ der \ äquivalente \ Durchmesser$ 

 $d_K = 5,45 \,\mu m$  für die äquivalente Kugel, Gl.(4.1-16)

und die zugehörige spezifische Oberfläche

 $O_{sp} = 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}, \text{Gl.}(3.4-10).$ 

Und daraus folgt die gegenüber oxidischen Materialien geringere Oberflächendichte von

 $\Gamma$  = 0,3 sites/nm<sup>2</sup> (HA et al. 2010, Tab. 7.5-3)



Abb. 7.5-3: Links: Aciditätskapazitäten der Carboxyl (-COOH), Phosphoryl (-POH) und Amino (-NH3+) sites von *Shewanella oneidensis* mit und ohne (nackt) EPS. Rechts: Aciditätskapazitäten und deren Säurekonstanten (vereinfacht nach HA et al. 2010).

#### Filtrationsprozesse in Natur und Technik

Tab. 7.5-3: Ausgewählte Oberflächenkomplexe an Bakterienbiomasse. <sup>a)</sup>Bacillus subtilis im Temperaturbereich 30 ... 75°C und der Stamm TOR-39 für 50°C nach WIGHTMAN et al. (2001), <sup>b)</sup>Bacillus subtilis und Bacillus licheniformis nach DAVID (1998), <sup>c)</sup>Shewanella oneidensis nach HA et al. (2010), <sup>d)</sup>PHREEQC Basisdatensätze wateq4f und minteq, umgeschrieben (PARKHURST & APPELO 2013). Da die Mikroorganismen meist in extrazellulärer polymerer Substanz (einschließlich Porengel) eingebettet sind, unterscheiden sich auch die dielektrischen Eigenschaften der Doppelschicht von denen der wässrigen Lösung.

Kation	on Komplexierungsgleichung		log_k	Temp	cads	Quelle
				°C	mol/kg	
H+	HAcetate = Acetate- + H+	СООН	-4,76	25	-	d
H+	Bsubtil_COOH = Bsubtil_COO- + H+	COOH	-4,40	30		а
H+	$TOR\_COOH = TOR\_COO- + H+$	COOH	-4,40	50		а
H+	Shewo_COOH = Shewo_COO- + H+	COOH	-4,48	30	0,139	с
H+	H2PO4- = HPO4-2 + H+	PO4	-7,21	25	-	d
H+	Bsubtil_PO4H = Bsubtil_CPO4- + H+	PO4	-6,10	30		а
H+	$TOR_PO4H = TOR_CPO4- + H+$	PO4	-6,10	50		а
H+	Shewo_POH = Shewo_PO- + H+	POH	-7,00	30	0,038	с
H+	Bsubtil_OH = Bsubtil_O- + H+	ArOH	-8,30	30		а
H+	$TOR_OH = TOR_O- + H+$	ArOH	-8,30	50		а
H+	NH4+ = NH3 + H+	NH3+	-9,25	25	-	d
H+	Shewo_NH3+ = Shewo_NH2 + H+	NH3+	-9,85	30	0,136	с
Ca	Bsubtil_COO- + Ca+2 = Bsubtil_COO-Ca+	COOH	2,80			b
Zn	Acetate- + $Zn+2 = ZnAcetate+$	СООН	1,57	25	-	d
Zn	Shewo_COOH + $Zn+2$ = Shewo_COOZn+	COOH	3,70	30	0,138	с
Cu	Acetate- + $Cu+2 = CuAcetate+$	СООН	2,22	25	-	d
Cu	Bsubtil_COO- + CuOH+ = Bsubtil_COOCuOH	COOH	6,40			b
Cu	Blich_COO- + CuOH+ = Blich_COO-CuOH	COOH	6,10			b
Pb	Acetate- $+$ Pb+2 = PbAcetate+	СООН	2,87	25	-	d
Pb	Bsubtil_COO- + PbOH+ = Bsubtil_COOPbOH	COOH	5,80			b
Pb	Blich_COO- + PbOH+ = Blich_COOPbOH	COOH	6,60			b
Pb	Shewo_COOH + Pb+2 = Shewo_COOPb+	COOH	4,57	30	0,138	с
Zn	Shewo_POH + $Zn+2 =$ Shewo_POZn+	РОН	3,73	30	0,037	с
Zn	Shewo_POH + Pb+2 = Shewo_POPb+	POH	4,07	30	0,037	с

# 7.6 Alumosilikate als anorganische Systeme

## 7.6.1 Zeolithe

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate von denen ca. 60 natürlich vorkommende bekannt sind, und mehr als 150 verschiedene Typen synthetisiert worden sind. Mineralogisch werden sie unter dem Begriff Zeolithgruppe zusammengefasst. (https://de.wikipedia.org/wiki/Zeolithe (Stoffgruppe)) Sie bestehen aus einer mikroporösen Gerüststruktur aus AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> und SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> Tetraedern, (Tab. 7.6-1). Dabei sind die Aluminiumund Silizium-Atome untereinander durch Sauerstoffatome verbunden. Je nach Strukturtyp ergibt sich dadurch eine Struktur aus gleichförmigen regelmäßigen Poren und/oder Kanälen, in denen Stoffe adsorbieren können, (Abb. 7.6-1). In der Natur ist dort in der Regel Wasser adsorbiert, das durch Erhitzen aus den Poren entfernt werden kann, ohne dass sich die Zeolithstruktur ändert.



Abb. 7.6-1: Struktur eines ZSM-5 (links) und Darstellung der Koordinationstetraeder.

Da nur Moleküle in den Poren adsorbieren, welche einen kleineren kinetischen Durchmesser besitzen als die Porenöffnungen der Zeolithstruktur werden diese auch als *Molekularsiebe* bezeichnet. Durch dreiwertige Aluminiumatome, denen formal je zwei zweiwertige Sauerstoffatome zugeordnet werden, haben Zeolithe eine anionische Gerüstladung. An der inneren und äußeren Oberfläche befinden sich daher bei aluminiumhaltigen Zeolithen Kationen. In wasserhaltigem Zeolith liegen diese Kationen häufig in gelöster Form in den Kanalsystemen der Zeolithe vor, sind also relativ leicht zugänglich und damit austauschbar. Übliche Kationen sind Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup>. Die innere Oberfläche beträgt weit über 1000 m<sup>2</sup>/g. Allgemein übertragbare Komplexbildungskonstanten sind auf Grund ihrer unterschiedlichen Strukturen nicht bekannt und müssen für die jeweiligen konkreten Randbedingungen ermittelt werden.

Tab. 7.6-1:Allgemeine Zusammensetzung verschiedener Zeolithe in Formeldarstellung. n ist die<br/>Ladung des Kations und beträgt meistens 1 oder 2. Me ist ein Kation eines Alkali- oder<br/>Erdalkalimetalls. Diese Kationen werden zum elektrischen Ladungsausgleich der negativ<br/>geladenen Aluminium-Tetraeder benötigt und nicht in das Haupt-Gitter des Kristalls eingebaut,<br/>sondern halten sich in Hohlräumen des Gitters auf – und sind daher auch leicht innerhalb des<br/>Gitters beweglich bzw. austauschbar. z gibt an, wie viele Wassermoleküle vom Kristall aufge-<br/>nommen wurden. Zeolithe können Wasser und andere niedermolekulare Stoffe aufnehmen und<br/>beim Erhitzen wieder abgeben, ohne dass ihre Kristallstruktur dabei zerstört wird. y/x > 1 in der<br/>Summenformel gibt das molare Verhältnis von SiO<sub>2</sub> zu AlO<sub>2</sub> an.

Zeolith	Zusammensetzung der Elementarzelle
allg.	$\mathrm{Me}^{\mathrm{n}+}_{\mathrm{x/n}} \left[ (\mathrm{AlO}_2)^{-}_{\mathrm{x}} (\mathrm{SiO}_2)_{\mathrm{y}} \right] \cdot \mathrm{z} \mathrm{H}_2\mathrm{O}$
Zeolith A	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$
Zeolith X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 264 H_2O$
Zeolith Y	Na <sub>56</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>56</sub> (SiO2) <sub>136</sub> ] · 250 H <sub>2</sub> O
Zeolith L	$K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 22 H_2O$
Mordenit	Na <sub>8,7</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8,7</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>39,3</sub> ] · 24 H <sub>2</sub> O
ZSM 5	Na <sub>0,3</sub> H <sub>3,8</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4,1</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>91,9</sub> ]
ZSM 11	Na <sub>0,1</sub> H <sub>1,7</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>1,8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>94,2</sub> ]

# 7.6.2 Tonminerale

Tonminerale als Verwitterungsprodukte von Glimmern bzw. Verwitterungsneubildungen der Kalifeldspäte bestehen aus Schichten dicht gepackter O- und OH-Liganden, in deren Zwischenräume Kationen (Si, Al, Fe) eingelagert sind. Aufgrund der geringeren Größe von Zentralkationen, wie Silizium oder zum Teil auch Aluminium, sind diese von vier Sauerstoffatomen (Koordinationszahl 4), die größeren Kationen, wie Al, Fe und Mg, dagegen sind von sechs Sauerstoff- oder OH Liganden (Koordinationszahl 6) umgeben. Aus dieser unterschiedlichen Koordination ergeben sich Tetraeder (Si,AlO<sub>4</sub>) und Oktaeder [(Al,Mg,Fe)(O,OH)<sub>6</sub>]. Die Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffionen zu Schichten verknüpft. In der Ebene sind die Tetraeder zu einem Netzwerk aus Sechserringen verbunden. Die Tetraederschicht ist an eine Oktaederschicht kondensiert, BIRKEL (2001).



- Abb. 7.6-2: Tonmineralschichten (A); Partikel aus Schichtpaketen (B); deren Aggregate (C) und Ensembles von Aggregaten (D) (nach BERGAYA & LAGALY 2013 und BIRKEL 2001 zusammengestellt.)
- Ein aus einer Abfolge von Tetraeder und Oktaeder aufgebautes Tonmineral wird als Zweischicht- Mineral bezeichnet, hierzu gehören die Kaolinite.
- Die hingegen aus einer Abfolge von Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder aufgebauten Minerale werden als Dreischicht-Minerale bezeichnet, dazu gehören Smektite mit Montmorillonit.

Das eigentliche Tonmineralblättchen wird durch etwa 10 - 40 solcher Silikatschichten gebildet, Abb. 7.6-2. Die Kationen zwischen Schichten lassen sich austauschen. Größere Moleküle, darunter organisches Material (NOM) wird adsorptiv an der Partikeloberfläche und in Aggregatzwischenräumen gebunden. Die Wassermoleküle innerhalb der Aggregate sind mit den Oberflächen assoziiert, liegen innerhalb der Adsorptionswasserschicht und folgen damit nicht dem Darcy-Gesetz der Filterströmung. Von reinen Tonmineralvorkommen abgesehen, stellen diese Stoffkontinuen dar.

# 7.6.3 Physikochemische Eigenschaften

Im PHREEQCx-Basisdatensatz wateq4f.dat sind die Löslichkeitsgleichgewichte zahlreicher Tonminerale zusammengestellt. Die Oberflächenacidität wird mit der SiOH-Oberfläche verglichen.

206						
Ralph Schöpke						

Tab. 7.6-2:	Für	das	Dreischichtmineral	Montmorillonit	abgeleitete	Parameter	der	adsorptiven
	Obe	rfläcł	ne, BIRKEL (2001).					

Parameter			mittel	
KAK	mmol/kg	1200	1000	800
O <sub>ads</sub>	m²/g	700	750	800
	m²/kg	700000	750000	800000
KAK/Oads	$\mu mol/m^2$	1,7	1,3	1,0
Γ	nm <sup>-2</sup>	1,03	0,80	0,60

Die dominierenden Oberflächenkomplexgleichgewichte stellen sich in natürlichen Systemen sehr unterschiedlich ein, Tab. 7.6-3.

Tab. 7.6-3:Berechnete Parameter von Ensembles (Abb. 7.6-2-D) aus Tonmineralaggregaten<br/>verschiedener Größe im Vergleich zu einem *Filtersand* mit  $\rho_{SS} = 2,5 \text{ kg/dm}^3 n_P = 20\%$ <br/>und einer Adsorptionswasserschicht  $\delta = 0,5 \ \mu m$ .

Aggregatdurchmesser	$d_{\rm K}$	μm	0,5	1	5	10	50	1000
Zylinderpore	d <sub>p</sub>	μm	0,083	0,17	0,83	1,67	8,33	167
max. Porenverengung	ds	μm	0,077	0,15	0,77	1,55	7,74	155
fixiertes Porenvolumen	$\Delta n_{\rm P}$	%	20	20	20	20	4,8	0,24
spez. Oberfläche	Osp	m²/g	4,8	2,4	0,48	0,24	0,048	0,0024
innere Oberfläche	O <sub>F</sub>	m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	9600	4800	960	480	96	4,8

Das Wasser im inneren Porensystem ist adsorptiv gebunden, d. h. nur diffusiv zugänglich. Damit werden Tonmineralaggregate von der Porenlösung umströmt. Die chemische Adsorptionsoberfläche (BET) liegt noch mehrere Größenordnungen darüber. Die chemischen Eigenschaften schwanken je nach Mineraltyp, Konditionierung und Milieubedingungen stark und müssen anwendungsorientiert recherchiert bzw. ermittelt werden.

# 8 Spezielle partikuläre Lösungsansätze

## 8.1 Gleichgewichtseinstellung mit Kinetik 1.Ordnung

Die Annäherung an einen Gleichgewichts- oder stationären Zustand, gekennzeichnet durch die Konzentration  $c_S$ , läuft in vielen Fällen nach einer Reaktionskinetik erster Ordnung ab, Gl.(8.1-1). Dazu gehören transportkontrollierte Vorgänge an Phasengrenz-flächen (Lösung, Fällung, ...). Dabei kann die Konzentration  $c_S$  auch eine Funktion weiterer Parameter darstellen.

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} \cdot (\mathbf{c}_{\mathrm{s}} - \mathbf{c}) \tag{8.1-1}$$

Die Gleichgewichtsfunktion  $c_S(...)$  wird in die Transformation X eingebunden, Gl.(8.1-2),

$$X = (c_{s}(...) - c)$$
(8.1-2)

differenziert, Gl.(8.1-3)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{\partial c}{\partial t}$$
(8.1-3)

und in Gl.(8.1-1) eingesetzt, Gl.(8.1-4).

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{t}} = -\mathbf{k} \cdot \mathbf{X} \tag{8.1-4}$$

Daraus folgt die exponentielle Annäherung an den Gleichgewichtszustand, Gl.(8.1-5).

$$\partial \ln(\mathbf{X}) = -\mathbf{k} \cdot \partial \mathbf{t} \tag{8.1-5}$$

Die Differenzialgleichung Gl.(8.1-5) wird durch bestimmte Integration in den Grenzen t=0 bis t, bzw.  $X_0$  bis X gelöst, Gl.(8.1-6).

$$\int_{X_0}^X \partial \ln(X) = -k \cdot \int_{t=0}^t \partial t$$
(8.1-6)

Die Rücktransformation von X, Gl.(8.1-2) zwischen  $c_{S0}$  und  $c_S$  ergibt den Exponentialausdruck Gl.(8.1-7).

$$\ln\left(\frac{(c-c_{s}(...))}{(c_{0}-c_{s0}(...))}\right) = -k \cdot t$$
(8.1-7)

Anstelle von t kann in Gl.(8.1-7) auch die Ortskoordinate x, L oder der Filtrationsparameter FP Gl.(3.3-23) mit dem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  Gl.(3.6-17) für Kugelschüttungen, eingesetzt werden, Gl.(8.1-8).

$$\ln\left(\frac{(\mathbf{c}-\mathbf{c}_{s}(...))}{(\mathbf{c}_{0}-\mathbf{c}_{s0}(...))}\right) = -\beta \cdot \mathbf{FP} = \lambda_{t} \cdot \mathbf{t} = \lambda_{L} \cdot \mathbf{L}$$

$$(8.1-8)$$

Nach Störung eines Lösungs-Feststoff-Gleichgewichtes und transportkontrollierter Ausgleichsreaktion 1.Ordnung stellt sich anschließend ein neuer Gleichgewichtszustand mit exponentieller Annäherung ein. Für diese lässt sich die Zeitkonstante  $\lambda_t$  und für konstante Filtergeschwindigkeit der Filterlängenkoeffizient  $\lambda_L$  angeben, Gl.(8.1-9).

$$\lambda_{t} = \frac{O_{ges}}{n_{p} \cdot V_{R}} \cdot \beta = \frac{6 \cdot (1 - n_{p})}{d_{w} \cdot n_{p}} \cdot \beta$$

$$\lambda_{L} = \frac{O_{ges}}{V_{R}} \cdot \frac{\beta}{v_{f}} = \frac{6 \cdot (1 - n_{p})}{d_{w} \cdot v_{f}} \cdot \beta$$
(8.1-9)

Zur Veranschaulichung lassen sich die Koeffizienten als Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  bzw. Halbwertslängen  $L_{1/2}$  angeben, Gl.(8.1-10).

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda_t}$$

$$L_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda_L}$$
(8.1-10)

Der Anteil der reaktiven Oberfläche  $\phi$  in Kreislauffiltern mit porösen Materialien lässt sich über das Verhältnis von  $\lambda_t$ (gemessen) und  $\lambda_t$ (berechnet) korrigieren, Gl.(8.1-11).

$$\varphi = \frac{O_{\text{reaktiv}}}{O_{\text{ges}}} = \frac{\lambda_t (\text{gemessen})}{\lambda_t (\text{berechnet})}$$
(8.1-11)

# 8.2 Stationäre eindimensionale Filtrationsprozesse

## 8.2.1 Einfluss der Dispersivität α auf Konzentrationsprofile der Kinetik 1.Ordnung

In einem Filter mit exponentieller Konzentrationsabnahme auf dem Fließweg, bedingt durch Filmkinetik an der Phasengrenzfläche, wird diese auch durch die Dispersivität  $\alpha$  beeinflusst. Die stationäre Bilanzgleichung für den eindimensionalen Fall Gl.(2.2-7), bezogen auf die Abstandsgeschwindigkeit v<sub>A</sub> vereinfacht sich zu Gl.(8.2-1).

$$\mathbf{\dot{c}} = \left(\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{c}\right)_{\mathrm{L}} = \mathbf{v}_{\mathrm{A}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}} + \mathbf{D} \cdot \frac{\partial^{2} \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}^{2}} + \mathbf{r} = \mathbf{0}$$
(8.2-1)

Die Reaktion läuft an der Feststoffoberfläche ab. Der Fließweg L und die Verweil(Fließ-)zeit werden durch den Filtrationsparameter FP Gl.(3.3-23) und das Oberflächen/Porenlösungs-Verhältnis über den Porenkanaldurchmesser  $d_P$  des Rohrbündelmodells substituiert, Gl.(8.2-2).

$$FP = \frac{4}{d_{P}}t = \frac{4 \cdot L}{d_{P} \cdot v_{A}} = \int_{c_{0}}^{c} \frac{\partial c}{r_{O}} \left[\frac{h}{m}\right]$$
(8.2-2)

Daraus leiten sich die Substituenten der Gl. (8.2-3) und Gl.(8.2-4) ab.

$$L = \frac{d_{P} \cdot v_{A}}{4} FP \tag{8.2-3}$$

$$\partial L = \frac{d_P \cdot v_A}{4} \partial FP \text{ bzw.} \quad \frac{1}{\partial L} = \frac{4}{d_P \cdot v_A} \frac{1}{\partial FP}$$
(8.2-4)

Den Reaktionsterm bestimmt der Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$ , Gl.(8.2-5)

$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{O}_{\text{ges}}}{\mathbf{V}_{\text{W}}} \mathbf{r}_{\text{O}} = \frac{4}{\mathbf{d}_{\text{P}}} \mathbf{r}_{\text{O}} = \frac{4}{\mathbf{d}_{\text{P}}} \cdot \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{c}$$
(8.2-5)

Der longitudinale Diffusionskoeffizient  $D = D_L$  wird über die Dispersivität  $\alpha$  und die Abstandsgeschwindigkeit v<sub>A</sub> ersetzt, Gl.(9.7-14) und eingesetzt in Gl.(8.2-1) folgt Gl(8.2-6).

$$\alpha_{\rm L} \cdot \frac{16}{d_{\rm P}^2 \cdot v_{\rm A}} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial F P^2} + \frac{4}{d_{\rm P}} \cdot \frac{\partial c}{\partial F P} + \frac{4}{d_{\rm P}} \cdot \beta \cdot c = 0$$
(8.2-6)

Für die ideale Kolbenströmung  $\alpha = 0$  als Referenz vereinfacht sich Gl.(8.2-6) zu Gl.(8.2-7) mit der Lösung Gl.(8.2-8).

$$\frac{4}{d_{\rm p}} \cdot \frac{\partial c}{\partial FP} + \frac{4}{d_{\rm p}} \cdot \beta \cdot c = 0$$
(8.2-7)

$$\mathbf{c} = \mathbf{c}_0 \cdot \mathbf{e}^{-\beta \cdot \mathrm{FP}} \tag{8.2-8}$$

Gl.(8.2-6) wird über Zusammenfassung der Parameter in der Konstanten  $\gamma$  in die Normalform einer inhomogenen Differenzialgleichung 2.Grades überführt, Gl.(8.2-9) und Gl.(8.2-10).

$$\gamma = \frac{\mathbf{v}_{A} \cdot \mathbf{d}_{P}}{4 \cdot \alpha_{L}} \quad [\text{m/s}]$$
(8.2-9)

$$\frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial \mathbf{F} \mathbf{P}^2} + \gamma \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{F} \mathbf{P}} + \gamma \cdot \beta \cdot \mathbf{c} = 0 \tag{8.2-10}$$

Aus Gl.(8.2-8) wird eine homogene Differenzialgleichung 2.Ordnung, Gl.(8.2-11),

$$\alpha \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial F P^2} + \frac{\partial c}{\partial F P} + \beta \cdot c = 0$$
(8.2-11)

mit der allgemeinen Lösung (BARTSCH 1972), Gl.(8.2-12) und Gl.(8.2-13).

$$c = C_1 \cdot e^{\lambda_1 FP} + C_2 \cdot e^{\lambda_2 FP} \text{ mit } c(FP = 0) = c_0$$
 (8.2-12)

$$\lambda_{1/2} = -\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} - \beta \cdot \gamma} = -\frac{\mathbf{v}_{\mathrm{A}} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{P}}}{8 \cdot \alpha_{\mathrm{L}}} \pm \sqrt{\frac{\mathbf{v}_{\mathrm{A}}^2 \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{P}}^2}{64 \cdot \alpha_{\mathrm{L}}^2} - \beta \cdot \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{A}} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{P}}}{4 \cdot \alpha_{\mathrm{L}}}}$$
(8.2-13)

Für die Randbedingung der Diffusion  $c_{Oberfl} = 0$  gelten  $\lambda < 0$  und r < 0 woraus der positive Term  $\beta \gamma > 0$  folgt, Gl.(8.2-14).

$$\lambda_{\rm FP} = -\frac{\gamma}{2} + \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} + \beta \cdot \gamma} = -\frac{v_{\rm A} \cdot d_{\rm P}}{8 \cdot \alpha_{\rm L}} + \sqrt{\frac{v_{\rm A}^2 \cdot d_{\rm P}^2}{64 \cdot \alpha_{\rm L}^2}} + \beta \cdot \frac{v_{\rm A} \cdot d_{\rm P}}{4 \cdot \alpha_{\rm L}}$$
(8.2-14)

Über Konstantenvergleich erhält man die Fliessweg, und -zeitabhängigen Exponenten, Gl.(8.2-15).

$$\lambda_{L} = \lambda_{FP} \cdot \frac{4}{d_{P} \cdot v_{A}}$$

$$\lambda_{VWZ} = \lambda_{FP} \cdot \frac{4}{d_{P}}$$
(8.2-15)

Die theoretische Mikrodispersivität  $\alpha$  von Filterschichten liegt knapp über der der idealen Kolbenströmung ( $\alpha = 0$ ), Tab. 4.3-1. In der Realität treten in Stromröhren höhere Werte auf, die bei der Prozessmodellierungzu beachten sind, Abb. 8.2-1.



Abb. 8.2-1: Konzentrationsfließstreckenprofile mit  $c_0 = 100$  für einen Enteisenungsfilter (vertikal, links) und eine Grundwasserstromröhre (horizontal, rechts) mit verschiedenen Dispersivitäten  $\alpha$ . Die Halbwertslängen sind jeweils für  $\alpha = 0$  m (schwarz) und dem maximal dargestellten Wert (rot) eingezeichnet (Beispiele a und b in Pkt. 10.1).

## 8.2.2 Stationäre Reaktion 1.Ordnung in einem *mixed cell* Modell

HAGEN (1993) gibt für die stationäre Konzentration einer Rührstufenkaskade mit  $n_{cell}$  mixed cells in der eine Reaktion erster Ordnung abläuft Gl.(8.2-16) an.

$$\frac{c_{i}}{c_{0}} = \frac{1}{\left(1 + k \cdot t_{F}\right)^{n_{cell}}}$$
(8.2-16)

Für eine Oberflächenreaktionen wird die Raumzeit t<sub>F</sub> durch den Filtrationsparameter FP Gl.(8.2-2) und die Reaktionskonstante k durch den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  Gl.(3.6-6) bzw. Gl.(3.6-17) substituiert, Gl.(8.2-17).

$$\frac{c_{i}}{c_{0}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{4}{d_{p}}\beta \cdot \frac{d_{p}}{4}FP\right)^{n_{cell}}} = \frac{1}{\left(1 + \beta \cdot FP\right)^{n_{cell}}}$$
(8.2-17)

Das Produkt aus Raumzeit und Geschwindigkeitskonstante, bzw.  $\beta$ -FP, entspricht der ersten Damköhlerzahl Da<sub>1</sub> in der Verfahrenstechnik, Gl.(8.2-18).

$$Da_1 = \beta \cdot FP = k \cdot t_F \tag{8.2-18}$$

# 8.3 Migration von idealen Konzentrationssprüngen (Retardation) durch den Grundwasserleiter

# 8.3.1 Problembeschreibung

Porengrundwasserleiter herrschen laminare Strömungsvorgänge Im vor. Die Strombahnen der Wasserteilchen, auch Stromfäden genannt, verlaufen parallel, lassen sich zu Stromröhren bündeln und als Filter beschreiben, Abb. 8.3-1. Unter der meist langsamen Strömung und den damit verbundenen langen Kontaktzeiten zwischen Porenlösung und dem die Feststoffmatrix auskleidenden Porengel stellen sich chemische Gleichgewichte zwischen beiden ein, die sich über ganze Grundwasserkörper erstrecken können. Idealisiert lassen sich Grundwasserkörper unterschiedlicher Größe mit gleicher Porenlösungs/Porengelbeschaffenheiten definieren. Wenn die mobile Porenlösung des einen Grundwasserkörpers in einen anderen eindringt (migriert), stellt sich an der Übergangsstelle ein neues Gleichgewicht mit einer anderen Lösungs/Porengel-Konfiguration ein. Zwischen dieser neuen Konfiguration und der, des ursprünglichen bildet sich eine Übergangsfront mit abfolgenden Gleichgewichtszuständen aus.

Diese Situationen entstehen bei massiven Eingriffen in das Grundwassersystem, wie Kontaminationen und anschließenden Sanierungsmaßnahmen oder als Bergbaufolgen. Im Zuge der Wasserhaltung im aktiven Bergbau werden vormals anaerobe Grundwasserleiter durch Luftsauerstoff oxidiert. In dessen Folge bilden sich so genannte Sauerwasserkörper aus, die auch in Abraumhalden und -kippen vorkommen. Durch technologiebedingte Änderungen des Strömungsfeldes können diese Wasserkörper anschließend in umgebende unbeeinflusste Grundwasserleiter eindringen, wobei sich durch den Grundwasserleiter migrierende Übergangs- und Verdrängungsfronten ausbilden, Abb. 8.3-1. Diese bewegen sich mit geringerer Abstandsgeschwindigkeit als die Porenlösung (Retardation). Unter diesen Voraussetzungen reduziert sich der Modellierungsaufwand auf die Strukturbeschreibung der Verdrängungsfront und der Berechnung ihrer Migrationsgeschwindigkeit. Ohne irreversiblen Reaktionen ist die mathematische Beschreibung richtungs- und zeitunabhängig, d. h. die Zeit t kann durch die durchgeflossene Wassersäule H Gl.(2.2-4) substituiert werden, Abb. 8.3-2. Die zu betrachtenden Vorgänge sind mit denen in der Chromatografie vergleichbar.





Abb. 8.3-1: Schnitt durch die Grundwasserleiter eines aufgelassenen Tagebaus, bestehend aus den Grundwasserleitern (GWL) am Kippenrand, der Kippe und dem Wasserkörper des sich bildenden Tagebausee. Aus der Grundwasserneubildung hat sich die Kippengrundwasserlamelle aus *Sauerwasser* (AMD) gebildet, die durch den Zustrom unbeeinflussten Grundwassers verdrängt wird. Dabei schlägt die Porenwasserbeschaffenheit von Kippengrundwasser zum Grundwasser in der grauen Verdrängungsfront um. Dieser *Umschlag* lässt sich mit einem Filterprozess in einer Stromröhre beschreiben. Eine weitere Verdrängungsfront (violett) bildet sich beim Übergang von oxischem Sickerwasser zum anoxischen Zustand aus, SCHÖPKE, PREUß & THÜRMER (2011).



Abb. 8.3-2: Schema der Verdrängung eines Wasserkörpers in einer Stromröhre durch ein Zulaufwasser anderer Beschaffenheit unter Bildung einer Übergangsfront, sowie die Beschaffenheitsänderungen am output in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule H.

## 8.3.2 Migration im Phasengleichgewicht (Retardation)

## 8.3.2.1 Bilanzierung und Retardation

Betrachtet wird die Stoffbilanz in einem Filter ohne Rückvermischung (Kolbenströmung) und ohne irreversible Reaktionen, Abb. 3.1-1. Der über Gl.(3.1-17) beschriebene Übergang wird für die Bilanzierung auf eine Rechteckfunktion reduziert. Der zugeführte Konzentrationssprung am *input* migriert unverändert durch die Fließstrecke, bilanziert über die durchflossene Wassersäule H Gl.(2.2-4) mit den Anfangsbedingungen:  $t = 0 => H = 0, c = c_1$ 

Und für die Fließstrecke L im Gleichgewicht mit dem stationären Stoffvorrat q<sub>0</sub>:

 $t = 0 = c = c_0(q_0)$ 

Mit dem durchgesetzten Volumen V<sub>t</sub> bei konstanter Filtergeschwindigkeit v<sub>f</sub> wird dem System die Stoffmenge  $n_{zu}$  zugeführt, Gl.(8.3-1),

$$n_{zu}(t) = c_1 \cdot H(t) \cdot A_F = c_1 \cdot v_f \cdot t = c_1 \cdot V_t$$
(8.3-1)

und durch den Ablauf n<sub>ab</sub> abgeführt, Gl.(8.3-2).

$$\mathbf{n}_{ab}(t) = -\mathbf{c}_0 \cdot \mathbf{H}(t) \cdot \mathbf{A}_F = \mathbf{c}_0 \cdot \mathbf{v}_f \cdot \mathbf{t} = \mathbf{c}_0 \cdot \mathbf{V}_t$$
(8.3-2)

Ohne Berücksichtigung der stationär gespeicherten Stoffmenge (q = 0) berechnet sich die Stoffbilanz aus der Differenz von Zu- und Ablauf, Gl.(8.3-3).

$$\Delta \mathbf{n} = (\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_0) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{t}) \cdot \mathbf{A}_{\mathrm{F}}$$
(8.3-3)

Die Speicherkapazität des Reaktors unter Berücksichtigung der stationär gespeicherten Stoffmenge q setzt sich zusammen aus dem

Lösungsvolumen, berechnet aus Reaktorlänge L, Querschnittsfläche A<sub>F</sub> und der Porosität n<sub>P</sub>

und den

> volumenbezogenen Kapazitäten der stationären Phase  $q_V(c_0)$  und  $q_V(c_1)$ ,

womit die Stoffbilanz erweitert wird, Gl.(8.3-4).

$$\Delta \mathbf{n} = (\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_0) \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{n}_P \cdot \mathbf{A}_F + (\mathbf{q}_V(\mathbf{c}_1) - \mathbf{q}_V(\mathbf{c}_0)) \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{A}_F$$
(8.3-4)

Über den Konzentrationssprung integriert erfolgt beim Erschöpfen der Speicherkapazität nach dem Fließweg L der verzögerte Durchbruch  $c_0 => c_1$  als Konzentrationssprung, mit der Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  für den Konzentrationsdurchbruch, Gl.(8.3-5) und (8.3-6).

$$H(\text{Durchbruch}) = L \cdot n_{P} + \left(\frac{q_{V}(c_{1}) - q_{V}(c_{0})}{(c_{1} - c_{0})}\right) \cdot L = v_{f} \cdot t$$
(8.3-5)

$$\frac{\mathrm{H}(\mathrm{Durchbruch})}{\mathrm{t}} = \mathrm{v}_{\mathrm{A}} \cdot \left( n_{\mathrm{P}} + \left( \frac{\mathrm{q}_{\mathrm{V}}(\mathrm{c}_{0}) - \mathrm{q}_{\mathrm{V}}(\mathrm{c}_{1})}{(\mathrm{c}_{0} - \mathrm{c}_{1})} \right) \right) = \mathrm{v}_{\mathrm{f}}$$
(8.3-6)

Der Quotient zwischen der Abstandsgeschwindigkeit der mobilen Phase und der Abstandsgeschwindigkeit der Durchbruchsfront wird allgemein als Retardation  $R_{F}^{*}$  definiert. Dabei bleibt die im Lösungsanteil n<sub>P</sub> des Reaktorvolumens gespeicherte Stoffmenge unberücksichtigt.

Da die Porositäten  $n_P$  von Fließstrecken selten sicher bekannt sind wird hier die Retardation  $R_F$  auf das Reaktorleervolumen bezogen. Aus den beobachteten Konzentrationssprüngen lassen sich die Kapazitätsgrößen ermitteln, Gl.(8.3-7).

214 Ralph Schöpke

$$\frac{\Delta q_{v}}{\Delta c} = \left(\frac{q_{v}(c_{1}) - q_{v}(c_{0})}{(c_{1} - c_{0})}\right) = R_{F} - n_{P}$$

$$(8.3-7)$$

Dieser aus Verweilzeitauswertungen für einzelne Stromröhren bestimmte  $R_F$ -Wert. setzt sich aus der Porosität und der Speicherkapazität der stationären Phase zusammen, Gl.(8.3-8).

$$R_{F} = \frac{v_{f}}{v_{A}} = n_{P} + \left(\frac{q_{V}(c_{1}) - q_{V}(c_{0})}{(c_{1} - c_{0})}\right) = \frac{H(\text{Durchbruch})}{L}$$
(8.3-8)

$$R_{F} = \frac{v_{f}}{v_{A}} = n_{P} + \frac{\partial q_{V}}{\partial c} = \frac{H(Durchbruch)}{L}$$
(8.3-9)

Verschiedentlich (z.B. in KOB 1997) wird Retardation  $R_{F}^{*}$  für eine bekannte Porosität  $n_{P}$  und Schüttdichte  $\rho_{S}$  definiert. (SHENG & SMITH 1999)

$$R_{F}^{*} = 1 + \frac{\rho_{S}}{n_{P}} K_{d}$$
(8.3-10)

Massebezogene Kapazitätsfunktionen  $\Delta q_m$  werden mit dem Phasenverhältniss z Gl.(2.2-10) erhalten, Gl.(8.3-11).

$$\frac{\Delta q_{\rm m}}{z \cdot \Delta c} = \left(\frac{q_{\rm m}(c_1) - q_{\rm m}(c_0)}{z \cdot (c_1 - c_0)}\right) = R_{\rm F} - n_{\rm P}$$

$$(8.3-11)$$

Gl.(8.3-12) verknüpft den Massebezug  $q_m$  mit dem Reaktorvolumenbezug  $q_V$  und dem Porenlösungsbezug  $q_{PHREEQC}$ .

$$\Delta q_{\rm m} = \frac{\Delta q_{\rm V}}{\rho_{\rm S}} = z \cdot \Delta q_{\rm PhreeqC}$$
(8.3-12)

Anwendung finden nicht mit der stationären Phase wechselwirkende Stoffe (*nichtreaktive Tracer*) zur Verweilzeitbestimmung aus denen sich die Porosität  $n_P$  der Fließstrecke ermitteln lässt.

## 8.3.2.2 Migration von Beladungsfronten in Adsorptionsfiltern

.

In einem Adsorptionsfilter befinden sich der beladene und der unbeladene Bereich der stationären Phase im Gleichgewicht mit der Zulauflösung, bzw. mit der behandelten Lösung, getrennt von der Verdrängungsfront (Durchbruch). Unter Gleichgewichtsbedingungen wird das Adsorptionsproblem auf die Migration der Reaktionsfront reduziert, Abb. 8.3-3 mit der Stoffbilanz Gl.(8.3-7).
215 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 8.3-3: In der vordringenden beladenen Zone stehen die Zulaufkonzentration c<sub>0</sub> im Gleichgewicht mit dem beladenen Adsorber q<sub>1</sub>, während die Ablaufkonzentration c<sub>1</sub> im Gleichgewicht mit dem unbeladenen Adsorber q<sub>0</sub> steht. Beide Zustände liegen auf der Adsorptionsisotherme q(c) (blau). Die Änderung der Stoffbilanz durch Verdrängung ist durch den roten Pfeil dargestellt, dessen Anstieg durch Gl.(8.3-7) bzw. Gl.(8.3-11) festgelegt ist. Den Verlauf der Durchbruchsfront bestimmt die differenzierte Isotherme dq/dc, Gl.(8.3-9).

Innerhalb der Verdrängungsfront verläuft die Konzentration entlang der Adsorptionsisotherme. Die Stoffbilanz zwischen der Verdrängungsfront folgt aus der Differenz beider Zustände, dem Integral der differenzierten Isotherme, Gl.(8.3-13).

$$q_{v}(c_{0}) = q_{v}(c_{1}) + (R_{F} - n_{P}) \cdot (c_{0} - c_{1})$$
(8.3-13)

Bis zur Ankunft der Reaktionsfront am Ende der Fließstrecke L fließt die Wassersäule H(Durchbruch) durch den Filter, Gl.(8.3-14),

$$H(Durchbruch) = R_{F} \cdot L = v_{f} \cdot t_{L}$$
(8.3-14)

was der zugehörigen Laufzeit tL bei stationärer Strömung vf entspricht, Gl.(8.3-15).

$$t_{\rm L} = \frac{R_{\rm F} \cdot L}{v_{\rm f}} \tag{8.3-15}$$

Zum Beispiel ist für Ionenaustauscher die nutzbare Volumenkapazität NVK als diejenige Menge an ausgetauschten Ionen, die nach der betriebsüblichen Regenerierung bis zum gewählten Durchbruchspunkt aufgenommen wird, definiert. Die tatsächliche Volumenkapazität  $q_V$  unter Idealbedingungen (Reaktionsfront als Rechteckübergang) ist größer als die NVK, Gl.(8.3-16).

$$q_{v} = (c_{0} - c_{1}) \cdot \frac{H}{L} = R_{F} \cdot \Delta c > NVK(c_{0}, c_{1}, L, v_{f,...})$$
(8.3-16)

Die Laufzeitabschätzung stützt sich somit auf die Retardation  $R_F$ . Beim technischen Einsatz der Adsorption ist ein vielfacher Austausch des eingesetzten Filterbettes beabsichtigt. Deshalb ist  $n_P$  klein gegenüber  $R_F$  und damit in der Regel vernachlässigbar.

8.3.2.3 Retardation für lineare Isothermen (K<sub>d</sub>)

Aus Gl.(8.3-9) leiten sich  $R_F$ -Definitionen für verschiedene Isothermen ab. Die lineare Sorptionsisotherme Gl.(6.5-16) gilt nur für niedrige Beladungen q mit dem Verteilungskoeffizienten  $K_d$ , (8.3-17).

$$K_{d} = \frac{q(c)}{c} = \text{const}$$
(8.3-17)

Aus der auf den Reaktionsraum bezogenen Isothermengleichung Gl.(8.3-18)

$$q_{\rm V}(c) = \rho_{\rm S} \cdot K_{\rm d} \cdot c \tag{8.3-18}$$

folgt in Verbindung mit Gl.(8.3-7) die Stoffaufnahme Gl.(8.3-19),

$$\frac{\Delta q_{v}}{\Delta c} = \left(\frac{\rho_{s} \cdot K_{d} \cdot c_{0} - \rho_{s} \cdot K_{d} \cdot c_{1}}{(c_{0} - c_{1})}\right) = \rho_{s} \cdot K_{d} = R_{F} - n_{P}$$
(8.3-19)

und umgekehrt für die Retardation Gl.(8.3-20).

$$\mathbf{R}_{\mathrm{F}} = \mathbf{n}_{\mathrm{P}} + \frac{\Delta \mathbf{q}_{\mathrm{V}}}{\Delta c} = \mathbf{n}_{\mathrm{P}} + \boldsymbol{\rho}_{\mathrm{S}} \cdot \mathbf{K}_{\mathrm{d}}$$
(8.3-20)

Eine maximale Volumenkapazität q<sub>V,max</sub> (Sättigung) lässt sich nicht angeben.

#### 8.3.2.4 Retardation für die Langmuirisotherme

Ausgehend von Gl.(6.5-18) werden alle konstant konkurrierenden Einflüsse (konstantes Milieu) in K<sub>I</sub> zusammengefasst. Ohne Konkurrenzadsorption gilt  $K_I = 1$ , (8.3-21),

$$q_{v} = \rho_{s} \cdot q_{max} \cdot \frac{K \cdot c}{K_{I} + K \cdot c}$$
(8.3-21)

und differenziert Gl.(8.3-22),

$$\frac{\partial q_{\rm V}}{\partial c} = \rho_{\rm S} \cdot q_{\rm max} \cdot \mathbf{K} \cdot \frac{\mathbf{K}_{\rm I}}{\left(\mathbf{K}_{\rm I} + \mathbf{K} \cdot c\right)^2}$$
(8.3-22)

woraus  $R_F$  folgt, Gl.(8.3-23).

$$R_{F} = n_{P} + \rho_{S} \cdot q_{max} \cdot K \cdot \frac{K_{I}}{(K_{I} + K \cdot c)^{2}} = n_{P} + \rho_{S} \cdot q_{max} \cdot \frac{K_{I}/K}{(K_{I}/K + c)^{2}}$$
(8.3-23)

Für c << K<sub>I</sub>/K geht Gl.(8.3-21) in die lineare Form von Gl.(8.3-20) über.

Bei sehr hohen Konzentrationen nähert sich die Durchbruchsfront der Wasserfront an. ( $R_F \approx 1$ ). Die Volumenkapazität  $q_V$  ist dabei abhängig von der Konzentration am Zulauf, Gl.(8.3-24).

$$q_{\rm V} \approx \rho_{\rm S} \cdot q_{\rm max} \cdot \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{K}_{\rm I} \cdot \mathbf{c}}{\left(\mathbf{K}_{\rm I} + \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}\right)^2}$$
(8.3-24)

8.3.2.5 Retardation für die Freundlich Isotherme

Mit den Parametern  $K_f$  und n leiten sich Gl.(8.3-25) bis Gl.(8.3-28) ab.

$$q = K_f \cdot c^n$$
 bzw. differenziert (8.3-25)

$$\partial \mathbf{q} = \mathbf{K}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{c}^{\mathrm{n}-1} \cdot \partial \mathbf{c} \tag{8.3-26}$$

Daraus folgt die Ableitung für die Freundlich-Isotherme Gl.(8.3-27).

$$\mathbf{R}_{\mathrm{F}} = 1 + \frac{\rho_{\mathrm{S}}}{n_{\mathrm{P}}} \cdot \mathbf{K}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{c}^{\mathrm{n}-1}$$
(8.3-27)

Die maximale Volumenkapazität  $q_V$  ist dabei ebenfalls abhängig von der Konzentration am Zulauf.

$$q_{v} \approx \frac{\rho_{s}}{n_{p}} \cdot K_{f} \cdot n \cdot c^{n}$$
(8.3-28)

#### 8.3.3 Vergleich komplexer Reaktionsfronten über das Phasenverhältnis z

#### 8.3.3.1 Beschreibungsansatz

Das Verteilungssystem in einer Filterstrecke oder im Batch-Ansatz, lässt sich über die Vektoren der Beladungen mit den Elementen  $q_X$  und der Konzentrationen mit den Elementen  $c_X$  mit  $X \in$  gelöste Komponenten beschreiben, Gl.(8.3-29).

$$\vec{c} = (c_A, c_B, ..., c_X)^T \quad \text{mit} \quad X \in \{\text{Komponenten}\} \vec{q} = (q_A, q_B, ..., q_X)^T \quad z.B. \quad X \in \{A, B, Na^+, ..., Z\}$$

$$(8.3-29)$$

Zwischen den Lösungskomponenten und dem stationären Material bilden sich Adsorptionsgleichgewichte aus, Gl.(8.3-30).

$$Ads + v_X X \leftrightarrow Ads X_{vX}$$
 (8.3-30)

 $v_X$  gibt die Adsorptionsstöchiometrie jeder Komponente X an. Die Verallgemeinerung erfolgt für gleichgewichtsnahe Prozesse durch:

- ▶ Konzentration eines konservativen Tracers im Zulauf als Reaktionskoordinate.
- Wasser-Feststoff-Verhältnis (Phasenverhältnis) für alle (L, t) oder (L, BV) als Reaktionskoordinate.

Die Durchbruchskurve ist eine partikuläre Lösung des reversiblen Transportproblems. Die Maßstabsübertragung kann deshalb zeit- und durchflussunabhängig (t, H) über das Phasenverhältnis z [L/kg] des Filters vorgenommen werden.

Für eine *mixed cell*-Fließstrecke von  $n_{cell}$  berechnet sich das zugehörige Phasenverhältnis  $z(n_{cell})$  aus dem Phasenverhältnis einer Zelle  $z_{cell}[L/kg]$  und den Transportschritten  $n_{shift}$ , Gl.(8.3-31). Das Phasenverhältnis  $z_{cell}(n_{cell})$  ist dabei im Filterbetrieb für die durchflossene Wassersäule H definiert Gl.(2.2-15). 218 Ralph Schöpke

$$z(n_{cell}) = \frac{n_{shift}}{n_{cell}} \cdot z_{cell}$$
(8.3-31)

Das zwischen stationärer und mobiler Phase bestehende Gleichgewicht bestimmt den Quell/Senkenterm. Die Durchbruchskurve für die ideale Kolbenströmung besteht aus einer Folge von Zustandssprüngen, die jeweils an  $z = z_{Di}$  erfolgen, Gl.(8.3-32) und Abb. 8.3-4.

$$\vec{c}(z) = \vec{c}_i \quad \text{für} \quad z_{Di} \le z \le z_{Di+1} \quad |i = 0...n$$
 (8.3-32)



Abb. 8.3-4: Verdrängung von geringmineralisiertem Porenwasser durch hochmineralisiertes Zulaufwasser (AMD) in einer Filterstrecke mit adsorbiertem Uranylion. Zwischen dem ursprünglichen Porenwasser (z0,c0) und dem Zustand im Gleichgewicht mit dem Zulauf (AMD z3,c2) bildet sich zwischen z1 und z2 eine Übergangs- bzw. Verdrängungsfront c1 aus. Alle Zustände befinden sich im chemischen Gleichgewicht, so dass die Verdrängung unter Voraussetzung von Kolbenströmung als Rechteckkurvenzug erscheint.

Die sich im Beispiel Abb. 8.3-4 aus drei Beladungszuständen zusammensetzende Durchbruchskurve lässt sich als Polygon (Rechteckkurvenzug) mit den Eckpunkten  $(z_0,c_0)$ ;  $(z_1,c_0)$ ;  $(z_1,c_1)$ ;  $(z_2,c_2)$ ;  $(z_3,c_2)$  beschreiben (mit c<sub>i</sub> als Konzentrationsvektoren). Die Beladung der einzelnen Gleichgewichtsphasen setzt sich aus der Differenz von Zuund Ablauf zusammen, Gl.(8.3-33) und Gl.(8.3-34).

$$\vec{\mathbf{q}}_{\text{Zulauf}} = \vec{\mathbf{c}}_{\text{Zulauf}} \cdot \mathbf{Z} \tag{8.3-33}$$

$$\vec{q}_{ablauf} = \sum_{i=0}^{n-1} \vec{c}_i \cdot (z_{Di} - z_{Di+1})$$
(8.3-34)

Daraus ergibt sich unter konstanter Zuflusszusammensetzung die Gesamtbeladung für die Zustände i, Gl.(8.3-35).

$$\vec{q}(i) = \vec{q}(z_0) + \vec{c}_{Zulauf} \cdot z_{Di} + \sum_{i=1}^{n} \vec{c}_{i-1} \cdot (z_{Di-1} - z_{Di})$$
(8.3-35)

Als spezifische Mobilisierung wird aus der Fläche der Übergangsfront abzüglich des direkten Konzentrationsübergangs berechnet. Das entspricht dem Flächeninhalt des Vielecks über der z-Achse. Die Beladung im Beispiel Abb. 8.3-4 berechnet sich bis i=3, Gl.(8.3-36).

$$\vec{q}(3) = \vec{q}(0) + \vec{c}_{\text{Zulauf}} \cdot z_3 + \vec{c}_0 \cdot (0 - z_1) + \vec{c}_1 \cdot (z_2 - z_1) + \vec{c}_2 \cdot (z_3 - z_2)$$
(8.3-36)

Zwischen den Zuständen ändern sich die Beladungen linear bezüglich des Phasenverhältnisses z. Die Summe aller Beladungen ist konstant, Gl.(8.3-37).

$$q(ads, max) = \sum_{X \in Komponenta} v_X \cdot q_X = const$$
(8.3-37)

Kombiniert man für den Sprung i Gl.(8.3-8) mit Gl.(2.2-15) erhält man die Verknüpfung von Retardation und Phasenverhältnis, Gl.(8.3-38),

$$R_{F}(i) = \frac{v_{f}}{v_{A}(i)} = n_{P} + \rho_{S} \cdot \left(\frac{q(c_{i-1}) - q(c_{i})}{(c_{i-1} - c_{i})}\right) = \frac{H(i)}{L} = \rho_{S} \cdot z_{Di}$$
(8.3-38)

und zur Berechnung des Filterdurchbruchs nach der Fließstrecke LF Gl.(8.3-39)

$$H_{\rm D} = v_{\rm f} \cdot t_{\rm D} = R_{\rm F}(i) \cdot L_{\rm F} = \left(n_{\rm P} + \rho_{\rm S} \cdot \left(\frac{q(c_{\rm i-1}) - q(c_{\rm i})}{(c_{\rm i-1} - c_{\rm i})}\right)\right) \cdot L_{\rm F} = \rho_{\rm S} \cdot z_{\rm Di} \cdot L_{\rm F}$$
(8.3-39)

Der Quotient aus Beladungs- und Konzentrationsänderung dürfte in praktischen Anwendungen wegen der unvollständigen Messungen und der Idealisierung der Durchbruchskurve fehlerbehaftet sein.

#### 8.3.3.2 Anwendungsbeispiel

Bei der Verspülung von Kraftwerksasche in einen pleistozänen Grundwasserleiter verdrängte neutrales calciumsulfathaltiges Infiltrat schwach saures Grundwasser in einem pleistozänen Grundwasserleiter (KOCH & SCHÖPKE<sup>\*</sup> 1996 und SCHÖPKE 2024). Dabei verdrängte Calcium an der Feststoffmatrix adsorbierte Kationen und bildete zwischen beiden Wasserkörpern eine Verdrängungsfront mit stark erhöhter Eisenkonzentration aus, Abb. 8.3-5.



Abb. 8.3-5: Beschaffenheiten im Umfeld einer Aschewasserinfiltration in einen pleistozänen Grundwasserleiter. Links: Eisen- und Calciumkonzentration im Untersuchungsgebiet an ausgewählten Messstellen. Die Verdrängungsfront des Grundwassers (gelb unterlegt) durch das Infiltrat (grau unterlegt) ist durch erhöhte Eisenkonzentrationen gekennzeichnet. Rechts: Zeitliche Verläufe der Eisenkonzentration (Tage ab dem 20.04.1991). Die Messstelle S04 ist mehrfach mit wechselnden Temperaturen durchströmt worden und zeigt dadurch einen außergewöhnlichen Verlauf. Der durch Modellierung ermittelte Zusammenhang zeigt sich nur statistisch an den Verläufen der gekennzeichneten Messstellen (violetter Pfeil, links).

Der Verdrängungsvorgang ließ sich an keiner Messstelle vollständig beobachten. Vielmehr zeigten die Analysen nur Augenblickssituationen, die zusammengesetzt eine statistische Verteilung von Konzentrationen in der Verdrängungsfront vermuten ließen. Der Kausalzusammenhang zeigte sich erst bei der Modellierung (SCHÖPKE & PREUB 2013 und SCHÖPKE\* 2014). Sulfat wird nur geringfügig adsorbiert und erscheint als nichtreaktiver Tracer. Der Calciumdurchbruch erfolgt dagegen verzögert. Während des Anstiegs der Calciumkonzentration steigen vorübergehend die Konzentrationen anderer Kationen, insbesondere Eisen(II).

In die Darstellung von modellierter Eisen- und Calciumkonzentration lassen sich einzelne Messstellen der Übergangsfront einordnen.



Abb. 8.3-6: Modellierte Verdrängung von Grundwasser im Gleichgewicht mit der pleistozänen Feststoffmatrix durch neutrales Aschewasser in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis z und den sich für  $D_L \rightarrow 0$  ergebenden Rechteckfunktionen. Die auch Magnesium und Mangan analoge Durchbruchsfront von Eisen (grün) ist herausgezeichnet.

#### 8.3.4 Diffusiv gekoppelte Toträume (Dual-Porosity-Modell)

#### 8.3.4.1 Numerische Simulation in PHREEQCx

PHREEQC bietet einen Austausch der mobilen Lösung mit Toträumen als *double porosity* an, Abb. 8.3-7. Die gekoppelten Toträume repräsentieren nur diffusiv zugängliche Partikelinnenräume (Kornporosität) in denen Phasengleichgewichte und/oder irreversible Reaktionen definiert werden können. Mit der Diskretisierung der Stoffströme über Austauschschritte zwischen Zellen- und Totvolumen bleibt die Modellierung über PHREEQC auf Einzelfälle beschränkt, bei denen der Zusammenhang mit den physikalischen Konstanten über Anpassungsrechnungen erst hergestellt werden muss.



Abb. 8.3-7: Mixed-cell-Modell mit diffusiv gekoppelten Toträumen, Oberflächen und Phasen in PHREEQCx.

#### 8.3.4.2 Instationäre Diffusionsprofile in Toträume orthogonal zur Porenströmung

Bei der instationären Betrachtung von Reaktionen in durchströmten Sandsteinkörnungen und -klüften mittels *dual Porosity* tauchte die Frage der Wechselwirkung zwischen strömender Porenlösung (*bulk*) und der in der Kornporosität gebundenen Lösung auf (SCHÖPKE & KOCH<sup>\*</sup> 2008). Dieses Problem wird auf eine durchströmte Zylinderpore mit dem Durchmesser d<sub>P</sub> reduziert. Senkrecht zur Strömungsrichtung liegen diffusiv gekoppelte Toträumen mit der Tiefe  $\Delta x$ , deren Konzentrationsprofile Fliessweg und zeitabhängig die *Eindringtiefe* von Stoffen der mobilen Porenlösung in die poröse stationäre Festphase beschreiben, Abb. 8.3-8.

Der diffusiv gekoppelte Totraum hat eine eigene Porosität n<sub>PM</sub>. Werden damit körnige Medien nach Transformation in eine Stromröhre (Pkt. 3.4.1) beschrieben sollte diese Diffusionsschicht deren Kornradius nicht überschreiten (Plausibilitätsprüfung). Besser ist es, die Eindringtiefe auf einen Bruchteil des Korndurchmessers, z. B.  $\Delta x < 0,1$ ·d<sub>w</sub> zu begrenzen. Für diese Problemstellung existiert eine analytische Lösung, die den jeweiligen Randbedingungen anzupassen ist, Abb. 8.3-9.



Abb. 8.3-8: Stromröhre mit diffusiv gekoppeltem Mantelraum (Totraum).

Das Konzentrationsprofil beim Hineindiffundieren in die Totraumpore beschreibt das 2. Fick'schen Gesetz, Gl.(8.3-40).

$$c(x) = 2 \cdot c_0 \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2 \cdot D \cdot t}}\right)\right) \qquad u(x) = \frac{x}{\sqrt{2 \cdot D \cdot t}} \qquad (8.3-40)$$

x wird durch die Funktion u(x) substituiert, Gl.(8.3-41),

$$\operatorname{erf}(\mathbf{u}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{0}^{\mathbf{u}} e^{-\mathbf{u}^{2}} \partial \mathbf{u}$$
(8.3-41)

differenziert und eingesetzt, Gl.(8.3-42) bis Gl.(8.3-46).

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{u}} \left( \operatorname{erf} \left( \mathbf{u} \right) \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \mathbf{e}^{-\mathbf{u}^2}$$
(8.3-42)

$$\frac{\partial}{\partial x}u(x) = \frac{2}{\sqrt{2 \cdot D \cdot t}}$$
(8.3-43)

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{u}(t) = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2 \cdot \mathbf{D}}} \cdot t^{-3/2}$$
(8.3-44)

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \operatorname{erf} \left( u(x) \right) \right) = \frac{2}{\sqrt{2\pi \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}}} \cdot e^{-u^2}$$
(8.3-45)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \operatorname{erf} \left( \mathbf{u} \right) \right) = -\frac{3 \cdot \mathbf{x}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \mathbf{D}}} \cdot t^{-3/2} \cdot e^{-\mathbf{u}^2}$$
(8.3-46)

Es werden die Ableitungen nach x in Gl.(8.3-40) durch Funktionen von u substituiert, Gl.(8.3-47) bis Gl.(8.3-49).

1.Ableitung von

$$\frac{\partial}{\partial x}(c(x)) = -c_0 \cdot \frac{4}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot D \cdot t}} \cdot e^{-u^2}$$
(8.3-47)

2. Ableitung nach x:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x) = -c_0 \cdot \frac{4}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}}} \cdot (-2u) \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}}} \cdot e^{-u^2}$$
(8.3-48)

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x) = c_0 \cdot \frac{4x}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot (D \cdot t)^{-3/2} \cdot e^{-u^2}$$
(8.3-49)

1. Ableitung nach t:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(t) = c_0 \cdot \frac{6 \cdot x}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot D}} \cdot t^{-3/2} \cdot e^{-u^2}$$
(8.3-50)

Es folgt das Einsetzen in Diffusions-Gleichung, Gl.(8.3-50) Gl.(8.3-51).

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\mathbf{x}, t) = D \frac{\partial^2}{\partial t^2} c(\mathbf{x}, t)$$

$$\frac{6}{\sqrt{2 \cdot \pi}} = \frac{4}{\sqrt{2 \cdot \pi}}$$
(8.3-51)
(8.3-52)

Nach Lösung für die Randwertprobleme:

$$x=0 => c=c_0$$
  
 $x->00 => c=c_1$ 

wird die Funktion für das zeitabhängige Konzentrationsprofil erhalten, Gl.(8.3-53).

$$\mathbf{c}(\mathbf{x},\mathbf{t}) = \mathbf{c}_0 + 2 \cdot (\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_0) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}}}\right)$$
(8.3-53)

Daraus berechnet sich die Diffusionsgeschwindigkeit Gl.(8.3-54) bzw. Gl.(8.3-55),

$$j = \mathbf{D} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\mathbf{c}(\mathbf{x}, \mathbf{t})) = (\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_0) \cdot \frac{2\mathbf{D}}{\sqrt{2\pi \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}}}\right)^2\right)$$
(8.3-54)

$$\mathbf{j} = (\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_0) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \mathbf{D}}{\pi \cdot \mathbf{t}}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}}}\right)^2\right)$$
(8.3-55)

und für die Berechnung mit EXCEL umgestellt, Gl.(8.3-56).

$$\mathbf{j} = (\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_0) \cdot 2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{NORM.VERT}(\mathbf{x};0;\sigma;0)$$
(8.3-56)

Für die Porenöffnung zur mobilen Phase x=0 gilt Gl.(8.3-57).

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}=0) = (\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_0) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \mathbf{D}}{\pi \cdot \mathbf{t}}}$$
(8.3-57)

Mit Gl.(8.3-57) lässt sich die zeitliche Abnahme der Diffusion aus einer Schicht unter konstanten Bedingungen beschreiben.

Diffusive Nachlieferung aus der Lösung einer porösen Partikel.

Die Eindringtiefe wird definiert als x(um  $\alpha$  geringerer Fluss)

$$\alpha = \frac{j(x_{\alpha})}{j(x=0)}$$
(8.3-58)

damit

$$\alpha = \frac{\left(c_{1} - c_{0}\right) \cdot \frac{2D}{\sqrt{2\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{x_{\alpha}}{\sqrt{2 \cdot D \cdot t}}\right)^{2}\right)}{\left(c_{1} - c_{0}\right) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot D}{\pi \cdot t}}}$$
(8.3-59)

und

$$\alpha = \exp\left(-\left(\frac{\mathbf{x}_{\alpha}}{\sqrt{2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}_{\alpha}}}\right)^{2}\right)$$
(8.3-60)

und umgekehrt berechnet sich die Eindringtiefe für gegebene  $\alpha$  und t<sub> $\alpha$ </sub>

$$\mathbf{x}_{\alpha} = \sqrt{-2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}_{\alpha} \cdot \ln \alpha} \tag{8.3-61}$$

Die Eindringgeschwindigkeit verringert sich mit der Quadratwurzel der Zeit, Gl.(8.3-62).

$$\mathbf{v}_{\alpha} = \sqrt{\frac{-2 \cdot \mathbf{D} \cdot \ln \alpha}{\mathbf{t}_{\alpha}}} \tag{8.3-62}$$

Abb. 8.3-9 veranschaulicht eine Anwendung.



Abb. 8.3-9: Eindringprofile für  $D = 6.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  und verschiedenen Diffusionszeiten [h].

## 8.3.4.3 Filtrationsparameter FP für stationäre Verhältnisse in heterogenen Fließstrecken

Stationäre auf Oberflächenreaktionen beruhende Konzentrationsprofile lassen sich durch den Filtrationsparameter FP beschreiben, Gl.(3.3-23). Betrachtet wird eine Fließstrecke, die sich aus unterschiedlich durchlässigen Stromröhren bei gleichem Potentialgefälle ( $h_f/L$ ) zusammensetzt. Jede dieser Stromröhren bildet ein eigenes Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von FP aus. Aus dem Volumen einer Stromröhre Gl.(4.1-10) und deren Oberfläche Gl.(4.1-9) folgt der jeweilige Filtrationsparameter FP, Gl.(8.3-63).

$$FP = \frac{1}{v_{A}} \cdot \frac{L \cdot \pi \cdot d_{P}}{L \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{P}^{2}} \cdot L = \frac{4}{v_{A} \cdot d_{P}} \cdot L$$
(8.3-63)

und über Gl.(3.5-15) eine Beziehung zum Filterwiderstand hf, Gl.(8.3-64),

$$FP = 72 \cdot \frac{8}{3} \cdot \frac{v \cdot f_L^2}{g} \cdot \frac{L^2}{h_f \cdot d_P^3}$$
(8.3-64)

und auf den Fließweg umgestellt Gl.(8.3-65),

$$L = \sqrt{\frac{FP}{\left(72 \cdot \frac{8}{3} \cdot \frac{v \cdot f_{L}^{2}}{g}\right)} \cdot h_{f} \cdot d_{P}^{3}}$$
(8.3-65)

bzw. als Arbeitsgleichung für 10°C (SCHÖPKE 2008), Gl.(8.3-66).

$$L = \sqrt{0.141 \cdot \frac{FP}{h/m} \cdot \frac{h_f}{m} \cdot \frac{d_P^3}{mm^3} \cdot \frac{1}{f_L^2} \cdot m^2}$$
(8.3-66)

Bei gleichem Fließweg L hängt der Filtrationsparameter von dem der jeweiligen Stromröhre zugeordneten Zylinderporendurchmesser ab, Gl.(8.3-67).

$$FP = 192 \cdot \frac{v \cdot f_{L}^{2}}{g} \cdot \frac{L^{2}}{h_{f} \cdot d_{P}^{3}} \cdot$$
(8.3-67)

Das bedeutet, dass der Fließweg für den gleichen Oberflächenreaktionsfortschritt mit der Potenz 1,5 des Porendurchmessers steigt.

$$L(FP) = const \cdot d_P^{\frac{3}{2}}$$
(8.3-68)

Für die Bewertung sind die Querschnittsverteilungen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser zu berücksichtigen. Mit Gl.(8.3-67) und Gl.(8.3-68) lassen sich die Ergebnisse definierter Versuchsfilter auf Fließstrecken aus heterogenen Stromröhren übertragen, SCHÖPKE (2008).

## 9 Parameterermittlung

## 9.1 Mathematische Methoden der Datenauswertung

#### 9.1.1 Bilanzierung über integrale Outputfunktionen

In der kumulierten (integralen) *Output*-Funktion, z. B. der Stoffmenge n(H) werden statistische Schwankungen, wie Messfehler geglättet, Gl.(2.2-12). Konzentrationspeaks erscheinen integral als durch die Dispersion D *verschmierten* Sprung und konstante Konzentrationsverläufe als Geradenabschnitte in Abhängigkeit von der durchflossenen

Wassersäule H, Gl.(2.2-4). Die jeweilige Steigung entspricht deren Konzentration, Abb. 9.1-1.



Abb. 9.1-1: Kumulierte Stoffmenge n<sub>i</sub> in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule H bei der Mobilisierung von Stoffen (oben) und bei Durchbruch eines konservativen Tracers (unten).

Die Stoffspeicherung wird bei Veränderung der Inputkonzentration sichtbar, weil die Änderung verzögert System im output erscheint. Dabei erfolgt die Speicherung

- ➢ in der Porenlösung als Porosität n<sub>P</sub> und
- > reaktiv z. B. durch (reversible) Sorption, Lösung oder Fällung,

und kann über Kurvendiskussion ermittelt werden, Gl.(8.3-5).

Reaktionen führen zu einer meist konstanten Veränderung der Outputbeschaffenheit. Einzelne Komponenten können dabei Hinweise auf stöchiometrische Verhältnisse geben.

## 9.1.2 Häufigkeitsauswertungen

## 9.1.2.1 Methode

Für die Bestimmung einer Häufigkeitsverteilung werden die Messwerte in Klassen eines gewählten Kriteriums eingeteilt. Die Wurzel des Stichprobenumfangs gibt eine erste Orientierung für die optimale Anzahl der Klassen. Es wird jedoch empfohlen, verschiedene Klasseneinteilungen zu prüfen. Mit steigender Anzahl der Klassen steigt die Trennschärfe zwischen Häufigkeiten, allerdings unter zunehmendem statistischem Rauschen.

Die absoluten Häufigkeiten der diesen Klassen zugehörigen Messwerte werden aufsteigend kumuliert und daraus die *Summenhäufigkeitsfunktion* konstruiert (Pkt. 2.3.5.2). Die erste Ableitung nach dem Kriterium stellt die *Häufigkeitsdichte*  $\rho(x)$  Gl.(2.3-31) dar, die auf das Verteilungsmaximum zu  $\rho_{norm}(x)$  normiert wird, Gl.(9.1-1).

Die normierte Dichte hat die Dimension 1, im Gegensatz zu der aus der Datenauswertung folgenden oft umständlichen Dimension.

$$\rho_{\text{norm}}(x) = \frac{\rho(x)}{\max(\rho)}$$
(9.1-1)

Erst nach Überlagerung der Dichtefunktionen unterschiedlicher Klasseneinteilungen zeichnen sich die wesentlichen Eigenschaften des untersuchten Parameterkollektivs deutlicher ab, äufigkeitsdichteverteilungen, die sich aus einzelnen Normalverteilungen zusammensetzen, können rechnerisch in diese separiert werden, Pkt. 9.1.2.2.



Abb. 9.1-2: Überlagerung von Dichtefunktionen aller Sulfatkonzentrationen eines Grundwasserkörpers (SCHÖPKE et al. 2020), die mit unterschiedlichen Klasseneinteilungen ermittelt wurden (rote Flächen). Während alle Summenhäufigkeitskurven nahezu übereinander verlaufen, lassen die Dichtefunktionen mindestens vier Gruppierungen erkennen. Die Dichtefunktion aus 60 Klassen wurde an vier sich überlagernde Gaußfunktionen (graue Flächen F1 bis F4) angepasst.

## 9.1.2.2 Statistische Identifizierung von Phasengleichgewichten

Wird die weitgehend variable Beschaffenheit eines Wasserkörpers durch ein Phasengleichgewicht beschränkt, bricht die Häufigkeitsverteilung der Sättigungsindices oberhalb der Sättigung ab (*Abbruchkante*) oder es zeigt sich eine Häufigkeitsmaximum um das Sättigungsgleichgewicht. Unberücksichtigte und unbekannte Einflüsse verschieben häufig die beobachtete Sättigung gegenüber den thermodynamisch begründeten Wert um  $\Delta$ SI, Abb. 9.1-3. Die Streuung um die Sättigung beträgt mindestens dem aus den Analysenfehlern abgeleiteten Wert  $\pm \sigma_{\text{Analysenfehler}}$  in Form einer Gauß-Verteilung, Pkt. 2.3.3.3. Die um SI =  $0 \pm \Delta$ SI liegenden Werte liegen im Sättigungsgleichgewicht. Deren Streuung sollte größer als der geschätzte Analysenfehler sein, Abb. 9.1-3. Im Untersättigten erscheinen häufig aus der Beschaffenheitsstatistik transformierte Verteilungen, die keine weitere Bedeutung haben.



Abb. 9.1-3: Häufigkeitsverteilungen der Gipssättigungen SI<sub>Gypsum</sub> für saure Kippeneluate (oben) und einem bergbaubeeinflussten Grundwasserkörper mit angepassten Gauß-Verteilungen  $\Delta$ SI,  $\sigma_{gesättigt}$  des Sättigungsmaximums, dem Analysenfehler  $\sigma_{Analysenfehler}$  und *vergitterten* nichtrelevanten Verteilungen (SCHÖPKE et al. 2020). Die ermittelten Verteilungen lassen sich aus der Summe der grau bzw. grün unterlegten elementaren Gauß-Verteilungen darstellen.

#### 9.1.3 Algorithmus für die Anpassung an Summen nichtlinearer Modelle

Gemessene und simulierte Größen y, die sich aus der Summe vieler Einzeleffekte zusammensetzen, lassen sich in häufig durch ein lineares Gleichungssystem beschreiben, dessen Elemente mit nichtlinearen Prozess- oder Zustandsvariablen verknüpft sind. Signifikante Zusammenhänge können dann über eine lineare Mehrfachregression mit einem möglichst gegen Eins strebenden Regressionskoeffizienten erfasst werden, Gl.(9.1-2).

$$y = A \cdot f(x_1) + B \cdot f(x_2) + C \cdot f(x_3) + \dots R^2 \to 1$$
(9.1-2)

Bei einzelnen Problemstellungen werden in der Regel die jeweiligen Koeffizienten mit den Großbuchstaben A, B, ... bezeichnet.

SCHÖPKE (2007) schlug einen zweistufigen Anpassungsalgorithmus mit indizierten  $f_i(x,x_{m,i}, \text{const}_i)$  Ansatzfunktionen mit den jeweilig zugehörigen Konstantensätzen  $x_{m,i}$ , const<sub>i</sub> vor, Gl.(9.1-3). Ein Ausgangsgemisch wird dabei durch die Konzentrationen seiner n (Pseudo-) Komponenten beschrieben, zusammengefasst im Spaltenvektor  $\vec{c}_0$ . Der Messwert y des Summenparameters setzt sich aus der Summe der Komponenten  $c_{0i}$  (gemessen mit diesem Summenparameter) zusammen. Für beliebige Gemische werden deren Beiträge am Gesamtmesswert durch die Ansatzfunktionen  $f_i$  beschrieben, Gl.(9.1-3).

$$y(x) = \sum_{i=1}^{n} c_{0,i} \cdot f_i(x, x_m, const_i)$$
(9.1-3)

Für die als Bezug gewählte Ausgangsmischung haben alle Funktionen  $f_i$ () den Wert Eins. Betrachtet man die Veränderungen bei definierten Reaktionen im Gemisch, z. B. durch Adsorption in Abhängigkeit von der Adsorptionsmitteldosis x, lassen sich die Ansatzfunktionen über ein meist nichtlineares Prozessmodell berechnen.

Zur Anpassung des Modells über den Regressionsansatz müssen dann mehr Datensätze (m) als Ansatzfunktionen vorliegen. Das aus m > n Gleichungen überbestimmte Gleichungssystem wird über die Minimierung der Fehlerquadrate, also einer linearen Mehrfachregression gelöst.

Die Messwerte  $y_j$  werden in dem aus m Zeilen bestehenden Spaltenvektor y zusammengefasst. Den Regressionsansatz beschreibt das Vektorprodukt Gl.(9.1-4).

$$\vec{y} = \vec{G} \times \vec{c} \tag{9.1-4}$$

Dabei bilden die aus dem Modell berechneten Ansatzfunktionen  $f(x_i)$  die Koeffizientenmatrix G, Gl.(9.1-5).

Spaltenvektor der Pseudokomponenten 
$$\vec{c} = (c_1, ..., c_i, ..., c_n)^T$$
  
Spaltenvektor der Messwerte  $\vec{y} = (y_1, ..., y_j, ..., y_m)^T$   
Matrix der Ansatzfunktionen  $\underline{G} = \begin{pmatrix} f_{1,1} & ... & f_{n,1} \\ ... & f_{i,j} & ... \\ f_{1,m} & ... & f_{n,m} \end{pmatrix}$ 
(9.1-5)

Der Spaltenvektor der Ausgangskonzentrationen  $\vec{c}_0$  ist Ergebnis der Regressionsanalyse, Gl.(9.1-4). Der Regressionskoeffizient R<sup>2</sup> gibt den Grad der Übereinstimmung des vorgegebenen Modells mit den Versuchsdaten an. Den berechneten Anfangskonzentrationen  $c_{i,0}$  werden deren Standardabweichungen  $\sigma_{0,i}$  aus der invertierten Regressionsmatrix zugeordnet. Die berechneten relativen Fehler der Pseudokomponentenkonzentrationen reagieren wesentlich sensibler auf die Genauigkeit der Anpassung. Daraus leitet sich das Anpassungskriterium KRT ab, das dem Mittelwert der relativen Fehler entspricht, Gl.(9.1-6).

$$KRT = \left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \frac{\sigma_i}{c_i}\right) \to \min$$
(9.1-6)

In den folgenden nichtlinearen Anpassungsschritten werden alle Konstantensätze bis zur besten Übereinstimmung mit der vorgegebenen Funktion y(x) variiert, wobei die Regressionskoeffizienten  $c_{0,i}$  den jeweiligen Anteil der Funktion  $f_i(x, \text{const}_i)$  an dem Wert y(x) für den gesamten Wertebereich angeben. Die Optimierung der Konstantensätze für  $\mathbb{R}^2 \rightarrow 1$  ergibt häufig unplausible Verläufe der gewählten Ansatzfunktionen, z. B. alternierend positive und negative  $c_{0,i}$ . Deshalb werden die nichtlinearen Anpassungsschritte manuell unter grafischer Kontrolle und Minimierung des Anpassungskriteriums KRT durchgeführt. Dabei hat sich die Änderung der Wertepaare ( $x_m$ , const) in diskreten Schritten bewährt. Die Schrittweite Schritt wird den jeweiligen Konzentrationsverläufen angepasst.



Abb. 9.1-4: Lineares Prozessmodell mit nichtlinearen Ansatzfunktionen.

Für diese Anpassung wurde eine EXCEL-Tabellenkalkulationen für maximal 10 unterschiedliche Ansatzfunktionen und maximal 10000 Datensätze y(x, const) entwickelt. Wahlweise kann auch ein absolutes Glied zugelassen werden.

Mitunter liegt ein nichtplausibles Ergebnis (z. B. mit negativen Konzentrationen) in einem lokalen Minimum vor. Deshalb ist eine Automatisierung der nichtlinearen Anpassungsstufe nicht ratsam. Über den grafischen Vergleich zwischen den Messdaten und den modellierten Daten wird die Plausibilität der Anpassungsergebnisse während der des Optimierungsprozesses geprüft. Diese Verfahrensweise lässt sich auf eine ganze Reihe von Problemen anwenden, Tab. 9.1-1.

Tab. 9.1-1:Ansatzfunktionen zur Bestimmung von Pseudokomponenten und Prozessparametern<br/>und Verweise auf ihre Anwendungen. Die boolean-Variable wf bestimmt, ob die Gauß-<br/>Verteilung (wf =falsch) oder dessen Integral (wf = wahr) ausgegeben wird.

Anwendung	у	х	const	Ansatzfunktionen f <sub>i</sub> (x)	Pkt.
Häufigkeitsverteilungen	<b>y</b> <sub>0,i</sub>	x	$\sigma_{x}$	NORM.VERT( $x; x_m; (\sigma_{x, Excel}); falsch$ )	9.1.2
Häufigkeitssumme	<b>y</b> 0,i	x	$\sigma_{x}$	NORM.VERT $(x; x_m; (\sigma_{x, Excel}); wahr)$	
Frontendurchbruch	<b>y</b> <sub>0,i</sub>	t	$\sigma_t$	<b>NORM.VERT</b> ( $t; t_0; (\sigma_{t, \text{Excel}} \cdot \sqrt{t}), \text{wahr}$ )	9.7
Sauerstoffzehrung	<b>BSB</b> <sub>i</sub>	t	λ	$\left(e^{-\lambda_{i}t}-1\right)$	9.4.2
Titration	cs	pН	Ks	$1/(1+10^{(K_{Si}-pH)})$	9.5.1
Elementarspektren	E <sub>max,i</sub>	λ	λ	$\exp\!\left(-\operatorname{diff}_{i}^{2} \cdot \left(\frac{\lambda_{\max,i}}{\lambda} - 1\right)^{2}\right)$	9.6.2
Sigmoid	y <sub>0,i</sub>	Xm	K	$\left( \exp\left(\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{x}_{m})}{\mathbf{K}_{i}}\right) + 1 \right)$	
Sinusperiode	yi	xm		$\sin(2\pi \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{m})) + 1$	9.5.3
Exponentiell	yi	t, x	λ	$e^{-\lambda_i t}$	

## 9.2 Experimentelle Erfassung von Siebparametern

## 9.2.1 Auswahl der hydraulischen Daten

Aus zuverlässigen Wertepaaren ( $h_f/v_f$ , H) von Siebprozessen lassen sich über grafische oder numerische Auswertungsverfahren die den Siebprozess beschreibenden Größen (H,  $h_f/v_f$ ) ermitteln, Pkt. 5.3. Vorher müssen diese Daten mit möglichst geringem Aufwand und hoher Repräsentanz ermittelt werden.

Häufig ist eine kombinierte Vorgehensweise von Vorteil:

- > Auswertung von Daten vorhandener Anlagen.
- Häufige Durchführung von Vor-Ort-Tests über eine längere Zeitspanne und statistische Bearbeitung des gewonnenen Datenmaterials (KOCH et al. 2002).
- Durchführung von kleintechnischen Versuchen oder Betrieb von Pilotanlagen mit einer repräsentativen Rohwasserqualität.

Durch die längerfristig angelegten Tests ist eine statistische Bewertung der aufwendigen Versuche möglich, bei denen nicht alle möglichen Rohwasserzustände erfasst wurden, Pkt. 5.3.4.

## 9.2.2 Vor-Ort-Filtertest

#### 9.2.2.1 Versuchsanordnung

Dieser Test wurde aus dem Filtertest nach THIELKE (1972) weiterentwickelt, der von einem exponentiellen Filterwiderstandsanstieg ausgeht. Mit diesem Schnelltest wird für vorgegebene Maschenweiten bzw. Körnungen der Kolmationspunkt H<sub>K</sub> des augenblicklichen Gewässerzustandes bestimmt. Der Test ist häufig und gegenüber kleintechnischen Versuchen mit geringem Aufwand durchführbar. Der Kolmationsbeiwert  $\gamma$  kann dabei nur mit geringer Sicherheit bestimmt werden.

Die Apparatur besteht aus einem kalibrierten durchsichtigen 1 Zoll Rohr mit einem Prüfsieb oder einem Testfilter vor dem Ablauf und Zubehör, Abb. 9.2-1. Damit lässt sich das Filterwiderstands-Durchflussmengen-Verhalten in einem breiten Durchlässig-keitsbereich ermitteln.



Abb. 9.2-1: Versuchsanordnung des Sieb-/Filtertests, KOCH et al. (2002).

#### 9.2.2.2 Versuchsdurchführung

Im Testfilter werden engklassierte Filtersande, Glaskugeln oder auch Originalfiltermaterialien luftblasenfrei eingefüllt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bereits bei engklassierten Prüfsanden die Gefahr der Klassierung beim Einfüllen besteht. Feinkornschichten können durch vorsichtiges Umrühren oder Absaugen entfernt werden. Für die Filtermaterialien wird eine äquivalente Maschenweite von  $d_S \approx d_w/5$ angenommen. Der Messbereich von Sieben lässt sich durch Verwendung geeigneter Querschnittsflächen (Maske) einstellen.

- Vor den Messungen wird der Wasserstand h<sub>max</sub> bei geöffnetem Überlauf mit klarem Wasser bestimmt und anschließend der Ablauf verschlossen.
- > Die Apparatur wird bis zur 0-Marke mit gut durchmischtem Probewasser gefüllt.
- Nach der Freigabe des Ablaufes wird das Absenken des Wasserspiegels gemessen, auch computerunterstützt möglich.

Tab. 9.2-1:	Beispiel eines	Messprotokolls de	s Sieb-/Filtertests.
	1	1	

Н	t	Bemerkung
m	S	
0,050	2	Zeitmessung an den Marken
0,100	11	
0,150	21	
0,200	34	
0,232	60	H-Messung zu bestimmten Zeiten
0,241	90	
0,262	210	

Die Messung wird der jeweiligen Situation angepasst.

Wird der Kolmationspunkt nicht erreicht, sollte eine definierte Menge Probewasser nachgefüllt werden. Das zugegebene Volumen wird protokolliert und bei der Auswertung als zusätzliche Wassersäule verrechnet.

#### Erweiterung des Messbereiches

Das  $h_f/v_f$ -Verhalten wird nur bei offenem Ablauf auf die beschriebene Weise bestimmt. Bei groben Sieben und Filtermaterialien sind die Anfangswerte durch turbulente Verhältnisse gestört und es empfiehlt sich in diese Messungen zu verwerfen.

Es wird so lange Probewasser nachgefüllt, bis ein messbarer Kolmationseffekt auftritt.

Bei schnellem Durchlauf kann der Ablauf gedrosselt mit dem fest aufgesetzten Trichter als Vorratsgefäß eingesetzt werden. Auf keinen Fall darf das abgesiebte Material dabei aufgewirbelt werden.

Die zugegebenen Wassermengen sind genau zu bilanzieren. Bei sehr langen Versuchen mit einigen 10 Litern Durchsatz empfiehlt es sich das ablaufende Wasser in einem kalibrierten Eimer aufzufangen. Zwischendurch wird das  $h_f/v_f$ -Verhalten mehrfach bestimmt. Mit abnehmendem Durchsatz ist die Messgenauigkeit schrittweise zu erhöhen.

#### 9.2.3 Versuchsanordnungen für kleintechnische Tests

Untersuchungen mit variablen Filtergeschwindigkeiten können auch an kleintechnischen Filteranlagen durchgeführt werden. Die beschriebenen Versuchsanordnungen eignen sich auch zur Untersuchung von Beschaffenheits- und anderen verfahrenstechnischen Problemen. Dabei stellt die Filterhydraulik nur einen Aspekt der Versuchsdurchführung dar.

Für Untersuchungen zur Versickerung von Straßenoberflächenwässer wurden z. B. von KOCH et al. (2002) Liner für die Entnahme von Bohrkernen aus Lockergesteinsgrund-

234
Ralph Schöpke

wasserleitern eingesetzt und zu Versuchsfiltern umgerüstet. Am Ablauf befindet sich eine so genannte Linerendkappe mit einer Siebplatte, die den Austrag von Material verhindert.

Innendurchmesser	1,05	dm
Querschnittsfläche	0,87	dm <sup>2</sup>
Länge	10,00	dm
empfohlene Schichtlänge des Materials	8,00	dm
Volumen des Materials	6.93	dm <sup>3</sup>

Abmessungen von Testfiltern aus Bohrkernlinern (KOCH et al. 2002).

daraus folgt:

Tab. 9.2-2:

1 m Wassersäule	entsprechen	8,66 LWasser	bzw.
1 L Wasser	entsprechen	115 mmWassersäule	

Das Ablaufniveau hat über der Schüttungsoberkante zu liegen, um ein Trockenlaufen der Apparatur zu vermeiden.



Abb. 9.2-2: Versuchsanordnungen für Filtertests mit geringer Konzentration absiebbarer Stoffe.

Die Versuche können als offener Filter oder als Druckfilter betrieben werden.

- Bei einem variablen Überstau (offene Anordnung) und diskontinuierlicher Zugabe werden die Filtergeschwindigkeit und der Kolmationswiderstand direkt aus dem Überstauhöhen-Zeit-Verhalten bestimmt. Nachteilig können sich Turbulenzen an der Kolmationsschicht auswirken.
- Bei geschlossener Anordnung müssen Durchfluss und Druckverlust gesondert gemessen werden. Dafür werden bei höherem Überstau größere Durchflüsse erreicht.

Beide Fahrweisen lassen sich auch miteinander kombinieren. Bei Infiltrationsbecken mit Einstauhöhen über 0,5 m kann man auch die Beckenwasserstände und die aufgebrachten Wassermengen auswerten.

## 9.2.4 Auswertung

## 9.2.4.1 Auswertung des Filtertests bei konstantem Filterwiderstand

Der von Löffler (1969) entwickelte Filtertest zur Vorbereitung von Grundwasseranreicherungsanlagen misst die Abnahme der Filtergeschwindigkeit unter konstantem Filterwiderstand. Temperaturschwankungen während der Laufzeit müssen über die Viskosität berücksichtigt werden. Aus Gl.(5.3-2) folgt für den Parameter H<sub>K</sub> Gl.(9.2-1).

$$\mathbf{v}_{\mathrm{f}} = \mathbf{v}_{\mathrm{f0}} \cdot \exp\left(-\frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f0}}}{\mathbf{H}_{\mathrm{K}}}\right) \tag{9.2-1}$$

Diese von Löffler (1969) angegebene Beziehung folgt aus der Bestimmungsgleichung der Invasionsphase nach der Trennung der Siebzonenlänge  $L_{SB}$  von der gesamten Filterlänge L, Gl.(9.2-2):

$$\frac{\mathbf{h}_{f}}{\mathbf{v}_{f}} = \frac{\mathbf{L}_{SB}}{\mathbf{k}_{f} \cdot \left(1 - \frac{\mathbf{H}}{\mathbf{H}_{K}}\right)} + \frac{\mathbf{L} - \mathbf{L}_{SB}}{\mathbf{k}_{f}} = \frac{1}{\mathbf{k}_{f}} \cdot \left(\frac{\mathbf{L}_{SB}}{\left(1 - \frac{\mathbf{H}}{\mathbf{H}_{K}}\right)} + \mathbf{L} - \mathbf{L}_{SB}\right)$$
(9.2-2)

Die über die Hydraulik berechneten  $L_{SB}$  sind meist größer als die visuell oder aus den Filterdruckdiagrammen ermittelten Eindringtiefen und kann vereinfacht werden, Gl.(9.2-3) bis Gl.(9.2-5).

$$\frac{h_{f}}{v_{f}} = A + \frac{B}{1 - H_{K}}$$
(9.2-3)

mit

$$A \approx \frac{L - L_{SB}}{k_f}$$
(9.2-4)

und

$$B \approx \frac{L_{SB}}{k_{f}}$$
(9.2-5)

sowie  $H < 0.8 \cdot H_K$ 

## 9.2.4.2 Auswertung der Kolmation bei variablem Wasserstand

Zwischen dem Siebwiderstand und dem Wasserstand im Messrohr H<sub>R</sub> gilt Gl.(9.2-6),

$$\mathbf{h}_{\mathrm{S}} = \mathbf{h}_{\mathrm{max}} - \mathbf{H}_{\mathrm{R}} \tag{9.2-6}$$

bzw. Gl.(9.2-7),

$$\frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f}}}{\mathbf{h}_{\mathrm{f}}} = \frac{\frac{\partial \mathbf{H}_{\mathrm{R}}}{\partial t}}{\mathbf{h}_{\mathrm{max}} - \mathbf{H}_{\mathrm{R}}} = -\frac{\partial}{\partial t} \ln(\mathbf{h}_{\mathrm{max}} - \mathbf{H}_{\mathrm{R}})$$
(9.2-7)

und vereinfacht Gl.(9.2-8).

$$\frac{\mathbf{v}_{\rm f}}{\mathbf{h}_{\rm f}} \approx -\frac{\Delta \ln(\mathbf{h}_{\rm max} - \mathbf{H}_{\rm R})}{\Delta t} \tag{9.2-8}$$

Die  $h_f/v_f$  werden aus dem Absinken der Wassersäule in der Apparatur Abb. 9.2-1 berechnet und denen die zugehörigen H aus der Bilanzierung der durchflossenen Wassersäule zugeordnet, Gl.(9.2-8).

#### 9.2.4.3 Filtertest zur Ermittlung des SDI-Indexes nach D 4189-95 (2002)

Der SDI = Schlammdichte Index wurde für partikuläres Material in Wasser mit der Trübung Tr < 1,0 NTU (Test D 1129) entwickelt. Die mit diesem Verfahren ermittelten Indices sind nicht mit der hier vorgestellten theoretischen Beschreibung kompatibel.



Abb. 9.2-3: Apparatur zur Messung des SDI-Indexes.

## 9.3 Bestimmung des Gasphasengleichgewichtes bei der Belüftung und anschließender Untersuchung der homogenen Eisen(II)oxidationskinetik

#### 9.3.1 Testprinzip

Das Gasphasengleichgewicht wird nach der Probenahme mit einem definierten Gasvolumen eingestellt. Druck und Temperatur entsprechen den Probenahmeverhältnissen. Über Variation des Phasenverhältnisses z lassen sich Zustände zwischen einer Druckbelüftung (niedriges Luft/Wasser-Verhältnis) und einem intensiven Stripverfahren (hoher Luftüberschuss) simulieren. Die für das Gleichgewicht typischen Parameter (pH, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und weitere flüchtige Bestandteile) sind vor und nach der Gleichgewichtseinstellung zu bestimmen. Die ermittelten Phasengleichgewichte werden mit Modellrechnungen verglichen. Die Eisen(II)oxidationskinetik kann anschließend über mehrere Stunden verfolgt werden, ZAHN (2020).

## 9.3.2 Versuchsapparatur und Einstellung des Gasphasengleichgewichtes

Jeweils zwei Laborglasflaschen werden über ein Schraubgewinde mit einem T-Stück verbunden. An diesen Verbindungsstücken sind zwei Hähne angebracht, von denen aus jeweils ein Schlauch zur Probenahme in die Flaschen reicht. Die kalibrierten Wasserflaschen werden bis zum Überlauf mit dem Probewasser gefüllt und über das T-Stück mit der Luftflasche (Volumen bekannt) verbunden. Die leeren Flaschen sind vor Beginn des Versuches mit (Druck-)luft oder ggf. mit einer definierten Gasmischung auszublasen.



Abb. 9.3-1: Testkonfigurationen mit unterschiedlichen Wasser-Luft-Verhältnissen.

Das Phasengleichgewicht wird durch ca. 20-igmaliges Umdrehen der Apparatur bei der der Wasserinhalt die Flasche wechselt, eingestellt. Dabei sollte sich die Temperatur möglichst nicht verändern. Nach dem ersten Öffnen der Apparatur, z.B. für eine pH-Messung, kann der Versuch nicht mehr fortgesetzt werden.

## 9.3.3 Verfolgung der Eisenoxidation

In etwa potenziell gestaffelten Zeitschritten werden über die Probeschläuche geringe Volumina zur photometrischen Eisen(II)bestimmung (Phenanthrolin) entnommen, ggf. ist eine Trübung zu berücksichtigen. Nach Abschluss des Versuches werden nach dem Öffnen der Flasche mindestens pH-Wert, Sauerstoff, RedOx-Potenzial, K<sub>S4,3</sub> bestimmt. Außerdem kann die Kohlensäurepufferung zusätzlich über den TIC überprüft werden (unter Vermeidung von Ausgasungen). Für jedes Probewasser sollte eine repräsentative Vollanalyse des Probewassers vorliegen. Bei gut gepufferten Wässern und niedrigen Eisen(II)konzentrationen kann mit stabilen pH-Verhältnissen gerechnet werden. Andernfalls sind die Veränderungen des Chemismus (pH, Hydrogencarbonat) mit Hilfe geochemischer Simulation zwischen Ausgangs- und Endzustand zu interpolieren.

#### 9.3.4 Auswertung

Durch die Kombination verschieden großer Flaschen lassen sich unterschiedliche Wasser-Luft-Phasenverhältnisse z einstellen, (Abb. 9.3-1). Die simulierte Wirkung ist mit den technischen Leistungsparametern der Anlagen zu vergleichen. Die eingesetzten Randbedingungen dienen dabei nur der Orientierung. Der erforderliche Austragseffekt oder Wirkungsgrad E [1, %] dient der Bemessung der erforderliche der mechanischen Entsäuerung, Gl.(9.3-1).

$$E(z) = \frac{c_0 - c_E}{c_0}$$
(9.3-1)

Im belüfteten, gut gepufferten Grundwasser, verläuft die Oxidationsreaktion bei ausreichendem Sauerstoffüberschuss (>1mg/L) allgemein nach pseudoerster Ordnung Gl.(9.3-2).

$$\frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial t} = k_{Feox} \cdot c_{Fe^{2+}}$$
(9.3-2)

Die beobachtete Oxidationsgeschwindigkeit ist von weiteren Faktoren abhängig:

- Das zunächst kolloid ausgefallene Reaktionsprodukt Eisenhydroxid katalysiert die Oxidation heterogen.
- Anorganische und organische Komplexbildner (z. B. Huminstoffe) verzögern die Oxidationsreaktion.
- Bei unzureichend gepufferten Wässern kann die Oxidation nach pH-Wert Abfall praktisch zum Stillstand kommen.

Reaktionen (pseudo) erster Ordnung beschreibt Gl.(9.3-3).

$$c_t = c_0 \cdot \exp(\lambda \cdot t) \tag{9.3-3}$$

Alle weiteren Einflussgrößen enthält der Koeffizient  $\lambda$ , darunter auch die Temperaturfunktion mit der Aktivierungsenergie E<sub>A</sub>, Gl.(9.3-4).

$$lg(\zeta_{Temp0}(Temp1)) = \frac{1}{ln(10)} \cdot \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{(Temp0 + 273, 15)} - \frac{1}{(Temp1 + 273, 15)} \right)$$
(9.3-4)

Unter Berücksichtigung von pH-Wert, Temperatur und Sauerstoffkonzentration kann auch der Regressionsansatz Gl.(9.3-5) geprüft werden.

$$\log(\lambda) = \text{const} + A_{pH} \cdot pH - B \cdot \left(\frac{1}{(298,15)} - \frac{1}{(\text{Temp1} + 273,15)}\right) + C \cdot \log(c_{O2})$$
(9.3-5)

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten weichen häufig von den theoretischen Vorgaben ab.

## 9.4 Bestimmung wasserwerksrelevanter Stoffe WWR

## 9.4.1 Aus dem Testfilterprinzip abgeleitete Zehrungsversuche

Für die Prüfung von Wässern auf biologische Abbaubarkeit wurden VON GIMBEL et al. (1996) eine apparate- und zeitaufwendige Testfiltermethodik entwickelt, die eine modellhafte Abbildung einer Bodenpassage darstellt. Alternativ wird hier eine zur Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfes (BSB<sub>t</sub>) ausgezehrte Probe als wasserwerksrelevant vorgeschlagen, Abb. 9.4-1. Nach entsprechend langer Behandlungszeit im eingearbeiteten Testfilter verbleiben die wasserwerksrelevanten Stoffe im Kreislaufwasser.



Abb. 9.4-1: Prinzip einer Kreislauffilteranlage als Testfilter (links) und Langzeitzehrungsapparatur mit geöffnetem Thermostat (Sapromat).

Grundsätzlich sollten alle Apparaturen, mit denen die biologisch abbaubaren Stoffe aus einem Probewasser abgetrennt werden können, zur Bestimmung wasserwerksrelevanter Stoffe geeignet sein (SCHÖPKE 2007). So lassen sich auch Apparaturen zur kontinuierlichen Messung des Zehrungsverhaltens von Wasserproben dafür nutzen. Im Unterschied zu den Testfiltern liegt dort nicht immer eine eingearbeitete Biomasse vor, so dass lag-Phasen und aufeinander folgende Abbaustufen den Zehrungsverlauf bestimmen können. In der Abwassertechnik wird die Zehrung der gebildeter Biomasse und anorganischer Stoffe (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S) durch geeignete Maßnahmen verhindert oder eine Impfkultur (Inokulum) zur Beschleunigung der Zehrung zugegeben. Diese Maßnahmen sind kritisch zu hinterfragen, wenn zusätzlich die wasserwerksrelevanten Stoffe aus den ausgezehrten Proben bestimmt werden sollen.

## 9.4.2 Anpassung der Sauerstoffzehrung an eine Summe von Einzelreaktionen

HOBBY & GIMBEL (1988) beschrieben die Abbaukinetik im Kreislauf nach einem Zeitgesetz 1.Ordnung. SCHOENHEINZ & WORCH (2005) erweiterten diesen Ansatz auf mehrere sich überlappende Pseudokomponenten, Gl.(9.4-1) für drei Komponenten.

$$c(t) = c_{01}e^{-\lambda_1 t} + c_{02}e^{-\lambda_2 t} + c_{03}$$
(9.4-1)

Die Restkonzentration organischer Stoffe  $c_{03}$  entspricht dabei den wasserwerksrelevanten Stoffen WWR. Integriert folgt für die Sauerstoffzehrung BSB(t) Gl.(9.4-2).

$$BSB(t) = BSB_{1}(e^{-\lambda_{1}t} - 1) + BSB_{2}(e^{-\lambda_{2}t} - 1)$$
(9.4-2)

Die biochemischen Prozesse können auch verzögert nacheinander einsetzen. Das wird durch die lag-Zeiten  $t_{0i}$  berücksichtigt. Die exponentielle Anfangsphase bleibt dabei unberücksichtigt, Gl.(9.4-3) für i zehrende Komponenten.

$$BSB(t) = \sum_{i} BSB_{0i} \begin{cases} t > t_{i0} & \left(e^{-\lambda i \cdot (t - t_{0i})} - 1\right) \\ t < t_{i0} & 0 \end{cases}$$
(9.4-3)

Daraus folgen die Ansatzfunktion Gl.(9.4-4).

$$f_{i}(\lambda_{i}, t_{0i}, t) = \begin{cases} t > t_{i0} & \left(e^{-\lambda i \cdot (t - t_{0i})} - 1\right) \\ t < t_{i0} & 0 \end{cases}$$
(9.4-4)

Nichtlinear anzupassen sind für jede Pseudokomponente  $t_{0i}$  und  $\lambda_i$ . Aus den Ergebnissen lässt sich der maximale Verbrauch schon vor dem Versuchsende prognostizieren.

#### 9.4.3 Anwendung

Als Beispiel wird der Zehrungsverlauf nach der ersten Intensivbiologiebehandlung eines Schwelabwassers vorgestellt, Abb. 9.4-2 und Tab. 9.4-1. Die grafische Interpretation der Abbaukinetik aus linearen Abschnitten der gemessenen r(BSB)-Funktion kann überlappende Abbauvorgänge nicht separieren und dadurch fehlinterpretiert werden. Die Zehrungskurve geht gelegentlich in eine lineare Zunahme über. Dann ist zu klären, ob Bakterienbiomasse veratmet wird oder eine systematische Drift der Apparatur vorliegt. Bei der Oxidation von Grundwasser mit hohen Eisen(II)konzentrationen kommt es häufig zu starken pH-Senkungen. Auch kann Nährstoffmangel den Abbau hemmen. Für diese Fälle sollte die Versuchsapparatur mit einer kontinuierlichen pH-Messung und einer Dosiereinrichtung in das geschlossene System ergänzt werden.

Pseudol	komponente		Bio(1)		Bio(2)			
i		1	2	3	1	2	3	
lagi	d	0	3,5	7,3	0	3,2	5,9	
λi	1/d	0,83	0,160	0,046	1,09	0,1925	0,0063	
$BSB_i$	mg/L O <sub>2</sub>	241	1784	1494	214	1203	3494	
	±	0,01	6		0,01	2	5,7	
Anpass	ungsgüte	$R^2 = 0,9$	9999 KRT	i = 0,7 %	$R^2 = 1$	=1,0 KRT = 0,3 %		

Tab. 9.4-1:Parameter der Anpassungsfunktionen Gl.(9.4-3) für den Ablauf eines Schwelabwassers<br/>nach der Intensivbiologie (KOCH\* et al. 2007).

241 Filtrationsprozesse in Natur und Technik





## 9.5 Anpassung von empirischen Daten an Summen nichtlinearer Ansatzfunktionen

#### 9.5.1 Titrationskurven unterschiedlicher Puffersysteme

Über das Dissoziationsgleichgewicht einer schwachen Säure und dessen Beschreibung über das Massenwirkungsgesetz lassen sich die Ansatzfunktionen für die jeweiligen Säurekonstanten p $K_{Si}$  definieren, Gl.(6.2-1) und Gl.(6.2-2).

$$f_{i}(pK_{Si}, pH) = \frac{1}{1 + 10^{pK_{Si}-pH}}$$
(9.5-1)

Angewendet wird der Algorithmus, wenn sich Dissoziationsgleichgewichte überlagern. Dadurch lassen sich z. B. Hydrogencarbonat (pK<sub>S,1</sub> = 6,4) und niedermolekulare organische Säuren (pK<sub>S,2</sub>  $\approx$  4,5) rechnerisch aus Titrationskurven voneinander trennen, SCHÖPKE (2007).

#### 9.5.2 Adsorptionsisothermen als Summe von Langmuirausdrücken

Adsorptionsgleichgewichte als Wertepaar der Beladung und der gelösten Komponente (c, q) werden über den zweistufigen Anpassungsalgorithmus als sich überlagernde Langmuir-Isothermen beschrieben, Gl.(9.5-2) und Gl.(9.5-3).

$$q = q_{\max} \cdot \frac{K_{L} \cdot c}{(1 + K_{L} \cdot c)}$$
(9.5-2)

$$f_{i}(K_{L},c) = \frac{K_{L} \cdot c}{(1 + K_{L} \cdot c)}$$
(9.5-3)

Allerdings stellen die Ergebnisse nur einen Notbehelf dar, sofern keine kausale Beschreibung der Sorptionsvorgänge (Oberflächenkomplexierung, ...) verfügbar ist.

## 9.5.3 Periodische Schwingungen

Harmonische Schwingungen, d. h. Sinus- oder Cosinusfunktionen verschiedener Parameter werden in der Natur durch Jahres- und Tagesperiodik erzeugt. Diese Schwankungen eignen sich mitunter als natürliche Tracer in dem die Veränderung der Schwingungsparameter Amplitude und Phasenverschiebung interpretiert werden, (SCHÖPKE 2007). Die Schwankungsfrequenz muss bereits bekannt sein ansonsten sind Softwarelösungen der Fourieranalyse einzusetzen.



Abb. 9.5-1: Periodisch schwingender Parameter y und Ersatzfunktionen.

Die Veränderung eines harmonisch schwingenden Parameters y(t) wird in erster Näherung durch eine Sinusfunktion, ggf. mit linearem Trend  $\gamma_T$ , beschrieben, Gl.(9.5-4).

$$y(t) = y_0 + A \cdot \sin(\omega \cdot (t - t_0 + \tau)) + \gamma_T \cdot (t - t_0)$$
(9.5-4)

Darin sind:

- y periodisch schwankender Wert
- y<sub>0</sub> Mittelwert
- A halbe Schwingungsamplitude
- to Bezugszeitpunkt
- T Schwingungsperiode (z. B. T = 1 a)
- τ Zeitverschiebung

 $2\pi\omega$  Kreisfrequenz

 $\gamma_T$  konstanter Trendfaktor

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \tag{9.5-5}$$

1 Jahr Periode entspricht  $\omega = 2\pi/365,25 \text{ d} = 0,0172 \text{ d}^{-1}$ ,

1 Tag Periode entspricht  $\omega = 2\pi/1 d = 6,28 d^{-1}$ .

Die Berechnung der Koeffizienten in Gl.(9.5-4) erfolgt über lineare Regression, nachdem diese über ein Additionstheorem zur Berechnung von Winkelsummen (BARTSCH 1972) in einen Summenausdruck überführt worden ist, Gl.(9.5-6).

$$y(t) = y_0 + A \cdot \cos(\omega \cdot \tau) \cdot \sin(\omega \cdot t) + A \cdot \sin(\omega \tau) \cdot \cos(\omega \cdot t) + \gamma_T \cdot (t - t_0)$$
(9.5-6)

Die Zeit wird auf den Beginn der Messungen normiert,  $t_0 = 0$ . Alle für eine Messstelle konstanten Größen ( $\tau$ , A) werden in den Koeffizienten des Regressionsansatzes zusammengefasst, Gl.(9.5-7):

$$y(t) = b_0 + b_1 \sin(\omega(t)) + b_{-1} \cos(\omega(t)) + \gamma_T \cdot (t)$$
(9.5-7)

Mit

y(t)=linearer Trendansatz $sin(\omega t)$ =1. Ansatzfunktion der Regressionsanalyse

$$\cos(\omega t) = -1$$
. Ansatzfunktion der Regressionsanalyse

Der Trend wird ausgeblendet. Der Koeffizientenvergleich mit Gl.(9.5-6) ergibt Gl.(9.5-8).

$$b_{0} = y_{0}$$
  

$$b_{1} = A \cdot \cos(\omega \cdot \tau) \qquad (9.5-8)$$
  

$$b_{-1} = A \cdot \sin(\omega \cdot \tau)$$

Daraus folgt die Zeitverschiebung  $\tau$ , Gl.(9.5-9).

$$\tau = \frac{1}{\omega} \cdot \arctan\left(\frac{\mathbf{b}_{-1}}{\mathbf{b}_{1}}\right) \tag{9.5-9}$$

und die halbe Amplitude A folgt aus dem berechneten  $\tau$ , Gl.(9.5-10).

$$A = \frac{b_1}{\cos(\omega \cdot \tau)}$$
(9.5-10)

Die Zeitverschiebung  $\tau$  gibt die Phasendifferenz bezüglich des gewählten Zeitbezuges t<sub>0</sub> an. Die Phasenverschiebungen zwischen zwei Messstellen (0 und 1) erhält man durch Differenzbildung, Gl.(9.5-11).

$$\Delta t = \tau(1) - \tau(0) \tag{9.5-11}$$

Ein Zeitvorlauf ( $\Delta t > 0$ ) kann wegen der Periodizität auch als eine Verzögerung interpretiert werden (365,25 d +  $\Delta t$  bei Jahresperiodik). Eine berechnete negative Amplitude entspräche folglich einer Verschiebung um  $\pi/2$  auf der Zeitachse.

## 9.6 Interpretation von UV/VIS-Spektren

# 9.6.1 Entzerrung von Spektren durch Zusammenführen von Messungen aus Verdünnungen

Die Konzentration lichtabsorbierender Stoffe in verdünnten Lösungen (Pkt. 7.1.2) ist über das Lambert-Beersche Gesetz mit der Lichtabsorption linear verknüpft, Gl.(9.6-1).

$$\mathbf{E}_{\lambda} = -\frac{1}{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{lg} \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}_{0}} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda} \cdot \mathbf{c}$$
(9.6-1)

mit

I, I<sub>0</sub>=Intensität des austretenden, bzw. eintretenden Lichtstrahls,

 $\epsilon_{\lambda}$  =Spezifischer Extinktionskoeffizient als lösungsmittelspezifische Stoffkonstante und Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ .

Die Extinktionskoeffizienten von Absorptionsbanden erstrecken sich meist über mehrere Größenordnungen, wodurch der Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen-Gesetzes bei der Messung nicht für alle Wellenlängen  $\lambda$  eingehalten wird. Der lineare Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Extinktionskoeffizienten lässt sich herstellen durch:

- o Entzerrung über nichtlineare Kalibrationskurven,
- o Verdünnung und Bezug auf unverdünnte Lösung

Die Entzerrung des nichtlinearen Bereiches ist nur begrenzt möglich, weshalb eine Verdünnungsreihe bevorzugt eingesetzt wird. Die im optimalen Messbereich liegenden Messwerte werden bei den sich überlappenden Messungen stärker als die am Rande des jeweiligen Messbereiches liegenden über die messgerätespezifische Funktion g(E) gewichtet. Die Wichtungsfunktion g(E) berücksichtigt die Genauigkeit des jeweiligen Messwertes. Dabei wird eine Gauß-Funktion verwendet, die im nichtlinearen Bereich gegen Null strebt und auch kleine Werte niedrig bewertet, Gl.(9.6-2).

$$g(E) = \exp\left(-8\frac{(E - E_0) \cdot (E - E_U)}{(E_o - E_U)^2}\right)$$
(9.6-2)

Mit den in der Praxis bewährten Parametern:

 $E_U = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ 

 $E_0 = 1.8 \text{ cm}^{-1}$ 

Die Wichtung Gl.(9.6-2) wurde derart gewählt, dass sie an den angegebenen Messbereichsgrenzen den Wert Eins annimmt. Das Maximum erreicht diese Funktion zwischen beiden Grenzen mit dem Wert 7,4. Die untere Grenze  $E_U$  berücksichtigt auch noch Werte nahe der Nachweisgrenze, Abb. 9.6-1.

245 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 9.6-1:Angewandte Wichtungsfunktion links und Konstruktion des Spektrums von Rhodamin<br/>B aus Messungen unterschiedlicher Verdünnung (KOCH et al. 2002).

Die zusammengesetzte Extinktion  $E_{m,\lambda}$  berechnet sich anschließend über das gewichtete Mittel, Gl.(9.6-3).

$$E_{m,\lambda} = \frac{\sum g(E) \cdot E_{\lambda}}{\sum g(E)}$$
(9.6-3)

Die Genauigkeit der Wichtung gibt die modifizierte Standardabweichung  $\sigma_{m,\lambda}$  wellenlängenabhängig an, Gl.(9.6-4).

$$\sigma_{m,\lambda} = \frac{\sum \left(g(E_{\lambda}) \cdot (E_{\lambda} - E_{m,\lambda})^{2}\right)}{\sum g(E_{\lambda})}$$
(9.6-4)

Dieser Fehlerbereich kann nur dort angegeben werden, wo mindestens zwei Messungen im auswertbaren Bereich liegen und dient dem Analytiker als Entscheidungshilfe über die Verwertbarkeit der Messungen.

#### 9.6.2 Zerlegung von Spektrenverläufen in Elementarbanden

Das UV/VIS-Spektrum E( $\lambda$ ) Gl.(7.1-12) wird in eine Summe von Elementarbanden vom Typ Gl.(7.1-14) zerlegt, Gl.(9.6-5).

$$E(\lambda) = \sum_{i=1}^{n} E_{\lambda}(i) = \sum_{i=1}^{n} \left[ E_{\max,i} \cdot \exp\left(-\operatorname{diff}_{i}^{2} \cdot \left(\frac{\lambda_{\max,i}}{\lambda} - 1\right)^{2}\right) \right]$$
(9.6-5)

Die nichtlinearen Elementarbanden bilden dabei die Ansatzfunktionen für vorgegebene  $\lambda_{max,i}$  und diff<sub>i</sub>, Gl.(9.6-6).

$$f_{i}(\lambda_{\max,i}, diff_{i}, \lambda) = E_{\max,i} \cdot exp\left(-diff_{i}^{2} \cdot \left(\frac{\lambda_{\max,i}}{\lambda} - 1\right)^{2}\right)$$
(9.6-6)

Bei der Anpassung der Elementarspektren an das gemessene und entzerrte und geglättete Spektrum werden die  $E_{max,i}$  über den Regressionsschritt erhalten. Im

nichtlinearen Anpassungsschritt werden jeweils die beiden Parameter  $\lambda_{max,i}$  und diffi variiert. Die Anpassung sich überlagernden Elementarbanden wird durch Erweiterung des Datensatzes um die 1. Ableitungen als Differenzenkoeffizienten präzisiert (Derivativ- oder Differenzial-Spektroskopie). In der Praxis hat sich eine Gewichtung der 1. Ableitungen mit dem Faktor 10 bewährt. Die Plausibilität ist in jedem Fall grafisch zu überprüfen und ggf. auch vom KRT-Minimum geringfügig abzuweichen.

Im Ergebnis der Anpassung werden die integralen Extinktionskoeffizienten als Konzentrationssynonyme angegeben, Gl.(7.1-29).

# 9.7 Anpassung von Durchbruchskurven zur Ermittlung von Reaktorparametern

## 9.7.1 Verweilzeitansätze für eine Stromröhre (EXCEL)

Ausgehend von der Ansatzfunktion Gl.(3.1-17) wird das Durchbruchsverhalten eines Tracers nach der Fließstrecke L mit der in EXCEL verfügbaren Normalverteilungsfunktion beschrieben, Gl.(9.7-1).

$$c(L,t) = A_0 \cdot \text{NORM.VERT}\left(v_A \cdot t; L; \sqrt{D_L \cdot t}; wf\right)$$
(9.7-1)

Diese Funktion liefert die integrierte Normalverteilung mit der Option wf = wahr und alternativ dazu die Dichtefunktion (Option wf = falsch), Abb. 9.7-1.





Nach Ersetzen der Fließstrecke L in Gl.(3.1-20) durch die Durchbruchszeit t<sub>0</sub> folgen die Konzentrationsverläufe Gl.(9.7-2) bzw. Gl.(9.7-3).

$$c\left(\frac{L}{v_{A}},t\right) = c(t_{0},t) = \frac{\frac{\Delta n}{A_{F}}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{v_{A}^{2} \cdot (t_{0}-t)^{2}}{2 \cdot D \cdot t}\right)$$
(9.7-2)

$$c(t_{0},t) = \frac{\frac{\Delta n}{A_{F}}}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{(t_{0} - \cdot t)^{2}}{2 \cdot \frac{D}{v_{A}^{2}} \cdot t}\right)$$
(9.7-3)

Zur Transformation in die Excelfunktion wird Gl.(9.7-3) umgeformt zu Gl.(9.7-4),

$$c(t_{0},t) = \frac{\frac{\Delta n}{A_{F}}}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot v_{A} \cdot \sigma_{t,Excel} \sqrt{t}} \cdot \exp\left(-\frac{(t_{0} - t)^{2}}{2 \cdot \sigma_{t,Excel}^{2} \cdot t}\right)$$
(9.7-4)

mit  $\sigma_{t,Excel}$ , Gl.(9.7-5).

$$\sigma_{t,Excel} = \frac{\sqrt{D_L}}{v_A} \qquad [\sqrt{Zeit}] \qquad (9.7-5)$$

Die Dichtefunktion (wf = falsch) übernimmt die verwendete Zeiteinheit, z.B. [1/d], Gl.(9.7-6).

$$c(t_0, t) = A_0 \cdot \text{NORM.VERT}(t; t_0; (\sigma_{t, \text{Excel}} \cdot \sqrt{t}), \text{wf} = \text{falsch})$$
(9.7-6)

Die Konzentration  $A_0$  beschreibt dabei die querschnittsflächennormierte Stoffzugabemenge  $\Delta n$ , Gl.(9.7-7),

$$A_{0}(wf = falsch) = \frac{\Delta n}{A_{F} \cdot v_{A}} \cdot \left[\frac{1}{Zeiteinheit, d}\right]$$
(9.7-7)

bzw. Gl.(9.7-8).

$$\frac{\Delta n}{A_{\rm F}} = A_0 (\text{wf} = \text{falsch}) \cdot v_{\rm A} \cdot [\text{Zeiteinheit}, d]$$
(9.7-8)

Die zugehörige Integralfunktion (wf = wahr) ist dimensionslos, Gl.(9.7-9).

$$\int_{0}^{t} c(t_{0}, t) \cdot \partial t = A_{0} \cdot \text{NORMVERT}(t; t_{0}; (\sigma_{t, \text{Excel}} \cdot \sqrt{t}); wf = \text{wahr})$$
(9.7-9)

Der gleiche Wert von A<sub>0</sub> ergibt sich aus dem Zeitintegral (wf = wahr) und lässt sich nach Gl.(9.7-8) ohne Berücksichtigung der Zeiteinheit entnehmen. Das Konzentrationsintegral hat die Einheit Konzentration-Zeit.

#### 9.7.2 Übertragung auf die durchflossene Wassersäule H

Für ein Leerrohr  $n_P = 1$ , bzw.  $v_A = v_f$  gilt für den Konzentrationsverlauf Gl.(9.7-10).

$$c\left(L,\frac{H}{v_{A}}\right) = \frac{\frac{\Delta c}{A_{F}}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot} \sqrt{H \cdot \frac{D}{v_{A}}}} \cdot \exp\left(-\frac{(L-H)^{2}}{2 \cdot H \cdot \frac{D}{v_{A}}}\right)$$
(9.7-10)

Umgeschrieben auf reale Filterstrecken  $(n_P < 1)$  ist deren Porosität mit zu berücksichtigen, Gl.(9.7-11),

$$c\left(L,\frac{H}{v_{f}}\right) = \frac{\frac{\Delta c}{A_{F}}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot} \sqrt{H \cdot \frac{D}{v_{f}}}} \cdot exp\left(-\frac{\left(L-\frac{H}{n_{P}}\right)^{2}}{2 \cdot H \cdot \frac{D}{v_{f}}}\right)$$
(9.7-11)

mit der Varianz für die Excelfunktion  $\sigma_{H,Excel}$ , Gl.(9.7-12).

$$\sigma_{\rm H,Excel} = \sqrt{\frac{\rm D_L}{\rm v_f}}$$
(9.7-12)

Daraus folgt die Konzentrationsfunktion Gl.(9.7-13).

$$c(L,H) = A_0 \cdot \text{NORM.VERT}(H;L;\sigma_{H,\text{Excel}} \cdot \sqrt{H}; wf)$$
(9.7-13)

#### 9.7.3 Zusammenhänge zwischen Funktions- und Prozessparametern

#### 9.7.3.1 Dispersivität

Die Funktionsparameter stehen mit den Prozessparametern in Zusammenhang, Gl.(9.7-14).

$$L = v_{A} \cdot t_{0} = n_{P} \cdot v_{f} \cdot t_{0}$$

$$D_{L} = \alpha_{L} \cdot v_{A}$$
(9.7-14)

Daraus folgt für den longitudinalen Diffusionskoeffizienten D<sub>L</sub> Gl.(9.7-15),

$$\mathbf{D}_{\mathrm{L}} = \boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{L}} \cdot \mathbf{v}_{\mathrm{A}} = \mathbf{v}_{\mathrm{A}}^{2} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{t,Excel}}^{2} = \mathbf{v}_{\mathrm{A}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{H,Excel}}^{2}$$
(9.7-15)

und für die Dispersivität  $\alpha_L$  Gl.(9.7-16).

$$\alpha_{\rm L} = v_{\rm A} \cdot \sigma_{\rm t, Excel}^2 = \sigma_{\rm H, Excel}^2 \tag{9.7-16}$$

#### 9.7.3.2 Stoffzugabe

Aus dem integralen Ansatz ergibt sich für die auf den Fließquerschnitt bezogene Stoffzugabe Gl.(9.7-17).

$$\frac{\Delta n(L,t)}{A_{F}} = \int_{0}^{t} c(L,H) \cdot \partial H = \int_{0}^{t} (v_{f} \cdot c(L,t)) \cdot \partial t$$
(9.7-17)

Umgerechnet auf die zeitintegrierten Werte der Anpassung folgen Gl.(9.7-18) und Gl.(9.7-19),

$$\int_{0}^{t} (c(\mathbf{L}, \mathbf{t})) \cdot \partial \mathbf{t} = \frac{\Delta n}{\mathbf{A}_{\mathrm{F}} \cdot \mathbf{v}_{\mathrm{A}}} \cdot \text{NORM.VERT} (\mathbf{t}; \mathbf{t}_{0}; \boldsymbol{\sigma}_{t, \text{Excel}} \cdot \sqrt{\mathbf{t}}; \text{wf} = \text{wahr})$$
(9.7-18)

$$\int_{0}^{t} (c(\mathbf{L}, t)) \cdot \partial t = \mathbf{A}_{0} \cdot \text{NORM.VERT}(t; t_{0}; \sigma_{t, \text{Excel}} \cdot \sqrt{t}; wf)$$
(9.7-19)

und für die fließquerschnittsbezogene Stoffzugabe Gl.(9.7-20).

$$\frac{\Delta n}{A_{\rm F}} = A_0 \cdot v_{\rm A} \tag{9.7-20}$$

Die Stoffzugabe bezieht sich auf den gesamten Fließquerschnitt, unabhängig von der Porosität.

#### 9.7.3.3 Konzentrationsspitze

Bei dem asymmetrischen Verlauf der Konzentration wird das Maximum kurz vor H = L bzw.  $t = t_0$  erreicht. Für die Maximalkonzentration bei  $t = t_0$  bzw.  $H/n_P = L$  gelten Gl.(9.7-21) bzw, Gl.(9.7-22).

$$c(L,t_0) = \frac{\frac{\Delta n}{A_F}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot t_0} \cdot v_A \cdot \sigma_{t,Excel}}$$
(9.7-21)

oder

$$c(L, n_{P} \cdot H = L) = \frac{A_{0}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \frac{L}{v_{A}} \cdot \sigma_{H, Excel}}} = \frac{A_{0}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot t_{0}} \cdot \sigma_{H, Excel}}$$
(9.7-22)

## 9.7.4 Überlagerung von Durchbrüchen

Ein komplizierter Durchbruchsverlauf setzt sich aus der Summe mehrerer Einzeldurchbrüchen zusammen, Gl.(9.7-23) und Abb. 9.7-2 für drei Ereignisse. Der gleiche Ansatz kann auf die zeitintegrierten Konzentrationen (wf = wahr) und/oder die durchflossene Wassersäule H übertragen werden. Die Parameter der Ansatzfunktionen lassen sich über den Anpassungsalgorithmus Pkt 9.1.2.2 ermitteln.

$$c(L, t) = c_{0} + A_{1} \cdot \text{NORM VERT}(t; t_{01}; (\sigma_{t, \text{Excel}, 1} \cdot \sqrt{t}), \text{wf} = \text{falsch}) + A_{2} \cdot \text{NORM VERT}(t; t_{02}; (\sigma_{t, \text{Excel}, 2} \cdot \sqrt{t}), \text{wf} = \text{falsch}) + A_{3} \cdot \text{NORM VERT}(t; t_{03}; (\sigma_{t, \text{Excel}, 3} \cdot \sqrt{t}), \text{wf} = \text{falsch})$$
(9.7-23)



Abb. 9.7-2: Überlagerung von drei aufeinanderfolgenden Durchbruchsfunktionen (nichtmaßstäblich).

Eine Unterscheidung zwischen zwei Konzentrationssprüngen ist praktisch erst nach dem Auftreten von zwei Wendepunkten, bzw. zwei Konzentrationsmaxima der Dichtefunktion möglich, Abb. 9.7-3.



Abb. 9.7-3: Überlagerung von zwei Konzentrationssprüngen mit unterschiedlichen Retardationen (nichtmaßstäblich).

Davor erscheint die Überlagerung als ein Konzentrationssprung mit größerer Dispersion.
# 9.8 Parametrisierung des Grundwasserleiters

# 9.8.1 Korngrößenanalysen

Die Korngrößenverteilung von technischen Filtermaterialien wird durch Trockensiebung (meist nach DVGW Arbeitsblatt W113, DVGW Regelwerk 1983) bestimmt. Die verwendeten Siebtürme enthalten bis zu 10 Siebe mit von oben nach unten abnehmenden Siebnennweiten. Schwingungen versetzen das zu klassierende Gut in Wurfbewegung, wodurch kleinere Partikel zu den Sieböffnungen transportiert werden und durch diese hindurchfallen, bis die Siebnennweite  $d_{Sieb} < d_{Partikel}$  erreicht ist. Für die Dauer des Siebvorganges werden in der jeweiligen Bedienungsvorschrift optimale Werte angegeben.

Die Berechnung des äquivalenten Durchmessers erfolgt über die numerische Integration der Kornverteilung mit den Siebdurchgängen als Stützstellen. Die Genauigkeit kann erhöht werden, wenn das Integrationsverfahren den Kurvenverlauf zwischen den Stützstellen optimal interpoliert, Pkt. 4.1.2. Das Feinkorn  $w(d_{min})$ , muss zunächst der aus der Oberflächenberechnung ausgeblendet werden.

# 9.8.2 Parametrisierung der Kugelschüttung aus Korngrößenanalysen

# 9.8.2.1 Integration der Sieblinie

Der äquivalente Korndurchmesser  $d_K$  wird über die Integration der Sieblinie in dem vorgegebenen Siebbereich  $[d_{min}, d_{max}]$  berechnet, Gl.(4.1-6). Mit  $d_{min}$  werden wahrscheinlich nicht strömungswirksame Feinkornbereiche ausgeschlossen.  $d_{max}$  wird oberhalb der größten Siebfraktion gewählt.

$$\frac{1}{d_{K}} = \int_{d\min}^{d\max} \frac{\partial w(d)}{d}$$
(4.1-6)

Die Siebuntergrenze  $d_{min}$  wirkt sich empfindlich auf den äquivalenten Korndurchmesser aus, die Obergrenze  $d_{max}$  dagegen meist wenig. Die numerische Integration stützt sich dabei auf die Durchmesser des verwendeten Siebsatzes. Je weiter die Abstände zwischen den verwendeten Siebdurchmesser (Maschenweiten) sind, desto ungenauer wird die numerische Integration.

# 9.8.2.2 Lineare Interpolation mit der Trapezmethode

Das in seinem Durchmesser nicht definierte Unterkorn  $d < d_{min}$  wird zunächst ausgeblendet und der Rest auf 100% gesetzt, Gl.(9.8-1).

$$\frac{1}{d_{K}} = \left(\frac{1}{1 - w(d_{\min})}\right) \cdot \sum \frac{w(d_{i}) - w(d_{i-1})}{0.5 \cdot (d_{i} + d_{i-1})}$$
(9.8-1)

Je mehr der zwischen den Stützstellen liegende Kurvenverlauf von der Geraden abweicht, desto höher ist der Integrationsfehler. Dieser vergrößert sich auch mit zunehmender Intervallbreite.

### 9.8.2.3 Geometrische Interpolation

Die geometrische Interpolation geht davon aus, dass sich die Sieblinien im Feinkornbereich in doppelt logarithmischer Darstellung häufig linearisieren lassen, Gl.(9.8-2).

$$\frac{1}{d_{K}} = \left(\frac{1}{1 - w(d_{\min})}\right) \cdot \sum \frac{w(d_{i}) - w(d_{i-1})}{(d_{i} \cdot d_{i-1})^{0.5}}$$
(9.8-2)

## 9.8.2.4 Exponentielle Interpolation:

Dieser Interpolation liegt die näherungsweise Ähnlichkeit mit exponentiellem Verlauf zu Grunde, Gl.(9.8-3).

$$\frac{1}{d_{K}} = \left(\frac{1}{1 - w(d_{\min})}\right) \cdot \sum \frac{w(d_{i}) - w(d_{i-1})}{\ln\left(\frac{d_{i}}{d_{i-1}}\right)}$$
(9.8-3)

## 9.8.2.5 Verwendung von Daten aus der Kornverteilungskurve

SCHÖPKE (2007) empfahl ein Verfahren über die Mehrfachanwendung der Keplerschen Fassregel mit zehn aus der Kornverteilungskurve zu entnehmende Stützstellen, Gl.(9.8-4).

$$\frac{6}{d_{K}} = \frac{0.4}{d_{95}} + \frac{0.5}{d_{90}} + \frac{1.6}{d_{70}} + \frac{0.8}{d_{50}} + \frac{1.6}{d_{30}} + \frac{0.44}{d_{10}} + \frac{0.16}{d_8} + \frac{0.09}{d_6} + \frac{0.2}{d_{35}} + \frac{0.05}{d_1}$$
(9.8-4)

Gl.(9.8-4) berücksichtigt besonders den Feinkornanteil mit hoher Oberfläche bis zu 1 % Siebdurchgang für Filtermaterialien in Schnell- und Langsamfiltern.

#### 9.8.3 Zerlegung zusammengesetzter Kornverteilungen in mehrere Normalverteilungen

Komplexe Kornverteilungen lassen sich nach dem Algorithmus Pkt. 9.1.2.2 über eine Summe von Verteilungsfunktionen Gl.(4.1-20) anpassen. Im Unterschied zur Anpassung von Konzentrationsdurchbrüchen (Pkt. 9.7) ist die Varianz  $\sigma$  eine für die Verteilung charakteristische Größe, die mit der Ungleichförmigkeit U verknüpft ist, Pkt. 4.1.2.3.

# 9.8.4 Bestimmung der Porosität aus elektronenmikroskopischen Schnitten und tomografischen Untersuchungen

Für die Charakterisierung von Porenstrukturen liegen eine Reihe ausgereifter Methoden, wie Mikrofokus-Röntgen-CT-Systeme mit angeschlossener Bildverarbeitungssoftware vor. Meist muss aber auf einfachere elektronenmikroskopische Verfahren zurück-

gegriffen werden. Bei der Bestimmung der Porosität aus elektronenmikroskopischen Schnitten wird der Porenraum von der Matrix abgegrenzt. Das erfolgt über die Definition eines Schwellwertes der die Grautöne der Feststoffmatrix oder dem Porenraum zuordnet. Dadurch, dass jedes Bild bezüglich Kontrast und Helligkeit unterschiedlich ausfällt, muss diese Schwelle (Treshold, numerischer Parameter der Graustufe in der Bildauswertung) zwischen Korn- und Porenraum individuell festgelegt werden, Abb. 9.8-1.



Abb. 9.8-1: Histogramm von zwei Gefügeschnittbildern mit der Auswahl der Schwelle (Treshold) für das Gefüge\_1. Aus der Aufnahme von Gefüge\_2, bestehend aus unterschiedlichen Materialien (Quarz, Alumosilikate, ...), lässt sich keine Porosität bestimmen.

Die Porosität wird anschließend über Pixelzählung des in eine Binärdatei überführten auswertbaren Bildes bestimmt, Abb. 9.8-2.



Abb. 9.8-2: Oben: Gefügeschnitt (links) und für die Pixelzählung vorbereitetes Schnittbild mit schwarzen Porenräumen (rechts, SCHÖPKE et al. 2020). Unten: Invertiertes Binärbild und extrahiertes Porenraumprofil einer gesinterten sandsteinanalogen Glaskugelschüttung (HAN et al. 2019). Aus der Grenzflächenlänge im Schnitt lässt sich die spezifische Phasengrenzfläche bestimmen.

Meist besteht ein breiter Abstand zwischen beiden Phasen, was eine eindeutige Überführung in schwarze oder weiße Pixel ermöglicht. Anschliffe verschiedener Minerale lassen das nicht zu, Tab. 9.8-1. Die Unterscheidung zwischen verschiedenen Mineralen (Quarz, Alumosilikat, Pyrit) auf Grund ihrer Grautonabstufungen ergibt keine reproduzierbaren Ergebnisse. Nur in Einzelfällen lassen sich verschiedene Phasen quantifizieren. Im Beispiel von Gefüge\_2 ist die Zuordnung verschiedener Minerale auf definierte Graustufen nicht möglich.

Tab. 9.8-1:Gefüge\_2 mit unterschiedlichen Schwellen (Treshold) für die Unterscheidung in Matrix<br/>und Porenraum. Das Alumosilikat erscheint optisch heterogen, wodurch es sich nicht in<br/>einem eingegrenzten Helligkeitsbereich quantifizieren lässt.



#### 9.8.5 Ermittlung von Anisotropien aus Bohrkernen von Porengrundwasserleitern

Auf Grundwasserfließstrecken ist der Strömungsquerschnitt durch Steine Schlufflinsen, so genannte Toträume blockiert, die die für die Transportmodellierung einbeschriebenen Stromröhren nicht enthalten, Abb. 2.2-1. Aufschluss über die Lagerung und Textur von Grundwasserleitern können Schichtenverzeichnissen und Bohrkerne geben, komplettiert durch an ausgewählten Tiefen vorgenommenen Korngrößenanalysen, elektronenmikroskopischen Gefügeuntersuchung (Pkt. 9.8.4), chemischen Beschaffenheiten und weiteren Untersuchungen. Die ermittelten Porositäten, ggf. mit Kornform und mineralogischen Zusammensetzungen, werden anschließend auf das gesamte Tiefenprofil extrapoliert. Die häufig anzutreffende Feinschichtung in Bereichen weniger Millimeter erscheint in den Sieblinien als vergrößerte Ungleichförmigkeit. Diese gutsortierten Korngefügestrukturen sind häufig weitgehend vom Partikeldurchmesser unabhängig selbstähnlich, wodurch die elektronenmikroskopisch bestimmte Porosität auf die makroskopische Schicht übertragen werden kann. Die in den Schichtenverzeichnissen enthalten Informationen über Toträume oder wenig durchlässige Schichten werden aus dem durchflossenen Querschnitt herausgerechnet, Abb. 9.8-3. Diese auf den jeweils durchströmten Tiefenbereich bezogene Porosität entspricht der Makroporosität n<sub>Pm</sub>.

SCHÖPKE et al. (2020) übertrugen damit aus k<sub>f</sub>-Tiefenprofilen einer Erkundungsbohrung die longitudinale Dispersion  $\alpha_L$ , die durch Tracerversuche bestätigt weden konnten, Abb. 9.8-3.



Abb. 9.8-3: Aus dem Schichtenverzeichnis mit einzelnen Stromröhren übertragene Makroporosität n<sub>Pm</sub>. Die gut sortierten Körnungen (rechts) weisen meist eine höhere Porosität als die daraus hergestellten Korngemische (links) auf, SCHÖPKE et al. (2020).

#### 9.8.6 Kationenaustausch von Lockergesteinen und Böden

Die Bodenkunde bezeichnet das durchwurzelbare Gemisch aus Mineralpartikeln (Sand, Tonminerale Sesquioxide, ...) und organischen Stoffen (Humus) als Substrat. Diesem werden Kationenaustauschvorgänge zugeordnet, die als Neutralaustausch ablaufen, Gl.(6.5-31) und Gl.(6.5-32). Die Summe der austauschbaren Kationen wird experimentell durch den Austausch mit einer Neutralsalzlösung bestimmt (z. B. KCl oder NH4Cl). Die Kationenaustauschkapazität (KAK, T-Wert, [mmol/kg]) ist ein Maß für die austauschbaren Kationen und damit Anzahl der negativen Bindungsplätze von Kationenaustauschern im Boden.

Die *potentielle Kationenaustauschkapazität* als die maximale Anzahl von freien Kationenbindungsplätzen, bezieht sich auf die Kationenaustauschkapazität bei einem *neutralen* pH-Wert (pH = 8,1) des Bodens (DIN ISO 13536). Internationale Klassifikationen (FAO-UNESCO, US-Soil-Taxonomy) bestimmen die potentielle Kationenaustauschkapazität bei pH = 7.

Die *effektive Kationenaustauschkapazität* bezeichnet die Anzahl der tatsächlichen freien Kationenbindungsplätze je nach entsprechendem pH-Wert des Bodens (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992). Die effektive Kationenaustauschkapazität wird über die Kon-

zentrationen der durch Ammoniumionen verdrängten Kationenladungen und Wasserstoffionen ermittelt.

Diese Vorstellungen von Neutralaustausch von Ionen der Porenlösung mit an der Feststoffmatrix gebundenen können nicht vollständig auf Filter und Grundwasserleiter übertragen werden. Die Übertragung der Kationenaustauschkapazität (KAK) auf die Adsorptionskapazität gibt nur eine Orientierung, SCHÖPKE et al. (2020).

# 9.9 Plausibilität von Analysen- und Versuchsdaten

#### 9.9.1 Korrektur des gemessenen Redoxzustandes bei der Analysenplausibilitätsprüfungen über PHREEQC

Vor geochemischen Modellierungen sollten die verwendeten Analysen auf Plausibilität geprüft werden. Vor allem anoxische Grundwässer reagieren empfindlich auf vorgegebene Redoxpotenziale. Das gemessene Redoxpotenzial setzt sich aus der Summe von Redoxreaktionen zusammen, deren mittleres Potenzial mit der Platinelektrode gegen eine Referenzelektrode abgegriffen wird. Die Referenz wird auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet. Die Redoxgleichgewichte stellen sich an der Platinelektrode sehr langsam ein und der Messwert entspricht nicht immer dem Gleichgewichtszustand. Deshalb weicht die aus der gemessenen Redoxspannung berechnete Elektronenaktivität (pE-Wert) häufig von den hydrochemischen Verhältnissen ab, in deren Folge sich rechnerisch instabile Zusammensetzungen berechnen. Das äußert sich in unplausiblen Simulationsergebnissen, wie der Oxidation von Eisen(II), der Übersättigung von Eisenhydroxid oder einer berechneten Sulfidschwefelbildung aus Sulfat. Um dieses zu vermeiden, bietet PHREEQC die Möglichkeit den Redoxzustand nach gemessenen Redoxpaaren zu korrigieren, Tab. 9.9-1.

Tab. 9.9-1:Randbedingungen für die Festlegung des Redox-Zustandes.1)Redoxmessung,2)anoxische Grundwässer mit Spuren von Eisen(III)hydroxid,3)sulfatreduzierendeGrundwässer,4)Oberflächenwässer mit Sauerstoff.

Nr.	Bezeichner		Randbedingung
1)	#	pЕ	gemessene Redoxspannung
2)	redox	Fe(2)/Fe(3)	mit Fe(3) aus dem Eisenhydroxidgleichgewicht und pH-Wert
3)	redox	S(-2)/S(6)	Analysendaten aus sulfatreduzierendem Milieu
4)	redox	O(-2)/O(0)	Analysendaten aus oxischem Milieu (Oberflächenwasser)

#### 9.9.2 Gleichgewichtseinstellung im Batch-Ansatz (Isotherme)

Phasengleichgewichte lassen sich mit verschiedenen Methoden herstellen und untersuchen. Am einfachsten ist die Untersuchung eines bereits eingestellten Gleichgewichtszustandes. Der Nachteil: Es lassen sich selten funktionale Abhängigkeiten, wie z.B. Isothermen aus wenigen gemessenen Zuständen ermitteln.

In mehrern Batch-Ansätzen werden dabei einer Ausgangslösung steigende Dosen von Adsorbens zugegeben oder alternativ unterschiedliche Ausgangslösungen mit einer Adsorbensdosis eingesetzt. Aus der Konzentrationsdifferenz und der Adsorbensdosis berechnet sich die Gleichgewichtsbeladung, die der Gleichgewichtskonzentration gegenübersteht.

Meist wird die Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösungs- und Feststoffphase erst durch intensives Schütteln oder Rühren ermöglicht. Störende Gefügestörungen können über Verwendung von Kreislauffiltern umgangen werden. Speziell bei der Untersuchung von Adsorptionsgleichgewichten ist zu beachten:

- Die Adsorptions- (oder Desorptions-)isotherme liefert nicht zwangsläufig eine Information über die Reaktionen, die an dem Sorptionsphänomen beteiligt sind.
- Die Reaktionszeit bis zur Gleichgewichtseinstellung ist sorgfältig auszuwählen. Überlagerte irreversible Reaktionen können zu Fehlinterpretationen führen.
- Der Konzentrationsbereich der zurückzuhaltenden Substanz ist derart zu wählen, dass die Konzentrations- und Beladungsdifferenzen mit akzeptablen Unsicherheiten bestimmt werden können.
- Das chemische Milieu, insbesondere konkurrierende Vorgänge sind messtechnisch einzuschließen.

# 10 Anwendungen

#### **10.1** Filterdimensionierung

#### 10.1.1 Korngerüst

Mit den hier zusammengestellten Grundlagen lassen sich Filterkonfigurationen verfahrenstechnisch bewerten. Die unterschiedlichen Konfigurationen von Filterfließstrecken werden nachfolgend an zwei Beispielen demonstriert.

- a) Schnellfilter zur Grundwasseraufbereitung
- b) Grundwasserstromröhre
- c) Differenziallaborfilter mit Grundwasserleitermaterial b)

Die Dimensionierung des Schnellfilters liegt im Bereich der zur Grundwasseraufbereitung üblichen Technik. Naturnahe Anwendungen lassen sich über die Definition von Stromröhren auf Filterreaktoren reduzieren. Die für den Vergleich ausgewählte Grundwasserstromröhre beschreibt einen Fließquerschnitt von 4 m Tiefe und 10 m Breite, die einer Grundwassermessstelle zugeordnet werden kann, Tab. 10.1-1.

258
Ralph Schöpke

		Parameter		Einheit	Gl.	а	b	с
et L: Schicht-	Durchmesser	d <sub>F</sub>	m		2,0	7,14	0,081	
	Fläche	$A_{\rm F}$	m <sup>2</sup>		3,1	40	0,0052	
	Schicht-	Länge	L	m		2,0	200	0,108
Filter	↑länge (~höhe)	Volumen = 1 BV	VR	m <sup>3</sup>	(2.2-1)	6,3	8000	0,00056
		Masse, trocken	m <sub>Pr</sub>	kg		10053	14,4.106	1,00
		Schüttdichte	ρs	kg/dm <sup>3</sup>	(2.2-5)	1,6	1,8	1,8

Tab. 10.1-1:	Reaktordimensionen und Filterschüttung. (Vorgegebene Maße fett und davon nach den
	angegebenen Gleichungen abgeleitete Größen blau, unplausibles rot).

Poröse Grundwasserleiter aus Material mit breiten Kornverteilungen weisen meist auch eine kleinere Porosität auf, Tab. 10.1-2.

Tab. 10.1-2: Vorgaben zum Korngerüst.

	Parameter		Einheit	Gl.	а	b	c
	Korndichte	ρss	kg/dm <sup>3</sup>	(2.2-9)	2,5	2,5	2,5
	Porosität (Gerüst)	n <sub>PG</sub>	%	(2.2-6)	36	28	28
	Porenvolumen	VP	m <sup>3</sup>		2,3	2240	0,00016
	Phasenverhältnis, gesättigt		L/kg	(2.2-10)	0,23	0,16	0,16

Aus den Kornverteilungen wird eine repräsentative Kugelschüttung konstruiert, Tab. 10.1-3.

Tab. 10.1-3: Parameter des Modells einer idealen Kugelschüttung.

	Parameter		Einheit	Gl.	а	b	c
	Korndurchmesser		mm		1,0	0,38	0,38
	geom.Faktoren		1	(3.4-19)	0,95	0,95	0,95
	wirksamer Korndurchmesser		mm		0,95	0,36	0,36
	spez. Oberfläche		m²/kg	(3.4-10)	2,53	6,65	6,65
	innere Oberfläche	O <sub>F</sub>	$m^2/m^3$	(3.4-12)	4040	11900	12000
	Filteroberfläche	O <sub>R</sub>	m <sup>2</sup>	(3.4-11)	25·10 <sup>3</sup>	96·10 <sup>6</sup>	6,6
	minimale Porenverengungen	dP,min	mm	(3.4-3)	0,15	0,056	0,056
	Adsorptionsschicht	d <sub>ads</sub>	μm	Pkt. 4.1.1	0,5	0,5	0,5
	fixiertes Porenvolumen	$\Delta n_{\rm P}$	%		0,2	0,6	0,6

Die Adsorptionswasserschicht  $d_{ads}$  wurde von BUSCH et al. (1993) als Richtwert übernommen. Der idealen Kugelschüttung äquivalent ist das Rohrbündelmodell, Tab. 10.1-4.

Parameter	Einheit	Gl.	а	b, c	
d(Zylinderpore)	d <sub>p</sub>	mm	(3.4-17)	0,36	0,094
Tortuosität	$\mathbf{f}_{\mathrm{L}}$	1	(3.5-20)	1,44	1,44

Die Tortuosität für das äquivalente Rohrbündel wird mit  $f_L = 1,44$  vorgegeben.

Die Fließeigenschaften der Porenlösung werden hauptsächlich von der Temperatur bestimmt, während gelöste anorganische Ionen eine untergeordnete Rolle spielen, Tab. 10.1-5.

Tab. 10.1-5: Angaben zum strömenden Medium (wässrige Lösung).

Parameter	Einheit	Gl.	а	b, c	
Temperatur	Temp	°C		10,0	10,0
Erdbeschleunigung	g	m/s <sup>2</sup>		9,81	9,81
kinematische Viskosität	ν	m²/s	(2.3-40)	1,3.10-6	1,3.10-6
dynamische Viskosität	η	kg/(s·m)	(2.3-39)	0,0013	0,0013
gelöste Salze		g/kg		0,5	1,5
Dichte	$\rho_{W}$	kg/L	(2.3-37)	1,0001	1,0009

Aus den Fließeigenschaften der Porenlösung und der Größe der Scherfläche leiten sich die verfahrenstechnisch relevanten und hydraulischen Eigenschaften der Filterschüttung ab, Tab. 10.1-6.

Tab. 10.1-6:Größen durchströmter Filter.

	Parameter		Einheit	Gl.	а	b	с
*0	Durchströmte Porosität n <sub>PG</sub>		1		0,36	0,27	0,27
	Volumenstrom Q <sub>R</sub>		m³/h		31,4	0,94	0,0008
[]	Filtergeschwindigkeit v		m/h	(2.2-2)	10	0,024	0,16
h <sub>f</sub> v <sub>f</sub> , t <sub>F</sub>	Abstandsgeschwindigkeit	VA	m/h	(2.2-7)	27,9	0,086	0,57
v <sub>A</sub> , VWZ	Raumzeit	t <sub>F</sub>	h	(2.2-3)	0,2	8470	0,70
$\bigcirc$	Verweilzeit	VWZ	h	(2.2-8)	0,072	2320	0,19
			d			96,7	
•	Reynoldszahl	Re	1	(3.5-3)	3,2	0,0025	0,016
	Durchlässigkeit	$\mathbf{k}_{\mathrm{f}}$	m/s	(3.5-17)	<b>5,0</b> <sup>-10-3</sup>	2,56.10-4	2,56.10-4
	Filterwiderstand	$\mathbf{h}_{\mathrm{f0}}$	m	(3.5-19)	1,14	5,13	0,018
	Filtrationsparameter F		h/m	(3.3-25)	808	$101.10^{6}$	8324
	Filterwiderstand, beladen	$\mathbf{h}_{\mathrm{f}}$	m	(5.2-16)			
	Diffusionskoeffizienten	D	m <sup>2</sup> /s	Pkt. 2.3.6.3	9,2·10 <sup>-10</sup>	<b>6,5</b> · <b>10</b> <sup>-10</sup>	<b>6,5</b> · <b>10</b> <sup>-10</sup>

Aus der Auswahl von Diffusionskoeffizienten wird dem Enteisenungsfilter (a) ein Wert für die Molmasse des Eisens M = 56 g/mol zugeordnet, Gl.(2.3-42), während für die Grundwasserstromröhre der Mittelwert (10°C) für gelöste Ionen verwendet wird. Hier zeigt sich der orientierende Charakter dieser Kalkulationen. Die Stoffübergangskinetik über Diffusion durch eine ruhende Grenzschicht (Filmkinetik), die vom Strömungs260 Ralph Schöpke

zustand und dem Diffusionskoeffizienten bestimmt werden, lassen sich nur orientierend angeben, Tab. 10.1-7.

	Parameter		Einheit	Gl.	а	b	с
	Schmidt	Sc	1	(3.6-8)	1402	2000	2000
Grenzfilm	Sh(eff)	Sh	1	(3.6-7)	30	0,4	0,8
Lösung	Stoffübergangskoeff.	β	m/s	(3.6-17)	1,6.10-5	2,5.10-7	5,6.10-7
bulk	Grenzschicht	δ	μm	(3.6-6)	57	2631	1168
	Längenexponent	$\lambda_{L}$	1/m	(8.1-9)	24	450	150
	Zeitexponent	$\lambda_t$	1/h	(8.1-9)	660	39	87
	Halbwertslänge	L(1/2)	mm	(8.1-10)	29	1,5	4,5
	Halbwerts-VWZ	t(1/2)	S	(8.1-10)	3,8	64	29

Tab. 10.1-7: Kalkulation der Filmdiffusion.

Die Grenzschichtdicke  $\delta$  ist eine fiktive Größe, die aus der Modellvorstellung von der Filmkinetik folgt und gelegentlich auch größer als der Zylinderporendurchmesser d<sub>P</sub> berechnet wird, was keine Relevanz hat. Die für D<sub>L</sub> = 0 angegebenen Längen- und Zeitexponenten  $\lambda_L$  und  $\lambda_t$  werden durch Dispersion erhöht, Pkt. 8.2.1, Gl.(8.2-15).

#### 10.1.2 Verweilzeitverhalten

Das Verweilzeitverhalten von Filtern wird über mixed cell-Modelle abgeschätzt. Daraus lassen sich ggf. Vorgaben für Tracerversuche ableiten und/oder Fließstreckenmodelle (PHREEQCx,  $n_{cell}$ , mixrun) entwerfen. Dazu werden jeweils drei Szenarien betrachtet, Tab. 10.1-8, Abb. 10.1-1 und Abb. 10.1-1. Die Dispersivitätsschätzung nach dem Korngerüst (GIMBEL 1984), Gl.(4.3-12) ist unrealistisch, weil auf längeren Fließstrecken bereits Makrodispersionsvorgänge wirken. Über die Rührstufenzahl lassen sich realistische Dispersivitäten einstellen. Kleine  $n_{cell}$  haben den Nachteil geringer längen- und zeitlicher Auflösung. Das kompensiert PHREEQCx durch zwischengeschaltete Mischungsschritte *mixrun*. Allerdings lässt sich die gewünschte Dispersivität nur annähernd einstellen, Tab. 10.1-8-mixes cells.



Abb. 10.1-1: Verweilzeitszenarien für Schnellfilter. Dirac-Impuls rot und Durchbruchsfront schwarz. Links: Längsprofile der Tracerkonzentration nach 50 % der Verweilzeit, und den Szenarien a1 gepunktet, a2 durchgezogen und a3 gestrichelt. Die Konzentrationsabnahme bei Filmkinetik, einer Kornoberflächenkonzentration NULL und idealer Kolbenströmung ( $D_L = 0$ ) für den Längenexponent  $\lambda_L$ , Tab. 10.1-7 ist blau eingezeichnet. Rechts: Durchbruchskurven an L= 2 m.

Tab. 10.1-8:Transportverhalten mit Parameterermittlung für ein *mixed cell*-Modell. Die Szenarien<br/>al und b1 verwenden die axiale Dispersionskoeffizienten  $D_L$  von Wasseraufbereitungs-<br/>filtern (GIMBEL 1984), Gl.(4.3-12). Die anderen Szenarien berechnen  $D_L$  nach der<br/>Anzahl von Rührstufen (*mixed cells*).

Parameter			Gl.	al	a2	a3	b1	b2	b3
Rührstufenzahl	n <sub>cell</sub>	1	(3.2-7)	526	100	20	139000	100	20
Rührstufenlänge	L <sub>cell</sub>	m	(3.2-9)	0,0038	0,02	0,1	0,0014	2,0	10
VWZ <sub>cell</sub>	t <sub>cell</sub>	h	(3.2-10)	0,000136	0,000716	0,00358	0,017	23,2	116
Bodenstein-, Peclet-Zahl (>20)	Bo=Pe	1	(3.2-6)	1053	200	40	277000	200	40
Dispersivität	$\alpha_{L}$	m	(4.3-11)	0,0019	0,01	0,05	0,00072	1	5
axialer Diffusions-			(4.3-10)		7,8.10-5	3,9.10-4		2,4.10-5	1,2.10-4
koeffizient	DL	m²/s	(4.3-12)	1,5.10-5			<b>1,8</b> ·10 <sup>-8</sup>		
mixed cells	mixrun	1	(3.3-2)	1	2	2	2	2	2
PHREEQCx	$\alpha_L$	m	(3.3-3)	0,0013	0,013	0,067	0,048	1,33	6,7



Abb. 10.1-2: Verweilzeitszenarien für die Grundwasserstromröhre. Dirac-Impuls rot und Durchbruchsfront schwarz. Links: Längsprofile der Tracerkonzentration nach 50 % der Verweilzeit t, der Konzentrationsabnahme nach  $\lambda_L$  blau und den Szenarien b1 gepunktet, b2 durchgezogen, b3 gestrichelt. Rechts: Durchbruchskurven an L= 200 m.

#### 10.1.3 Keislaufreaktor

Kreislaufreaktoren mit Differenzialfiltern eignen sich für die zeitliche Spreizung schnell ablaufender Reaktionen. SCHÖPKE (2024) beschreibt Methoden zur Herstellung von Gleichgewichten zwischen Porenlösung und nahezu ungestörter Feststoffmatrix aus Filtern und Porengrundwasserleitersedimenten.

262
Ralph Schöpke

Abb. 10.1-3:	Parameter für Kreislaufreaktoren ohne Teildurchlauf der Dimensionierung c mit dem
	Aaterial a und b nach Pkt. 3.3.2

	Parameter		Einheit	Gl.	а	b
	Teildurchlauf	α	%		0 0	0 0
	Filter: Porenvolumen	V <sub>P</sub>	L		0,20	0, 156
Δc	Mischreaktorvolumen	V <sub>MR</sub>	L		1 2	1 2
Vp mixed cell	Kreislauf: Volumenstrom	Q <sub>R</sub>	L/h		52	0, 8
	System: Durchfluss	Q <sub>MR</sub>	mL/h		0	0
	Filterverweilzeit	VWZ	h		0,04	0,19
	Mischreaktorraumzeit	t <sub>MR</sub>	h	(2.2-8)	0,02	1,25
	Zeitspreizung	t <sub>MR</sub> /VWZ		(10.1-1)	5,02 10	6,56 13
	Faktor		1		0	0
	Diffusionsstrom	r/\Dc	L/h	(3.3-8)	0,013	13,3

# 10.2 Grundwasseraufbereitung über Enteisenung, Entmanganung und Entsäuerung

#### **10.2.1** Unterscheidung von Enteisenungsfiltrationen

Eisenumsätze in der Umwelt laufen meist im Grenzbereich zwischen anoxischem und oxischem Milieu ab. Verschiedene Eisenminerale wechselwirken dabei über Adsorption und/oder Bildung fester Lösungen mit weiteren, oft in Spuren vorliegenden Species in der Lösung. Eisen und seine Verbindungen gehören damit zu den Kernelementen wichtiger globaler Stoffkreisläufe. Diese Prozesse bestimmen auch die konventionelle Grundwasserenteisenung im oxidierenden Milieu. Man unterscheidet:

Homogene Eisen(II)oxidation

Nach Sauerstoffzugabe zum anaeroben Grundwasser beginnt die homogene Eisen(II)oxidation. Das dabei gebildete Eisen(III) fällt kolloidal bis partikulär (Flocken) aus. Dabei beschleunigen autokatalytische Prozesse an den gebildeten Phasengrenzflächen den Vorgang. Beobachtungen zeigten, dass nach dem Gasaustausch ausgefallene Sideritpartikel besonders schnell oxidiert werden. Technologisch ist der Anteil kolloidpartikulären Eisen(III) nach der Belüftung von Bedeutung.

#### ► Eisen(II)filtration

Die Eisen(II)oxidation wird an Eisenhydroxidoberflächen katalysiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit liegt weit über der der homogenen Oxidation. Dabei reagiert adsorbiertes Eisen(II) mit Luftsauerstoff und bildet erneut katalytisch wirksames Eisenhydroxid. Da die Filtrationsleistung mit ansteigendem pH-Wert zunimmt, wirkt sich ein vorgeschalteter intensiver CO<sub>2</sub>-Austrag durch Belüftung positiv aus.

#### ► Eisen(III)- und Eisen(II/III)filtration

Nach Beobachtungen werden bis zu 80% kolloidem Anteil an der Eisengesamtkonzentration, d. h. mindestens 20% Eisen(II), laufzeitstabil und druckstoßresistent noch durch die Eisen(II)filtration entfernt. Bei höheren Eisen(III)anteilen geht der Prozess in eine instabile Flockungsfiltration, die so genannte Eisen(III)filtration über.

Kolloides Eisen(III) bindet an adsorbiertes Eisen(II), das von der Eisen(II)konzentration bestimmt wird. Die Oxidation von Eisen(II) und der Rückhalt von Eisen(III) laufen parallel ab, woraus auch die Limitation durch den Eisen(II)anteil folgt.

#### Biologische Enteisenung

Unterhalb pH < 6,5 vermögen Eisenbakterien (*Gallionella*) in hohem Maße Eisen zu Oxidieren und als Eisen(III)oxidhydrat zu speichern. Mit abnehmendem pH-Wert nimmt der biologische Anteil an der Enteisenungsleistung zu. Der Sauerstoff darf nur im stöchiometrischen Verhältnis zugegeben werden, was über die Rückführung von sauerstoffangereichertem Reinwasser erreicht wird. Die Filter werden dementsprechend nur über Wasserstarkstromspülung mit Rohwasser regeneriert. Obwohl die biologische Enteisenung gegenüber der autokatalytischen Aufbereitung wesentlich günstigere Leistungsparameter aufweist, fehlen bis heute praktikable Bemessungsgrundlagen, was deren Einsatz stark beschränkt.

Wirkprinzipien und Anwendungsbereiche der autokatalytischen Enteisenungs- und Entmanganungsverfahren sind in der Technische Regel, Arbeitsblatt W223-: Enteisenung und Entmanganung des DVGW (2005) zusammengestellt, Tab. 10.2-1.

Kriterium		autokatalytisch	biochemisch
Rohwasserparameter			
Sauerstoffkonzentration, Zul.	mg/L	> 0,14 c <sub>Fe</sub>	0,14 c <sub>Fe</sub>
pH	1	6,78	67,2
Eisenkonzentration	mg/L	0,215 (>20)	0,2>30
Filterbemessung			
Schichtlänge	m	12,5	1>2,5
Korndurchmesser	mm	0,7541)	>2
Filtrationsgeschwindigkeit	m/h	320	20>50
Filterflächenbeladung	kg/m <sup>2</sup>	< 5	< 13
Reihenfolge der		Methan	Eisen
Oxidationsreaktionen		Eisen,	Methan
		Ammonium	Ammonium
		Mangan	Mangan

Tab. 10.2-1:	Vergleich	der	biochemischen	mit	der	autokatalytischen	Filtration	nach	den	DVGW
	Arbeitsblätt	tern	W223-1 bis 3 u	nd HA	ANC	KE (1991). <sup>1)</sup> Oberk	orn in Mel	nrschic	htfil	tern

Ralph Schöpke



Abb. 10.2-1: Aufbereitung durch Belüftung und Filtration von eisenbelastetem Grundwasser.

#### 10.2.2 Bemessungsgrundlagen für die Enteisenung, Entmanganung und Entsäuerung von Grundwasser durch Filtration

#### 10.2.2.1 Standardverfahren auf empirischer Grundlage

.

Für die Grundwasseraufbereitung (Enteisenungs-, Entmanganungs- und Entsäuerungsfiltration) wurden in der Vergangenheit empirische Bemessungsgleichungen entwickelt, in denen die chemischen und strömungsbedingten Einflüsse implizit enthalten sind. Angegeben werden bemessungsrelevante Größen, wie die zulässige Filtergeschwindigkeit bei Vorgabe der Filterdimensionierung, der Zulauf- und der einzuhaltenden Ablaufbeschaffenheit. KITTNER et al. (1975) gab für die zulässige Enteisenungsgeschwindigkeit der Eisen(II)filtration v<sub>E</sub> an, Gl.(10.2-1). Dabei ist f<sub>H</sub> ein härteabhängiger Sicherheitsfaktor (0,8...1,8) der hier nicht weiter erklärt wird. Aus dem ursprünglich eingesetzten Sicherheitsfaktor f<sub>H</sub> = 0,7 folgten zahlreiche *Kapazitätsreserven* in der Anwendung.

$$v_{E} = f_{H} \left[ \frac{3 \cdot (pH - 6, 2) \cdot Temp^{0,8}}{c_{0}^{0,1} \cdot \ln\left(\frac{c_{0}}{c_{L}}\right)} \cdot \frac{L}{d_{w}} \right]^{1,28}$$
(10.2-1)

RATHSACK (1996) überarbeitete die Bemessung der Eisen(II)filtration, wobei er die Temperaturabhängigkeit durch eine Aktivierungsenergie beschrieb. Den Ionenstärkeeinfluss I fügte er als additive Größe hinzu, Gl.(10.2-2).

$$\ln\left(\frac{c_{FeL}}{c_{Fe0}}\right) = \frac{k_0 \cdot (pH_0 - 6, 2)}{\exp\left(\frac{E_A}{RT} + 2,04 \cdot \sqrt{\frac{I}{1 \,\text{mol}/L}}\right)} \frac{L}{v_f^{0,7} \cdot d_w}$$
(10.2-2)

Die Entmanganung beschrieben LAMM (zit. in KITTNER et al. 1975) und BOHM (1992), Gl.(10.2-3).

$$Mn^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 2H^+$$
 (10.2-3)

Die ältere Bemessungsgleichung von LAMM (zit. in KITTNER et al. 1975) berücksichtigt die konkurrierende Adsorption des Mangans mit den anderen Kationen an der katalytischen Oberfläche, Gl.(10.2-4),

$$v_{f} = \eta \cdot \left[ \frac{A_{Mn} \cdot (pH - 6, 2) \cdot (28 \cdot c_{HCO3} + 50) \cdot (1 + 0, 206 \cdot Temp)}{10 \cdot \ln \left( \frac{c_{0}}{c_{L}} \right) \cdot c_{0}^{0,72} \cdot e^{Kat}} \frac{L}{d_{w}} \right]^{0,91}$$
(10.2-4)

mit dem die konkurrierende Adsorption beschreibenden Term Kat, Gl.(10.2-5).

$$Kat = 0.042 (5.6 \cdot c_{GH} - 2.8 \cdot c_{HCO3}) + 0.097 \cdot \frac{c_{NH4}}{mg/L} + 0.0042 \frac{c_{Na}}{mg/L}$$
(10.2-5)

Die von BOHM (1992) und BOHM (1992a) entwickelte Bemessungsgleichung kann auch für halbgebrannte Dolomite eingesetzt werden, Gl.(10.2-6).

$$v_{Mn} = \eta \left[ \frac{k_{Mn}}{exp\left(\frac{5280}{T}\right)} \cdot \frac{n_{P} \cdot B \cdot (pH - 5,6) \cdot c_{HCO3}^{0,2} \cdot (12,5 \frac{mmol}{L} - c_{Ca} - c_{Mg})^{0,3}}{\ln \left(\frac{c_{0}}{c_{L}}\right)} \frac{L}{d_{w}} \right]^{1,6}$$
(10.2-6)

Die Aktivität der Oberfläche beschreibt der Bedeckungsgrad B.

Die chemische Entsäuerung über halbgebrannten Dolomit stellt einen Minerallösungsprozess dar (WIEGLEB, zit. in KITTNER et al. 1975), Gl.(10.2-7). Die Reaktion wird nicht durch die Calcitsättigung begrenzt.

$$CaCO_3 \cdot MgO + 3CO_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^{-}$$
(10.2-7)

Parallel zur Entsäuerung lassen sich auch Eisen und Mangan in geringerer Konzentration entfernen, wobei die Entsäuerungsaktivität  $A_{CO2}$  die Belagbildung auf der Oberfläche berücksichtigt, Gl.(10.2-2). Die für den geforderten Entsäuerungseffekt auf die Filtergeschwindigkeit v<sub>f</sub> umgestellte Bemessungsgleichung liegt meist weit unter der Enteisenungsgeschwindigkeit v<sub>E</sub> und lässt sich auf Grund der periodischen Ergänzungen des Materials nicht sicher angeben. Kalkabscheidende Beschaffenheiten im Filter können durch Materialverbackungen erhebliche Betriebsstörungen verursachen. Deshalb wurde die Decarbolithfiltration meist nur für die Enteisenung/Entmanganung eingesetzt, Gl.(10.2-9).

$$c_{L} = c_{0} \cdot \exp\left(-\frac{A_{CO2} \cdot e^{0.05 \text{Temp}}}{\left(1 + 2.8 \cdot K_{S4,3}\right) \cdot c_{0}^{0.5} \left(\frac{c_{Ca}}{c_{Mg}}\right)^{0.1}} \cdot \frac{L}{v_{f} \cdot d_{w}}\right)$$
(10.2-8)

$$\mathbf{v}_{\rm E} = \left[ \mathbf{A}_{\rm Fe} \frac{e^{0.04 \,{\rm Temp}} \ln \left( 0.22 \cdot p \,{\rm H} \right)}{\left( 1 + 2.8 \cdot {\rm K}_{\rm S4,3} \right)^{0.3} {\rm c}_0^{0.25} \cdot \ln \left( \frac{{\rm c}_0}{{\rm c}_{\rm L}} \right) \cdot \frac{{\rm L}}{{\rm d}_{\rm w}}} \right]^{1.5} \tag{10.2-9}$$

Alle Bemessungsgleichungen gehen von einem zeitlich stabilen, stationären Konzentrationsprofil aus und gelten innerhalb angegebener Einsatzgrenzen, Tab. 10.2-1.

Entfernung von				Fe	Mn	$CO_2$
]	Filterm	aterial	Sand	Decarbolith	Sand	Decarbolith
zulässige Filtergeschwindigkeit	$\mathbf{v}_{\mathrm{f}}$	m/h	< 30	< 30	3 20	< 30
Schichtlänge	L	m	0,5 3	0,5 3	0,5 3	0,5 3
wirksamer Korndurchmesser	$d_{\rm w}$	mm	1 2	1 3	1 3	1 3
Temperatur	Temp	°C	6 18	3 17	8 14	3 17
pH im Zulauf	pН	1	6,8 7,3	5 7,3	6,6 KKGl <sup>*)</sup> .	> 5,9
Zulaufkonzentration	$c_0$	mg/L	0,5 10	< 20	< 2	
Ablaufkonzentration	$c_{\rm L}$	mg/L	0,1	0,1	0,05	KKGl.
*) Kalk-Kohlensäuer-Gleichgew	richt, bz	w. Ca	lcitsättigur	וס		

Tab. 10.2-1: Einsatzbereiche der Bemessungen Gl.(10.2-1) bis Gl.(10.2-9).

#### 10.2.2.2 Verfahrenstechnische Bewertung empirischer Bemessungsgleichungen

Die beschriebenen Aufbereitungsprozesse laufen an der Scherfläche des eingesetzten körnigen Materials ab. Unterschiedliche Filterkonstruktionen lassen sich bei gleichen Stoffübergangsbedingungen über den Filtrationsparameter FP vergleichen, Gl.(3.3-25). Der exponentielle Konzentrationsverlauf nach der Schichtlänge L verweist auf eine transportkontrollierte Reaktion 1. Ordnung. Die empirischen Bemessungsgleichungen lassen sich dementsprechend in einen chemischen, einen Stoffübergangs- und einen filterspezifischen Term FP aufspalten, Gl.(10.2-10).

$$\ln\left(\frac{c_{\rm X}}{c_{\rm X0}}\right) = f\left(\text{Temp, p H,...}\right) \cdot \text{FP} \cdot v_{\rm f}^{\rm const}$$
(10.2-10)

Im chemischen Term f(pH, Temp, ...) werden die reaktionsspezifischen Größen zusammengefasst. Schichtlänge und Korndurchmesser im filterspezifischen Term FP bestimmen die Kornoberfläche. Die Filtergeschwindigkeit steht darin für die Verweilzeit. Mit dem zusätzlichen Filtergeschwindigkeitsterm wird dessen Einfluss auf den Stoffübergang formuliert. Der die Filterbemessung beschreibende Term in den Bemessungsgleichungen wird durch den Filtrationsparameter unter vereinfachenden Annahmen ersetzt:

- ➤ Der äquivalenten Kugeldurchmesser  $d_K$  wird aus dem durch Siebung ermittelten wirksamen Korndurchmesser  $d_w$  mit dem Formfaktor  $f_O = 0.85$  übertragen und das Porenvolumen spülbarer Filterschichten mit  $n_P \approx 0.35$  angenommen.
- In die Bemessungsgleichungen sind die Größen mit vorgegebenen Dimensionen einzusetzen. Daraus folgt der Faktor 10<sup>-3</sup> für den Korndurchmesser in Millimetern.

- Der den Stofftransport an die Kornoberfläche bestimmende Strömungszustand hängt hauptsächlich von der Filtergeschwindigkeit ab, da die Korndurchmesser der eingesetzten Filtermaterialien in einem engen Bereich liegen. Für die Einsatzgrenzen der Filtrationsverfahren (Tab. 10.2-1) folgt deren Reynoldszahlbereich:
  - $o \quad Re \approx \ 3 \qquad f \ddot{u}r \ d_w = 3 \ mm, \quad v_f = 30 \ m/h \ und$
  - o Re  $\approx 90$  für d<sub>w</sub> = 1 mm, v<sub>f</sub> = 3 m/h.

Die Strömungsabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  beschreibt im angegebenen Reynoldszahlbereich annähernd Gl.(10.2-11).

$$\beta \sim v_f^{0,5}$$
 (10.2-11)

Die Bemessungsgleichungen lassen sich entsprechend umformulieren, Gl.(10.2-12) und Tab. 10.2-4.

$$\frac{L}{d_{w} \cdot v_{f}} = \frac{f_{0}}{6 \cdot (1 - n_{P})} \cdot FP \approx \frac{0.85}{6 \cdot (1 - 0.35)} \cdot FP \approx 0.2 \cdot 10^{-3} \cdot FP$$
(10.2-12)

Tab. 10.2-2:Auf das Konzentrationsverhältnis umgestellten und durch den Filtrationsparameter<br/>substituierten Bemessungsgleichungen.

$\ln\left(\frac{c_{L}}{c_{0}}\right) = -\frac{6 \cdot 10^{-4} (pH - 6, 2) \cdot Temp^{0,8}}{c_{0}^{0,1}} v_{f}^{0,22} \cdot FP$	Enteisenung nach KITTNER	(10.2-13)
$\ln\left(\frac{c_{L}}{c_{0}}\right) = -\frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot k_{0} \cdot \left(pH_{0} - 6, 2\right)}{\exp\left(\frac{E_{A}}{RT} + 2,04 \cdot \sqrt{\frac{I}{1 \text{ mol}/L}}\right)} \cdot v_{f}^{0,3} \cdot FP$	Enteisenung nach RATHSACK	(10.2-14)
$\ln\left(\frac{c_{L}}{c_{0}}\right) = -\frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot A_{Mn} \cdot (pH-6,2) \cdot (2,8 \cdot c_{HCO3} + 5,0)}{c_{0}^{0,72} \cdot e^{Kat}} \cdot (1+0,206 \cdot Temp) \cdot v_{f}^{-0,1} \cdot FP$	Entmanganung nach LAMM	(10.2-15)
$\ln\left(\frac{c_{0}}{c_{L}}\right) = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot k_{Mn}}{\exp\left(\frac{5280}{T}\right)} \frac{n_{P} \cdot B \cdot (pH-5,6) \cdot c_{HCO3}^{0.2}}{\cdot (12,5 \frac{mmol}{L} - c_{Ca} - c_{Mg})^{0.3} \cdot v_{f}^{0.375} \cdot FP}$	Entmanganung nach BOHM	(10.2-16)
$\ln\left(\frac{c_{L}}{c_{0}}\right) = -\frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot A_{CO2} \cdot e^{0.05 \cdot Temp}}{\left(1 + 2.8 \cdot K_{S4,3}\right) \cdot c_{CO2-0}^{0.5} \left(\frac{c_{Ca}}{c_{Mg}}\right)^{0.1}} \cdot FP$	Entsäuerung nach WIEGLEB	(10.2.17)
$\ln\left(\frac{c_{\rm L}}{c_0}\right) = -2 \cdot \overline{10^{-4} A_{\rm Fe}} \frac{e^{0.04 {\rm Temp}} \ln\left(0,22 \cdot pH\right)}{\left(1+2.8 \cdot K_{\rm S4,3}\right)^{0.3} c_{\rm Fe0}^{0.25}} \cdot v_{\rm E}^{1/3} \cdot {\rm FP}$	Enteisenung nach WIEGLEB	(10.2-18)

Die Temperaturfunktionen werden in Aktivierungsenergien  $E_A$  (Pkt. 6.1.2) übertragen, Tab. 10.2-3.

Verfahren		Bemessung	E <sub>A</sub>	Strömung
			kJ/mol	
Autokatalytische Enteisenung	Sand	KITTNER et al. (1975)	50	Vf <sup>0,22</sup>
		RATHSACK (1996)	12 < 10	Vf <sup>0,3</sup>
	Decarbolith	KITTNER et al. (1975)	25	Vf <sup>0,333</sup>
Autokatalytische Entmanganung	Sand	Lamm zit. KITTNER et. al (1975)	128	Vf <sup>-0,1</sup>
		Вонм (1992)	44	Vf <sup>0,375</sup>
Entsäuerung	Decarbolith	zit. KITTNER et al. (1975)	31	Vf <sup>0</sup>

Tab. 10.2-3: Aktivierungsenergien und Strömungseinfluss der Filtrationsverfahren (SCHÖPKE 2007).

Über den Strömungsterm lässt sich einschätzen, ob die Reaktion an der Kornoberfläche oder der Transport durch die Diffusionsschicht die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Für den Übergangsbereich gilt Gl.(6.1-3).

In den Bemessungsformeln geht bei der Enteisenung/Entmanganung der Einfluss der Filtergeschwindigkeit durch  $v_{f^{0,3}}$  etwas niedriger ein als theoretisch erwartet, Gl.(10.2-11). Das bestätigen auch Ergebnisse von SCHÖPKE<sup>\*</sup> (1984), der während des Stillstands von Enteisenungsfiltern praktisch keine nutzbaren Aufbereitungswirkungen feststellte.

Die Lösung halbgebrannten Dolomits ist im definierten Bereich nicht strömungsabhängig, d. h. die Lösungsreaktion an der Oberfläche kontrolliert die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die über die Temperaturterme umgerechneten Aktivierungsenergien schwanken erheblich, wie aus empirischen Ansätzen auch zu erwarten war. Die von RATHSACK (1996) in einem Term zusammengefasste Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeit repräsentiert die Aktivierungsenergie sehr ungenau. Bei transportkontrollierten Reaktionen ist in der umgerechneten (scheinbaren) Aktivierungsenergie die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und der Diffusionskoeffizienten implizit enthalten. Die derart umgeformten Bemessungsformeln lassen sich bei der Maßstabsübertragung von Versuchergebnissen anwenden.

#### 10.2.2.3 Filterwiderstandsentwicklung von Enteisenungsfiltern

In den Enteisenungsstandards der DDR (WAPRO) waren zur Abschätzung der mittleren Filterlaufzeit Nomogramme angegeben. WINGRICH (2002) gibt in seiner Überarbeitung den Zusammenhang zwischen der Filterlaufzeit  $t_L$  [h] bis zu einem maximalen Druckhöhenverlust  $h_{f,max}$  [m] bei einer Ablaufeisenkonzentration von Fe<sub>L</sub> = 0,1 mg/L an, Gl.(10.2-19).

$$t_{L} = \left(\frac{370}{v_{f}} \cdot \frac{h_{f,max}^{0.8} \cdot d_{w}^{1.3}}{L^{0.4} \cdot c_{Fe0}^{0.8} \cdot (pH-5,6)}\right)^{1/0.92}$$
(10.2-19)

Daraus lässt sich annähernd ein linearer Filterwiderstandsanstieg ableiten, Gl.(10.2-20).

$$\mathbf{h}_{f} = \left(\frac{\mathbf{v}_{f} \cdot \mathbf{L}^{0,4} \cdot \mathbf{c}_{Fe0}^{0,8} \cdot (\mathbf{pH} - \mathbf{5,6})}{370 \cdot \mathbf{d}_{w}^{1,3}} \cdot \mathbf{t}_{L}^{0,92}\right)^{1,25}$$
(10.2-20)

In Gl.(10.2-20) ist das exponentielle Konzentrationsprofil implementiert. Auch bei diesem empirischen Zusammenhang zeigt sich der positive Einfluss der Filtergeschwindigkeit und die Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule  $H = v_f t_L$ . Für die praktische Anwendung Gl.(10.2-20) nicht genau genug.

#### 10.2.3 Reaktionsmodell der Enteisenung

#### 10.2.3.1 Homogene Eisen(II)oxidation

Die chemischen Oxidationsprozesse laufen nach der Oxidationsmittelzugabe über eine Reihe meist radikalischer Teilschritte ab, Gl.(10.2-21).

$$Fe^{2+} + 0.25O_{2(aq)} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$$
 (10.2-21)

In weiteren Schritten hydrolysiert Eisen(III) zunächst zu amorphem Eisenhydroxid, Gl.(10.2-22).

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(a) + 3H^+$$
 (10.2-22)

Nach Überschreiten der kritischen Keimgröße wachsen sie über die Kolloidgröße zu Mikro- und später Makroflocken heran, Pkt. 6.3.3.4.

SINGER & STUMM (1970) ermittelten das Zeitgesetz, Gl.(10.2-23).

$$-\frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial t} = \left(k' + k \cdot c_{OH}^2 \cdot pO_2\right) \cdot c_{Fe^{2+}}$$
(10.2-23)

Aus Gl.(10.2-21) kombiniert mit Gl.(10.2-22) folgt die Reaktionskinetik erster Ordnung bezüglich Eisen(II)- und Sauerstoff-, sowie zweiter Ordnung nach der Hydroxylionenkonzentration mit der Reaktionskonstante k =  $1,33\cdot10^{12}$  L<sup>2</sup> /(mol<sup>2</sup> atm s, 25°C). Weil bei pH < 3,5 die Reaktion nur noch nach erster Ordnung bezüglich Eisen(II) verläuft, wird gelegentlich (z. B. JONES et al. 2014) die Konstante k' << k im Zeitgesetz Gl.(10.2-23) berücksichtigt. Die Hydroxylionenkonzentration wird durch den pH-Wert und der Sauerstoffpartialdruck durch die Konzentration gelösten Sauerstoffs substituiert (u. a. DAVISON & SEED 1983), Gl.(10.2-24).

$$-\frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial t} = k \cdot c_{Fe^{2+}} \cdot c_{O2} \cdot 10^{-2 \cdot pH} \qquad | k = 2,53 \cdot 10^{-14} \text{ L/(mol \cdot s)}$$
(10.2-24)

#### 10.2.3.2 Ausfällung von Eisenhydroxidphasen

Im Neutralbereich beginnt nach der Oxidation eine Prozesskette, die zur Bildung stabiler Eisenhydroxidphasen führt, GRUNDL & DELWICHE (1993). Die Oberfläche der Kolloid- und Flockenphasen katalysieren die weiter ablaufende Oxidationsreaktion. SHENG et al. (2020) bezeichnen das im Gleichgewicht mit der Lösung stehende und auch analytisch messbare Eisen(III) als *labiles Eisen*. Der Übergang des *labilen Eisens* und amorphen Hydroxids in die stabilere (meist) Goethitphase wird zusammen mit der Wasserabspaltung unter dem Begriff Schlammalterung zusammengefasst, Gl.(10.2-25).

$$Fe^{2+} \xrightarrow{k_{ox}} Fe^{3+}_{aq} \xleftarrow{K_{hydritys}} Fe(OH)_{x}^{3-x} \xrightarrow{k_{am}} Fe(OH)_{3}(a) \xrightarrow{k_{at}} Goethite \qquad (10.2-25)$$

k <sub>ox</sub>	Oxidation des Eisen(II) zu gelöstem Eisen(III)
Khydrolys	Eisenhydroxid-Keimbildungsgleichgewicht in übersättigter Lösung
k <sub>am</sub>	autokatalytische Kolloid- und (Mikro)flockenbildung
k <sub>alt</sub>	Schlammalterung

Die Konzentration kolloider und mikrokristalliner Eisenphasen wird je nach Untersuchung als suspendiertes Eisen

c<sub>susp</sub> und/oder c<sub>Fe3</sub>

bezeichnet.

Die Bildung von Eisen(III)hydroxidkeimen, aus denen Eisenkolloide und -flocken hervorgehen, läuft nach den Mechanismen, wie sie vom Gipsabbinden bekannt sind ab, Pkt. 6.3.3.4. Infolge einer pH-Erhöhung durch Kohlenstoffdioxidausgasung beginnt dieser Prozess nach der Induktionszeit Gl.(6.3-29). Mit Laugen fallen spontan blaugrüne Eisen(II)carbonat und -hydroxidphasen bei hoher Übersättigung an der Zugabestelle aus und bestimmen den weiteren, überwiegend heterogen ablaufenden Oxidationsvorgang. In Zwischenbehältern (Mischreaktor) reichern sich während des Betriebes katalytisch wirkende Eisenhydroxidpartikel (Kolloide und Flocken) an, die die Prognose der Eisen(II)konzentration im Behälterablauf erschweren.

#### 10.2.3.3 Einfluss von Eisen(II)komplexen

Eisen(II)komplexe zeigen unterschiedliches Oxidationsverhalten. Viele organische Komplexe reduzieren durch *Maskierung* die Konzentration reaktiver Eisen(II)komplexe die Oxidationsgeschwindigkeit. Die einfachen anorganischen Komplexe reagieren unterschiedlich, Tab. 10.2-4. Dazu kommen zahlreiche organische Komplexe, Pkt. 6.2.4. SCHÖPKE (2024) demonstrierte die Komplexierung von Eisen(II) und Calcium durch Fulvin- und Huminsäure über Modellrechnungen. Oxidationsstabiles, d. h. maskiertes Eisen verbleibt bei Oxidationsversuchen als Resteisen zurück, Pkt. 9.3.3.

SALMON & MALMSTRÖM (2002) und SALMON & MALMSTRÖM (2004) untersuchten die Oxidation des bei der Pyritoxidation gebildeten Eisen(II) durch Luftsauerstoff und folgerten aus der pH-Abhängigkeit der Oxidationskinetik, dass die in homogener Lösung vorliegenden Eisen(II)species nach unterschiedlichen Zeitgesetzen reagieren, Gl.(10.2-26).

$$\mathbf{r}_{\text{hom}} = -\frac{\partial \mathbf{c}_{\text{Fe2}}}{\partial t} = -\left(\mathbf{k}_{\text{Fe}} \cdot \mathbf{c}_{\text{Fe2+}} + \mathbf{k}_{\text{FeOH}} \cdot \mathbf{c}_{\text{FeOH+}} + \mathbf{k}_{\text{FeOH2}} \cdot \mathbf{c}_{\text{Fe(OH)2}}\right) \cdot \mathbf{c}_{\text{O2}}$$
(10.2-26)

Allerdings werden für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten unterschiedliche, sich widersprechende Werte angegeben. PHAM & WAITE (2008) ermittelten die Kinetik im pH-Bereich von pH = 6,0 bis 8,0. In der Summe bestätigt sich in diesem Bereich Gl.(10.2-24). SANTANA-CASIANO et al. (2006) untersuchten die Oxidation von Fe(II) im nanomolaren Konzentrationsbereich mit O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und ihren Gemischen, während sich SALMON & MALMSTRÖM (2004) auf das saure Sickerwasser in Bergbaukippen konzentrierten. Bis pH < 8 dominiert der Beitrag des FeOH<sup>+</sup>-Ions neben dem FeCO<sub>3</sub>-Neutralkomplex. Bei pH-Werten über 8 tragen die Fe(OH)<sub>2</sub> - und Fe(CO3)<sub>2</sub><sup>2-</sup> Spezies

über 20% zu den Raten bei. Diese Untersuchungen lassen sich nicht verallgemeinern, Tab. 10.2-4.

Tab. 10.2-4:Anorganische Komplexbildungsgleichgewichte von Eisen(II). <sup>a)</sup>PARKHURST & APPELO<br/>(2006), <sup>b)</sup>PHAM & WAITE (2008) und logarithmische Geschwindigkeitskonstanten<br/>(log\_k<sub>i</sub>) relevanter Eisen(II)species. <sup>c)</sup>PHAM & WAITE (2008), darin zitiert <sup>d)</sup>King<br/>(1998), <sup>e)</sup>Santana-Casiano et al. (2004), <sup>f)</sup>SALMON & MALMSTRÖM (2004), <sup>g)</sup>SANTANA-<br/>CASIANO et al. (2006). Vernachlässigbare Geschwindigkeitskonstanten sind rot<br/>markiert.

Bildungsgleichungen der	log	g_K		log_ko	<sub>s,i</sub> [-log	(mol <sup>·</sup> s)	]
Komplexspecies	a	b	с	d	e	f	g
Fe+2			-0,90	-6,40	-2,35	-5,10	-1,23
Fe+2 +H2O = FeOH + + H +	-9,50	-9,51	1,6	0,48	1,05	1,4	0,60
Fe+2 + 2H2O = Fe(OH)2 + 2H+	-20,57	-20,60	5,4	5,58	7,24	6,9	7,84
Fe+2 + CO3-2 = FeCO3	4,38	5,69		-1	-2,13		2,38
Fe+2 + H+ + CO3-2 = FeHCO3+	12,30	11,80		-1	-2,13		-2,78
Fe+2+2CO3-2 = Fe(CO3)2-2		7,45	3,6	3,68	4,35		1,91
Fe(OH)CO3-	?		2,3	1,86	2,53		0,092
Fe+2 + Cl - = FeCl +	1,48	0,30	-3	-3	-2,35		
Fe+2 + SO4-2 = FeSO4	4,04	2,42	-3	-3	-2,35		

#### 10.2.3.4 Mikrobiologische und heterogene Oxidation

Für saure Sickerwässer in Bergbaukippen fügten SALMON & MALMSTRÖM (2002) einen weiteren Term für die mikrobielle Eisen(II)oxidation zu, Gl.(10.2-27).

$$\mathbf{r}_{\text{bio}} = -\mathbf{k}_{\text{bio}} \cdot \mathbf{c}_{\text{bakt}} \cdot \mathbf{c}_{\text{Fe2+}} \cdot \mathbf{c}_{\text{O2}} \cdot \mathbf{c}_{\text{H+}} \qquad \mathbf{c}_{\text{bakt}} \ [g/L], \ pH > 2 \qquad (10.2-27)$$

An Mineralphasen (Lepidocrocite,  $\gamma$ -FeOOH(s) oder labiles Eisen) adsorbiertes Eisen(II) wird heterogen oxidiert. Dem Oxidationsprozess ist ein Adsorptionsgleich-gewicht vorgelagert, Gl.(10.2-28).

$$Fe_{aq}^{2+} \xleftarrow{K_{ads}} Fe_{ads}^{2+} \xrightarrow{r_{ox}} Fe(OH)_{3} + 2H^{+}$$
(10.2-28)

Die heterogene Oxidationsgeschwindigkeit k<sub>surf</sub> ist auf die Phasenoberfläche normiert. Bei der Übertragung auf die Lösung ist das jeweilige Oberflächen/Lösungsvolumen-Verhältnis O/V zu berücksichtigen. Die stark bindenden sites (strong: Hfo\_sOH, um 0,06 mmol/g, PARKHURST & APPELO 2006) spielen bei der Eisenoxidation gegenüber den schwach bindenden Oberflächengruppen (weak: Hfo\_wOH, um 2 mmol/g) eine vernachlässigbare Rolle. Die Oberflächenkomplexe reagieren unterschiedlich, Gl.(10.2-29) und Tab. 10.2-5.

$$\mathbf{r}_{\text{surf}} = \frac{\mathbf{O}}{\mathbf{V}} \cdot \mathbf{k}_{\text{surf}} \cdot \left( \mathbf{c}_{\text{FeO}_{\text{Fe}}} + \mathbf{c}_{\text{FeO}_{\text{Fe}}} \right) \cdot \mathbf{c}_{\text{O2}}$$
(10.2-29)

Dem zunächst ausfallenden amorphen Eisenhydroxid schreiben DZOMBAK & MOREL (1990) eine Sorptionsfläche um 600 m<sup>2</sup>/g zu.

Ralph	Schönke	

Tab. 10.2-5:Adsorptionsgleichgewichte und deren Gleichgewichtskonstanten (logK) für<br/>Lepidocrocit (γ-FeOOH) im Vergleich mit denen am amorphen Eisenhydroxid<br/>(Fe(OH)3(a)) (PARKHURST & APPELO 2006).

Reaktion	lo	Gl.	
	Lepidocrocit	Fe(OH)3(a)	
$Hfe_OH = Hfe_O- + H+$	-8,27	-8.93	(10.2-30)
$Hfe_OH + H + = Hfe_OH + 2$	6,45	7,29	(10.2-31)
$Hfe_OH + Fe+2 = Hfe_OFe+ + H+$	-2,00	sOH: -0.95 wOH: -2,98	(10.2-32)
$Hfe_OH + Fe+2 + H2O = Hfe_OFeOH + 3H +$	-8,39	wOH: -11,55	(10.2-33)

10.2.3.5 Eisenhydroxidporengel im Aufbereitungsfilter

Die Reaktionsprodukte in verschiedenen Modifikationen von Eisenhydroxid werden an der Phasengrenzfläche des Korngerüstes abgeschieden und bilden das autokatalytisch wirksame mineralische Porengel, Abb. 10.2-2 (s. auch Pkt. 4.2.5.2). Während der Alterung unter Wasserabgabe werden die Ablagerungen kompakter (KITTNER et al. 1975) und bilden eine kompakte Eisenoxidhydratschicht um 10  $\mu$ m Mächtigkeit. Darauf liegt eine feste poröse Schicht aus Hydroxidpartikeln kleiner 5  $\mu$ m. Die Partikel sind diffusiv zugänglich und bilden keine glatte Grenzfläche zur laminaren Porenströmung. Die locker gebundenen Schichten werden mit der Filterspülung (Filterregeneration) teilweise abgetragen.



Abb. 10.2-2:Schnitt durch ein Filtermaterial mit der Feinstruktur des Eisenhydroxidbelages (Detail<br/>aus Abb. 4.2-13 links, Risse wahrscheinlich präparationsbedingt).

#### 10.2.4 Modellierung der autokatalytischen Enteisenungsfiltration

#### 10.2.4.1 Modellansatz

Die Abnahme der Eisen(II)konzentration vor dem Eintritt in das Porensystem unter den kritischen Wert der Eisen(II)filtration lässt sich über die homogene Oxidationsgeschwindigkeit  $r_{hom}$  überprüfen, Gl.(10.2-34).

$$\mathbf{r}_{susp} = -\mathbf{k}_{susp} \cdot \left( \mathbf{c}_{FeO_Fe+} + \mathbf{c}_{FeO_FeOH} \right) \cdot \mathbf{c}_{Fe_susp}$$
(10.2-34)

Die Geschwindigkeitskonstante k<sub>surf</sub> wurde über Modellrechnungen abgeschätzt.

Die heterogene Reaktion r<sub>surf</sub> läuft an der inneren reaktiven Oberfläche ab, die pauschal als Oberflächen/Porenvolumen-Verhältnis (O/V) angegeben wird, Gl. (10.2-29). Für die Enteisenungsgeschwindigkeit ist nur die durch Korndiffusion begrenzte Belagschicht wirksam (mittlere wirksame Schicht), Abb. 10.2-3. Ein Teil der Belagsoberfläche wird hydraulisch oder durch andere Mineralbildungen blockiert. Damit ist nur ein Teil der hydraulischen Scherfläche auch am Stoffübergang beteiligt. Die im mikroporösen Kornbelag eingebetteten Mikroorganismen leisten den von ihrer Biomasse cbakt abhängigen Anteil an der Enteisenung, Gl.(10.2-27).

Eigenschaften des Belagsmaterials:

$\triangleright$	Reaktive Oberfläche	O <sub>sp</sub> (reakt)	$[m^2/g]$

Konzentration der Bindungsplätze c<sub>ads</sub> [mol/kg]

mit dem Massenanteil der wirksamen Schicht

 $\geq$ an der Gerüstoberfläche  $W_{reakt} \left[ g/m^2 \right]$ 

Daraus berechnen sich die Vorgaben für die Dimensionierung der *mixed cells* in einem Transportmodell (Abb. 6.6-1) als Konzentration bezüglich der Porenlösung, Gl.(10.2-35) und Gl.(10.2-36).

$$c(reakt) = \frac{O_{spG} \cdot w_{reakt}}{z}$$
(10.2-35)  
$$c(surf) = c_{ads} \cdot c(reakt)$$
(10.2-36)

(10.2-36)

Der Stoffübergang zur strömenden Porenlösung erfolgt über eine Diffusionsschicht an der hydraulisch wirksamen Scherfläche. Die Grenzschicht & wird durch den Strömungszustand (Reynoldszahl, Re) bestimmt. Der molekulare Diffusionskoeffizient und die Filmdicke werden im Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  in Gl.(3.6-6) zusammengefasst. Die Stoffübergangsgeschwindigkeiten ergeben sich darüber hinaus aus dem Diffusionskoeffizienten (in der Sherwoodzahl Sh enthalten) und den einzelnen Konzentrations-

gradienten nach Gl.(3.3-18).

Die Gesamtreaktionen an der Scherfläche ro besteht aus zwei Teilreaktionen erster Ordnung der Film- und Oberflächenreaktion und wird aus deren harmonischem Mittel der Geschwindigkeitskonstanten gebildet. Das sind k<sub>surf</sub> für die Oberflächenreaktion und  $\beta$  für den transportkontrollierten Stoffübergang, Gl.(10.2-37).

$$r_{o} = \frac{1}{\frac{1}{k_{surf}} + \frac{1}{\beta}} \cdot c = \frac{1}{\frac{1}{k_{surf}} \cdot c} + \frac{1}{\beta \cdot c}} = \frac{1}{\frac{1}{r_{surf}} + \frac{1}{\beta \cdot c}}$$
(10.2-37)

Die Oberflächenreaktion ist auf die gesamte Scherfläche bezogen, läuft aber nur an einem x<sub>frei</sub>-sten Teil ab. An diesen Stellen muss die Reaktion schneller ablaufen. Diese Erhöhung muss aber beim Bezug auf die Gesamtfläche (Oberflächenverblockung) berücksichtigt werden, Gl.(10.2-38). Effektiv wirkt sich die Veränderung der reaktiven

Fläche auf begrenzende Wirkung des Transportes aus. Da die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten auch Unsicherheiten enthält werden diese durch den fiktiven Faktor  $x_{frei}$  kalkuliert.

$$\mathbf{r}_{\mathrm{O}} = \frac{\mathbf{x}_{\mathrm{frei}}}{\frac{\mathbf{x}_{\mathrm{frei}}}{\mathbf{r}_{\mathrm{surf}}} + \frac{1}{\beta \cdot \mathbf{c}}}$$
(10.2-38)

Symbol	Einheit	Wert	Gl.
k <sub>Fe</sub>	L/(mol <sup>·</sup> s)	7,9.10-6	
k <sub>FeOH</sub>	L/(mol <sup>·</sup> s)	25	(10.2-26)
k <sub>Fe(OH)2</sub>	L/(mol·s)	$7,9.10^{6}$	
k <sub>surf</sub>	L <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	5,0	(10.2-29)
k <sub>bio</sub>	L <sup>3.</sup> mol <sup>-2</sup> ·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	2 900	(10.2-27)
k <sub>susp</sub>	L <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$\approx 10^{\circ} \text{ k}_{\text{surf}}$ nach Modellrechnungen	

Tab. 10.2-6: Konstanten der Zeitgesetze nach SALMON & MALMSTRÖM (2002).



Abb. 10.2-3: Schema der reaktiven Grenzflächen am Enteisenungskorn. Links: Ausschnitt Abb. 4.2-13, rechts: Schema.

#### 10.2.4.2 Berechnung über ein *mixed cell* Modell

Bei autokatalytischen Oxidationsreaktionen müssen die Oxidationsstufen als gesonderte Mastervariablen (Fe\_di und Fe\_tri) definiert werden. Dadurch wird die spontane Einstellung des Redoxgleichgewichtes verhindert. Anschließend werden auch alle Eisenspecies umformuliert und eine suspendierte Eisen(III)phase (Fe\_susp) definiert.

SOLUTION	N_MASTER_SP.	ECIES		
Fe_di	Fe_di+2	0.0	55.847	55.847
Fe_tri	Fe_tri+3	0.0	55.847	55.847
Fe_susp	Fe_susp	011		

```
SOLUTION_SPECIES

Fe_di+2 = Fe_di+2: log_k 0

Fe_tri+3 = Fe_tri+3; log_k 0

Fe_di+2 + H2O = Fe_diOH+ + H+; log_k -9.5; delta_h 13.2 kcal

...

PHASES

Fe (OH) 3 (a)

Fe_tri (OH) 3 + 3H+ = Fe_tri+3 + 3H2O; log_k 4.891
```

Der *mixed cell*- Reaktor mit einer Schichtlänge von L = 2 m wurde in  $n_{cell} = 50$  Zellen und unterschiedlichen Dispersivitäten  $\alpha_L$  eingeteilt. Aus der vorgegebenen Diskretisierung folgte  $\alpha_L = 0,01$  m. Über eingefügte Mischungsschritte (mixrun = 8) wurde diese auf  $\alpha_L = 0,11$  m erhöht.



Abb. 10.2-4: Einfluss unterschiedlicher Dispersivitäten auf berechnete Durchbruchskurven für  $n_{cell} = 50$  und  $\alpha_T = 0.01$  m und  $\alpha_T = 0.11$  m, auf 1.0 normiert, nach Pkt. 10.1.2.

Die Reaktionsmechanismen beschreiben eine Reaktion pseudoerster Ordnung bezüglich Eisen mit hydraulischen und porengelspezifischen Geschwindigkeitskonstanten, deren Größen empirisch korrigiert werden müssen. Im Vergleich mit den Bemessungsansätzen (Pkt. 10.2.2.1) nach KITTNER et al. (1975) Gl.(10.2-1) und RATHSACK (1996) Gl.(10.2-2) wurden folgende Faktoren gewählt:

k <sub>Fe</sub>	Faktor $= 1,5$
$k_{bio}$	Faktor = 10

Simulierte Abweichungen vom exponentiellen Konzentrationsverlauf beruhen auf Veränderung des pH-Wertes bei ungenügender Pufferung und leicht variierendem Adsorptionsverhalten. Mit der Zellenlänge von  $\Delta L = 4$  cm lassen sich Halbwertslängen  $L_{1/2}$  bei den für Wasseraufbereitungsfilter relevanten Dispersivitäten  $\alpha_L$  nicht auflösen, Abb. 10.2-5.





Abb. 10.2-5: Oben: Exponentielle Konzentrationsprofile für  $v_f = 10 \text{ m/h}$  und  $v_f = 5 \text{ m/h}$ , sowie unterschiedlichen Dispersivitäten. Die Dispersivität der Filterstrecke dämpft geringfügig die exponentielle Abnahme (links). Vergleich simulierter Halbwertslängen  $L_{1/2}$  mit den nach Pkt. 8.2.1 berechneten (rechts) Unten: Zusammensetzung der Oberflächenspecies [%] am Filterzulauf (links) und im Fließstreckenprofil bezüglich der Wasserphase [mmol/L] (rechts) für Fe<sub>0</sub> = 10 mg/L, pH = 6,8 und v<sub>f</sub> = 5 m/h.

#### 10.2.4.3 Filterwiderstandsverhalten

Der Filterwiderstand folgt aus der (numerischen) Integration von Gl.(5.2-16) für laminare, bzw. Gl.(5.2-17) für turbulente Strömungsverhältnisse (Pkt 5.2) und Füllung des Porenraums mit Reaktionsprodukten  $\varphi_{int}$  der Partikeldurchmesser d<sub>i</sub>, Gl.(10.2-39).

$$h_{f}(\phi_{int},L) = \int_{0}^{L} k_{1} \cdot \frac{v}{g} \cdot v_{f} \cdot \frac{(1 - n_{PG} + n_{PG} \cdot \phi_{int})^{2}}{n_{PG}^{3} \cdot (1 - \phi_{int})^{3}} \cdot \left(\frac{1}{d_{G}} + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \frac{\phi_{int}}{d_{i}}\right)^{2} \cdot dL$$
(10.2-39)

 $\varphi_{int}$  ist folgt aus der Simulationsrechnung von Ort L und Zeit t im Filter. Dabei wird den Fällprodukten bereits ein repräsentativer Partikeldurchmesser d<sub>i</sub> zugeschrieben. Bei zeitlich konstanten Strömungsprofil und Filtrationsbedingungen (c<sub>X</sub>, v<sub>f</sub>, ...) ist  $\varphi_{int}(L)$  proportional durchflossenen Wassersäule H, bzw. Gl.(10.2-40).

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_{L} = -\frac{V_{\text{FeOH}}}{n_{\text{PG}}} \cdot \left(\frac{\partial c_{\text{Fe}}}{\partial t}\right)_{L} \qquad \qquad \left\lfloor \frac{m^{3}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{m^{3} \cdot h} = \frac{1}{h} \right\rfloor$$
(10.2-40)

Mit V<sub>FeOH</sub>, ggf. abweichend von Tab. 5.2-2 (Fe(OH)<sub>3</sub>(a) \* 5 H<sub>2</sub>O).

Für ein stationäres Konzentrationsprofil lässt sich der Filterwiderstandsanstieg über ein *mixed cell* Ansatz mittels Tabellenkalkulation (EXCEL) approximieren. Eine vereinfachte analytische Lösung für das exponentielle Konzentrationsprofil ließ sich bisher nicht finden. Darüber hinaus kann der Filterwiderstand durch Absieben von nach der Belüftung gebildeten Eisenhydroxidflocken überlagert werden, Pkt. 5.3.

Die Messergebnisse diesbezüglicher Eisen(II/III)-Filtrationsversuche liegen leider nicht mehr vor. Alternativ werden zur Kalibrierung der hydraulisch relevanten abgeschiedenen Partikeldurchmesser d<sub>FeOH</sub> und deren gelwasserumfassenden fiktiven Molvolumen V<sub>FeOH</sub> auf Gl.(10.2-20) zurückgegriffen, Abb. 10.2-6. Partikeldurchmesser und Molvolumen verhalten sich gegenläufig, d. h. dass das Korngerüst nicht glatt ummantelt wird.



# 10.3 Reaktionen und Gleichgewichte zwischen dem Porengel und der Porenlösung

#### 10.3.1 Stabilität von komplex zusammengesetzten Porengelen

Das Porengel in Filterstrecken der Wasserbehandlung oder im Grundwasserleiter bildet sich bei Wechselwirkungen der Feststoffphasengrenzfläche mit der mobilen Lösung. Allgemein bekannt ist die zunehmende Löslichkeit von festen Huminsäuren mit steigendem pH-Wert und abnehmender Ionenkonzentration. Bei einem Milieuwechsel können dadurch entstehende Instabilitäten zur Mobilisierung von Teilen des Porengels führen. Dieses Porengel kann man sich, mit Ausnahme stabiler Minerale (Eisen-, Manganhydroxid), als durch schwache Wechselwirkungen (elektrostatische und van der Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen) zusammengehaltene Kolloidpartikel vorstellen, die den Scherkräften der mobilen Lösungsphase standhalten müssen. Der Boden-pH-Wert wird deshalb in einer Kalium- oder Magnesiumchlorid Suspension bestimmt, weil in reinem Wasser mobilisierte Kolloide die überstehende Lösung trüben.

Die Stabilität beruht auf den Reaktionen (Pkt. 6) mit den komplexen Stoffsystemen (Pkt. 7). Wesentlichen Anteil haben dabei die Aggregation niedermolekularer organischer Stoffe zu unlöslichen Huminstoffen, sowie adaptierte Biofilme (mit EPS) und anorganischen Aggregaten, wie Tonmineralen und Hydroxidabscheidungen, Abb. 10.3-1. GUSTAFSSON (2020) beschreibt feste Huminphasen als Mischung aus Humin-

und Fulvinsäuren in Form von Donnangelen, Pkt. 7.4.2.4. Darin können auch verschiedene Partikel, wie Tonminerale u.s.w. eingebunden sein. Negative Ladungen auf den Partikeloberflächen stabilisieren durch Komplexierung mit (meist) mehrfach geladenen Kationen Aggregate oder sie werden destabilisiert bei deren fehlen. Das Volumen von Donnan-Gelphasen schrumpft mit zunehmender Ionenstärke, wodurch sich ihre Stabilität gegenüber Scherkräften erhöht, Gl.(6.5-65).



Abb. 10.3-1: Reaktionsschema für die Bildung von Huminstoffen und Porengelen aus verschiedenen Ausgangsmaterialien. Über die Umkehr der Reaktionspfade verläuft die Mobilisierung von im Porengel fixierten Stoffen. (Überarbeitet nach SUTRADHAR et al. 2023).

#### 10.3.2 Mobilisierung von Porengelen aus Kippengrundwasserleitern

Bei verschiedenen Labor- und Pilotversuchen wurde die Mobilisierung organischer (Humin-)Stoffe selbst bei geringen pH-Erhöhungen beobachtet. Die mobilisierten Stoffe hatten erwartungsgemäß eine höhere Aromatizität und höhere Molmassen, Abb. 10.3-2. KOCH et al. (2006), SCHÖPKE et al. (2007) und SCHÖPKE (2024) entwickelten auf Versuchsergebnissen basierende Modellvorstellungen zur Stabilität von Huminaggregaten bei ansteigendem pH-Wert, mit denen sich Stoffverteilungen nach einer Löslichkeitskonstante konstruieren ließen. Die Ergebnisse haben aber noch keine praktische Relevanz.

Bei drastischen pH-Erhöhungen durch Zugabe von Laugen werden darüber hinaus die Bindungen zwischen Tonmineralpartikeln gelöst und diese mit dem Porenlösungsstrom ausgetragen, Abb. 10.3-3. Da die Affinität mehrwertiger Kationen zu Säureresten (Silikat, Aluminat, ...) größer als zu einwertigen Kationen ist, lassen sich diese Kolloide durch Zugabe von Magnesiumionen (MgCl<sub>2</sub>) entstabilisierten und nach Abtrennung auswiegen. In der Lösung verbleiben die mobilisierten Huminstoffe (DOC, UV-Spektren).

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der ausgetragenen Feststoffe (4g/kg TS, GV = 69,9%) zeigte plättchenförmige Partikel mit maximal 600 µm Kantenlänge und

deutlichen Erosionserscheinungen an deren Oberflächen. Die Zusammensetzung der Mineralpartikel (Mikrostrahlanalysen EDX) kamen dem Tonmineral Illit nahe, Abb. 10.3-3.



Abb. 10.3-2: Oben: Vergleich der LC-OCD-Untersuchungen eines sulfatreduzierten Grundwassers (Methanol = Restsubstrat) mit der alkalisch löslichen Fraktion des korrespondierenden Porengels (Angabe der DOC in mg/L). Unten UV-Spektren mobilisierter Huminstoffe (links) und eines Kippengrundwassers (rechts KOCH et al. 2006).



Abb. 10.3-3: <sup>5</sup> Links oben: Profilschnittfläche einer im Technikum hergestellten *Aschesäule*, die durch Injektion einer Flugaschesuspension hergestellt wurde. Der alkalisch verbliebene Bereich wurde mit Phenolphtalein rot angefärbt. In den Randsäumen wurde das alkalisch mobilisierte Feinkorn nach Neutralisation wieder abgelagert. Links unten: Stoffaustrag aus einem Kippensandfilter durch Alkalienzugabe [mmol/kg] als  $E_{254}$  und DOC (Huminstoffe), sowie magnesiumchloridfällbare mobilisierte Feststoffe (Abf). Rechts: Elektronenmikroskopische Ansicht der mit Magnesiumchlorid gefällten Mineralpartikel und deren anorganische Zusammensetzung im Vergleich zum Illit. Organische Bestandteile wurden präparationsbedingt nicht erfasst. Der Ablauf-pH-Wert der Säule zwischen pH = 4 bis 7 repräsentiert nicht den Mobilisierungs-pH-Wert auf der Fließstrecke, SCHÖPKE et al. (2007).

#### 10.3.3 Belagsbildung (Porengel) durch gaswerkstypische Kontaminanten

Wasserlösliche Pyrolyseprodukte, zu denen gaswerkstypische Stoffe zählen, enthalten substituierte aromatische und phenolische Stoffe, die unter Sauerstoffverbrauch zur Polymerisation, ähnlich dem Humifizierungsprozess neigen,Abb. 10.3-1. Auch dabei bilden sich zusammen mit anorganischen Fällprodukten wasserunlösliche Phasen - Porengele. SCHÖPKE\* et al. (2011) untersuchten im Labor ein derartiges Porengel, das in Form von Belägen Betriebsstörungen in pump and treat-Grundwassersanierungsanlagen auf dem Werksgelände Schwarze Pumpe verursachte.

Das anaerobe Grundwasser enthielt anorganischen und organisch gebundenen Sulfidschwefel. BEERBALK (2011) formulierte einen Bindungmechanismus zwischen Eisensulfiden-, Schwefel (S<sub>8</sub>) und Heterocyclen als Arbeitshypothese. Elektronenmikroskopisch zeigten sich filigrane Strukturen aus Eisensulfiden, -carbonaten und hydroxiden, zwischen denen sich organische Gele befanden, wahrscheinlich huminanaloge Polymere, Abb. 10.3-4. Diese wurden aus den nachgewiesenen leichtflüchtigen Alkylpyridinen und -phenolen, sowie weiteren Heterocyclen mit mikrobieller Unterstützung gebildet.



Abb. 10.3-4: Links: Angeschliffene Krustenpartikel (Belag, Porengel) mit elektronenmikroskopisch erkennbarer filigraner Struktur. Das feinkörnige Phasengemisch wird als Grundsubstanz bezeichnet. Rechts oben: Von BEERBALK (2011) postulierte Bindung zwischen Eisensulfiden-, Schwefel (S<sub>8</sub>) und Heterocyclen. Rechts unten: Lichtmikroskopisch angefärbte Bakterien (gelb) im Krustenpartikel.

Das an der Belagskruste (Porengel) strömende Grundwasser wurde LC-OCD- und gaschromatografisch untersucht. Dabei konnten den Neutralstoffpeaks X1 bis X6 des LC-OCD-Chromatogramms gaschromatografische ermittelte Stoffe und Stoffgruppen zugeordnet und im Molmasse-Aromatizitäts-Diagramm zusammengeführt werden, Abb. 10.3-5. Diesen enthielten auch Stickstoff. Den LMW-acids, Huminstoffen und deren Vorstufen (HS+BB) ließen sich keine gaschromatografisch identifizierten Stoffgruppen zuordnen. Sie sind wahrscheinlich mit aromatischen und heterocyclischen Kontaminanten Verbindungen eingegangen. Beiden Analysenverfahren entging allerdings ein erheblicher Anteil des höhermolekularen organischen Kohlenstoffs (HOC).

Das im Kontakt mit den Belägen stehende kontaminierte Grundwasser trübte sich nach geringer Sauerstoffzufuhr innerhalb weniger Tage ein, interpretiert als Beginn mikrobiologischer Gelphasenbildung. Diese nach Sauerstoffzufuhr einsetzenden biochemisch unterstützten Polymerisationsreaktionen wurden durch Zugabe von Kondensationskeimen in Form pulverisiertem Eisenhydroxid (Ferrosorp®), Zeolith und Aktivkohle unterstützt. Die UV/VIS-Spektren ließen sich mit geringfügig nachjustierten Elementarbanden Kurz, Spez1, Spez2 und in Spuren Humkont anpassen. Während der kurzen Beobachtungszeit von vier Tagen wurde der DOC im Grundwasser und den ferrosorp- und zeolithangereicherten Proben von 160 mg/L auf ca. 90 mg/L gesenkt. Adsorption an polaren Oberflächen spielte keine Rolle. Anders bei der Aktivkohle. Dort wurden die unpolaren Aromaten adsorbiert und es verblieben die polaren Anteile von DOC  $\approx$  7 mg/L, wodurch die Bande Humkont erst nachweisbar wurde. Die experimentelle Aufklärung dieser Prozesse war nicht vorgesehen.





Abb. 10.3-5: Oben: Zusammenführung von LC-OCD und Gaschromatografie. Auswertung des LC-OCD Chromatogramms (links) und Interpretation im Aromatizitäts-Molmasse-Diagramm (rechts). Der in der HOC (hydrophober LC-OCD- nichtchromatografierbarer organischer Kohlenstoff) ist als höhermolekulare *Wolke* mit größerer Aromatizität dargestellt. Unten: log Kow-Molmasse-Diagramm niedrigsiedender Stoffe des Grundwassers (links) und aus dem Feststoff destillierte (flüchtige) Stoffe (rechts).



Abb. 10.3-6: UV/VIS-Spektrenzerlegungen des Grundwassers. Oben: Grundwasser (links) und nachjustierte Elementarbanden. Unten: Nach Belüftung mit Kondensationspartikeln eingeleitete humifizierungsanaloge Prozesse. Ferrosorp-Eisenhydroxidpulver und Aktivkohlepulver.

#### 10.3.4 Behandlung aromatenhaltiger Abwässer durch Anregung von Humifizierungsprozessen

#### 10.3.4.1 Pyrolyseabwässer

Bereits SCHÖPKE (2007) ging der Frage nach, ob die über die oxidative Polymerisation verschiedener Aromaten eingeleiteten Humifizierungsprozesse der Natur auf ähnlich beschaffene Abwässer übertragen werden können. Die Versuche mit Abwässern von Reststoffverschwelungen und Zelluloseaufschlüssen brachten keine Ergebnisse. Letztere enthielten überwiegend Ligninfragmente.

KOCH et al.<sup>\*</sup> (2007) untersuchten den mangelhaften CSB-Abbau von Pyrolyseabwasser (SVZ-Schwarze Pumpe) auch unter dem Aspekt der Nutzung von Humifizierungsprozessen. Das bei der Flugstromvergasung von Abfällen angefallene Kondenswasser wurde vorgereinigt, anschließend das Phenol extrahiert und Ammonium abgetrieben. Das verbliebene organisch hochbelastete Pyrolyseabwasser, das in einer Intensivbiologie unter Sauerstoffzugabe vorgereinigt und anschließend in einer Kläranlage zusammen mit kommunalem Abwasser behandelt wurde, enthielt trotzdem noch einen über dem gesetzlich vorgeschriebenen Einleitwert liegenden refraktären Rest-CSB (> 210 mg/L O<sub>2</sub>). Bereits zu DDR-Zeiten wurde das Gaskombinat Schwarze Pumpe für einen Teil der organischen Grundlast der Spree bei Berlin verantwortlich gemacht, SCHÖPKE et al.<sup>\*</sup> (1985).

Zusammen mit vorangegangenen Untersuchungen ergibt sich ein für biologisch stabilisierte Pyrolyseabwässer typisches Konzentrationsmuster. Die problematischen refraktären Stoffe (wasserwerksrelevant, WWR) bestehen aus aliphatischen Anteilen, vermutlich verzweigten Kohlenwasserstoffketten im Molmassenbereich zwischen 250 und 750 g/mol, die über Ester- und Etherbindungen miteinander verknüpft und nur zum Teil biologisch abbaubar sind. Sie lassen sich nicht den Huminstoffen, sondern weitläufig nichtionischen Tensiden zuordnen (Indiz: Schaumbildung). Darauf weist auch der geringe Anteil an Säurefunktionen, Tab. 10.3-2. Screeninganalysen des Betreibers wurden mit LC-OCD-Untersuchungen, UV/VIS-Spektren, Titrationen, biologischem Abbau und Behandlungsversuchen im Labor kombiniert, Tab. 10.3-1. Das nach der Intensivbiologie verbliebene Zehrungsverhalten BSB(t) wurde bereits dargestellt, Pkt. 9.4.3 mit Abb. 9.4-2 und Tab. 9.4-1.

Tab. 10.3-1:Untersuchungsergebnisse: Pyrolyse(ab)wasser (Pyr) nach der Entphenolung, nach der<br/>Intensivbiologie (I-Bio), Doppelbestimmung der wasserwerksrelevanten Stoffe<br/>(WWR1/2) und nach der Behandlung zusammen mit kommunalem Abwasser in der<br/>Kläranlage (GKA).

Parameter		Pyr	I-Bio	WWR(1)	WWR(2)	GKA
Temp	°C	34	28	20	20	25
pН	1	7,83	6,66	7,05	6,97	7,65
LF	mS/cm	14,24	14,28	15,31	15,19	7,54
TOC	mg/L		3013	2024	2226	211
DOC	mg/L	5422	2678	2016	1876	207
DIC	mg/L		190	465	390	173
DIC	mmol/L		15,8	38,8	32,5	14,4
DN	mg/L		572	433	385	40,2
DN	mmol/L		31,8	24,1	21,4	2,2
CSB-uf	mg/L	13850	8505	5150	6010	615
CSB-f	mg/L	13600	8295	4885	5215	545
E <sub>254</sub>	1/m	3990	3982	4162	3911	502

Tab. 10.3-2:Abgeleitete Parameter: Pyrolyse(ab)wasser (Pyr) nach der Entphenolung, nach der<br/>Intensivbiologie (I-Bio), Doppelbestimmung der wasserwerksrelevanten Stoffe<br/>(WWR1/2) und nach der Behandlung zusammen mit kommunalem Abwasser in der<br/>Kläranlage (GKA).

Parameter		Pyr	I-Bio	WWR(1)	WWR(2)	GKA
CSB/DOC	1	1,88	2,32	1,82	2,08	1,97
ε254	m²/mol	8,8	17,8	24,8	25,0	29,1
Titrationen						
DIC	mmol/L	13	13	30	31	8
	mg/L	151	156	360	374	96
R-COOH	pК	5,7	5,4	5,7	5,6	6,1
	mmol/L	4,3	18	18,5	18,6	8,4
NH3+ArOH	pК	9,5	9,2			9,5
	mmol/L	13	28			15
DIC-titriert	%		82	77	96	55
NH3+ArOH-tititriert	%		88			672
R-COOH/DOC	1		0,024	0,034	0,036	0,354
NH3+ArOH/DOC	1		0,125			0,870

285 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 10.3-7: Interpretation der Zusammensetzung des Pyrolyseabwassers. Oben: Zweidimensionale CSB-Verteilung (logK<sub>OW</sub>-M) von 80 bis 90% der im Siedebereich C<sub>5</sub> bis C<sub>18</sub> gaschromatografisch erfassten Stoffe. Die farblich dargestellte Dichte log  $\rho$  (Pkt. 9.1.2) im gewählten Raster ( $\Delta M = 13,2$  g/mol;  $\Delta logK_{OW} = 0,37$ ) markiert deren Konzentrationsverteilung (links). a) Aceton, Acetonitril, b) einfache Aromaten verschiedener Polarität, c) Pyrrol, Phenol, Benzol, Toluol, Pyridin, Pyrazin, 2-Methylpyrazin, n-Butanol (Hydrolyseprodukt des eingesetzten Phenolextraktionsmittels) und Alkylphenole mit M > 100 g/mol. Das Maximum um M = 144 g/mol wird durch Naphthol und Derivate gebildet. Höhere polycyclische Alkohole wurden nicht mehr erfasst. Rechts daneben die höheren Molmassenbereiche unbekannter Polarität. Unten: LC-OCD-Chromatogramm des Pyrolysewassers nach Entphenolung mit Verweis auf die darüber dargestellten Molmassenbereiche.

Die durch Titration ermittelten Anteile an Carboxylfunktionen am DOC (R-COOH/DOC) sind in den behandelten Pyrolyseabwässern viel kleiner als die von Huminstoffen ( $\approx 0,22$  Pkt. 7.4.1), im Gegensatz zu dem mit kommunalem Abwasser behandelten, Tab. 10.3-2. Wahrscheinlich besteht der refraktäre Anteil (WWR) aus höhermolekularen polaren Kondensaten mit hohem Aliphatenanteil und ist dadurch Humifizierungsprozessen nicht zugänglich. Die Moleküle sind zu groß, um im Aktivkohleporensystem eindringen zu können, mangels Säurefunktionen nicht über Wasserstoffbrücken an hyroxidischen Oberflächen bindend und noch nicht groß genug für die Koagulation (Flockung). Die Ergebnisse lassen sich wahrscheinlich auf Pyrolyseabwässer und Gaswerksaltlasten verallgemeinern.

Ein untersuchtes Kondensabwasser aus der Verschwelung von Papierrückständen (Spuckstoffe) hatte ein hohes Zehrungspotenzial durch biologisch verfügbare Phenole, die im UV-Spektrum durch ein lokales Maximum um  $\lambda = 278$  nm erschienen. Auch hier konnten die Stoffe im Bereich M < 400 g/mol nicht zur Humifikation angeregt werden, Tab. 10.3-3.

286 Ralph Schöpke



Abb. 10.3-8: Linke Spalte: Aromatizitäts-Molmassen-Darstellungen der LC-OCD-Chromatogramme (DOC [mg/L]). Für den Ablauf der Gemeinschaftskläranlage (GKA) ist der DOC der Wasserwerksrelevanten Stoffe (WWR) und der der nichtchromatografierbaren hydrophoben Stoffe (HOC) angegeben. Rechte Spalte: UV/VIS-Spektren mit Elementarbandenzerlegung. Oben: Pyrolyse(ab)wasser nach der Entphenolung und vor der Intensivbiologie-Behandlung. Mitte: nach der Intensivbiologie, Unten: nach der Behandlung mit kommunalem Abwasser in der Kläranlage (GKA).
Filtrationsprozesse in Natur und Technik

Tab. 10.3-3:Schwelabwasser aus Resten von Papieranwendungen (Spuckstoffe) mit Phenolen.<br/>Links: Organische Summenparameter mit LC-OCD-Auswertung. Rechts: UV-Spektrum<br/>mit angepasster Elementarbandenzerlegung, SIEBER\* (2001).

Organische		UV- Spektren	$\lambda_{\text{max}}$	diff	E <sub>max</sub>	E <sub>int</sub>
Summenparameter	mg/L	KRT = 3,5 %	nm	1	1/m	1/(m <sup>2</sup> nm)
TOC	32600	Kurz	194	18	41085	12
CSB	93000	Spez1	219	18	10475	3
BSB5	32600	Spez2	278	16	5901	1,3
Phenolindex	900	Humkont	229	4,3	8378	8,5
Arometizität $\begin{bmatrix} m^3/g \end{bmatrix}^{\bullet} \begin{bmatrix} m^3/m0 \end{bmatrix}$ 7	Biopolymere? 00 35 →	35000 E <sub>λ</sub> [1/m] 30000 25000 15000 10000 5000 0 200 250	300	So So So So 	chwelabwasse urz pez <sub>1</sub> pez <sub>2</sub> umKont ngepasstes Sp	er mit Phenolen ektrum 450 λ.[nm]

#### 10.3.4.2 Ligninhaltige Abwässer

Beim alkalischen Aufschluss von Textilhanf fällt im Produktionsprozess ein dunkelgefärbtes alkalisches Abwasser, die *Schwarzlauge* an. SCHÖPKE et al. (2002) und KOCH et al. (2006) prüften deren Anwendung als Substrat für die mikrobielle Sulfatreduktion. Dafür hätten vorher die farbgebenden Ligninfragmente, z. B. über Einbindung in die chemisch ähnlichen Huminstoffe entfernt werden müssen. Auch hier konnten die Stoffe im Bereich M < 400 g/mol nicht zur Humifikation angeregt werden, Tab. 10.3-4.

Tab. 10.3-4:Hanfaufschlusswasser (Schwarzlauge). Links: Organische Summenparameter mit LC-<br/>OCD-Auswertung. Der Zehrungsversuch war fehlerhaft und weitere Parameter waren<br/>nicht mehr auffindbar. Rechts: UV-Spektrum mit angepasster Elementarbanden-<br/>zerlegung, SCHÖPKE et al. (2002) und KOCH et al. (2006).

Organische		UV- Spektren	$\lambda_{max}$	diff	E <sub>max</sub>	Eint
Summenparameter	mg/L	KRT = 1,3 %	nm	1	1/m	1/(m <sup>2</sup> .nm)
TOC	12551	Kurz	194	10	73976	38
CSB	nicht mehr auffindbar	Spez1	223	17	9651	2,5
BSB5	> 1000	Spez2	245	12	8859	3,0
Phenolindex		Humkont	287	4,5	10007	7,7
Aromatizität E34 [m <sup>2</sup> g] • [m <sup>2</sup> /mol] 000 7 = 84 6 = 72 5 = 60 4 = 48 3 = 36 2 = 24 Building Błocks	Networkshow Robertson Reserved and the second seco	70000 <sup>E<sub>J</sub></sup> [1/m] 60000 50000 40000 30000 20000			Hanfau Kurz Spez <sub>1</sub> Spez <sub>2</sub> HumKo angepa	fschlussabwasser ont sstes Spektrum
1-12 5200 org.Säuren	Biopolymere	0 200 250	300	350	400	450 λ [nm]
<sup>0</sup> Neutralstoffe 400 600	800 1000 Molmasse M [g/mol]	200 200	500	550	400	-50

10.3.4.3 Bewertung der Anregungsversuche zur Humifizierung

Die Nutzung von Humifizierungsprozessen unter naturnahen Bedingungen verlief insgesamt ergebnislos. Unter naturnah werden der Temperaturbereich von Trink- und kommunalen Abwässern, Atmosphärendruck und keine drastischen Milieuveränderungen verstanden, also:

- > pH-Veränderungen im Bereich pH = 3 10,
- Oxidation mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Ozon weit unterhalb der Totaloxidation,
- > elektrochemisch über eine Diamantelektrode,
- konventionelle Flockung und Adsorption,
- Anregung von Polymerisierungsreaktionen, z. B. durch Formaldehyd u.s.w.,
- biologischer Abbau.

Nur die hochkonzentrierten gaswerkstypischen Kontaminanten neigten zur Kondensation zu mechanisch stabilen Belägen, Pkt. 10.3.3. Ein Teil der nichtchromophoren Bestandteile konnten unter mikrobiologischem Einfluss an hydroxidischen Oberflächen (Eisenhydroxid Zeolith) kondensieren. Die die kontinuierlich verlaufenden UV-Spektren verursachenden Komponenten verblieben dabei in der Lösung und waren teilweise aktivkohleadsorbierbar. Der Behandlungseffekt blieb unbefriedigend und Humifizierungsreaktionen konnten dabei nicht erkannt werden. Die nicht verfahrensrelevante Bildung von Spuren schleimartiger Produkte lässt die nichtgeprüfte Anwendung von Membranverfahren pessimistisch erscheinen.

#### 10.3.5 DOC-Oxidation in bergbauversauerten Lausitzer Tagebauseen

FRIESE et al. (2002) führten die niedrigen DOC-Konzentrationen in bergbauversauerten Lausitzer Tagebauseen, die von huminbelasteten Kippengrundwässern gespeist werden, auf photochemische Oxidation nach dem Fenton-Mechanismus zurück, Abb. 10.3-9. In den sauren oxischen Wasserschichten liegen bis über 90 % des Gesamteisens (um 1 mmol/L) als Eisen(III) vor. Durch den oxidativen Angriff auf  $\pi$ -Elektronensysteme kommt es auch zur Absenkung der Aromatizität.

289 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 10.3-9: Photochemischer DOC-Abbau. Oben: Das in das  $\varepsilon_{254}$ -Molmassen-Diagramm überführte LCOCD-Chromatogramm des Kippengrundwassers (GW: AN2-2 SCHÖPKE et al. 2007) im Vergleich mit dem des Seewassers (See: RL111, PREUß 2004). Beide Proben korrespondieren nicht miteinander, veranschaulichen aber den Abbau von hochmolekularen Huminstoffen zu niedermolekulareren Säuren (S rot), Building Blocks (BB grün), Neutralstoffen (Neut blau) und Huminsäuren (HS braun) mit niedrigerer Aromatizität. Die DOC-Anteile sind für das Grundwasser schwarz und für das saure Seewasser rot angegeben. Darunter die zugehörigen Bandenzerlegungen der UV-Spektren.

## **10.4 Porengele der Biofiltration**

#### 10.4.1 Grundwasseranreicherung und Langsamfiltration

Langsamsand- Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung zur Wasseraufbereitung, sowie Tropfkörper und Pflanzenkläranlagen in der Abwasserbehandlung stellen biochemische Filtrationsverfahren dar. Bei nicht ausreichendem Grundwasserdargebot werden häufig in Ufernähe von Gewässern Brunnengalerien mit dem Ziel zusätzlich Uferfiltrat zu gewinnen errichtet. Uferfiltrat ist Grundwasser, das sich nach Infiltration des Oberflächenwassers durch die Gewässersohle über natürliche Prozesse bildet. Bei der künstlichen Grundwasseranreicherung werden zusätzliche Versickerungsanlagen eingerichtet. Im Versickerungsbereich dieser naturnahen Verfahren laufen analoge Prozesse wie in den ebenfalls biologisch wirkenden Langsamsandfiltern ab, Abb. 10.4-1.

Die Bildung von Grundwasser aus dem Infiltrat läuft in mehreren Phasen ab:

1. *Abfiltrieren* (Sieb- und Raumfilterwirkungen) partikulärer Stoffe an der Beckenoberfläche bzw. der Gewässersohle.

Die abfiltrierten Stoffe bilden an der Filteroberfläche einen immer weniger durchlässigen Filterkuchen. Die sich an der Gewässersohle bildende Kolmationsschicht wird durch gelegentliche Hochwässer weggeräumt. Auf den Sickerbecken muss diese so genannte *Schmutzdecke* (engl.) über verschiedene Regenerierverfahren abgeräumt werden. Bei bepflanzten Sickerbecken der Trink- und Abwasserbehandlung verlässt man sich auf den natürlichen Abbau der überwiegend organischen Ablagerungen.

Die Summenparameter Wasserwerksrelevante Stoffe WWR für den Rest nach der Bodenpassage und Trinkwasserrelevante Stoffe nach der Aktivkohlebehandlung wurden bezüglich dieser Technologien definiert, Pkt. 7.1.1.

2. Vertikalpassage oder Sickerstrecke bzw. Aerationszone (Gasaustausch mit Bodenluft).

Hier laufen die wesentlichen aeroben Abbauprozesse bis zu den wasserwerksrelevanten Stoffen ab. Dabei wird sowohl Biomasse gebildet als auch wieder *veratmet*.

3. Übergang ins anoxische Milieu mit der reduktiven Lösung von Mangan- und Eisenoxidhydraten und der horizontalen Passage zu den Förderbrunnen.

Sofern die verbliebenen wasserwerksrelevanten Stoffe nicht die geforderten Qualitätskriterien einhalten, werden weitere Aufbereitungsschritte (Ozonung, Flockung, Aktivkohle, ...) erforderlich.





## **10.4.2** Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Infiltratbeschaffenheit

Die entscheidenden Aufbereitungsreaktionen laufen im Langsamsandfilter unter der *Schmutzdecke* ab. Die in dieser Zone biologisch aktiven Biofilme verstoffwechseln biologisch abbaubare Stoffe und adsorbieren Kolloide sowie gelöste Spurenstoffe. Dieser Biofilm ernährt sich von den gelösten und kolloiden Stoffen der strömenden Porenlösung, darunter auch abwasserbürtigen Mikroorganismen. Anorganische Partikel, wie Tonminerale, Huminstoffe und Eisenhydroxidkolloide werden darin eingebettet und stabilisieren die EPS-Gele. Im Gegensatz zur Abwasserbehandlung stabilisieren Aufund Abbauvorgänge der Biomasse deren niedrige Schichtdicke bei vernachlässigbarer hydraulischer Wirkung.

Bei sommerlich hohen Wassertemperaturen wird die gebildete Biomasse schnell wieder verstoffwechselt und unter kälteren Wintertemperaturen wird sie akkumuliert. Das führt bei wieder ansteigenden Temperaturen zu einem erhöhten Sauerstoffbedarf, der aus der strömenden Porenlösung gedeckt werden muss. Unter Sauerstoffmangel verliert das aerobe Porengel seine Stabilität infolge reduktiver Lösung von Eisen- und Manganoxidhydraten und dem Absterben von Aerobiern, wobei die im Porengel eingeschlossenen Stoffe und noch aktive Mikroorganismen freigesetzt werden.

Die von SCHÖPKE (2007) zusammengefassten Beschaffenheitsdurchbrüche bestanden aus erhöhten Konzentrationen von Eisen(II), Mangan(II), organischen Stoffen, darunter Huminstoffe, sowie Bakterien (Koloniezahl, Coliforme) und wahrscheinlich auch Viren. Einmal mobilisiert wurden sie mit der Porenlösung bis zum Förderbrunnen abtransportiert. Zur Gewährleistung der Betriebssicherheit dieser Anlagen müssen folglich Anaerobien in der biochemisch aktiven Langsamsandfilterschicht vermieden werden.

## **10.4.3** Sauerstoffzehrung in der aeroben Zone

Die biologisch aktive Schicht muss durch die Porenlösung vollständig mit Sauerstoff versorgt werden. Für die Sauerstoffzehrung an der Biofilm/Porengeloberfläche wird eine Filmkinetik (1.Ordnung) postuliert und die Fließzeit bzw. der Fließweg verschiedener Filterkonfigurationen durch den Filtrationsparameter FP ersetzt. SCHÖPKE<sup>\*</sup> et al. (1985) formulierten zur Vermeidung anaerober Filterabläufe Randbedingungen, die sich über die integrale Sauerstoffzehrungsgeschwindigkeit R<sub>02</sub> auf verschiedene Filterkonfigurationen übertragen lassen, Gl.(10.4-1):

- > aerober Ablauf  $c_{O2} > 1 \text{ mg/L}$ : stabile Ablaufbeschaffenheit
- Sauerstoffmangel ab  $c_{O2} < 1mg/L$ : Beschaffenheitsdurchbruch

Die integrale Sauerstoffzehrungsgeschwindigkeit eines Filters  $R_{O2}$  wird aus seiner Sauerstoffzehrung und dem zugehörigen Filtrationsparameter FP als  $R_{O2}$  [mg/(m<sup>2</sup>·h)] in Versuchen bestimmt, Gl.(10.4-1).

$$R_{O2} = \frac{\Delta c_{O2}}{FP}$$
 für  $c_{O2} > 1 \text{ mg/L}$  (10.4-1)

Versuchslangsamfilter benötigten für die Akkumulation eines im Vergleich zu technischen Anlagen reproduzierbar-stabilen Biofilms (Porengel) eine mindestens halb-

jährige Einarbeitungszeit. Schnellfilter wiesen eine höhere integrale Sauerstoffzehrung (bis 12 mg/( $m^2h$ )) auf, gegenüber parallel betriebenen Langsamfiltern (bis 1 mg/( $m^2h$ )).

Aus den integralen Sauerstoffzehrungsgeschwindigkeiten  $R_{O2}$  wurden Mindestfiltergeschwindigkeiten  $v_{f,min}$  für unterschiedliche Filterkonfigurationen abgeleitet, bis zu der anaerobe Zustände nicht zu erwarten sind, Gl.(10.4-2).

$$v_{f,min} > R_{O2} \cdot \frac{6 \cdot (1 - n_{P}) \cdot L}{(c_{O2} - 1mg/L) \cdot d_{w}}$$
 (10.4-2)

#### 10.4.4 Anwendungsbeispiele

#### 10.4.4.1 Qualitätsprobleme bei der Langsamsandfiltration von Müggelseewasser

In den 1980-iger Jahren sank die Filtergeschwindigkeit in den Langsamsandfiltern der Müggelseewasseraufbereitung des Wasserwerkes Berlin/Friedrichshagen bei hoher Planktonkonzentration unter die minimale Filtergeschwindigkeit  $v_{f,min}$ , mit darauf folgenden starken Beeinträchtigungen der Filtratqualität (SCHÖPKE<sup>\*</sup> et al. 1980). Die reduktive Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Filtersand wiesen SCHÖPKE et al. (1990) nach dreiwöchiger Inkubation mit Methanol und Sacharose als Substrat nach. Zuerst ging Mangan in Lösung, gefolgt von Huminstoffen, qualitativ nachgewiesen durch ihre UV-Spektren. Das Problem wurde vorübergehend durch eine Vorfiltration über Sandfilter zur hydraulischen Entlastung der Langsamsandfilter gelöst. Die direkte Seewasseraufbereitung wurde nach 1990 gänzlich stillgelegt.

#### 10.4.4.2 Bildung hochbelasteter Wasserkörper (*Huminwolken*)

SCHÖPKE<sup>\*</sup> et al. (1985) dokumentierten bei Versuchen zur Grundwasseranreicherung von Spreewasser bei Neuzittau für die Berliner Wasserversorgung den Übergang mobilisierter Porengelbestandteile in den Grundwasserleiter und deren folgende Migration als so genannte *Huminwolken* zur Fassung. Unter sommerlichen Wassertemperaturen entwickelten sich bereits nach kurzer Fließzeit (< 1 d) im Infiltrationsbereich anaerobe Verhältnisse, in deren Folge der pH-Wert absank und sich das Infiltrat vorübergehend mit Eisen, Mangan, Huminstoffen und Bakterien (Koloniezahlerhöhung) anreicherte. Die gebildete so genannte *Huminwolke* migrierte mit dem Infiltratstrom im Verlaufe von Monaten zur Fassung. Die unterschiedliche Migration der einzelnen Parameter beruhte auf Dispersions- und Chromatografieeffekte.

Diese nur mit hohem Aufwand dokumentierten Vorgänge laufen unter den genannten Voraussetzungen bei der Uferfiltration und künstlichen Grundwasseranreicherung meist unbemerkt ab. Darauf wiesen die im gleichen Zeitraum beobachteten kurzfristigen Überschreitungen der bakteriologischen Befunde der Uferfiltratbrunnen hin. 10.4.4.3 Empfehlungen für die Anwendung von *Biofiltern* mit Bodenpassage zur Wasseraufbereitung

Prowa Cottbus<sup>\*</sup> (1989) fasste die Erfahrungen aus mehreren Grundwasseranreicherungsversuchen in einem unveröffentlichten Entwurf des WAPRO 1.17-Grundwasseranreicherung zusammen:

Die Kolmation der oberen Sandschicht begrenzt die Betriebszeit von Sandbecken, Pkt. 5.3. Unter aeroben Bedingungen erfolgen die meisten Eliminierungsprozesse, wogegen unter anaeroben Bedingungen Remobilisierungsprozesse möglich sind. Die Beschaffenheit des angereicherten Grundwassers, insbesondere dessen hygienische Belastung, wird von der Sauerstoffversorgung des langsamsandfilteranalogen Infiltrationsbereiches bestimmt (Qualitative Betriebssicherheit). Dementsprechend sind Vorbehandlungsschritte vorzusehen. Anmoorige Grundwasserleiter sind wegen ihres Sauerstoffzehrungspotenzials und mit ihrem hohen Gehalt an mobilisierbaren Huminstoffen nicht für eine Bodenpassage geeignet.

## **10.5** Adsorptionsfiltration

## 10.5.1 Adsorptionsmittel

## 10.5.1.1 Aktivkohle

In der Trinkwasseraufbereitung wird die Adsorption an Aktivkohle seit den 1920-iger Jahren technisch genutzt. Zielstellung war ursprünglich nur die Entfernung geruchs- und geschmacksbeeinträchtigender Stoffe. Heute dient die Adsorption der Abtrennung gelöster organischer Stoffe (KÜMMEL & WORCH 1990). Daneben wird Aktivkohle auch zur Entchlorung eingesetzt.

Die Größe der Sorptionsoberfläche und deren Zugänglichkeit für Wasserinhaltsstoffe werden von der Porenradiusverteilung bestimmt. Das Maximum der Porenradienverteilung liegt, je nach Aktivkohle, zwischen 0,2 und 0,8 nm. Makromolekulare Huminstoffe o. ä. können mitunter in Konkurrenz zu Mikroverunreinigungen treten oder durch Blockieren der Mikroporen die Aufbereitungsleistung der Aktivkohle beeinträchtigen.

Für die Aktivkohlefiltration werden spezielle abriebfeste Aktivkohlen mit hohen Adsorptionsleistungen eingesetzt. In der Praxis werden Filter mit Schichthöhen von 1 -3 m und fiktive Kontaktzeiten von 10 - 30 Minuten betrieben. Die Filtergeschwindigkeiten liegen demzufolge im Bereich 5 - 20 m/h. Besonders bei geringen Filtergeschwindigkeiten ist die Sauerstoffzehrung zu beachten (DVGW W239). Wegen der unvermeidlichen Besiedlung der Kornoberflächen ist der Aktivkohlefiltration in der Trinkwasseraufbereitung stets eine Desinfektion nachzuschalten. Die Mikroorganismen können durch biochemischen Abbau adsorbierter Stoffe die Filterlaufzeit (Betriebszeit zwischen zwei Kohlewechseln) verlängern.

Tab. 10.5-1:Kenngrößen von Aktivkohlen.
Korngrößenverteilung, mittlerer Korndurchmesser Ungleichförmigkeit
Partikeldichte
Bettdichte (abgetropft)
Porosität der Schüttung
BET-Oberfläche
Porenradienverteilung (Hg-Porosimetrie)
Jodzahl [mg/g für 20 mmol/L Gleichgewichtskonzentration]
Phenolaufnahme [Masse-% für 1 mg/L Gleichgewichtskonzentration]
Adsorptionsisothermen, Freundlich, für konkurrierende Adsorption
Diffusionskonstanten für Filmdiffusion, Korndiffusion

#### 10.5.2 Konzentrationsdurchbruch

Das erste Auftreten einer zu adsorbierenden Substanz an einer bestimmten Stelle des Filterbetts oder im Ablauf wird als Durchbruch bezeichnet, Abb. 10.5-1. Die Durchbruchskurven von Stoffgemischen werden von ihren unterschiedlichen Isothermen und deren Adsorptionskinetik bestimmt und bilden komplexe Durchbruchsfronten aus, die durch die Filterschicht migrieren, Pkt. 8.3. Die mäßig adsorbierenden Stoffe dringen anfangs bis in tieferen Schichten vor. Die langsamer vordringenden gut adsorbierbaren Stoffe verdrängen dabei die mäßig adsorbierbaren Stoffe, wodurch diese im Filterablauf sogar in höheren Konzentrationen als im Zulauf erscheinen, Abb. 10.5-1.



Abb. 10.5-1: Schema der Aktivkohlefiltration und Durchbruchskurven verschieden gut adsorbierbarer Wasserinhaltsstoffe.

Der Filterdurchbruch wird unterschiedlich definiert:

Stöchiometrischer Durchbruch

Unter Voraussetzung des Adsorptionsgleichgewichtes erreicht der Filter die stöchiometrische Beladung  $q(c_0)$  bezüglich der Zulaufkonzentration. Dieser wird in einfachen Fällen nach  $c = c_0/2$  im Ablauf erreicht.

#### Kompletter Durchbruch

Der komplette Durchbruch des Adsorbers ist dann erreicht, wenn das gesamte Adsorptionsmaterial bezüglich der Beladung im Gleichgewicht mit der Zulaufkonzentration steht. ( $c = c_0$ ).

#### Zielwert-Durchbruch

Dabei wird im Ablauf ein vorgegebener Zielwert als Abbruchkriterium erreicht. Bei idealen Kolbenströmungsmodellen sind stöchiometrischer und kompletter Durchbruch identisch.

### 10.5.3 Modellierung der Adsorptionsfiltration

#### 10.5.3.1 Voraussetzungen

Die Adsorptionskinetik wird durch folgende Prozesse bestimmt:

- Äußerer Stofftransport: Transport des Adsorptivs aus der freien Lösung an den Rand der Grenzschicht des Adsorbenskorns, Pkt. 3.3,
- Filmdiffusion: Diffusionsgeschwindigkeit aus der Lösung an die Kornoberfläche durch die strömungsabhängige Grenzschicht (Pkt. 3.6.1).
- > <u>Oberflächenkomplexbildung</u> (Adsorptionsreaktion häufig vernachlässigbar),
- Korndiffusion: Diffusionsgeschwindigkeit des Oberflächenkomplexes ins Korninnere zu noch freien Adsorptionsplätzen, Pkt. 3.7.

Die Modellierung dieser Prozesse gestaltet sich trotz verschiedener Vereinfachungen schwierig. Bei vernachlässigbarer Kornporosität, z. B. gekörnten Eisenhydroxiden (Ferrosorp<sup>®</sup>) lässt sich das *mixed cell* Gleichgewichtsmodell unter Vernachlässigung der Kinetik, anwenden, SCHÖPKE et al. (2013). Die Kalibrierung erfolgt über Filterversuche.

## 10.5.3.2 Verwendung dimensionsloser Kennzahlen

Eine andere Möglichkeit besteht in der Maßstabsübertragung von Filterversuchen auf technische Anlagen über dimensionslose Kennzahlen, Pkt. 3.3.5. SONTHEIMER et al. (1985) und BAHR (2012) reduzierten dadurch die Zahl der für die Bemessung zu berücksichtigenden Parameter, Tab. 10.5-2.

Kapazitätsfaktor	CF	$\mathbf{C}_{\mathrm{F}} = \frac{\mathbf{\rho}_{\mathrm{S}}}{\mathbf{n}_{\mathrm{P}}} \cdot \frac{\mathbf{q}_{\mathrm{0}}(\mathbf{c}_{\mathrm{0}})}{\mathbf{c}_{\mathrm{0}}}$	(10.5-1)
Reduzierte Filterlaufzeit	Т	$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{t}}{\mathbf{t}_{\mathrm{F}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{F}}} = \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{t}}{\mathbf{L} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{F}}} = \frac{\mathbf{H}}{\mathbf{L} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{F}}}$	(10.5-2)
Reduzierte Lösungskonzentration	х	$X = \frac{c}{c_0}$	(10.5-3)
Reduzierte Beladung	Y	$Y = \frac{q}{q_0}$	(10.5-4)
Axialkoordinate des Filters	Z	$Z = \frac{L}{L_F}$	(10.5-5)
Radialkoordinate (Korn)	R	$R = \frac{2 \cdot r}{d_w}$	(10.5-6)
Diffusionsmodul Ed	Ed	$Ed = \frac{4 \cdot D_{s} \cdot C_{F} \cdot t_{F}}{d_{w}^{2}}$	(10.5-7)
modifiziert STANTON-Zahl	ST*	$ST^* = \frac{2 \cdot (1 - n_P) \cdot t_F \cdot \beta}{n_P \cdot d_w}$	(10.5-8)
BIOT-Zahl	Bi	$Bi = \frac{St^*}{Ed} = \frac{(1 - n_P) \cdot d_w \cdot c_0}{2 \cdot \rho_S \cdot q_0(c_0)} \cdot \frac{\beta}{D_S}$	(3.7-10)
FREUNDLICH-Exponent	n	$q = K_{Freundlich} \cdot c^n$	(10.5-9)

Tab. 10.5-2:	Dimensionslose Größen [1] eines Adsorptionsfilters nach SONTHEIMER et al. (1985) und
	BAHR (2012).

Der Unterschied zwischen Gl.(3.7-10) und Gl.(3.7-11) besteht in der Verwendung der Schüttdichte anstelle der Korndichte, was durch  $(1-n_P)^{-1}$  umgerechnet wird.

In der dimensionslosen Form wird die Durchbruchskurve durch eine Funktion dimenionsloser Größen beschrieben, Gl.(10.5-10).

$$X = f(T, C_F, St^*, Bi, n)$$

(10.5-10)

Dabei wird eine Freundlich-Isotherme für einen Einzelstoff zu Grunde gelegt. BAHR (2012) empfiehlt dafür die software *FAST - Fixed-bed Adsorption Simulation Tool*.

#### 10.5.3.3 Einfluss der Adsorption auf die longitudinale Dispersion $\alpha_L$

Nach dem Transportmodell von WORCH (2004) führen Adsorptionsvorgänge zu einer Erhöhung der Dispersivität von Konzentrationsfronten. Dazu erweitert er die Bilanzgleichung Gl.(3.1-9) auf die Beladung des Filtermaterials q, Gl.(10.5-11),

$$\mathbf{v}_{\mathrm{f}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{L}} + \mathbf{n}_{\mathrm{P}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{t}} + \boldsymbol{\rho}_{\mathrm{S}} \cdot \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{D}_{\mathrm{L}} \cdot \mathbf{n}_{\mathrm{P}} \cdot \frac{\partial^{2} \mathbf{c}}{\partial \mathbf{L}^{2}}$$
(10.5-11)

und die lineare Adsorptionsisotherme Gl.(6.5-16). Eingesetzt Gl.(8.3-10).

$$R_{F}^{*} = \frac{R_{F}}{n_{P}} = \frac{v_{f}}{n_{P} \cdot v_{A}} = 1 + \frac{\rho_{S}}{n_{P}} \cdot K_{d} = 1 + \frac{q(c)}{c}$$
(10.5-12)

Diese wird in Gl.(10.5-11) eingesetzt, Gl.(10.5-13) bis Gl.(10.5-16).

$$\frac{\mathbf{v}_{f}}{\mathbf{n}_{P}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{L}} + \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} \left( 1 + \frac{\mathbf{\rho}_{S}}{\mathbf{n}_{P}} \cdot \mathbf{K}_{d} \right) = \mathbf{D}_{L} \cdot \frac{\partial^{2} \mathbf{c}}{\partial \mathbf{L}^{2}}$$
(10.5-13)

$$\frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f}}}{\mathbf{n}_{\mathrm{p}}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{L}} + \frac{\mathbf{R}_{\mathrm{F}}}{\mathbf{n}_{\mathrm{p}}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{D}_{\mathrm{L}} \cdot \frac{\partial^{2} \mathbf{c}}{\partial \mathbf{L}^{2}}$$
(10.5-14)

somit

$$\mathbf{v}_{\mathrm{A}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}} + \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathrm{t}} = \mathbf{n}_{\mathrm{P}} \cdot \frac{\mathbf{D}_{\mathrm{L}}}{\mathbf{R}_{\mathrm{F}}} \cdot \frac{\partial^{2} \mathbf{c}}{\partial \mathrm{L}^{2}}$$
(10.5-15)

mit

$$D^* = n_P \cdot \frac{D_L}{R_F}$$
(10.5-16)

Umgeschrieben aus Gl.(3.1-19) folgt Gl.(10.5-17).

$$\frac{c(H_{\rm D}, v_{\rm f} \cdot t)}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{H_{\rm D} - v_{\rm f} \cdot t}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right)$$
(10.5-17)

WORCH (2004) und SCHOENHEINZ & WORCH (2005) übernehmen dazu analytische Lösungen aus der Literatur, Gl.(10.5-18) und Gl.(10.5-19).

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left( \operatorname{erfc}\left(\frac{L - v_A \cdot t}{2 \cdot \sqrt{D^* \cdot t}}\right) + \exp\left(\frac{v_A \cdot L}{D^*}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{L + v_A \cdot t}{2 \cdot \sqrt{D^* \cdot t}}\right) \right)$$
(10.5-18)

Daraus folgt für die Dispersivitätserhöhung durch das Verteilungsgleichgewicht Gl.(10.5-20),

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{\text{L}} + \frac{n_{\text{P}} \cdot v_{\text{f}}}{k_{\text{S}} \cdot O_{\text{sp}} \cdot \rho_{\text{S}} \cdot R_{\text{F}}} = \alpha_{\text{L}} + \frac{v_{\text{f}}}{k_{\text{S}} \cdot O_{\text{sp}} \cdot \rho_{\text{S}} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{\text{S}}}{n_{\text{P}}} \cdot K_{\text{d}}\right)}$$
(10.5-19)

und mit  $k_L$  Gl.(3.7-8) folgt vereinfacht Gl.(10.5-20).

$$\alpha_{\rm eff} = \alpha_{\rm L} + \frac{d_{\rm w}^2 \cdot v_{\rm f}}{60 \cdot D_{\rm S} \cdot R_{\rm F}}$$
(10.5-20)

Ralph	Schöpke
-------	---------

Wasser	Ads	Versuch	Ds	Zitat	М
			m <sup>2</sup> /s		g/mol
Modellwasser	Chelataustauscher	DKR		а	
Berliner TW	Chelataustauscher	DKR		а	
GW Eisenberg	Chelataustauscher	DKR		а	
GW Eisenberg	Chelataustauscher			а	
NOM GW-Berlin	GEH	KFA	9,6E-15	b	1000
NOM GW-Berlin	GEH	KFA	4,8E-14	b	3000
NOM (GW Füchtenfeld)	GEH	KFA	4,8E-15	b	1000
	GEH	KFA	6,7E-14	b	3000
SRNOM	GEH	KFA	4,8E-14	b	1000
	GEH	KFA	5,4E-14	b	3000
Salicylsäure	GEH	KFA	4,9E-13	b	
Arsenat	GEH	KFA	3,5E-14	b	
Phosphat	GEH	KFA	1,6E-14	b	

Tab. 10.5-3:Oberflächendiffusionskoeffizienten von Chelataustauschern und granuliertem<br/>Eisenhydroxid (GEZ). <sup>a)</sup>BAHR (2012), <sup>b)</sup>GENZ (2005).

## 10.6 Siebhydraulik

#### 10.6.1 Künstliche Grundwasseranreicherung

Auf der Oberfläche von Infiltrationsbecken der künstlichen Grundwasseranreicherung oder Langsamsandfiltern mit Oberflächenwasser bilden dessen abgesiebte Partikel eine Kolmationsschicht aus, die sogenannte *Schmutzdecke*. Die Partikelbelastung von Oberflächenwässer kann innerhalb von Stunden stark schwanken.

Die Planung von Infiltrationsbecken, deren Regenerieraufwand und erforderliche Vorbehandlung erfordert langwierige Pilotversuche. Deren Aufwand lässt sich durch häufige Filtertests in allen Beschaffenheitssituationen statistisch abgesichern, Pkt. 9.2.

Während laufender Aufbereitungsversuche zur künstlichen Grundwasseranreicherung mit Spree- und Neißewasser wurden die an einzelnen Versuchstagen ermittelten Kolmationspunkte zu Siebkurven zusammengefasst, Abb. 10.6-1. Die Neiße war damals stark mit suspendierten Kohle- und Aschepartikeln, sowie Fasern von Sphaerotilus-kolonien (Bakterienkolonien. bezeichnet als *Abwasserpilz*) belastet. Die anorganischen Partikel traten besonders bei Hochwässern und die Bakterienkolonien in der kalten Jahreszeit auf. Die Spree war durch Algenblüten beeinträchtigt.

Aus den ermittelten Kolmationspunkten  $H_K$  leiteten sich Mindestbetriebszeiten für die vorgesehenen Infiltrationsbecken ab. Die ermittelten Kolmationsbeiwerte  $\gamma$  konnten dagegen nur mit hoher Unsicherheit übertragen werden, da sie vom Kompressionsverhalten der *Schmutzdecke* und/oder biochemischen Langzeiteffekten beeinflusst wurden. Nur die Ergebnisse von der Spree bei Neuzittau, (SCHÖPKE et al. 1985) wurden durch parallel betriebene Pilotversuche präzisiert.

299 Filtrationsprozesse in Natur und Technik



Abb. 10.6-1: Siebkurven  $H_K(d_S)$  von für die Versickerung vorgesehenen Flusswässern. Neiße bei Görlitz, (SCHÖPKE<sup>\*</sup> et al. 1982 und SCHÖPKE<sup>\*</sup> 1989a), Spree vor Berlin bei Neuzittau, (SCHÖPKE<sup>\*</sup> et al. 1985) und die Spree unterhalb Bautzen bei Sdier (SCHÖPKE<sup>\*</sup> 1989).

#### 10.6.2 Kommunales Abwasser

In Vorbereitung einer Filtration gereingten Abwassers bestimmten BALKE & SCHÖPKE<sup>\*</sup> (2009) orientierend das Siebverhalten von vier Kläranlagenablaufproben. Die Kolmationsbeiwerte  $\gamma$  zeigten insgesamt eine stark streuende potenziell-abnehmende Tendenz, die die Einzelmessungen nicht repräsentierten.



Abb. 10.6-2: Vier Stichproben des Ablaufes der Kläranlage Cottbus mit der doppeltlogarithmischlinearen Abhängigkeit zwischen dem Kolmationspunkt und dem Siebdurchmesser.

Tab. 10.6-1:	Parameter der Gl.(5.3-17)	) für Siebkurven des	Kläranlagenablaufes Co	ottbus.

Datum	А	В	$\mathbb{R}^2$
	m	1	1
06.03.2009	1310	1,65	0,83
19.03.2009	4010	2,17	0,98
14.04.2009	3190	2,35	0,98
07.07.2009	681	1,50	0,91

Technischen Filtermaterialien lässt sich zunächst kein exakter Siebdurchmesser d<sub>S</sub> zuordnen. Zwischen Siebdurchmesser und wirksamen Korndurchmesser ergaben die wenigen Versuche mit Oberflächen- und gereinigtem kommunalem Abwasser ein verhältnismäßig enges Verhältnis. Die ermittelten Relationen liegen knapp über dem theoretischen Kornabstand der dichtesten Kugelschüttung (Pkt. Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.) zwischen 4 Kugeln von 0,14 (BUSCH et al. 1993), Tab. 10.6-2.

Ralph	Schönke

Tab. 10.6-2: Ermittelte Verhältnisse zwischen Siebdurchmesser und wirksamen Korndurchmesser mit äquivalenter hydraulischer Wirkung.

Wasser	d <sub>S</sub> /d <sub>w</sub>	Quelle
Neiße/Görlitz	0,27	SCHÖPKE <sup>*</sup> (1989a)
Spree/Sdier	0,19	Schöpke <sup>*</sup> (1989)
Kläranlagenablauf Cottbus	0,25	BALKE & SCHÖPKE <sup>*</sup> (2009)

#### 10.6.3 Kolmation von Schluckbrunnen

Der Wasserspiegel in einem Feuchtgebiet wurde u. a. über Infiltrationsbrunnen stabilisiert, deren Leistung relativ schnell unter den Sollwert zurückging und regelmäßige Regenerationen erforderte, SCHÖPKE & PREUß\* (2010). Für die baugleichen Brunnen wurde aus praktischen Gründen der spezifische Kolmationswiderstand auf den Volumenstrom  $Q_{Br}$  bezogen, Gl.(10.6-1)

Kolmationswiderstand = 
$$\frac{h_f}{A_F \cdot v_{inf}} = \frac{\Delta h}{Q_{Br}} \left[\frac{h}{m^2}\right]$$
 (10.6-1)

mit der Brunnenfilterfläche A<sub>F</sub> und  $\Delta h$  der Wasserspiegelerhöhung gegenüber dem Grundzustand. Der Kolmationsverlauf  $\Delta h/Q_{Br}$  wurde bezüglich des nach einer Regeneration infiltrierten Wasservolumens V [m<sup>3</sup>] mit dem Kolmationvolumen V<sub>K</sub> ausgewertet. Das Kolmationsverhalten der 20 Infiltrationsbrunnen eines längeren Zeitraums wurde statistisch ausgewertet, Abb. 10.6-3.



Abb. 10.6-3: Oben: Kolmationsverlauf von zwei Brunnen mit Kennzeichnung der Regenerierung [R]. Die angepassten Kolmationsverläufe sind rot eingezeichnet und nicht auswertbare Phasen abgedeckt. Unten: Siebkurve des Zulaufwassers (links) und Sieb  $d_s = 0,02$  mm nach einem Test (im Hintergrund das *Trägersieb*).

#### 10.6.4 Membranfiltration

Die verschiedenen Membranverfahren verwenden im Verhältnis zu Filtern sehr große Flächen bei hohen Transmembrandrücken (1 bar = 10,2 m WS). Die niedrige Filtratleistungen im Bereich von  $150 \text{ L/(h·m^2)}$  wird durch die große, meist aufgewickelte Membranfläche kompensiert, MELIN & RAUTENBACH (2007).

Bei Versuchen von KOCH et al. (2009) mit einer Nanofiltrationsanlage begrenzte Gipsscaling deren Leistung bereits nach  $H_K \approx 9$  m. Die Auswertung über Siebprozesse präzisierte dabei die Verfahrensoptimierung, Abb. 10.6-4 und Abb. 10.6-5.



Abb. 10.6-4: Querschnitt durch eine Membran mit Deckschichtpartikeln, die die durchströmte Querschnittsfläche einschränken.



Abb. 10.6-5:

Kolmationverhalten einer Nanofiltermembran KOCH et al. (2009).

## 11 Verzeichnisse

## 11.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Mehrfachbelegung von Symbolen in unterschiedlichen Themenbereichen lässt sich nicht immer vermeiden. Innerhalb der Themenbereiche besteht aber keine Verwechslungsgefahr. Unnötig verwirrende Indizierungen werden dadurch vermieden.

Symbol	Parameter	Einheiten	Verweis/Gl.
A <sub>F</sub>	Fläche des Strömungsquerschnittes (Filterfläche)	$m^2$ , $dm^2$	Tab. 2.2-1
Во	Bodenstein-Zahl	1	(3.2-5)
b	molekularer Wirkungsquerschnitt, Barn	100 fm <sup>2</sup>	Pkt. 7.1.2.1
с	Konzentration, allgemein	mmol/L	
c <sub>K</sub>	Korn(zahl)konzentration	m <sup>-3</sup>	Tab. 3.4-1
d <sub>F</sub>	Filterdurchmesser	m	Tab. 10.1-1
diff	Reziprokwert der Absorptionsbandenbreite	1	(9.6-5)
d <sub>K</sub>	Korndurchmesser	mm	Tab. 3.4-1
DL	axialer Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s	(3.1-9)
dm	mittlerer Korndurchmesser	mm	(4.1-1)
D <sub>O/V</sub>	gebrochene Dimension für das Oberflächen/Volumenverhältnis	1	Pkt. 4.1.2.5
d <sub>P</sub>	Poren(kanal)durchmesser	mm	(3.4-17)
d <sub>P,min</sub>	Durchmesser minimaler Porenverengungen	mm	(3.4-3)
dw	wirksamer Korndurchmesser	mm	Tab. 3.4-1
Ελ	Spektrale Absorptionskoeffizient bei $\lambda$ (=SAK $_{\lambda}$ )	m <sup>-1</sup>	(7.1-8)
EPS	Extrazellulärer polymere Substanzen		Pkt. 7.5
F	Faradaykonstante	J/(V·mol)	Tab. 2.1-2
$F_0(\delta)$	Oberflächenfunktion	1	(5.2-32)
f <sub>L</sub>	Umwegfaktor, Tortuosität	1	(4.3-10)
$\mathbf{f}_{LL}$	Umwegfaktor, Tortuosität im Korn	1	(3.7-1)
fo	geometrischer Faktor	1	Tab. 3.4-1
FP	Filtrationsparameter	h/m	(3.3-23)
g	Erdbeschleunigung	$m/s^2$	
g	freie Enthalpie (Thermodynamik)	J	Pkt. 2.3.1
G	molare freie Enthalpie (Thermodynamik)	kJ/mol	Pkt. 2.3.1
Н	durchflossene Wassersäule	m	(2.2-4)
Н	Henrykonstante, Gasphasengleichgewichte	atm <sup>.</sup> m <sup>3</sup> /mol	(6.5-11)
$h_{\mathrm{f}}$	Druckverlusthöhe (Strömungswiderstand)	m	(3.5-14)
hf	lam. Filterwiderstand	m	(3.5-15)
h	Enthalpie	J	Pkt. 2.3.1
Н	molare Enthalpie	kJ/mol	Pkt. 2.3.1
Hfo_wOH	Oberflächengruppe des Eisenhydroxids, schwach bindend		Pkt. 6.5.5
Ι	Ionenstärke	mol/L	(2.3-47)
IAP	Ionenaktivitätenprodukt		(2.3-17)
L	Länge	m, dm	Tab. 2.2-1
m <sub>Pr</sub>	Feststoff-(Probe-)masse	kg	Tab. 2.2-2
n	Stoffmenge als Objektmenge	mol	(2.2-12)
n <sub>BV</sub>	Austgetauschte Reaktorvolumen (BV)	1	(2.2-13)
n <sub>cell</sub>	Anzahl der Zellen in einem mixed cell Modell	1	(3.2-7)
n <sub>P</sub>	Porosität, spezifisches Porenvolumen	1	(2.2-6)
n <sub>PP</sub>	Porositätdes Korninneren	1	Tab. 2.2-2
n <sub>PV</sub>	Austausch des mobilen Porenvolumens	1	(2.2-14)

Filtrationsprozesse in Natur und Technik

Symbol	Parameter	Einheiten	Verweis/Gl.
n <sub>shift</sub>	Anzahl der Transportschritte in einem mixed cell Modell	1	(3.2-11)
O <sub>F</sub>	Oberflächen-Reaktorvolumenverhältnis	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	(3.4-21)
OR	Grenzfläche zwischen mobiler und immobiler Phase	m <sup>2</sup>	Tab. 2.2-1
O <sub>sp</sub>	spez.Oberfläche	dm²/kg	(3.4-10)
O <sub>sp</sub> (ads)	spezifische Adsorptionsoberfläche	m²/g	Tab. 6.5-7
Pe	Peclet-Zahl	1	(3.2-5)
Q <sub>R</sub>	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s, m/h	Tab. 2.2-1
$q_V(c)$	Sorptionskapazität, reaktorvolumenbezogen	mmol/L	(8.3-4)
$q_0(c)$	Sorptionskapazität, oberflächenbezogen	mmol/m <sup>2</sup>	
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mmol/(L·h)	(3.3-18)
R	Gaskonstante	J/(mol <sup>·</sup> K)	(6.5-53)
Re	Reynoldszahl	1	(3.5-3)
R <sub>F</sub>	Retardation	1	(8.3-8)
s	Entropie	J/K	Pkt. 2.3.1
S	molare Entropie	J/(K·mol)	Pkt. 2.3.1
SAK <sub>λ</sub>	Spektrale Absorptionskoeffizient bei $\lambda$ (=E $_{\lambda}$ )	m <sup>-1</sup>	Pkt. 7.1.2.1
Sc	Schmidt-Zahl	1	(7.3-28)
Sh <sub>eff</sub>	effektive Sherwood-Zahl	1	(7.3-34)
t	Zeit	s, h, d	
t <sub>eff</sub>	effektive Kontakt- oder Verweilzeit	h	(2.2-8)
Temp	Temperatur	°C	
TWR	Trinkwasserrelevante Stoffe		Pkt. 7.2.3
t <sub>F</sub>	Raumzeit	d, h	(2.2-3)
VA	Abstandsgeschwindigkeit	m/d, m/h	(2.2-7)
VA	Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Konzentrationssprunges	m/h	(3.1-8)
Vf	Filtergeschwindigkeit	m/d, m/h	(2.2-2)
$V_P = V_W$	Porenvolumen oder Wasservolumen des Porensystems	$m^3$ , $dm^3$	Tab. 2.2-1
V <sub>R</sub>	Reaktorvolumen	$m^3$ , $dm^3$	(2.2-1)
VWZ	Verweilzeit	d, h	(2.2-8)
WWR	Wasserwerksrelevante Stoffe		Pkt. 7.2.3
Y	Ertragsfaktor	-	(6.1-28)
Z	Phasenverhältnis	dm <sup>3</sup> /kg	(2.2-10)
Z	Ortskoordinate der Tiefe	m	
Z	Ladungszahl von Ionen und Komplexen		Pkt. 2.3.6.4
$\Delta \mathbf{x}$	Zellenlänge in einem mixed cell Modell	m	(3.2-9)

α	Dispersivität	m	(4.3-11)
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s	(7.3-35)
Г	Adsorptionskapazität	$\mu$ mol/m <sup>2</sup> , nm <sup>-2</sup>	Pkt. 6.5.5
δ	Grenzschicht, theoretisch	mm	(7.3-29)
δ	Elektrische Doppelschichtdicke	≈ 10 <sup>-8</sup> m	(6.5-55)
3	relative Dielektrizitätskonstante für Wasser	1	(6.5-53)
60	Dielektrizitätskonstante für Vakuum	As/(Vm)	(6.5-53)
φ	Anteil reaktiver Oberfläche	1, %	(8.1-11)
φ	Partikelvolumeneinlagerung	1, %	(5.2-2)
η	dynamische Viskosität	Ps s, $kg/(m s)$	Pkt. 2.3.6.2
$\lambda_{\rm L}$	Filterlängenkoeffizient	1/m	(8.1-9)
$\lambda_t$	Zeitkonstante	1/h	(8.1-9)
μ	Wachstumskonstante	1/d	(6.1-18)

Ralph Schöpke

ν <sub>A</sub>	Stöchiometriekoeffizienten der Komponente A	1	Pkt. 2.3.2
ν	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s	Pkt. 2.3.6.2
ρ(t)	Verweilzeitdichtefunktion		(3.1-12)
ρs	Schüttdichte	kg/dm <sup>3</sup>	(2.2-5)
ρss	Feststoff-(Korn-)dichte	kg/dm <sup>3</sup>	(2.2-9)
σ	Varianz		
σ	Oberflächenladung aus der Ladungsbilanz	As/m <sup>2</sup>	Tab. 6.5-8
Ψ	Potential and der Oberfläche aus der Ladungsbilanz	V	(6.5-53)
يح	Reaktionslaufzahl	mol, mol/L	Pkt. 2.3.2

## 11.2 Quellenverzeichnisse

#### 11.2.1 Veröffentlichte Quellen

- ABDULAZIZ, F.; MUSAYEV, S. (2017): Multicomponent biosorption of heavy metals from aqueous solutions: A Review; Pol. J. Environ. Stud. Vol. 26, No. 4, 1433-1441.
- AMW (1981): Autorenkollektiv Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung (AMW) Bd1; Jena.
- APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. (1993): Geochemistrry, groundwater and pollution; A:A:BALKEMA/ROTTERDAM/BROOKFIELD.
- ASPE', E.; MARTI, M., C.; ROECKEL, M. (1997): Anaerobic treatment of fishery wastewater using a marine sediment inoculum; Water Research Volume 31, No.9, pp. 2147-2160.
- Autorenkollektiv (1971): Komplexes Lehrwerk Grundstudium Chemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig.
- BAHR, C. (2012): Entfernung von Uran aus Trinkwasser durch Adsorption an Granuliertem Eisenhydroxid (GEH): Dissertation, Fakultät III Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin.
- BALCH, J.; GUÉGUEN, C. (2015): Effects of molecular weight on the diffusion coefficient of aquatic dissolved organic matter and humic substances; Chemosphere 119 pp.498-503.
- BARTSCH, H.-J. (1972): Mathematische Formeln; VEB Fachbuchverlag Leipzig.
- BASSER, P. J.; GRODZINSKY, A. J. (1993): The Donnan model derived from microstructure; Biophysical Chemistry, 46 pp.57-68.
- BAUER, M. (2008): Influence of natural organic matter on the mobility of arsenic in aquatic systems, soils ans sediments; Dissertation, Universität Bayreuth.
- BEERBALK, H.-D. (2011): Sanierung komplex kontaminierter Veredlungsstandorte am Beispiel der ehem. BHT Kokerei Lauchhammer; Aktive und passive Grundwassersanierung; Büro Dr. Beerbalk; 19. Bodenschutzforum Sanierung der ehemaligen Kokerei Lauchhammer 21.09.2011; Lauchhammer.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Hg.) (2013): Handbook of Clay Science; 2006 Elsevier Ltd. Amsterdam; ISBN: 978-0-08-098258-8 ISSN: 1572-4352 sowie ISBN: 978-0-08-098259-5 ISSN: 1572-4352.
- BIENERT,K.; KLAMT, A.; KROCKENBERGER (1993): Zum Bioakkumulationspotential von Chlororganika; UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.5(4).
- BILEK, F. (2004): Beschaffenheitsprognose f
  ür den Grundwasser-Abstrom aus Braunkohle-Tagebaukippen auf der Basis von experimentell bestimmten Parametern und geochemisch charakterisierten Sedimenten; Dissertation, Christian-Albrechts-Universit
  ät Kiel; DGFZ Proceedings Heft 26.
- BIRKEL, U. (2001): Transformation organischer Schadstoffe und abiotische Bildung von Huminstoffen in Böden durch oberflächeninduzierte Reaktionen an Tonmineralen; Dissertation der Georg-August-Universität zu Göttingen.

BOHM, L. (1992): Optimierung der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration; Dissertation, TU Dresden.

- BOHM, L. (1992): Modell der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration; Vom Wasser, 79, S.249-257.
- BOLLRICH und Autorenkollektiv (1989): Technische Hydromechanik Band 2; Verlag für Bauwesen Berlin.
- BOSIRE, G. O.; NGILA, J. C. (2017): Effect of Natural Organic Matter on Scale reduction in Cooling Water Circuits: A Comprehensive assessment based on Empirical Characterization and Theoretical PHREEQCI Model computations; Water and Desalination Research Journal Vol. 1, No. 1 pp.73-91.
- BRANDT, G. (2015): Produktivkräfte für eine ökosoziale Gesellschaft; Beiträge zur Umweltpolitik; Ökologische Plattform bei der Partei DIE LINKE; bzu\_2015-01\_Produktivkräfte.pdf.
- BRANDT, B.W.; VAN LEEUWEN, I.M.M.; KOOIJMAN, S. A. L. M. (2003): A general model for multiple substrate biodegradation. Application to co-metabolism of structurally non-analogous compounds; Water Research Volume 37, Issue 20, Pages 4843-4854.
- BUFFLE, J.; ZHANG, Z.; STARTCHEV, K. (2007): Metal Flux and Dynamic Speciation at (Bio)interfaces. Part I: Critical Evaluation and Compilation of Physicochemical Parameters for Complexes with Simple Ligands and Fulvic/Humic Substances; ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY VOL. 41, NO. 22, pp.7609-7620.
- BURWIG, G.; WORCH, E.; SONTHEIMER, H. (1995): Eine neue Methode zur Berechnung des Adsorptionsverhaltens von organischen Spurenstoffen in Gemischen; Vom Wasser, 84, 237-249.

BUSCH,K.F.; LUCKNER, L.; TIEMER, K. (1993): Geohydraulik; 3. neubearbeitete Auflage; Gebr.Bornträger Berlin Stuttgart.

- CHEFETZ, B.; HADAR, Y.; CHEN, Y. (1998): Dissolved Organic Carbon Fractions Formed during Composting of Municipal Solid Waste: Properties and Significance; Acta hydrochem. hydrobiol. 26, 3 S.152f.
- CHEN, G.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; EKAMA, G. A.; BRDJANOVIC, D. (Hg.) (2023): Biological Wastewater Treatment. Principles, Modelling and Design. 2nd edition. IWA Publishing; ISBN: 9781789060362 (eBook); Doi: 10.2166/9781789060362.
- COURY, L. (1999): Conductance Measurements. Part 1: Theory; Current Separations 18:3 pp.91-96.
- CRAVOTTA III, C. A. (2021): Interactive PHREEQ-N-AMD Treat water-quality modeling tools to evaluate performance and design of treatment systems for acid mine drainage; Applied Geochemistry 126 104845.
- CRAVOTTA, C.A. III (2022): Interactive PHREEQ-N-AMDTreat+REYs water-quality modeling tools to evaluate potential attenuation of rare-earth elements and associated dissolved constituents by aqueous-solid equilibrium processes (software download); U.S. Geological Survey Software Release (https://doi.org/10.5066/P9M5QVK0) <u>https://code.usgs.gov/water/phreeq-n/phreeq-n-amdtreat-reys//release</u>.
- D 4189-95 (Reapproved 2002) (2002): Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water; ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box, West Conshohocken. PA 19428-2959, United States.
- DAVID A. FOWLE, D. A.; FEIN, J.B. (1999): Competitive adsorption of metal cations onto two gram positive bacteria: testing the chemical equilibrium model; Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 63, Issues 19-20 (October 1999), Pages 3059-3067.
- DAVID, R.; SAUCEZ, P.; VASEL, J.-L.; VANDE WOUWER, A. (2009): Modeling and numerical simulation of secondary settlers: A Method of Lines strategy; Water Research, Volume 43, Issue 2, Pages 319-330.
- DAVID, I. (1998): Grundwasserhydraulik; Strömungs- und Transportvorgänge; Braunschweig; Wiesbaden Vieweg.

- DAVISON, W.; SEED, G. (1983): The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters; Geochim. Cosmochim. Acta 47, 67-79.
- DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft (1993): Refraktäre organische Säuren in Gewässern; VCH Weinheim 1993.
- DVGW (2005): Technische Regel, Arbeitsblatt W223-: Enteisenung und Entmanganung; Teil 1: Grundsätze und Verfahren, Teil 2: Planung und Betrieb von Filteranlagen; Teil3: Planung und Betrieb von Anlagen zur unterirdischen Aufbereitung; DVGW Regelwerk.
- DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. M. M. (1990): Surface complexation modelling; New York: Wiley-Interscience.
- EINSELE, A.; FINN, R. K.; SAMHABER, W.(1985): Mikrobiologische und biochemische Verfahrenstechnik; Eine Einführung; VCH Verlagsgesellschaft Weinheim.
- ENZMANN, F. H. (2000): Modellierung von Porenraumgeometrien und Transport in korngestützten porösen Medien; Dissertation Uni Mainz, FB Geowissenschaft.
- EVANGELOU, V. P. (1995): Pyrite oxidation and its control; CRC Press Boca Raton New York London Tokio.
- FARAJI, F.; ALIZADEH, A.; RASHCHI, F.; MOSTOUFI, N. (2020): Kinetics of leaching: a review; Rev Chem Eng aop <u>https://doi.org/10.1515/revce-2019-0073</u>; Received October 26, 2019; accepted April 29, 2020; published online.
- FLEMMING, H.-C.; WINGENDER, J. (2010): The biofilm; matrixNaturereviews|Microbiology pp.623-633.
- FLEMMING H.-C. Biofilme und Wassertechnologie; Teil 1: Entstehen, Aufbau, Zusammensetzung und Eigenschaften von Biofilmen; gwf Wasser Abwasser 132(1991)Nr.4, <u>https://www.aqua-free.com/de/magazin/biofilm-in-wassersystemen</u>.
- FRIESE, K., HERZSPRUNG, P.; WITTER, B. (2002): Photochemical Degradation of Organic Carbon in Acidic Mining Lakes; Acta hydrochimica et hydrobiologica Volume 30, Issue 2-3.
- FRIMMEL, F. H.; KUMKE, M. U. (1998): Optische Parameter zur Stoffcharakterisierung vom Trinkwasser bis zum Abwasser; Postprints der Universität Potsdam Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe 25.
- FUCHS, S.; ZIESCHE, M.; NILLERT, P. (2017): Empirische Verfahren zur Ableitung verschiedener Porositätsarten aus Durchlässigkeitsbeiwert und Ungleichkörnigkeitszahl - ein Überblick; Grundwasser, Volume 22, Issue 2, pp.81-82; DOI 10.1007/s00767-017-0355-2.
- GENZ, A. (2005): Entwicklung einer neuen Adsorptionstechnik zur Entfernung natürlicher Organika mit granuliertem Eisenhydroxid; Dissertation, TU Berlin.
- GEORGI, A. (1998): Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen; Dissertation 1998; UFZ-Bericht Nr.4/1998, ISSN 0948-9452.
- GIMBEL, R; NAHRSTEDT, A. (2004): Grundlagen der Tiefenfiltration; In: GIMBEL, R.; JEKEL, M.; LIEßFELD, R. (Hrsg.): Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren; DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 6; DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.; Oldenbourg Industrieverlag München Wien.
- GIMBEL, R.; SONTHEIMER, H. (1987): Erprobung und Weiterentwicklung eines Testfilters zur frühzeitigen Erkennung von unerwünschten Qualitätsbeeinträchtigungen bei Uferfiltratwasserwerken; BMFT-Schlußbericht 02 WT 86290, Karlsruhe.
- GIMBEL, R. (1984): Abscheidung von Trübstoffen aus Flüssigkeiten in Tiefenfiltern; Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGWForschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, ZfGW-Verlag Frankfurt.
- GIMBEL, R.; GERLACH, M.; NAHRSTEDT, M.; ROHN, A. (1996): Bewertung der Gewässergüte von Saale und Havel hinsichtlich der Trinkwassernutzung; Teilprojekt 9: Uferfiltration; Abschlußbericht für das Forschungsvorhaben 02 WT9265/7; Duisburg.

- GRÖSCHKE, A. (2007): Eisenhaltige Schlämme aus Grubenwasserreinigungsanlagen des Lausitzer Braunkohlereviers; Dissertation BTU Cottbus, LS Hydrologie und Wasserwirtschaft.
- GRUNDL, T.; DELWICHE, J. (1993): Kinetics of ferric oxyhydroxide precipitation; Journal of Contaminant Hydrology, 14 pp.71 -97.
- GUSTAFSSON, J. P. (2020): Visual MINTEQ ver. 3.1; KTH Stockholm, Sweden; <u>https://vminteq.lwr.kth.se/</u>.
- GUSTAVSON, J. P.; VAN SCHAIK (2003): Cation binding in a mor layer: batch experiments and modelling; European Journal of Soil Science, 54, pp.295-310.
- HA, J.; GELABERT, A.; SPORMANN, A. M.; BROWN JR., G. E. (2010): Role of extracellular polymeric substances in metal ion complexation on Shewanella oneidensis: Batch uptake, thermodynamic modeling, ATR-FTIR, and EXAFS study; Geochimica et Cosmochimica Acta 74, pp. 1-15.
- HADELER, A. (1999): Sorptionsreaktionen im Grundwasser: Unterschiedliche Aspekte bei der Modellierung des Transportverhaltens von Zink; Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen Nr.145.
- HAGEN, J (1993): Chemische Reaktionstechnik; Eine Einführung mit Übungen; Weinheim.
- HAN, D.; WANG, Z.; WANG, Q.; WU, B.; WANG, D. (2019): Analysis of the Kozeny-Carman model based on pore networks; Journal of Geophysics and Engineering 16, 1191-1199; doi:10.1093/jge/gxz089.
- HANCKE, K. (1991): Wasseraufbereitung; Chemie und chemische Verfahrenstechnik; VDI-Verlag Düsseldorf.
- HEKMAT, D. (2002): Reaktionstechnik von instationären biologischen Prozessen; Habilitation TU München, Berichte aus der Biotechnologie, Garching.
- HIDAKA, T.; TSUNO, H. (2004): Development of a biological filtration model applied for advanced treatment of sewage; Water Research Volume 38, Issue 2 Pages 335-346.
- HOBBY, R.; GIMBEL, R. (1988): Bisherige Ergebnisse von Testfilteruntersuchungen an Abwässern aus Kommunen und der Zellstoffindustrie; In: Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12.April 1988 in Karlsruhe DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn.
- HONG, Y.-S; KIM, G.-I.; ZHANG, J.-X.; RI, C.-J.; SON, G.-C.; KIM, B.-S.; PAEK, M.-U.; KIM, I.-H.; RIM, H.-M.; LIU, B.-S. (2018): Which model should be selected to analyze the experimental data among many adsorption kinetic models? ORCID: Yong-Son Hong: 0000-0002-0566-6632, Bing-Si Liu: 0000-0001-7119-8614, <u>https://ndownloader.figshare.com/files/10011505</u>.
- HOUBEN, G.J.; BLÜMEL, M. (2017): Automatisierung des Verfahrens nach Beyer & Schweiger (1969) zur Bestimmung von Durchlässigkeit und Porosität aus Kornverteilungskurven; Grundwasser, Volume 22, Issue 4, pp.309-312.
- HUBER, S. (2003): LC- OCD : Method and Applications; v. 8 (1/ 2003); DOC- LABOR DR. HUBER, Karlsruhe, Germany; <u>www.doc-labor.de</u>.
- HUBER, S. A.; BALZ, A.; ABERT, M.; PRONK, W. (2011): Characterisation of aquatic humic and nonhumic matter with size-exclusion chromatography e organic carbon detection e organic nitrogen detection (LC-OCD-OND); Water Research Volume 45, pp. 879-885.
- JOHANNESSON, K. H.; YANG, N.; TRAHAN, A. S.; TELFEYAN, K.; MOHAJERIN, T.; ADEBAYO, S. B.; AKINTOMIDE, O. A.; CHEVIS, D. A.; DATTA, S.; WHITE, C. D. (2019): Biogeochemical and reactive transport modeling of arsenic in groundwaters from the Mississippi River delta plain: An analog for the As-affected aquifers of South and Southeast Asia; Geochimica et Cosmochimica Acta 264, pp.245-272.
- JOHANNSEN, K.; RADEMACHER, S. (1999): Modelling the Kinetics of Calcium Hydroxide Dissolution in Water; Acta hydrochim. hydrobiol. 27 (1999)2.

- JONES, A. M.; GRIFFIN, P. J.; COLLINS, R. N.; WAITE, T. D. (2014): Ferrous iron oxidation under acidic conditions The effect of ferric oxide surfaces; Geochimica et Cosmochimica Acta 145, pp. 1-12.
- KINNIBURGH, D. G.; MILNE, C. J.; BENEDETTI, M. F.; PINHEIRO, J. P.; FILIUS, J.; KOOPAL, L. K.; VAN RIMSDIJK, W. H. (1996): Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA-Donnan Model; Environ. Sci. Technol. 30, 1687-1698.
- KINNIBURGH, D. G.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; KOOPAL, L. K.; BORKOVEC, M.; BENEDETTI, M. F.; AVENA, M. J. (1999): Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency; Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 151pp.147-166.
- KITTNER, H.; STARKE, W.; WISSEL, D. (1975): Wasserversorgung; Verlag für Bauwesen, Berlin.
- KOBUS, H. (1992): Stofftransport im Untergrund, Forschungsbericht; DFG Schadstoffe im Grundwasser Bd.1; VCH-Verlagsgesellschaft.
- KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; PREUß, V.; MANGOLD, S.; STRIEMANN, A.(2002): Erarbeitung einer Methodik zur Bestimmung der Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von natürlichen Böden für die Behandlung schwach belasteter Abwässer; <u>Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.6/2002</u>; ISBN 3-934294-06-5.
- KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN A. (2006): Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundentsäuerung von Kippengrundwässern; <u>Schriftenreihe</u> Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.11.
- KOCH, R.; PREUß, V.; KOCH, TH.; SCHÖPKE, R. (2009): Verminderung der Sulfatbelastung neutralisierter Grubenwässer mittels Nanofiltration - Laborversuche zur Verfahrensentwicklung -; <u>Schriftenreihe</u> <u>Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd.16</u>; ISBN 3-934294-25-1.
- KÖHLER, M.; VÖLSGEN, F. (1998): Geomikrobiologie; Grundlagen und Anwendungen; WILEY-VCH Weinheim Berlin New York ...
- KOSOBUCKI, P.; BUSZEWSKI, B. (2014): Natural Organic Matter in Ecosystems a Review; Nova Biotechnologica et Chimica 13-2: DOI 10.1515/nbec-2015-0002.
- KOB, V. (1997): Umweltchemie Eine Einführung für Studium und Praxis; Springer Berlin ...
- KREIB, C. (2020): <u>Gekaufte Wissenschaft</u>. Wie uns manipulierte Hochschulforschung schadet und was wir dagegen tun können. tredition GmbH, Halenreie 40-44, 22359 Hamburg.
- KÜMMEL, R.; PAPP, S. (1990): Umweltchemie; VEB Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie.
- KÜMMEL, R.; WORCH, E. (1990): Adsorption aus wässrigen Lösungen; Leipzig.
- KUNTZMANN, J. (1970): Systeme von Differentialgleichungen; Wissenschaftliche Taschenbücher Bd. 71; Akademieverlag Berlin, Vieweg+Sohn, Braunschweig.
- LATTNER, D. (2003): Untersuchung schwacher Wechselwirkungen innerhalb von Biofilmen mittels 13 C-NMR - Spektroskopie; Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Duisburg-Essen.
- LI, P.; HUR, J. (2017): Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review; Environmental Science and Technology, 47:3, 131-154, DOI: 10.1080/10643389.2017.1309186.
- LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.-P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. (2007): Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement; Applied Geochemistry 22 pp.249-275.
- LÖFFLER, H. (1969): Zur Technologie und Bemessung offener Infiltrationsanlagen für Grundwasseranreicherung; Dissertation TU Dresden.

- LOPP, M.(2004): Optimierung der biologischen Klärschlammbehandlung durch die Aerob-Anoxische Nachbehandlung (AAN); Grundlagen, Anwendung und Wechselwirkungen mit der Faulung; Schriftenreihe des LS Abfallwirtschaft und Siedlungswasserwirtschaft der Bauhaus-Universität Weimar, Berlin.
- LUCKNER; SCHESTAKOW (1986): Migrationsprozesse im Boden und Grundwasserbereich; Leipzig.
- MADHAV, H.; GERICKE, G.; MISHRA, S.; NGILA, J. C.; BOSIRE, O. (2017): Comparative Simulative Studies Using PHREEQC-Interactive and Visual MINTEQ Model for Understanding Metal-NOM Complexation Occurring in Cooling and Raw Water and the Effects on Saturation Indices; Sustainability Department, Applied Chemistry and Microbiology, Eskom, Private Bag X40175, Cleveland, 2022, South Africa.
- MCCLESKEY, R. B.; NORDSTROM, D. K.; RYAN, J. R. (2012): Comparison of electrical conductivity calculation methods for natural waters; Limnol. Oceanogr.: Methods 10, pp.952-967.
- MELIN, T.; RAUTENBACH, R. (2007): Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung; VDI-Buch, Springer Berlin Heidelberg.
- MERKEL, B. J.; PLANER-FRIEDRICH, B. (2002): Grundwasserchemie; Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme; Springer Berlin Heidelberg.
- MILNE, C.; KINNIBURGH, D. G.; VAN RIEMSDIJK; TIPPING, E. (2003): Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances; Environ. Sci. Technol. 37 pp.958-971.
- MORSE, G.; JONES, R.; THIBAULT, J.; TEZEL, F. (2011): Neural network modelling of adsorption ISOTHERMS; Adsorption Volume 17, Number 2, 303-309.
- NIEMANN, L. (2004): Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab; Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte; Schriftenreihe des Instituts für Mineralogie und Geochemie 28.
- NOMURA, S.; YAMAMOTO, Y.; SAKAGUCHI, H. (2018): Modified expression of Kozeny–Carman equation based on semilog–sigmoid function; Soils and Foundations 58 pp. 1350-1357.
- O'FLAHERTY, MAHONY, T.; O'KENNEDY, R.; COLLERAN, E. (1998): Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of range of methanogenic syntrophic and sulphate-reducing bacteria Process; Biochemistry 33, No. 5, pp. 555-569.
- OKABE, S.; NIELSEN, P.H.; CHARACKLIS, W.G. (1992): Factors affecting microbial sulfate reduction by Desufovibrio desulfuricans in continuosing culture: Limiting nutrients and sulfide concentration; Biotechnology and Bioengineering, Vol 40, pp 725-734.
- OKABE, S.; CHARACKLIS, W.G. (1992):EFFECTS OF TEMPERATURE AND PHOSPHOROUS CONCENTRATION ON microbial sulfate reduction by Desulfovibrio desulfuricans; Biotechnology and Bioengineering, Vol 39, pp 1031-1042 (1992).
- PARBS, A. (2006): Langzeiteffektivität und Funktionalität von Fe0-Reaktionswänden Untersuchung von Einflussfaktoren und Beurteilung der Leistungsfähigkeit durch den Einsatz reaktiver Tracer; Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. (1999): User's guide to PHREEQC; (Version 2)--a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.
- PARKHURST, D. L.; APPELO, C.A.J. (2006): USER'S GUIDE TO PHREEQC (VERSION 2) A COMPUTER PROGRAM FOR SPECIATION, BATCH-REACTION, ONE-DIMENSIONAL TRANSPORT, AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS; Water-Resources Investigations Report 99-4259.

- PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations; U.S. Geological Survey, Denver, Colorado; Chapter 43 of Section A, Groundwater Book 6, Modeling Techniques; PHREEQC\_3\_2013\_manual.pdf.
- PAVÓN-DOMÍNGUEZ, P.; DÍAZ-JIMÉNEZ, M. (2023): Characterization of synthetic porousmedia images by using fractal and multifractal analysis; GEM - International Journal on Geomathematics (2023) 14:27; <u>https://doi.org/10.1007/s13137-023-00237-6</u>.
- PERCAK-DENNETT, E.; HE, S.; CONVERSE, B.; KONISHI, H.; XU. H.; CORCORAN, A.; NOGUERA, D.; CHAN, C.; BHATTACHARYYA, A.; BORCH, T.; BOYD, E.; RODEN, E. E. (2017): Microbial acceleration of aerobic pyrite oxidation at circumneutral pH; Geobiology. pp.1-14.
- PHAM, A. N.; WAITE, T. D. (2008): Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetic modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways; Geochimica et Cosmochimica Acta 72; 3616-3630.
- PLAZA, C.; HERNÁNDEZ, D.; FERNÁNDEZ, J. M.; POLO, A. (2006): Long-term effects of amendment with liquid swine manure on proton binding behavior of soil humic substances; Chemosphere 65 pp.1321-1329.
- PREUß, V. (1999): Laboruntersuchungen von Stoffübergangsvorgängen in Modellsystemen Kippsand Grundwasser; <u>Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd. 3/1999</u>; ISBN 3-934294-02-2.
- PREUß, V. (2004): Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebaurestseen; Dissertation BTU Cottbus, LS Siedlungswasserwirtschaft und Siedlungswasserbau; <u>Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und</u> <u>Umwelt, Bd. 9</u>.
- RATHSACK, U. (1996): Untersuchungen zur Eisen-(II)-Filtration; Wissenschaftliche Schriftenreihe Umwelttechnik Band 6; Köster, Berlin; ISSN 1431-0481.
- RAUSCH, R.; SCHÄFER, W.; WAGNER, C. (2002): Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser; Gebrüder Bornträger Berlin Stuttgart.
- RODE, A. (2004): Isolierung und Charakterisierung von bakteriellen extrazellulären polymeren Substanzen aus Biofilmen; (<u>http://www.ub.uni-duisburg.de/ETD-db/theses/available/duett-09132004-102114/unrestricted/Rode\_Dissertation\_2004.pdf</u>); Dissertation; Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Duisburg-Essen.
- SAITO, T.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S.; KOOPAL, L. K. (2004): Application of the NICA-Donnan model for proton, copper and uranyl binding to humic acid; Radiochim. Acta 92, 567-574.
- SALEM, H. S. (2001): Application of the Kozeny-Carman Equation to Permeability Determination for a Glacial Outwash Aquifer, Using Grain-size Analysis; Energy Sources, 23:5, 461-473, DOI: 10.1080/009083101300058480; <u>http://dx.doi.org/10.1080/009083101300058480</u>.
- SALMON, S. U.; MALMSTRÖM, M. E (2002): MiMi Steady state, geochemical box model of a tailings impoundment: Application to Impoundment 1, Kristineberg, Sweden, and prediction of effect of remediation; MiMi 2002:2; Engineering Hydrology and Hydrogeochemistry, Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Brinellvägen 32, S-100 44 Stockholm, Sweden; ISSN 1403-9478 ISBN 91-89350-22-7.
- SALMON, S. U.; MALMSTRÖM, M. E (2004): Geochemical processes in mill tailings deposits: modelling of groundwater composition; Applied Geochemistry 19 pp. 1 - 17.
- SANTANA-CASIANO, J. M.;GONZÁLEZ-DÁVILA, M.; MILLERO, F. J. (2006): The role of Fe(II) species on the oxidation of Fe(II) in natural waters in the presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Marine Chemistry 99, pp. 70-82.

SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL (1992): Lehrbuch der Bodenkunde; Stuttgart.

- SCHIRMER, M.; MARTIENSSEN, M.; STOTTMEISTER, U.; WENDLANDT; WEIB,H.; WERNER, P.; FISCHER, A.; DAHMKE, A.; GRATHWOHL, P.; BITTENS, M. (2008): KORA: TV1, Projektverbund Methyltertiärbutylether (MTBE); Leuna als Referenzstandort zur Implementierung des Enhanced-Natural-Attenuation Ansatzes (METLEN) -Abschlussbericht-; CD-Anlage zu /R3614/ bis /R3616/ DECHEMA e.V. Exportorientierte Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Wasserver- und -entsorgung; Teil I: Trinkwasser: Uferfiltration Schlussbericht Teilprojekt B4:DOC-Entfernung bei der Uferfiltration unter Berücksichtigung extremer Temperaturbedingungen und Belastungsschwankungen; BMBF 02WT0277; TU Dresden, Institut für Wasserchemie.
- SCHÖPKE, R.; BALKE, S.; OTTO, A.; THÜRMER, K. (2013): Entwicklung eines Verfahrens zur Adsorption von Phosphor an körnigem Eisenhydroxid und Regeneration des Adsorptionsmittels zur Phosphorrückgewinnung; <u>Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd. 22</u>; ISBN 3-934294-29-4.
- SCHÖPKE, R.; BALKE, S. (2015): Entwicklung von Bemessungsansätzen für den von Adsorptionsfiltern auf der Basis von gekörntem Eisenhydroxid zur Phosphorrückgewinnung oder zur Schadstoffelimination in diskontinuierlich betriebenen Filtern. In: PINNEKAMP, J.; WESSLING, M. (Hg.): Verfahren der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung. Begleitbuch zur 11. Aachener Tagung Wassertechnologie 27.-28. Oktober; Aachener; Verfahrenstechnik, RWTH Aachen.
- SCHÖPKE, R.; KOCH, R. (2002): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees; In: Deneke, R.; Nixdorf, B.(Hrsg): Gewässerreport(Nr.7) Tagungsband; Aktuelle Reihe 3/2002 der BTU Cottbus Fak. Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik.
- SCHÖPKE, R.; PREUß, V. (2013): Beschreibung der Hydrochemie von potenziell saurem Kippengrundwasser bei der Migration durch unterschiedlich beschaffene Grundwasserleiter. In: MERKEL, B.; WOLOSZYN, I.; SIELAND, R.: Mine Water Symposium; Wissenschaftliche Mitteilungen der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie Heft 44.
- SCHÖPKE, R. (2007): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen; <u>Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und</u> <u>Umwelt, Bd.14</u>.
- SCHÖPKE, R. (2008): Nutzung der Ergebnisse von Labor- und kleintechnischen Versuchen zur Vorbereitung und Durchführung von in-situ Sanierungsmaßnahmen; In: MERKEL, B. SCHAEBEN, H.; HASCHE-BERGER, A. (Hrsg.): Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer; Proceedingband zum 59. BHT, Wissenschaftliche Mitteilungen 37, Freiberg.
- SCHÖPKE, R. (2024): Hydrochemische Aspekte der Erkundung und Behandlung von bergbaubürtigen Sauerwässern (AMD) - Ergebnisse von 25 Jahren Forschung und Entwicklung; <u>Schriftenreihe</u> <u>Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Heft 32</u>; ISBN 934294-39-1.
- SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; PREUß, V.; STRIEMANN, A. (2002): Anwendung von Testfiltern nach Sontheimer zur Auswahl von Substraten f
  ür eine anaerobe Wasserbehandlung; gwf-Wasser/Abwasser 143 Nr.7-8, 586-591.
- SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN, A. (2007): Herstellung passiver reaktiver Wände (PRW) aus Braunkohlefilterasche mittels Rütteldruckverfahren im Skadodamm; <u>Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd.15</u>; ISBN 3-934294-21-9.
- SCHÖPKE, R.; GAST, M.; WALKO, M.; REGEL, R.; KOCH, R.; THÜRMER, K. (2011): Wissenschaftliche Auswertung von Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion im ehemaligen Lausitzer Bergbaurevier; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd.21; <u>https://www-docs.btu.de/fg-wassertechnik/public/Publikationen/Schriftenreihe/Heft21.pdf</u> ISBN 3-934294-28-6.
- SCHÖPKE, R.; WALKO, M.; REGEL, R.; THÜRMER, K. (2020): Bemessung der mikrobiellen Sulfatreduktion zur Behandlung von pyritverwitterungsbeeinträchtigten Grundwasserströmen - Ergebnis eines Demonstrationsversuches am Standort Ruhlmühle; <u>Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und</u> <u>Umwelt, Bd.27</u>.

- SCHÖPKE, R.; PREUß, V.; THÜRMER, K. (2011): Prognosetools für Maßnahmen der Untergrundwasserbehandlung in GW-Wiederanstiegsgebieten von Bergbaufolgelandschaften; Dresdner Grundwassertage 2011; Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e.V. Heft 45; ISSN 1430 0176.
- SCHWARDT, A.; DAHMKE, A.; KÖBER, R. (2021): Henry's law constants of volatile organic compounds between 0 and 95 °C Data compilation and complementation in context of urban temperature increases of the subsurface; Chemosphere 272: 129858.
- SHENG, D.; SMITH, D.W. (1999): Analytic solutions to the advective contaminant transport equation with non-linear sorption; Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech., 23, 853-879.
- SHENG, A.; LIU, J.; LI, X.; QAFOKU, O.;COLLINS, R. N.; JONES, A. M.; PEARCE, C. I.; WANG, C.; NI, J.; LU, A.; ROSSO, K. M. (2020): Labile Fe(III) from sorbed Fe(II) oxidation is the key intermediate in Fe(II)-catalyzed ferrihydrite transformation; Geochimica et Cosmochimica Acta (272) pp.105-120.
- SINGER, P.C.; STUMM, W (1970).: Acid mine drainage, The rate determinating step; Science, 167(1970) S.1121-1123.
- SIRIPINYANOND, A.; WORAPANYANOND, S.; SHIOWATANA, J. (2005): Field-Flow Fractionation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: An Alternative Approach to Investigate Metal-Humic Substances Interaction; Environ. Sci. Technol. 39, pp. 3295-3301.
- SKARK, CH.; ZULLEI-SEIBERT, N. (1994): Auftreten von Pflanzenschutzmitteln in Grundwässern unter Berücksichtigung diffuser Stoffeinträge von Totalherbiziden; Vom Wasser, 82, 91-105.
- SMEATON, C. M.; VAN CAPELLEN, P. (2018): Gibbs Energy Dynamic Yield Method (GEDYM): Predicting microbial growth yields under energy-limiting conditions; Geochimica et Cosmochimica Acta 241 pp.1-16.
- SONTHEIMER, FRICK, FETTIG, HÖRNER, HUBELE, ZIMMER (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung; DVGW Karlsruhe.
- STEINBERG, C. (2002): Zur ökologischen Bedeutung von Huminstoffen; Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, <u>http://www.igb-berlin.de</u>.
- STEINER, M. (2003): Adsorption von Kupfer aus Niederschlagsabflüssen an granuliertes Eisenhydroxid; Dissertation der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.
- STENZ, G. (2001): Entwicklung eines Summenparameters für potenziell bioakkumulierbare Stoffe (PBS)im Abwasser; Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
- STETTER, D. (2004): Dimensionierung von Chelat-Ionenaustauschern bei der Trinkwasseraufbereitung; Dissertation, Universiversität Duisburg-Essen, Fachbereich Chemie.
- STRAUB, A. (2008): Einfache Messmethoden zur Charakterisierung sowie Maßnahmen zur Erhöhung der Zuverlässigkeit und Leistungsfähigkeit biologischer Kleinkläranlagen; Dissertation, Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. (1996): Aquatic chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters; third edition John Wiley, New York.
- SUTRADHAR, S.; FATEHI, P. (2023): Latest development in the fabrication and use of lignin- derived humic acid; Biotechnology for Biofuels and Bioproducts (2023) 16:38; https://doi.org/10.1186/s13068-023-02278-3.
- SZYMCZAK, P.; WASSILIEW, M.; BEHNKE, A. (2009): Bedienhinweise zum Programm für die Auswertung von Korngrößenanalysen im Fachinformationssystem Hydrogeologie: Programm UK32; Version 1.1; G.E.O.S. Freiberg und HGC Hydro-Geo-Consult GmbH, Freiberg für das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie.

- TANG, A.; MAYS, L.W. (1998): Genetic Algorithms for Optimal Operation of Soil Aquifer Treatment Systems; Water Resources Management 12 (5):375-396, October 1998.
- TIPPING, E.; LOFTS, S.; SONKE, J. E. (2011): Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances; Environmental Chemistry 8(3) pp.225-235; https://doi.org/10.1071/EN11016.
- TIPPING, E.; HURLEY, M.A. (1992): A unifying model of cation binding by humic substances; Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 56, Pages 3627-3641.
- TIPPING, E. (1998): Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances; Aquatic Geochemistry 4: 3–48.
- TIPPING, E.; WOOF, C.; HURLEY, M.A. (1991): Humic substances in acid waters; modelling aluminium binding contribution to ionic charge balance, and control of pH; Water Research Volume 25, Issue 18, Pages 425-435.
- VAUCK, R. A.; MÜLLER, H. A. (2000): Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig Stuttgart.
- VOBACH, V.; GOTTSCHALDT, N.; BEER, A.; KLAUS, R. (1977): Ergebnisse der Eliminierungsanalyse Teil 2: Ein Beitrag zur Theorie des organischen Stoffkomplexes; Acta hydrochemica et hydrobiologica 5(1977)4 S337-349.
- VOGT, C.; ALFREIDER, A.; LORBEER, H.; WÜNSCHE, L.; BABEL, W. (2002): Optimierter mikrobiologischer Abbau von Chlorbenzen in In situ-Grundwasserreaktoren (SAFIRA); Grundwasser 7 (2002) 3, S.156-164.
- VOGT, R. D.; GARMO, Ø.A.; AUSTNES, K.; KASTE, Ø.; HAALAND, S.; SAMPLE, J.E.; THRANE, J.-E.; SKANCKE, L.B.; GUNDERSEN, C.B.; DEWIT, H.A. (2024): Factors Governing Site and Charge Density of Dissolved Natural Organic Matter; Water 2024, 16, 1716. <u>https://doi.org/10.3390/w16121716</u>.
- VOIGT, H.-J. (1989): Hydrogeochemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig.
- VÖLKER, E.; SONTHEIMER, H. (1988): Charakterisierung und Beurteilung von Kläranlagenabläufen aus der Sicht der Trinkwasserversorgung; gwf Wasser Abwasser 192 (1988) H.3.
- WETZLER, H. (1985): Kennzahlen der Verfahrenstechnik; Heidelberg.
- WIGHTMAN, P.,G.; FEIN, J.,B.; WESOLOWSKI, D., J.; PHELPS, T., J.; BÉNÉZETH, P.; PALMER, D., A. (2001): Measurement of bacterial surface protonation constants for two species at elevated temperatures; Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 65, Issue 19, (1. November 2001), Pages 3657-3669.
- WINGRICH, H. (2002): Bemessung und Betrieb von Anlagen zur Grundwasseraufbereitung; Dresdner Berichte 20; Institut für Siedlungs- und Industriewasserwirtschaft der TU Dresden.
- WORCH, E. (1993): Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe; Vom Wasser, 81, 289-297.
- WORCH, E. (2004): Modelling the solute transport under nonequilibrium conditions on the basis of mass transfer equations; Journal of Contaminant Hydrology 68, pp.97-120.
- WORKBENCH (2016): The Geochemist's WORKBENCH; The Geochemist's WORKBENCH; software for Generation Earth; <u>https://www.gwb.com/</u>.
- XU, J.; TAN, W.; XIONG, J.; WANG, M.; FANG, L.; KOOPAL, L. K. (2016): Copper binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and conditional affinity spectra; Journal of Colloid and Interface Science 473 pp.141-151.
- YAN, M.; DRYER, D.; KORSHIN, G.V.; BENEDETTI, M.F. (2013): In situ study of binding of copper by fulvic acid: Comparison of differential absorbance data and model predictions; Water Research Volume 47, Pages 588-596.
- YAN, M.; DRYER, D.; KORSHIN, G. W. (2016): Spectroscopic characterization of changes of DOM deprotonationeprotonation properties in water treatment processes; Chemosphere 148 pp. 426-435.

- YAN, M.; LIU, Z.; MO, S.; ZHANG, C.; LIU, F.; KORSHIN, G. (2023): A Novel Method to Dynamically Observe the Threedimensional Global Oceanic Dissolved Organic Carbon Reservoir; Earth and environmental sciences/Environmental sciences/Environmental impact; DOI: 10.21203/rs.3.rs-2357170/v1.
- ZAHN, L. (2020): Untersuchungen zur Eisen(II)-Oxidation in belüftetem Grundwasser; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.26; ISBN 3-934294-32-4; <u>https://www-docs.b-tu.de/fg-wassertechnik/public/Publikationen/Schriftenreihe/Heft26.pdf</u>
- ZENG, R.; MANNAERTS,C. M.; LIEVENS, C. (2023): Assessment of UV-VIS spectra analysis methods for quantifying the absorption properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM); Front. Environ. Sci. 11:1152536. doi: 10.3389/fenvs.2023.1152536.
- ZHANG, M.; PEACOCK, C. L.; XIAO, K.-Q.; QU, C.; WU, Y.; HUANG, Q. (2021): Selective retention of extracellular polymeric substances induced by adsorption to and coprecipitation with ferrihydrite; Geochimica et Cosmochimica Acta (299) 15-34.
- ZHU, J. (2023): Uncertainty of Kozeny-Carman Permeability Model for Fractal Heterogeneous Porous Media; Hydrology 2023, 10, 21. https://doi.org/10.3390/hydrology10010021.
- ZIECHMANN, W. (1996): Huminstoffe und ihre Wirkungen; Spektrum Verlag Heidelberg Berlin Oxford.

#### 11.2.2 Unveröffentlichte Quellen

Unveröffentlichte Quellen sind mit einem "\*" gekennzeichnet.

- BALKE, S.; SCHÖPKE, R.\* (2009): Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Adsorption von Phosphor an körnigem Eisenhydroxid und Regeneration des Adsorptionsmittels bei gleichzeitiger Phosphorrückgewinnung; Ermittlung der chemischen Wirkungsmechanismen; Sachbericht zum Meilenstein 1/2009; Bericht für Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) von BTU Cottbus und HeGo Biotec GmbH Berlin.
- KOCH, R.; SCHÖPKE, R.\* (1996): Ermittlung der Gefährdung der Wasserfassung Spremberg durch die Aschehalde Trattendorf; Gutachten des LS Wassertechnik der BTU Cottbus für den Spremberger Wasser- und Abwasserzweckverband.
- KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; AY, P.; WALASZEK, W.\* (2007): Bewertung der einzelnen Verfahrensstufen der Abwasserbehandlungsanlagen unter Einbeziehung aller Abwasserteilströme und Herausarbeitung von Optimierungsansätzen sowie Maßnahmen zur Verbesserung des CSB-Abbaus im SVZ-Schwarze Pumpe; Prof.Dr.-Ing.habil.R.Koch, Bad Muskau für SUSTEC Schwarze Pumpe.
- Prowa BT Cottbus<sup>\*</sup> (1989): Entwurf WAPRO 1.17; Projektierung Technologie, Bemessung und Regenerierung von Sandbecken; Wasserwirtschaft Werkstandard 5. Entwurf 02/88 WAPRO 1.17 02/88.
- SCHÖPKE, R.; KOCH, R.\* (2007): Wissenschaftliche Begleitung des Pilotversuchs zum Sulfiteinsatz Jahresbericht 2007-; Dokumentation für die Wismut GmbH, Chemnitz.
- SCHÖPKE, R.; KOCH, R.\* (2008): Auswertung Pilotversuch Sulfiteinsatz für die Grube Königstein (Laufzeit März 2007 bis Februar 2008) -Abschlussbericht-; Dokumentation für die Wismut GmbH, Chemnitz; Bearbeitungsnummer: 1093010-409.
- SCHÖPKE, R.; PREUß, V.\* (2010): Erarbeitung von Maßnahmevorschlägen zur Ermittlung der Ursachen der Infiltrationsbrunnenkolmation für das Vorhaben Laßzinswiesen, Zuarbeit für DGC, Dresdner Grundwasser Consulting GmbH; (Vattenfall).
- SCHÖPKE, R.; THÜRMER, K.\* (2010): Pilotversuch zum Sulfiteinsatz in der Grube Königstein, Versuchsphase 3 (Laufzeit März 2009 bis Februar 2010); Institut für Wasserwirtschaft, Siedlungswasserbau und Ökologie (IWSÖ) GmbH für Wismut GmbH.

- SCHÖPKE, R.; THÜRMER, K.\* (2011): Bericht: Auswertung eines begleitenden Säulenversuches zum Feldversuch "Injektion von Pufferfluiden am Standort Königstein"; Institut für Wasserwirtschaft, Siedlungswasserbau und Ökologie (IWSÖ) GmbH für Wismut GmbH; Bearbeitungsnummer 3137392-U09.
- SCHÖPKE, R.; THÜRMER, K.\* (2012): Bewertung der Verhältnisse in einer reaktiven Wand zur Grundwassersanierung über Datenauswertung, elektronenmikroskopische Untersuchungen und Modellierung für den Standort Nickelhütte Aue; IWSÖ GmbH / BTU Cottbus, LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau für G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH.
- SCHÖPKE, R.\* (1984): Dokumentation über die Erfahrungen eines einjährigen Versuchsbetriebes der Hauswasserversorgungsanlage "Typ Spreewald" in Burg; Dokumentation; Prowa Cottbus.
- SCHÖPKE, R.\* (1986): PWT Bericht Hauswasserversorgung Typ Spreewald; Dokumentation; Prowa Cottbus.
- SCHÖPKE, R.\* (1989): Laborversuche zum Vorbereitung der GWA Sdier; Bericht Prowa Cottbus.
- SCHÖPKE, R.\* (1989a): Verfahrenstechnische Untersuchungen zum Investitionsvorhaben WW-Görlitz/Weinhübel; Bericht Prowa Cottbus 1989.
- SCHÖPKE, R.\* (2002): Untersuchungen zum Einsatz von Seereaktions- / Seekolmationswänden in sauren Tagebaurestseen mit ausgewählten Alkalisierungsmitteln im Seeböschungs- / Seebodenbereich; BTU Cottbus LS Wassertechnik, Zuarbeit für eta-AG.
- SCHÖPKE, R.\* (2014): Auswerteprotokolle zur Modellierung Invasion von Wasser in Grundwasserleiter, Invasionsprotokoll.
- SCHÖPKE, R.\* (2020): Eisenoxidationskinetik, Entwurfsfassung.
- SCHÖPKE, R.\* (2024): Sammlung von Spektrenprotokollen (Baustein: Spektrenauswertung).
- SCHÖPKE, R.; WOLF, R.; BAUER, W.; WÜNSCHE, H.<sup>\*</sup> (1980): Aufbereitungsversuche zur Vorfiltration im WW Friedrichshagen -Versuchsbericht-; VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Cottbus.
- SCHÖPKE, R.; WOLF, R.; BAUER, W.; WÜNSCHE, H.\* (1982): Grundsätzliche Aufbereitungsmöglichkeiten von Neißewasser im Raum Görlitz zur Schaffung von Bemessungsparametern des WW Görlitz und des VEB Landskron-brauerei/Weinhübel; -Versuchsbericht- VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Cottbus.
- SCHÖPKE, R.; WOLF, R.; BAUER, W.; WÜNSCHE, H.\* (1985): Versuchsbetrieb der GWA-Pilotanlage Neuzittau; VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Cottbus.
- SCHÖPKE, R.; BAUER, W.; WÜNSCHE,H.\* (1990): Verfahrenstechnische Untersuchungen im WW Frankfurt/O -Versuchsberichte; Ingenieurbüro PROWA Cottbus.
- SCHÖPKE, R.; MARTIENSSEN, M.; THÜRMER, T.\* (2011): Erarbeitung von Vorschlägen für verfahrenstechnische Maßnahmen, die Ablagerungen in Rohrleitungen und Armaturen von Grundwassersanierungsanlagen auf dem Werksgelände Schwarze Pumpe verhindern können; IWSÖ GmbH, BTU Cottbus für Büro Dr. Beerbalk, Berlin.
- SIEBER, H.\* (2001): Erarbeitung eines Lösungsvorschlages für den Aufbau einer biologischen Kultur zur Behandlung von Abwässern einer Schwelanlage; Diplomarbeit BTU Cottbus, LS Aufbereitungstechnik.
- THIELKE<sup>\*</sup> (1972): Entwicklung leistungsfähiger Grobfilter; PWT V5 VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Dresden.
- VOIGT et al.\* (1985): Lösungsvorschlag für ein Siebtestgerät; NVe 51/80/85/III/14; VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Dresden.
- VOIGT; WINKLER, SCZIBILINSKI, THIELKE<sup>\*</sup> (1988): Arbeitsvorschrift und technische Dokumentation für Filtersiebtestgerät; NVe 51/80/86/III/16; VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Dresden.

# 11.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1-1:	Skalenbereiche zwischen der molekularen und der globalen Ebene
Abb. 2.1-2:	Vergleich des Platzbedarfes eines idealen Gasmoleküls unter Normalbedingungen mit dem eines flüssigen Wassermoleküls mit Angabe der Kantenlänge
Abb. 2.2-1:	Schematischer Schnitt durch einen anthropogen veränderten Porengrundwasserleiter (Bergbaukippe) im Anstrom an einen Tagebausee als Beispiel für komplexe Strömungssysteme in Porengrundwasserleitern
Abb. 2.2-2:	Schnitt durch einen Kluftgrundwasserleiter mit Bergbaurelikten (Schema)15
Abb. 2.2-3:	Allgemeine Unterscheidung von Oberflächenfiltration und Tiefenfiltration (GIMBEL & NAHRSTEDT 2004)16
Abb. 2.2-4:	Aufteilung einer horizontalen Stromröhre in einen immobilen und mobilen Volumenanteil
Abb. 2.2-5:	Black box Darstellung eines Filters
Abb. 2.2-6:	Dimensionierung eines abwärts betriebenen Druckfilters (links) und einer horizontal durchflossenen Stromröhre in einem Grundwasserleiter (rechts)
Abb. 2.3-1:	Energieschema einer chemischen Reaktion ( $v_i = 1$ ) mit Übergangskomplex und der molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$
Abb. 2.3-2:	Zusammenhang zwischen den Differenzen (pK-pH) bzw. (pK-pɛ)26
Abb. 2.3-3:	Freie Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R G^0$ für verschiedene Wechselwirkungen und Aktivierungsenergien $E_A$ im Vergleich zur elektromagnetischen Strahlung (rechts) 27
Abb. 2.3-4:	Konformationsänderung eines Polymers in Abhängigkeit von der Kationenkonzentration; blau: Carboxylgruppen, rot: Kationen (Li <sup>+</sup> ) (Schema nach LATTNER 2003)
Abb. 3.1-1:	Sprungfunktion (links) und die Dirac-Funktion (rechts)
Abb. 3.1-2:	Ideale Verweilzeitfunktion eines Rohrreaktors mit Rückvermischung und deren erste Ableitung
Abb. 3.2-1:	Kontinuierlicher Rührkessel ( <i>mixed cell</i> ) mit dem Lösungsvolumen (Wasser) $V_W$ , dem Durchfluss $Q_R$ und den Konzentrationen im Zulauf $c_1$ und der im Rührkessel c bzw. im Ablauf (siehe auch Tab. 2.2-1 und Tab. 2.2-2). 42
Abb. 3.2-2:	Strömungsrohr mit Rückvermischung und der Abstandsgeschwindigkeit $v_A$ und den axialen (turbulenten) Diffusionskoeffizienten $D_L$
Abb. 3.2-3:	Aus Mischreaktoren zusammengesetztes mixed cell-Rührstufenmodell
Abb. 3.3-1:	Durchströmter Kreislaufreaktor mit Filter als Differenzialreaktor. Das mobile (Wasser-) Volumen $V_W$ setzt sich aus dem Porenvolumen $V_P$ und dem übrigen Volumen des Mischreaktors $V_{MR}$ , entsprechend der Filterdefinitionen Pkt. 2.2.3 zusammen, Tab. 2.2- 1 und Tab. 2.2-2

Filtrationsprozesse in Natur und Technik

Abb. 3.3-2:	Vertikal durchströmter Reaktor (Filter) mit zeitlich stationärem Konzentrationsprofil. 48
Abb. 3.3-3:	Grafische Veranschaulichung des Filtrationsparameters FP als Fläche unter dem Integral von Gl.(3.3-22), bzw. Gl.(3.3-23) für ein ideales Strömungsrohr und einer <i>mixed cell</i> -Kaskade
Abb. 3.4-1:	Homogene Lagerung eines Kugelgemisches mit normalverteilten Kugelradien $d_{P,min}$ (oben), minimalen Porendurchmessern $d_{P,min}$ zwischen angrenzenden Kugeln gleichen Durchmessers (mitte), sowie Kugeln in Gefügezwischenräumen (unten: links Tetraederlücke, rechts Oktaederlücke). 53
Abb. 3.4-2:	Kugel und Würfel als Elemente von Schüttungen
Abb. 3.4-3:	Links: Äquivalente Kugelschüttung (links) mit Partikelumströmung und rechts: laminar durchströmtes Bündel aus Zylinderporen (Rohrbündel)
Abb. 3.5-1:	Dimensionierung einer Zylinderpore mit laminarer Strömung
Abb. 3.6-1:	Filmdiffusion an der Phasengrenzfläche mit der Oberflächenkonzentration $c_s$ (links) und zweifaches Diffusionsproblem an einem mikroporösen Adsorptionsmittelkorn (rechts). x - Ortskoordinate
Abb. 3.6-2:	Zusammenstellung von Berechnungsansätzen für die Sherwood-Zahl in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl und Auswahl von Sh(eff)
Abb. 4.1-1:	Elektronenmikroskopischer Schnitt durch das Porensystem eines Grundwasserleiters mit verschiedenen Kopartimenten und Grenzflächen
Abb. 4.1-2:	Schnitt durch eine gesättigt durchströmte Körnung als Zweiphasensystem. Die Hauptfraktion der Feststoffmatrix (a) bildet ein Korngerüst. In die Gerüstzwischenräume können kleinere Partikel (c) eingelagert sein. Den Anteil des Zwischenkornvolumens (b) am Gesamtvolumen gibt die Porosität $n_P$ der Körnung Gl.(2.2-6) an. Durch den freien Porenraum strömt die Porenlösung (d)
Abb. 4.1-3:	Sieblinien verschiedener körniger Medien mit Partikelgrößenverteilung der abgeschlämmten Feinkornfraktion (UT63). Die Perzentile $d_{10}$ und $d_{60}$ für die Berechnung der Ungleichförmigkeit U Gl.(4.1-2) sind für die hellblaue Kurve eingezeichnet. 70
Abb. 4.1-4:	Sortierung und Schiefe logarithmisch normalverteilter Verteilungen in Abhängigkeit von deren Ungleichförmigkeit (Beispielrechnungen nach Pkt. 4.1.2.3)
Abb. 4.1-5:	Transformation einer quaderförmigen Kluft (Spalte) in eine Stromröhre gleicher Länge mit Kreisquerschnitt (links) und eines stäbchenförmigen Bazillus zu einem Kugeldurchmesser d <sub>w</sub> (rechts)
Abb. 4.1-6:	Oben: Logarithmisch-normalverteilte Kornverteilung mit den Perzentilen für die Ermittlung von $d_K$ und U (links) und dem berechneter Zusammenhang zwischen Varianz und Ungleichförmigkeit, Gl.(4.1-20). Unten: Berechneter mittlerer Korndurchmesser $d_K$ nach Gl.(4.1-1) in Abhängigkeit von der Ungleichförmigkeit U, ausgehend von $d_{50} = 0,1$ mm
Abb. 4.1-7:	Oben links: Kumulierte logarithmisch normalverteilte Kornverteilungen. Oben rechts: Darstellung nach 1/d (gestrichelt) und bis zum jeweiligen 1/d als Untergrenze UG berechneten äquivalenten Kugeldurchmesser (durchgezogen). Die Flächen unter den Durchgangskurven $U = 1,25$ und $U = 6$ sind gleichfarbig unterlegt. Unten links:

#### Ralph Schöpke

	Abhängigkeit des äquivalenten Kugeldurchmessers von der Untergrenze UG. Unten rechts: Beziehung zwischen Durchmesser und Oberfläche des Siebdurchganges. Die Regressionsgeraden zur Ermittlung der fraktalen Dimension $D_{O/V}$ Gl.(4.1-30) sind blass auf die Verteilungskurven gelegt, Tab. 4.1-3
Abb. 4.1-8:	Homogene Lagerung (links) und anisotrop geschichtete Lagerung (rechts) eines Gemisches normalverteilter Kugelradien, nach ENZMANN (2000). Horizontal durchströmt bildet sich ein lagerungsabhängiges Geschwindigkeitsprofil aus (rechts). Beide Schüttungen werden vertikal homogen durchströmt
Abb. 4.1-9:	Beispielrechnungen von Gl.(4.1-32) für den Zusammenhang $n_P(d_w)$ und drei Ungleichförmigkeiten. $d_{50}$ folgt nach Gl.(4.1-25) aus $d_w$
Abb. 4.1-10:	Theoretischer Zusammenhang zwischen Ungleichförmigkeit U und Porosität $n_P$ , sowie dem minimalen Porenkanaldurchmesser $d_{P,min}$ . Der rote vertikale Strich markiert Filterschüttungen mit U = 1,5. Die kubisch dichteste Lagerung ist als roter Kreis eingezeichnet. 80
Abb. 4.1-11:	Schema der komplexen Zusammensetzung und deren Wechselwirkungen zwischen Porengel und Porenlösung (SCHÖPKE et al. 2020) mit Ergänzung organischer Anteile (unten KOSOBUCKI & BUSZEWSKI 2014)
Abb. 4.2-1:	Schematische Füllung des Porensystems mit Kreisen/Kugeln unterschiedlicher Durchmesser. Links: Schnitt Abb. 4.1-1. Rechts: Ferrosorp <sup>®</sup> -Korngefüge (SCHÖPKE & BALKE 2015)
Abb. 4.2-2:	Integrale Verteilungen des zugänglichen Porenvolumens $n_P$ (links) und der zugehörigen Oberfläche O <sub>F</sub> (rechts) in Abhängigkeit vom Durchmesser der eingepassten Kugel. Die Verteilungsfunktion für die Porosität $n_{Px}(d)$ Gl.(4.2-3) ist als graue Fläche nichtmaßstäblich eingezeichnet. Darin sind die Definitionsbereiche charakteristischer Größen farblich markiert angegeben. Darunter sind die Wirkungsbereiche von Diffusion und Advektion und der Größenbereich für das Porengel angegeben. Die Toträume der Makroporosität sind gepunktet
Abb. 4.2-3:	Einordnung von Filtrationsanwendungen in die Größenbereiche der Porosität n <sub>P</sub> links und rechts bezüglich der Oberflächen O <sub>F</sub> . Unterschieden wird in Reaktionen im Korninneren, der Stromröhre (Partikelfiltration) und den strömungsfeldbeeinflussenden Toträumen. Das nichteingezeichnete Porengel ist als Randbereich dem stationären Gerüstkorn zuzuordnen
Abb. 4.2-4:	Streuprobe (links) und Gefügeschnitt (rechts) durch die Probe P0_15,4 (SCHÖPKE et al. 2020) des pleistozänen Grundwasserleiters an der Ruhlmühle
Abb. 4.2-5:	Zusammensetzung der Korngrößenverteilungen des Grundwasserleiters P0_15,4 (SCHÖPKE et al. 2020) aus dem Unterkorn (< $63 \mu$ m) den drei logarithmisch normalverteilten Körnungen A, B, C. (Nach Pkt. 9.1.2.2 berechnete Verteilungen gestrichelt, gemessen durchgezogen). Die Porosität n <sub>P</sub> wurde über Pixelzählung ermittelt
Abb. 4.2-6:	Anschliff einer Kippengrundwasserleiterprobe vom Skadodamm (SB2_17,5m SCHÖPKE et al. 2011) in der pleistozäne Sande mit Geschiebemergel vermischt wurden. Der Mergel bildet die markierten Feinkornaggregate (Pseudopartikel, gepunktet umrissen). Die korngerüstbildenden Partikel liegen im Größenbereich über 63 µm

Abb. 4.2-7:	Konstruierte Verteilungen von Porenoberfläche und -volumen für den pleistozänen P0_15,4 (links) und den Kippengrundwasserleiter SB2_17,5 (rechts,). Unterhalb der Scherfläche lassen sich keine Oberflächen angeben nach SCHÖPKE et al. (2011)
Abb. 4.2-8:	Gefügeschnitt von verkippten Geschiebemergelbrocken (SB1_19,5m) mit verfülltem Porensystem aus Alumosilikaten und einigen Schwermineralpartikeln (weiße Punkte). 
Abb. 4.2-9:	Gesteinsbruch aus Sandstein (links), Partikelschnitt (oben mitte) mit Porensystem (oben rechts) und Verteilung der den Sandstein bildenden Feinsandes (unten), SCHÖPKE & KOCH <sup>*</sup> (2007)
Abb. 4.2-10:	Links: Konstruierte Verteilung von Porenoberfläche und -volumen für eine Fließstrecke aus Gesteinsbruch (SCHÖPKE & KOCH <sup>*</sup> 2007). Rechts: Aufteilung des Stromröhrenvolumens in die immobile Feststoffmatrix, die nur diffusiv zugänglichen Toträume (Partikelporosität) und den von der mobilen Porenlösung durchströmten Anteil (SCHÖPKE & THÜRMER <sup>*</sup> 2011a)
Abb. 4.2-11:	Gekörntes Eisenhydroxidadsorbens (Ferrosorp <sup>®</sup> ) und Kornschnitt (BALKE & SCHÖPKE <sup>*</sup> 2009). Der dunkle Kornrand im Schnitt rechts steht in keinen Zusammenhang mit den Adsorptionseigenschaften des Materials, und wird auf den Trocknungsprozess zurückgeführt
Abb. 4.2-12:	Konstruierte Verteilung von Porenoberfläche und -volumen für das gekörnte Eisenhydroxidgel (BALKE & SCHÖPKE <sup>*</sup> 2009)
Abb. 4.2-13:	Gefügeschnitte mit Kornbelägen (Porengel). Links: Quarzkorn mit Eisenhydroxidbelag und Sand (Quarz)/Dolomit-Gemisch nach Durchfluss von saurem AMD (rechts), (SCHÖPKE <sup>*</sup> 2002)
Abb. 4.2-14:	Schichtung des einem Rieselerfüllkörpers angelagerten Porengels. (Bruchkante mit vergrößerten Details, grün Bakterienablagerungen, braun autokatalytische Reaktionsprodukte, KOCH & SCHÖPKE <sup>*</sup> 2008)
Abb. 4.2-15:	Produkte von Eisenoxidierern (Thiobacillus ferrooxidans, KOCH & SCHÖPKE* 2008). 91
Abb. 4.2-16:	Oben: Kornoberfläche mit bei der Präparation aufgeplatztem Belag (Streupräparat links) und stark erodierter Rand eines Calcitkorns aus einer im Versuch simulierten Reaktiven Wand (Schnitt rechts) SCHÖPKE <sup>*</sup> (2002). Unten: Phasengrenzfläche (Schnitt), die sich bei der Neutralisation von Tagebauseewasser an einem Calcitkorn bildete (SCHÖPKE & THÜRMER* 2012)
Abb. 4.2-17:	Fluoreszensmikroskopische Aufnahmen von gealtertem Biofilm mit überwiegend toter Biomasse (oben links) und von frischem Belag (oben rechts) mit lebenden Mikroorganismen, SCHÖPKE et al. (2013). Unten: Zell-Mineral-Assoziationen (Zellen falschfarben orange) nach PERCAK-DENNETT et al. (2017)
Abb. 4.2-18:	Fe <sup>0</sup> /Kalkstein-Granulat aus einem Versuchsfilter zur Simulation einer Reaktiven Wand (Streuprobe links oben) und Detailausschnitt von der belegten Oberfläche (rechts oben), sowie den Kornverteilungen der abgeschiedenen Partikel (unten), (SCHÖPKE & THÜRMER <sup>*</sup> 2012)
Abb. 4.2-19:	Ausschnittvergrößerung eines Kornzwickels mit der Grenzschicht am Eisenkorn um 0,6 µm

#### Ralph Schöpke

Abb. 4.2-20:	Schnitte durch eine Korngefüge aus Sandsteinpartikeln durch Mineralneubildungen (SCHÖPKE (2024)
Abb. 4.3-1:	Skalensprünge von der korngerüstbedingten Dispersion über die kleinskalige zur Makrodispersion
Abb. 5.2-1:	Durchströmung einer Kugelschüttung mit Mineralneubildungen und -auflösungen, die als Partikeleinlagerungen oder Ummantelung in der gerüstbildenden Körnung auftreten. 
Abb. 5.2-2:	Entwicklung des spezifischen Druckverlustes als Funktion hFN in Abhängigkeit von der Porenraumbelegung $\phi$ durch Partikel mit verschiedenen Oberflächenverhältnissen $d_i/d_G$ und für $n_{PG}$ =0,3
Abb. 5.2-3:	Modellansätze für den Stoffaustrag aus Partikeln, bzw. deren Lösung nach FARAJI et al. (2020)
Abb. 5.2-4:	Schnitt durch einen als Kugel idealisierten reaktiven Partikel mit dem Anfangsdurchmesser 2r, der eindringenden Reaktionsschicht als $\delta > 0$ und der Ummantelung als $\delta < 0$ , sowie den zugehörigen variierenden Grenzflächen
Abb. 5.2-5:	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
Abb. 5.2-6:	Links: Kornverteilungen in Abhängigkeit der Eindringtiefe der Reaktionsfront $\delta$ in die zusammengesetzte Körnung Ferrosorp <sup>®</sup> . Die Reaktionsschichtbildung wird bis $\delta = -0,25$ mm betrachtet. Rechts: Oberflächen der Reaktionsschicht und die restlichen Kornvolumina der Körnungen in Tab. 5.2-4, bezogen auf deren Anfangswerte in Abhängigkeit von Eindringtiefe $\delta$
Abb. 5.3-1:	Oben: Siebe mit Rechteck- und Rundlöchern. Unten: Mit Detritus (grün, schwarz und Algen (rot) belegtes Siebgewebe (links) und Gefügeschnitt durch pleistozänen Sand, der auch zur künstlichen Grundwasseranreicherung eingesetzt werden könnte)
Abb. 5.3-2:	Siebeffekte (links) bei der Membranfiltration (mitte) und der Oberflächenfiltration auf Sandfiltern (rechts)
Abb. 5.3-3:	Abnahme des Quotienten $v_{f}/h_{f}$ während der Invasionsphase in Abhängigkeit von der durchgesetzten Suspensionswassersäule H bis zum <i>vollständigen</i> Porenverschluss H <sub>K</sub> . Links: Der hydraulische Verschluss wirkt sich erst unter laminaren Strömungsverhältnissen aus. Rechts: Nach Normierung der Wassersäule H auf H <sub>K</sub> zeigt sich der lineare Zusammenhang bis zu einer Restdurchlässigkeit vor H/H <sub>K</sub> = 1,0 116
Abb. 5.3-5:	Anstieg des spezifischen Filterwiderstandes $h_f/v_f$ in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule H während der Kolmationsphase. Der lineare Anstieg des Filterkuchenwiderstandes $\gamma$ beginnt ab dem Kolmationspunkt H <sub>K</sub> . Davor steigt der spezifische Filterwiderstand nur unwesentlich über den Anfangswert nahe y <sub>0</sub>
Abb. 5.3-6:	Beschreibung des Sieb-/Filterwiderstandsanstieges durch einen Hyperbelast118
Abb. 5.3-6:	Verschiedene Verläufe des Sieb-/Filterwiderstandes bei der Oberflächenfiltration 120
Abb. 6.1-1:	Folge von Reaktionen, ggf. auch mit Gleichgewichten

#### Filtrationsprozesse in Natur und Technik

Abb. 6.1-2:	Parallel verlaufende Reaktionen in einem homogenen und einem Mehrkompartimentensystem
Abb. 6.1-3:	Temperaturfunktionen $\zeta_{\text{Temp}}$ bezüglich Temp <sub>0</sub> = 10°C in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie $E_A$
Abb. 6.1-4:	Postulierte pH-Funktionen zur Modellierung der Sulfatreduktion im Grundwasser. Links nach Gl.(6.1-33) (SCHÖPKE & KOCH 2002) und rechts nach Gl.(6.1-34) und Gl.(6.1-35) (SCHÖPKE et al. 2020)
Abb. 6.1-5:	Transformation von zwei Substraten A und B zum Biomasseprodukt C nach BRANDT et al. (2003)
Abb. 6.2-1:	Allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure, berechnet für Ionenstärke I = 10 mmol/L bei 10°C und 25°C mit den Anteilen [%] der DIC-Species $CO_2$ , $HCO_3^-$ und $CO_3^{2^-}$ . Der Carbonatpufferbereich um pH = 10,5 ist unvollständig dargestellt
Abb. 6.2-2:	Zusammenhang zwischen der Komplexstabilität und dem Anteil des freien Ions $Me^{2+}$ an dessen Gesamtkonzentration $c_{Me2}/c_{Me,T}$
Abb. 6.3-1:	Einzelschritte bis zur Bildung eines kritischen Keims aus einer übersättigten Lösung. a: Agglomeration spezifischer Spezies in Lösung; b: strukturelle Unordnung, Neubildung und Auflösung von Clustern im chemischen Gleichgewicht c: Bildung stabiler Keime nach der Induktionszeit t <sub>ind</sub> ; d: strukturelle Ordnung, Kristallkeim wächst in Abhängigkeit der Übersättigung und bildet Kristallflächen aus (Gipsfällung nach NIEMANN 2004)
Abb. 6.4-1:	Standardredoxpotenziale $E_H$ der Tab. 6.4-2 für pH = 7,0 (pH = 4,3 schwarze Balken und pH = 2,5 rote Balken). Die grauen Striche kennzeichnen zugeordnete biochemischen $E_H$ (Bio). Gelb unterlegt sind Sauerstoff, Wasserstoff und Biomasse als Glucose, sowie Metalle blau unterlegt (Spannungsreihe). 144
Abb. 6.5-1:	Formen von Phasengleichgewichten zwischen Porengel mit einer strukturierten Oberfläche und der Porenlösung (oben) und Übergangsformen zwischen Adsorption und Absorption (unten)
Abb. 6.5-2:	Einzelstoffisothermen: linear, ohne Beladungsgrenze nach Freundlich und mit begrenzter Beladung $q_{max,i}$ nach Langmuir (Sigmoid nicht dargestellt.)
Abb. 6.5-3:	Diffuse layer - Zweischichtmodell mit verschiedenen geladenen Oberflächenkomplexen und der Potenzialverteilung $\Psi(d)$ in Abhängigkeit vom Abstand d der elektrischen Doppelschicht. Die elektrische Doppelschicht hat die Dicke $\delta$
Abb. 6.5-4:	Postulierte Ladungsverteilungen in Abhängigkeit vom Abstand $\delta$ von der Oberfläche. CCM-constant capacitance, DLM-diffuse layer, TLM-triple layer und CD-MUSIC, sowie die DONNAN-Phase. Im NICA-DONNAN-Modell wird die konstanteLadung in der DONNA-Phase mit einer anschließendem <i>diffuse layer</i> kombiniert
Abb. 6.6-1:	Erweitertes Volumenelement (mixed cell) mit zu berücksichtigenden Phasen und Wechselwirkungen
Abb. 7.1-1:	Interpretation der Konzentration von Absorptionseinheiten (~flächen) 169
Abb. 7.1-2:	Spektren verschiedener Aromaten (nichtmaßstäblich)

Abb. 7.1-3:	Oben: Zerlegung von zwei Grundwasserspektren am Standort Ruhlmühle (SCHÖPKE et al. 2020) in vier Elementarbanden mit lokalen Maxima (links) und einem kontinuierlichen Verlauf (rechts). Unten: Anpassungen des Grundwasserspektrums P11 an die Ensembles von SCHÖPKE (2007) (links) und nach YAN et al. (2013) leicht optimiert, bzw. nach Originalparametrisierung gepunktet (rechts)
Abb. 7.1-4:	Spektren eines Gemisches niedermolekularer Aromaten (links) und deren unpolarer Spurenfraktion (rechts). Hinter der in Spuren bestimmten unpolaren Elementarbande <i>Humkont</i> steht kein Huminstoff
Abb. 7.2-1:	Interpretation eines LC-OCD -Chromatogrammes
Abb. 7.2-2:	Einteilung des organischen Stoffkomplexes nach der Aufbereitbarkeit über Grundwasseranreicherung und Aktivkohlebehandlung in <i>Wasserwerksrelevante</i> (WWR) und <i>Trinkwasserrelevante Stoffe</i> (TWR)
Abb. 7.3-1:	Charakterisierung niedermolekularer unpolarer organischer Stoffe durch Darstellung in der log K <sub>OW</sub> -Molmasse-Ebene, mit PAK = Polyzyclische Aromaten, PCB = Polychlorierte Biphenyle, HCB = Hexachlorbenzol, TCDD = Dioxinrepräsentant. Das ökotoxikologisch relevante Lipophiliefenster ist rot unterlegt (SCHÖPKE 2007)
Abb. 7.3-2:	Molmassen-log K <sub>OW</sub> -Darstellung von Kohlenwasserstoffreihen und der Einfluss verschiedener Substituenten am Benzen
Abb. 7.4-1:	Veranschaulichung der mittleren Zusammensetzung von Humin- und Fulvinsäuren im logarithmischen Maßstab mit Kennzeichnung der Spanne von $\pm$ 50 % in deren Größenordnung die einzelnen Parameter mindestens schwanken
Abb. 7.4-2:	Modellierte Verteilungen von gebundenem Calcium (oben) und Eisen (unten) an den ein- und zweizähnigen sites der <i>mittleren</i> Fulvinsäure (Fs_ TIPPING 1998). Links: Huminbelastetes Grundwasser aus dem Spreewald. Rechts: Bergbauversauertes Grundwasser im Anstrom an die Spree
Abb. 7.4-3:	Oben: Donnanvolumen in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Unten: Verteilung der carboxylischen (RCOOH rot) und aromatischen (ArOH, blau) Säuregruppen für die Fulvin- und Huminsäureisolate FS/HS-LSM150, sowie deren Summenhäufigkeit (braun, rechte Achse) (PLAZA et al. 2006)
Abb. 7.4-4:	Beschreibung einer modellierten Titrationskurve durch ein angepasstes Ersatzsystem von 5 Säuren (SCHÖPKE 2007)
Abb. 7.4-5:	Orientierende Bereiche von Pseudokomponenten der LC-OCD-Chromatogramme aus Grund- und Oberflächenwasser als Darstellung der Aromatizität gegen die Molmasse (KOCH et al. 2006 und SCHÖPKE 2007). Der für Huminstoffe bekannte Bereich ist gelb unterlegt. Im jeweiligen konkreten Fall wird die Lage der Bereiche präzisiert und den gemessenen DOC zugeordnet. 194
Abb. 7.4-6:	Zusammenhänge zwischen den integralen Extinktionen $E_{int}$ Gl.(7.1-29) der Summe (Spez1 + Spez2) und denen der HuminKont (links) sowie der zwischen Spez1 und Spez2 (rechts) an der Messstelle P31 im sulfatreduzierenden Untergrundreaktor der Ruhlmühle (SCHÖPKE et al. 2020). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der Spektrenanpassung an. 194
Abb. 7.4-7:	Häufigkeitsverteilungen der Aromatizität der für die mikrobielle Sulfatreduktion mit Glycerinsubstrat angereicherten Grundwässer und den Grenz-Aromatizitäten.
	Pseudokomponente Met = Substrat+Metabolite, Pseudokomponente NOM $\approx$ Huminstoffe (SCHÖPKE et al. 2020)
-------------	---
Abb. 7.4-8:	Ausgewählte Ausgangsstoffe der Humifikation mit Kennzeichnung der Strukturelemente: aromatische $\pi$ -Systeme (2Ar- $\pi$ ) gelbe Ringe, Carboxylgruppen (COO-H) rot, phenolische Hydroxylgruppen (ArO-H) blau, Carbonylgruppen (C=O) grün, alkoholische Hydroxylgruppen (RO-H) violett Methoxy (OCH <sub>3</sub> ) und Heteroatome nicht dabei
Abb. 7.4-9:	Links: Statistische Polymerisation u. a. niedermolekularer Phenylcarbonsäuren zu Huminstoffen neben der geordneten Biosynthese von Ligninen. Rechts: Darstellung der Vorgänge im System aquatischer Huminstoffe nach HUBER (2003)
Abb. 7.5-1:	Links: Entwicklungsstadien eines Biofilms in turbulenter Strömung (FLEMMING 1991). Rechts: Schematische Darstellung der verschiedenen Komponenten eines Biofilmsystems: Bulk-Flüssigkeit, Grenzschicht, Biofilm und Substrat (B) ( <i>Wanner et al. 2006</i> zit. von CHEN et al. 2023)
Abb. 7.5-2:	Zusammensetzung von Biomaterial aus Abwasserschlamm und Flusswasserbiofilm (ohne Nucleinsäuren) nach RODE (2004)
Abb. 7.5-3:	Links: Aciditätskapazitäten der Carboxyl (-COOH), Phosphoryl (-POH) und Amino (- NH3+) sites von <i>Shewanella oneidensis</i> mit und ohne (nackt) EPS. Rechts: Aciditätskapazitäten und deren Säurekonstanten (vereinfacht nach HA et al. 2010) 202
Abb. 7.6-1:	Struktur eines ZSM-5 (links) und Darstellung der Koordinationstetraeder 204
Abb. 7.6-2:	Tonmineralschichten (A); Partikel aus Schichtpaketen (B); deren Aggregate (C) und Ensembles von Aggregaten (D) (nach BERGAYA & LAGALY 2013 und BIRKEL 2001 zusammengestellt.)
Abb. 8.2-1:	Konzentrationsfließstreckenprofile mit $c_0 = 100$ für einen Enteisenungsfilter (vertikal, links) und eine Grundwasserstromröhre (horizontal, rechts) mit verschiedenen Dispersivitäten $\alpha$ . Die Halbwertslängen sind jeweils für $\alpha = 0$ m (schwarz) und dem maximal dargestellten Wert (rot) eingezeichnet (Beispiele a und b in Pkt. 10.1) 210
Abb. 8.3-1:	Schnitt durch die Grundwasserleiter eines aufgelassenen Tagebaus, bestehend aus den Grundwasserleitern (GWL) am Kippenrand, der Kippe und dem Wasserkörper des sich bildenden Tagebausee. Aus der Grundwasserneubildung hat sich die Kippengrundwasserlamelle aus <i>Sauerwasser</i> (AMD) gebildet, die durch den Zustrom unbeeinflussten Grundwassers verdrängt wird. Dabei schlägt die Porenwasserbeschaffenheit von Kippengrundwasser zum Grundwasser in der grauen Verdrängungsfront um. Dieser <i>Umschlag</i> lässt sich mit einem Filterprozess in einer Stromröhre beschreiben. Eine weitere Verdrängungsfront (violett) bildet sich beim Übergang von oxischem Sickerwasser zum anoxischen Zustand aus, SCHÖPKE, PREUß & THÜRMER (2011)
Abb. 8.3-2:	Schema der Verdrängung eines Wasserkörpers in einer Stromröhre durch ein Zulaufwasser anderer Beschaffenheit unter Bildung einer Übergangsfront, sowie die Beschaffenheitsänderungen am output in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule H
Abb. 8.3-3:	In der vordringenden beladenen Zone stehen die Zulaufkonzentration $c_0$ im Gleichgewicht mit dem beladenen Adsorber $q_1$ , während die Ablaufkonzentration $c_1$ im Gleichgewicht mit dem unbeladenen Adsorber $q_0$ steht. Beide Zustände liegen auf der Adsorptionsisotherme $q(c)$ (blau). Die Änderung der Stoffbilanz durch Verdrängung ist

- Abb. 8.3-4:Verdrängung von geringmineralisiertem Porenwasser durch hochmineralisiertes<br/>Zulaufwasser (AMD) in einer Filterstrecke mit adsorbiertem Uranylion. Zwischen dem<br/>ursprünglichen Porenwasser (z<sub>0</sub>,c<sub>0</sub>) und dem Zustand im Gleichgewicht mit dem Zulauf<br/>(AMD z<sub>3</sub>,c<sub>2</sub>) bildet sich zwischen z<sub>1</sub> und z<sub>2</sub> eine Übergangs- bzw. Verdrängungsfront c<sub>1</sub><br/>aus. Alle Zustände befinden sich im chemischen Gleichgewicht, so dass die<br/>Verdrängung unter Voraussetzung von Kolbenströmung als Rechteckkurvenzug<br/>erscheint.218

- Abb. 9.1-2: Überlagerung Dichtefunktionen aller Sulfatkonzentrationen von eines Grundwasserkörpers (SCHÖPKE 2020), unterschiedlichen et al. die mit Klasseneinteilungen ermittelt wurden (rote Flächen). Während alle Summenhäufigkeitskurven nahezu übereinander verlaufen, lassen die Dichtefunktionen mindestens vier Gruppierungen erkennen. Die Dichtefunktion aus 60 Klassen wurde an
- Abb. 9.1-4:
   Lineares Prozessmodell mit nichtlinearen Ansatzfunktionen.
   230

Abb. 9.2-2:	Versuchsanordnungen für Filtertests mit geringer Konzentration absiebbarer Stoffe. 234
Abb. 9.2-3:	Apparatur zur Messung des SDI-Indexes
Abb. 9.3-1:	Testkonfigurationen mit unterschiedlichen Wasser-Luft-Verhältnissen
Abb. 9.4-1:	Prinzip einer Kreislauffilteranlage als Testfilter (links) und Langzeitzehrungsapparatur mit geöffnetem Thermostat (Sapromat)
Abb. 9.4-2:	Links: Zerlegung einer Zehrungskurve vom Ablauf einer Intensivbiologie in drei sich überlagernde Pseudokomponenten (Blautöne) unterschiedlicher Abbaubarkeit (gemessen schwarz, berechnet rot), KOCH <sup>*</sup> et al. (2007). Rechts: Sauerstoffzehrungsgeschwindigkeiten r [mg/(L·d)] in Abhängigkeit vom BSB [mg/L] für die linke Probe Bio(1) und die Parallelprobe Bio(2) (Grüntöne). Die als BSB angegebenen Konzentrationen der Pseudokomponenten sind als Balken dargestellt. Die aus Differenzenkoeffizienten berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten wurden geglättet
Abb. 9.5-1:	Periodisch schwingender Parameter y und Ersatzfunktionen
Abb. 9.6-1:	Angewandte Wichtungsfunktion links und Konstruktion des Spektrums von Rhodamin B aus Messungen unterschiedlicher Verdünnung (KOCH et al. 2002)
Abb. 9.7-1:	Konzentrationsverläufe eines Dirac-Impulses nach der Fliessstrecke L=0,5m (wf = falsch) und dessen Integral (wf = true) oder D = 0,25 m <sup>2</sup> /d, $\Delta n/A_F = 1 \text{ mol/m}^2$ , $v_A = 1 \text{ m/d}$
Abb. 9.7-2:	Überlagerung von drei aufeinanderfolgenden Durchbruchsfunktionen (nichtmaßstäblich)
Abb. 9.7-3:	Überlagerung von zwei Konzentrationssprüngen mit unterschiedlichen Retardationen (nichtmaßstäblich)
Abb. 9.8-1:	Histogramm von zwei Gefügeschnittbildern mit der Auswahl der Schwelle (Treshold) für das Gefüge_1. Aus der Aufnahme von Gefüge_2, bestehend aus unterschiedlichen Materialien (Quarz, Alumosilikate,), lässt sich keine Porosität bestimmen
Abb. 9.8-2:	Oben: Gefügeschnitt (links) und für die Pixelzählung vorbereitetes Schnittbild mit schwarzen Porenräumen (rechts, SCHÖPKE et al. 2020). Unten: Invertiertes Binärbild und extrahiertes Porenraumprofil einer gesinterten sandsteinanalogen Glaskugelschüttung (HAN et al. 2019). Aus der Grenzflächenlänge im Schnitt lässt sich die spezifische Phasengrenzfläche bestimmen. 253
Abb. 9.8-3:	Aus dem Schichtenverzeichnis mit einzelnen Stromröhren übertragene Makroporosität $n_{Pm}$ . Die gut sortierten Körnungen (rechts) weisen meist eine höhere Porosität als die daraus hergestellten Korngemische (links) auf, SCHÖPKE et al. (2020)
Abb. 10.1-1:	Verweilzeitszenarien für Schnellfilter. Dirac-Impuls rot und Durchbruchsfront schwarz. Links: Längsprofile der Tracerkonzentration nach 50 % der Verweilzeit, und den Szenarien al gepunktet, a2 durchgezogen und a3 gestrichelt. Die Konzentrationsabnahme bei Filmkinetik, einer Kornoberflächenkonzentration NULL und idealer Kolbenströmung (D <sub>L</sub> = 0) für den Längenexponent $\lambda_L$ , Tab. 10.1-7 ist blau eingezeichnet. Rechts: Durchbruchskurven an L= 2 m

## Ralph Schöpke

Abb. 10.1-2:	Verweilzeitszenarien für die Grundwasserstromröhre. Dirac-Impuls rot und Durchbruchsfront schwarz. Links: Längsprofile der Tracerkonzentration nach 50 % der Verweilzeit t, der Konzentrationsabnahme nach $\lambda_L$ blau und den Szenarien b1 gepunktet, b2 durchgezogen, b3 gestrichelt. Rechts: Durchbruchskurven an L= 200 m.
Abb. 10.1-3:	Parameter für Kreislaufreaktoren ohne Teildurchlauf der Dimensionierung c mit dem Material a und b nach Pkt. 3.3.2
Abb. 10.2-1:	Aufbereitung durch Belüftung und Filtration von eisenbelastetem Grundwasser 264
Abb. 10.2-2:	Schnitt durch ein Filtermaterial mit der Feinstruktur des Eisenhydroxidbelages (Detail aus Abb. 4.2-13 links, Risse wahrscheinlich präparationsbedingt)
Abb. 10.2-3:	Schema der reaktiven Grenzflächen am Enteisenungskorn. Links: Ausschnitt Abb. 4.2- 13, rechts: Schema
Abb. 10.2-4:	Einfluss unterschiedlicher Dispersivitäten auf berechnete Durchbruchskurven für $n_{cell} = 50$ und $\alpha_T = 0,01$ m und $\alpha_T = 0,11$ m, auf 1,0 normiert, nach Pkt. 10.1.2 275
Abb. 10.2-5:	Oben: Exponentielle Konzentrationsprofile für $v_f = 10$ m/h und $v_f = 5$ m/h, sowie unterschiedlichen Dispersivitäten. Die Dispersivität der Filterstrecke dämpft geringfügig die exponentielle Abnahme (links). Vergleich simulierter Halbwertslängen $L_{1/2}$ mit den nach Pkt. 8.2.1 berechneten (rechts) Unten: Zusammensetzung der Oberflächenspecies [%] am Filterzulauf (links) und im Fließstreckenprofil bezüglich der Wasserphase [mmol/L] (rechts) für Fe <sub>0</sub> = 10 mg/L, pH = 6,8 und $v_f = 5$ m/h
Abb. 10.2-6:	Filterwiderstandverhalten für Fe <sub>0</sub> = 5 mg/L, $v_f = 10$ m/h, $L = 2$ m ( $\lambda_L = 1,33$ /m, $n_{cell} = 50$ , $\alpha_L = 0,01$ m), verschiedener Eisenhydroxidpartikelkonfigurationen im Vergleich zu WINGRICH (2002, rot) Gl.(10.2-20). 277
Abb. 10.3-1:	Reaktionsschema für die Bildung von Huminstoffen und Porengelen aus verschiedenen Ausgangsmaterialien. Über die Umkehr der Reaktionspfade verläuft die Mobilisierung von im Porengel fixierten Stoffen. (Überarbeitet nach SUTRADHAR et al. 2023)
Abb. 10.3-2:	Oben: Vergleich der LC-OCD-Untersuchungen eines sulfatreduzierten Grundwassers (Methanol = Restsubstrat) mit der alkalisch löslichen Fraktion des korrespondierenden Porengels (Angabe der DOC in mg/L). Unten UV-Spektren mobilisierter Huminstoffe (links) und eines Kippengrundwassers (rechts KOCH et al. 2006)
Abb. 10.3-3:	Links oben: Profilschnittfläche einer im Technikum hergestellten <i>Aschesäule</i> , die durch Injektion einer Flugaschesuspension hergestellt wurde. Der alkalisch verbliebene Bereich wurde mit Phenolphtalein rot angefärbt. In den Randsäumen wurde das alkalisch mobilisierte Feinkorn nach Neutralisation wieder abgelagert. Links unten: Stoffaustrag aus einem Kippensandfilter durch Alkalienzugabe [mmol/kg] als $E_{254}$ und DOC (Huminstoffe), sowie magnesiumchloridfällbare mobilisierte Feststoffe (Abf). Rechts: Elektronenmikroskopische Ansicht der mit Magnesiumchlorid gefällten Mineralpartikel und deren anorganische Zusammensetzung im Vergleich zum Illit. Organische Bestandteile wurden präparationsbedingt nicht erfasst. Der Ablauf-pH-Wert der Säule zwischen pH = 4 bis 7 repräsentiert nicht den Mobilisierungs-pH-Wert auf der Fließstrecke, SCHÖPKE et al. (2007)
Abb. 10.3-4:	Links: Angeschliffene Krustenpartikel (Belag, Porengel) mit elektronenmikroskopisch erkennbarer filigraner Struktur. Das feinkörnige Phasengemisch wird als Grundsubstanz bezeichnet. Rechts oben: Von BEERBALK (2011) postulierte Bindung zwischen

- Abb. 10.3-5: Oben: Zusammenführung von LC-OCD und Gaschromatografie. Auswertung des LC-OCD Chromatogramms (links) und Interpretation im Aromatizitäts-Molmasse-Diagramm (rechts). Der in der HOC (hydrophober LC-OCD- nichtchromatografierbarer organischer Kohlenstoff) ist als höhermolekulare *Wolke* mit größerer Aromatizität dargestellt. Unten: log K<sub>OW</sub>-Molmasse-Diagramm niedrigsiedender Stoffe des Grundwassers (links) und aus dem Feststoff destillierte (flüchtige) Stoffe (rechts).... 282
- Abb. 10.3-7: Interpretation der Zusammensetzung des Pyrolyseabwassers. Oben: Zweidimensionale CSB-Verteilung (logKow-M) von 80 bis 90% der im Siedebereich C5 bis C18 gaschromatografisch erfassten Stoffe. Die farblich dargestellte Dichte log  $\rho$  (Pkt. 9.1.2) im gewählten Raster ( $\Delta M = 13,2 \text{ g/mol}$ ;  $\Delta \log K_{OW} = 0,37$ ) markiert deren Konzentrationsverteilung (links). a) Aceton, Acetonitril, b) einfache Aromaten im verschiedener Polarität, c) Pyrrol, Phenol, Benzol, Toluol, Pyridin, Pyrazin, 2-Methylpyrazin, (Hydrolyseprodukt n-Butanol des eingesetzten Phenolextraktionsmittels) und Alkylphenole mit M > 100 g/mol. Das Maximum um M = 144 g/mol wird durch Naphthol und Derivate gebildet. Höhere polycyclische Alkohole wurden nicht mehr erfasst. Rechts daneben die höheren Molmassenbereiche unbekannter Polarität. Unten: LC-OCD-Chromatogramm des Pyrolysewassers nach
- Abb. 10.3-9: Photochemischer DOC-Abbau. Oben: Das in das ε<sub>254</sub>-Molmassen-Diagramm überführte LCOCD-Chromatogramm des Kippengrundwassers (GW: AN2-2 SCHÖPKE et al. 2007) im Vergleich mit dem des Seewassers (See: RL111, PREUß 2004). Beide Proben korrespondieren nicht miteinander, veranschaulichen aber den Abbau von hochmolekularen Huminstoffen zu niedermolekulareren Säuren (S rot), Building Blocks (BB grün), Neutralstoffen (Neut blau) und Huminsäuren (HS braun) mit niedrigerer Aromatizität. Die DOC-Anteile sind für das Grundwasser schwarz und für das saure Seewasser rot angegeben. Darunter die zugehörigen Bandenzerlegungen der UV-Spektren.
- Abb. 10.4-1: Uferfiltration (links) und künstliche Grundwasseranreicherung (GWA, rechts). ....... 290
- Abb. 10.6-1: Siebkurven  $H_K(d_S)$  von für die Versickerung vorgesehenen Flusswässern. Neiße bei Görlitz, (SCHÖPKE<sup>\*</sup> et al. 1982 und SCHÖPKE<sup>\*</sup> 1989a), Spree vor Berlin bei Neuzittau, (SCHÖPKE<sup>\*</sup> et al. 1985) und die Spree unterhalb Bautzen bei Sdier (SCHÖPKE<sup>\*</sup> 1989). 299

328

Abb. 10.6-2:	Vier Stichproben des Ablaufes der Kläranlage Cottbus mit der doppeltlogarithmisch- linearen Abhängigkeit zwischen dem Kolmationspunkt und dem Siebdurchmesser 299
Abb. 10.6-3:	Oben: Kolmationsverlauf von zwei Brunnen mit Kennzeichnung der Regenerierung [R]. Die angepassten Kolmationsverläufe sind rot eingezeichnet und nicht auswertbare Phasen abgedeckt. Unten: Siebkurve des Zulaufwassers (links) und Sieb $d_s = 0,02$ mm nach einem Test (im Hintergrund das <i>Trägersieb</i> )
Abb. 10.6-4:	Querschnitt durch eine Membran mit Deckschichtpartikeln, die die durchströmte Querschnittsfläche einschränken
Abb. 10.6-5:	Kolmationverhalten einer Nanofiltermembran KOCH et al. (2009)

# 11.4 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1-1:	Fundamentale Naturkonstanten
Tab. 2.1-2:	Umrechnungen zwischen der molekularen Ebene und makroskopischen Verhältnissen. ( <sup>1)</sup> 0°C, 1 atm für ein ideales Gas)
Tab. 2.1-3:	Vorsilben für Maßeinheiten
Tab. 2.2-1:	Grundgrößen des durchströmten Reaktionsraumes in Abb. 2.2-5
Tab. 2.2-2:	Grundgrößen des durchströmten Reaktionsraumes mit einem körnigen Filtermaterial, Abb. 2.2-6
Tab. 2.2-3:	Übergang zwischen natürlichen und technischen Filtrationen über körnige Medien ohne die im Einzelnen ablaufenden (bio-)chemischen Prozesse (u-ungesättigte, g-gesättigte Strömung)
Tab. 2.2-4:	Anwendungen von Filtrationsprozessen mit Verweis auf deren verfahrensbestimmende Prozesse
Tab. 2.3-1:	Koeffizienten für die Gl.(2.3-36) bis Gl.(2.3-38). Weitere Dichteberechnungen enthält LERMAN et al. (1995)
Tab. 2.3-2:	Von BUFFLE et al. (2007) recherchierte Diffusionskoeffizienten von hydratisierten anorganischen Kationen und Anionen in Wasser bei $T = 298,15$ K und unendlicher Verdünnung. 33
Tab. 3.1-1:	Partikuläre Lösungsansätze mit Verweis auf die Erläuterungen
Tab. 3.2-1:	Dimensionierung einer mixd cell oder Rührstufenkaskade (siehe auch Tab. 2.2-2) 45
Tab. 3.4-1:	Parameter von Porensystemen in idealen Kugelschüttungen. Lokal verwendete Größen sind nicht im Symbolverzeichnis Pkt. 11.1 gelistet
Tab. 3.4-2:	Porositäten $n_P$ und minimale Porendurchmesser $d_{P,min}$ idealer Kugelschüttungen in unterschiedlichen Lagerungsformen (BUSCH et al. 1993)

Tab. 3.5-1:	Konstanten verschiedener Filterwiderstandsansätze nach Gl.(3.5-19), zitiert in GIMBEL & NAHRSTEDT (2004)
Tab. 3.6-1:	Definitionen von Sherwood-Zahlen für verschiedene Prozesse in wässrigen Porenlösungen
Tab. 3.7-1:	Dominierende Stoffübergangsmechanismen in Adsorptionsfiltern über die Biot-Zahl. 66
Tab. 4.1-1:	Definitionen von <i>Äquivalent</i> durchmessern
Tab. 4.1-2:	Theoretischer Zusammenhang zwischen der Ungleichförmigkeit U und dem daraus resultierendem Verhältnis zwischen $d_{50}$ und dem mittleren Korndurchmesser $d_m$
Tab. 4.1-3:	Auswertung von nach Gl.(4.1-21) und Gl.(4.1-23) für $d_{50} = 1,0$ mm und verschiedene Ungleichförmigkeiten U berechnete Kornverteilungen mit den zugehörigen mittleren Korndurchmessern $d_m$ , den Äquivalentdurchmessern $d_K$ , sowie den für den angegebenen Kornbereich ermittelten fraktalen Dimension $D_{O/V}$
Tab. 4.1-1:	Konstanten der Gl. (4.1-33)
Tab. 4.2-1:	Quecksilberporosimetrisch ermittelte Porenradienverteilung (links) vom Material FerroSorp <sup>®</sup> Plus mit den daraus folgenden Parametern (rechts) (BALKE & SCHÖPKE <sup>*</sup> 2009)
Tab. 4.3-1:	Zusammenstellung verschiedener Angaben zur Dispersivität
Tab. 5.2-1:	Kenngrößen einer idealen Kugelschüttung mit Partikeleinlagerungen 102
Tab. 5.2-2:	Molvolumina von Mineraleinlagerungen. Die Molvolumen von amorphen Eisenhydroxiden sind nicht exakt bekannt und es werden deshalb 5 Wassermoleküle deren Molvolumen zugerechnet
Tab. 5.2-3:	Parameter der Funktion $F_O(c_{K,\delta}, c_{K,0})$ für verschiedene Ungleichförmigkeiten U, Gl.(5.2- 37)
Tab. 5.2-4:	Vergleichskörnungen 112
Tab. 6.1-1:	Übertragung der Aktivierungsenergie aus empirischen Temperaturfunktionen 124
Tab. 6.1-2:	Zusammenstellung recherchierter Aktivierungsenergien verschiedener Bakteriengruppen. Temperaturfunktionen der Abwasserbehandlung von LOPP (2004) wurden mit Gl.(6.1-17) übertragen. Neben der Geschwindigkeitskonstante $\mu_{max}$ sind auch die Monod-Konstanten temperaturabhängig, siehe KOCH et al. (2006). FER- Fermentierer ACE-Acetogene, MPB-Methanogene, SRB-Sulfatreduzierer
Tab. 6.4-1:	Definitionen von Redoxparametern
Tab. 6.4-2:	Redoxpotenziale für verschiedene pH-Werte und im Vergleich der Angaben von KÜMMEL & PAPP (1990) für biochemische Reaktionen in der Spalte Bio. Die Halbreaktionen sind nach absteigendem $E_H$ für pH = 7,0 sortiert. Dabei wird die elektropositivere Halbreaktion als Oxidationsmittel reduziert, wofür eine darunter stehende elektronegativere Reaktion die Elektronen liefert, wobei sie als Reduktionsmittel oxidiert wird. Die Potenzialdifferenz ist der freien Standardreaktionsenthalpie proportional, Gl.(6.4-7) mit Gl.(6.4-5)

330

Tab. 6.4-3:	rH <sub>2</sub> -Bereiche anaerober Prozesse nach KÖHLER & VÖLSGEN (1998). Biochemische Redoxreaktionen laufen in der Regel innerhalb dieser Bereiche ab
Tab. 6.5-1:	Konstanten der Gl.(6.5-6) mit OC = organischer Kohlenstoff. (GEORGI 1998) 148
Tab. 6.5-2:	Zusammenstellung von Henrykoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten. <sup>a)</sup> MERKEL & PLANER-FRIEDRICH (200), <sup>b)</sup> PARKHURST & APPELO (2006), <sup>c)</sup> HANCKE (1991), <sup>d)</sup> wikipedia 30.09.2010
Tab. 6.5-3:	Zusammenstellung von Henrykoeffizienten organischer Komponenten
Tab. 6.5-4:	Logarihmische Henrykonstanten und dem Verteilungskoeffizienten Oktanol/Wasser lg K <sub>OW</sub> für 25°C und Konstanten der Gl.(6.5-13) für den angegebenen Temperaturbereich und der Molmasse M
Tab. 6.5-5:	Zusammenstellung häufig angewendeter Einzelstoffisothermen $q_i(c_i)$ (SONTHEIMER et al. 1985 und LIMOUSIN et al. 2007)
Tab. 6.5-6:	Zusammenstellung häufig angewendeter Adsorptionskinetiken für Einzelstoffe (LIMOUSIN et al. 2007)
Tab. 6.5-7:	Zusammenstellung von Oberflächenparametern oxidischer Adsorbenzien. Anpassungsergebnisse sind mit "x" statt der Molmasse gekennzeichnet. Die sites- Konzentration Γ ist auf die Adsorbensmasse und die Sorptionsoberfläche bezogen und daneben der Platzbedarf eines "sites", sowie die beiden Säurekonstanten angegeben. Quellen: <sup>a)</sup> DZOMBAK & MOREL (1990), <sup>b)</sup> PARKHURST & APPELO (1999), <sup>c)</sup> CRAVOTTA (2022), <sup>d)</sup> STEINER (2003), <sup>e)</sup> zit. in HADELER (1999), <sup>f)</sup> SCHÖPKE et al. (2020), <sup>g)</sup> SCHÖPKE et al. (2011), <sup>h)</sup> Platzbedarf von adsorbierten Gasen SONTHEIMER et al. (1985)
Tab. 6.5-8:	Dimensionierung der elektrischen Doppelschicht Abb. 6.5-3 mit Konstanten, Tab. 6.5-9. 160
Tab. 6.5-9:	Verwendete Konstanten
Tab. 7.1-1:	Bandenensembles zur Anpassung von UV/VIS-Spektren von CDOM. <sup>D</sup> SCHÖPKE (2007), <sup>ID</sup> YAN et al. (2013) und YAN et al. (2016, *diff grafisch geschätzt) für eine Flusswasserfulvinsäure, SCHÖPKE et al. (2011) sowie <sup>IV</sup> SCHÖPKE (2024)
Tab. 7.1-2:	Parameter der Gl.(7.1-13) für die Elementarbanden <i>Kurz</i> , <i>Spez1</i> , <i>Spez2</i> und <i>Humkont</i> . <sup>a)</sup> SCHÖPKE et al. (2020), <sup>b), c)</sup> SCHÖPKE <sup>*</sup> et al. (2011), <sup>d)</sup> KOCH et al. (2007), <sup>e)</sup> SIEBER (2001) und SCHÖPKE & KOCH (2002), <sup>f)</sup> STRAUB (2008), <sup>g)</sup> SCHÖPKE & KOCH (2002). Farbcodierung siehe Tab. 7.1-1. <i>Kursiv</i> : Abweichungen von der Standarddefinition von <i>HumKont</i>
Tab. 7.2-1:	Pseudokomponenten des LC-OCD -Chromatogrammes (HUBER et al. 2011)
Tab. 7.3-1:	Charakteristische Eigenschaften von Pseudokomponenten (Auswahl)
Tab. 7.4-1:	Elementarzusammensetzung von Humin-(HS) und Fulvinsäuren (FS) und Funktionelle Einheiten nach Recherchen von STEINBERG (2002), sowie daraus abgeleitete Stöchiometrien ( $v_c$ )
Tab. 7.4-2:	Beispiele von postulierten Huminsäure- und zwei Biopolymerstrukturformeln. Die aromatischen $\pi$ -Elektronen sind durch orange Ringe markiert, aromatische

Carboxylgruppen rot, aromatische Hydroxylgruppen blau und stickstoffhaltige Gruppen Komplexbildungskonstanten <sup>a)</sup> aus dem Datensatz wateq4f.dat (PARKHURST & APPELLO Tab. 7.4-3: 1999, <sup>b)</sup> PHREEQ-N-AMD.dat, Eisen(II) mit Cu(II) gleichgesetzt (CRAVOTTA 2022), Tab. 7.4-4: Sterische Parameter von Huminmolekülen der Modelle V und VI nach TIPPING & Tab. 7.4-5: Vereinfachte Definition von Säuregruppen auf Humin- und Fulvinkolloiden nach TIPPING (1998, Modell VI) mit ausgewählten ein- und zweizähnigen Bindungsplätzen für mehrfach geladene Kationen und einer sphärischen elektrischen Doppelschicht Tab. 7.4-6: Zusammenstellung von Huminstoffeigenschaften nach dem NICA-Donnan model. <sup>a)</sup>SAITO et al. (2004), <sup>b)</sup>XU et al. (2016), <sup>c)</sup>MILNE et al. (2003), <sup>d)</sup>KINNIBURGH et al. Tab. 7.4-7: Angewendete Aromatizitäten von überwiegend aliphatischen Stoffen (Met) und Grundwasserhuminstoffen (NOM) im Vergleich Erfahrungswerten. <sup>a)</sup>SCHÖPKE et al. (2011), <sup>b)</sup>SCHÖPKE et al. (2020), <sup>c)</sup>FRIMMEL & KUMKE (1998)...... 195 Tab. 7.4-8: Tab. 7.5-1: Zusammensetzung von Biofilmen: <sup>a)</sup>Belebtschlämme CHEN et al. (Hg.) (2023), <sup>b)</sup>Extrapolymeren Substanzen von *Bacillus subtilis* in Wechselwirkung mit Eisen(III)hydroxidpartikeln (adsorbiert und als Kopräzipitat, ZHANG et al. 2021), <sup>c)</sup>Abwasserschlamm aus Tropfkörpern, <sup>d)</sup>Flusswasserbiofilm, <sup>e)</sup>EPS (RODE 2004) Tab. 7.5-2: Orientierungswerte für Diffusionskoeffizienten von EPS von Biofilmen. ...... 201 Tab. 7.5-3: Ausgewählte Oberflächenkomplexe an Bakterienbiomasse. a) Bacillus subtilis im Temperaturbereich 30 ... 75°C und der Stamm TOR-39 für 50°C nach WIGHTMAN et al. (2001), <sup>b)</sup>Bacillus subtilis und Bacillus licheniformis nach DAVID (1998), <sup>c)</sup>Shewanella oneidensis nach HA et al. (2010), <sup>d)</sup>PHREEQC Basisdatensätze wateq4f und minteq, umgeschrieben (PARKHURST & APPELO 2013). Da die Mikroorganismen meist in extrazellulärer polymerer Substanz (einschließlich Porengel) eingebettet sind, unterscheiden sich auch die dielektrischen Eigenschaften der Doppelschicht von denen Allgemeine Zusammensetzung verschiedener Zeolithe in Formeldarstellung. n ist die Tab. 7.6-1: Ladung des Kations und beträgt meistens 1 oder 2. Me ist ein Kation eines Alkali- oder Erdalkalimetalls. Diese Kationen werden zum elektrischen Ladungsausgleich der negativ geladenen Aluminium-Tetraeder benötigt und nicht in das Haupt-Gitter des Kristalls eingebaut, sondern halten sich in Hohlräumen des Gitters auf – und sind daher auch leicht innerhalb des Gitters beweglich bzw. austauschbar. z gibt an, wie viele Wassermoleküle vom Kristall aufgenommen wurden. Zeolithe können Wasser und andere niedermolekulare Stoffe aufnehmen und beim Erhitzen wieder abgeben, ohne dass ihre Kristallstruktur dabei zerstört wird. y/x > 1 in der Summenformel gibt das 

Tab. 7.6-2:
 Für das Dreischichtmineral Montmorillonit abgeleitete Parameter der adsorptiven Oberfläche, BIRKEL (2001).

 206

Tab. 7.6-3:	Berechnete Parameter von Ensembles (Abb. 7.6-2-D) aus Tonmineralaggregaten verschiedener Größe im Vergleich zu einem <i>Filtersand</i> mit $\rho_{SS} = 2,5 \text{ kg/dm}^3 n_P = 20\%$ und einer Adsorptionswasserschicht $\delta = 0,5 \ \mu m$ .
Tab. 9.1-1:	Ansatzfunktionen zur Bestimmung von Pseudokomponenten und Prozessparametern und Verweise auf ihre Anwendungen. Die boolean-Variable wf bestimmt, ob die Gauß- Verteilung (wf =falsch) oder dessen Integral (wf = wahr) ausgegeben wird
Tab. 9.2-1:	Beispiel eines Messprotokolls des Sieb-/Filtertests
Tab. 9.2-2:	Abmessungen von Testfiltern aus Bohrkernlinern (KOCH et al. 2002)
Tab. 9.4-1:	Parameter der Anpassungsfunktionen Gl.(9.4-3) für den Ablauf eines Schwelabwassers nach der Intensivbiologie (KOCH <sup>*</sup> et al. 2007)
Tab. 9.8-1:	Gefüge_2 mit unterschiedlichen Schwellen (Treshold) für die Unterscheidung in Matrix und Porenraum. Das Alumosilikat erscheint optisch heterogen, wodurch es sich nicht in einem eingegrenzten Helligkeitsbereich quantifizieren lässt
Tab. 9.9-1:	Randbedingungen für die Festlegung des Redox-Zustandes. <sup>1)</sup> Redoxmessung, <sup>2)</sup> anoxische Grundwässer mit Spuren von Eisen(III)hydroxid, <sup>3)</sup> sulfatreduzierende Grundwässer, <sup>4)</sup> Oberflächenwässer mit Sauerstoff
Tab. 10.1-1:	Reaktordimensionen und Filterschüttung. (Vorgegebene Maße <b>fett</b> und davon nach den angegebenen Gleichungen abgeleitete Größen blau, unplausibles rot)
Tab. 10.1-2:	Vorgaben zum Korngerüst
Tab. 10.1-3:	Parameter des Modells einer idealen Kugelschüttung
Tab. 10.1-4:	Äquivalentes Rohrbündelmodell
Tab. 10.1-5:	Angaben zum strömenden Medium (wässrige Lösung)
Tab. 10.1-6:	Größen durchströmter Filter
Tab. 10.1-7:	Kalkulation der Filmdiffusion
Tab. 10.1-8:	Transportverhalten mit Parameterermittlung für ein <i>mixed cell</i> -Modell. Die Szenarien a1 und b1 verwenden die axiale Dispersionskoeffizienten $D_L$ von Wasseraufbereitungsfiltern (GIMBEL 1984), Gl.(4.3-12). Die anderen Szenarien berechnen $D_L$ nach der Anzahl von Rührstufen ( <i>mixed cells</i> )
Tab. 10.2-1:	Vergleich der biochemischen mit der autokatalytischen Filtration nach den DVGW Arbeitsblättern W223-1 bis 3 und HANCKE (1991). <sup>1)</sup> Oberkorn in Mehrschichtfiltern 263
Tab. 10.2-1:	Einsatzbereiche der Bemessungen Gl.(10.2-1) bis Gl.(10.2-9)
Tab. 10.2-2:	Auf das Konzentrationsverhältnis umgestellten und durch den Filtrationsparameter substituierten Bemessungsgleichungen
Tab. 10.2-3:	Aktivierungsenergien und Strömungseinfluss der Filtrationsverfahren (SCHÖPKE 2007). 

Tab. 10.2-4:	Anorganische Komplexbildungsgleichgewichte von Eisen(II). <sup>a)</sup> PARKHURST & APPELO (2006), <sup>b)</sup> PHAM & WAITE (2008) und logarithmische Geschwindigkeitskonstanten (log_k <sub>i</sub> ) relevanter Eisen(II)species. <sup>c)</sup> PHAM & WAITE (2008), darin zitiert <sup>d)</sup> King (1998), <sup>e)</sup> Santana-Casiano et al. (2004), <sup>f)</sup> SALMON & MALMSTRÖM (2004), <sup>g)</sup> SANTANA-CASIANO et al. (2006). Vernachlässigbare Geschwindigkeitskonstanten sind rot markiert
Tab. 10.2-5:	Adsorptionsgleichgewichte und deren Gleichgewichtskonstanten (logK) für Lepidocrocit (γ-FeOOH) im Vergleich mit denen am amorphen Eisenhydroxid (Fe(OH)3(a)) (PARKHURST & APPELO 2006)
Tab. 10.2-6:	Konstanten der Zeitgesetze nach SALMON & MALMSTRÖM (2002) 274
Tab. 10.3-1:	Untersuchungsergebnisse: Pyrolyse(ab)wasser (Pyr) nach der Entphenolung, nach der Intensivbiologie (I-Bio), Doppelbestimmung der wasserwerksrelevanten Stoffe (WWR1/2) und nach der Behandlung zusammen mit kommunalem Abwasser in der Kläranlage (GKA)
Tab. 10.3-2:	Abgeleitete Parameter: Pyrolyse(ab)wasser (Pyr) nach der Entphenolung, nach der Intensivbiologie (I-Bio), Doppelbestimmung der wasserwerksrelevanten Stoffe (WWR1/2) und nach der Behandlung zusammen mit kommunalem Abwasser in der Kläranlage (GKA)
Tab. 10.3-3:	Schwelabwasser aus Resten von Papieranwendungen (Spuckstoffe) mit Phenolen. Links: Organische Summenparameter mit LC-OCD-Auswertung. Rechts: UV-Spektrum mit angepasster Elementarbandenzerlegung, SIEBER* (2001)
Tab. 10.3-4:	Hanfaufschlusswasser (Schwarzlauge). Links: Organische Summenparameter mit LC- OCD-Auswertung. Der Zehrungsversuch war fehlerhaft und weitere Parameter waren nicht mehr auffindbar. Rechts: UV-Spektrum mit angepasster Elementarbandenzerlegung, SCHÖPKE et al. (2002) und KOCH et al. (2006)
Tab. 10.5-1:	Kenngrößen von Aktivkohlen
Tab. 10.5-2:	Dimensionslose Größen [1] eines Adsorptionsfilters nach SONTHEIMER et al. (1985) und BAHR (2012)
Tab. 10.5-3:	Oberflächendiffusionskoeffizienten von Chelataustauschern und granuliertem Eisenhydroxid (GEZ). <sup>a)</sup> BAHR (2012), <sup>b)</sup> GENZ (2005)
Tab. 10.5-3:	Parameter der Gl.(5.3-17) für Siebkurven des Kläranlagenablaufes Cottbus
Tab. 10.6-2:	Ermittelte Verhältnisse zwischen Siebdurchmesser und wirksamen Korndurchmesser mit äquivalenter hydraulischer Wirkung