



**Schriftenreihe**

**Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt**

**Heft**

**3**

---

**VOLKER PREUß**

**Laboruntersuchungen von Stoffübergangsvorgängen  
in Modellsystemen Kippsand - Grundwasser**

**Cottbus 1999**

---

Herausgeber:  
Lehrstuhl Wassertechnik  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch

ISBN 3-934294-02-2

Herausgeber: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch  
Lehrstuhl Wassertechnik  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus  
Erich-Weinert-Str. 1  
03046 Cottbus  
Tel. 0049-355-69-3076  
Fax: 0049-355-69-3025  
e-mail: [wassertechnik@tu-cottbus.de](mailto:wassertechnik@tu-cottbus.de)

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des  
Lehrstuhls Wassertechnik der Brandenburgischen Technischen  
Universität Cottbus, Erich-Weinert-Str. 1, 03046 Cottbus

ISBN 3-934294-02-2

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>4</b>
1.1	PROBLEMSTELLUNG .....	4
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN DES STOFFÜBERGANGS IN PORÖSEN SYSTEMEN .....</b>	<b>5</b>
2.1	KENNZEICHNUNG DER EINFLUßGRÖßEN .....	5
2.1.1	<i>Strukturgrößen des Feststoffs</i> .....	5
2.1.1.1	Korngrößenverteilung .....	5
2.1.1.2	Kornform.....	6
2.1.1.3	Kornorientierung .....	6
2.1.1.4	Partikelrauigkeit .....	6
2.1.1.5	Porosität .....	7
2.1.1.6	Ionenaustauscheffekte .....	7
2.1.2	<i>Strukturgrößen des Fluids</i> .....	8
2.1.2.1	Viskosität .....	8
2.1.2.2	Strömungsgeschwindigkeit .....	8
2.1.3	<i>Systembedingte Größen</i> .....	9
2.1.3.1	Randgängigkeit der Strömung.....	9
2.1.3.2	Axiale Dispersion.....	9
2.1.3.3	Temperatur .....	10
2.2	BESCHREIBUNG DES STOFFÜBERGANGES DURCH ÄHNLICHKEITSBEZIEHUNGEN .....	10
2.2.1	<i>Wichtige Ähnlichkeitskennzahlen für Stoffübergangsprobleme</i> .....	10
2.2.1.1	Reynolds-Zahl.....	10
2.2.1.2	Schmidt-Zahl.....	13
2.2.1.3	PÉCLÉT-Zahl der Stoffübertragung .....	13
2.2.1.4	Sherwood-Zahl.....	13
2.2.1.4.1	Örtliche SHERWOOD-Zahl.....	14
2.2.1.4.2	Lagebezogene SHERWOOD-Zahl.....	14
2.2.1.4.3	Mittlere SHERWOOD-Zahl.....	14
2.2.2	<i>Theorie des Stoffüberganges in Festbetten</i> .....	15
<b>3</b>	<b>UNTERSUCHUNGSMETHODIK.....</b>	<b>18</b>
3.1	BESCHREIBUNG DES VERSUCHSAUFBAUS .....	18
3.2	BESTIMMUNG DER STOFFÜBERGANGSKINETIK.....	19
3.3	VERSUCHSPLANUNG.....	22
<b>4</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DER VERSUCHSMATERIALIEN .....</b>	<b>23</b>
4.1	MATERIALEIGENSCHAFTEN DES SANDES .....	23
4.1.1	<i>Korngrößenverteilung des Sandes</i> .....	23
4.1.2	<i>Korngröße und Kornformen der Sandfraktionen</i> .....	24
4.1.3	<i>Bestimmung der Kationenaustauschkapazität</i> .....	26
4.1.3.1	Bestimmung der effektiven KAK der Sandfraktionen nach MEHLICH .....	26

4.2	MATERIALEIGENSCHAFTEN DES GIPSES.....	28
4.2.1	Modifikationen von $CaSO_4$ .....	28
4.2.2	Korngrößenverteilung des Gipses .....	29
4.2.3	Korngröße und Kornformen der Gipsfraktionen.....	30
4.2.4	Spezifische Kornoberfläche des Gipses.....	30
4.2.4.1	Bestimmung der BET-Oberfläche.....	31
4.2.4.2	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BLAINE.....	32
4.2.4.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus den Projektionsflächen .....	33
4.2.4.4	Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Momentenmethode.....	34
4.2.4.5	Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus der RRSB-Verteilung .....	36
4.2.4.6	Vergleich der spezifischen Kornoberflächen .....	37
4.2.5	Verunreinigungen des Gipses.....	39
4.3	BERECHNUNG VON STOFFKENNWERTEN.....	41
4.3.1	Abschätzung des Diffusionskoeffizienten.....	41
4.3.1.1	Abschätzung des Diffusionskoeffizienten über die NERNST-HASKELL-Gleichung [25] .....	41
4.3.1.2	Abschätzung des Diffusionskoeffizienten über die NERNST-EINSTEIN-Gleichung [21] .....	43
4.3.1.3	Abschätzung des Diffusionskoeffizienten nach WILKE und CHANG .....	44
4.3.1.4	Vergleich der berechneten Diffusionskoeffizienten .....	45
4.3.2	Berechnung der Schmidt-Zahl.....	46
<b>5</b>	<b>VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....</b>	<b>47</b>
5.1	VORVERSUCHE .....	47
5.1.1	Versuche zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität.....	47
5.1.2	Versuche zur Identifizierung von Störeinflüssen .....	49
5.2	VERSUCHE ZUR LÖSUNGSKINETIK VON GIPS .....	50
<b>6</b>	<b>AUSWERTUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE.....</b>	<b>53</b>
6.1	BESTIMMUNG DER KATIONENAUSTAUSCHKAPAZITÄT MIT DER REV-FLUIDZIRKULATIONSANLAGE.....	53
6.2	STÖREINFLÜSSE DER FLUIDZIRKULATIONSANLAGE.....	54
6.3	ERGEBNISSE ZUR STOFFÜBERGANGSKINETIK .....	56
6.3.1	Methodische Ergebnisse.....	56
6.3.1.1	Bestimmung der Porosität der Schütttschicht.....	56
6.3.1.2	Einstellung des Lösungsgleichgewichtes .....	57
6.3.1.2.1	Gleichgewichtseinstellung aus scheinbarer Übersättigung .....	58
6.3.1.2.2	Verzögerte Gleichgewichtseinstellung .....	59
6.3.1.3	Randgängigkeit der Strömung.....	60
6.3.1.4	Ionenaustauscheffekte .....	61
6.3.1.5	Abbruchkriterium der Versuche zum Stoffübergang .....	62
6.3.2	Einflußgrößen auf den Stoffübergang.....	63
6.3.2.1	Allgemeine Bewertungskriterien der Versuchsergebnisse .....	63
6.3.2.2	Einfluß der reaktiven Oberfläche .....	65
6.3.2.3	Einfluß der Teilaustauschrate.....	66
6.3.2.4	Einfluß des pulsierenden Förderstromes der Schlauchpumpen .....	68

---

6.3.2.5	Einfluß strömungsmechanischer Parameter .....	70
6.3.2.5.1	Variation der Strömungsgeschwindigkeit .....	70
6.3.2.5.2	Variation der Korngröße der Feststoffmatrix .....	71
6.3.2.6	Anpassung der Ähnlichkeitsbeziehung .....	72
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>74</b>
<b>8</b>	<b>THESEN.....</b>	<b>78</b>
<b>9</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>80</b>
<b>10</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>81</b>
<b>11</b>	<b>ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS.....</b>	<b>82</b>
<b>12</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>86</b>

## 1 Einleitung

Die Einstellung der Sumpfungsmaßnahmen des Braunkohlebergbaus führt zu einem Wiederanstieg des Grundwasserspiegels. Die damit verbundene Durchströmung der Bergbaukippen bewirkt oftmals eine deutliche Veränderung der Beschaffenheit des Grundwassers. Augenscheinlich wird dieser Einfluß in den grundwassergespeisten Tagebaurestseen, deren Wasser durch einen niedrigen pH-Wert und durch einen hohen Gehalt gelöster Minerale geprägt ist. Die Nachlieferung dieser Inhaltsstoffe aus den Kippen bestimmt dabei langfristig die Entwicklung der Restseen.

Die Untersuchung von Stoffübergängen im Bereich Kippe-Grundwasser bildet einen Bestandteil der Forschungsaufgaben des Lehrstuhls Wassertechnik. Für die Laboruntersuchungen unter möglichst grundwassernahen Bedingungen wird seit mehr als zwei Jahren eine REV-Fluidzirkulationsanlage<sup>1</sup> eingesetzt. Im Vordergrund standen dabei bisher Untersuchungen an Materialien, die aus verschiedenen Kippenstandorten entnommen wurden.

### 1.1 Problemstellung

Am Lehrstuhl Wassertechnik wurde zur Bestimmung wasserlöslicher Bestandteile in Kippensanden mittels der REV-Fluidzirkulationsanlage eine Untersuchungsmethodik entwickelt. Gegenstand dieser Arbeit ist die Überprüfung dieser Untersuchungsmethodik an Hand von Modellsystemen. Die im Vergleich zu den natürlichen Kippensanden höhere Kenntnis über die Beschaffenheit der eingesetzten Materialien (z.B. spezifische Partikeloberflächen) ermöglicht eine Bewertung von Einflußgrößen auf die untersuchten Stoffübergangsprobleme. Als Modellsystem für transportkontrollierte Lösungsreaktionen werden Mischungen aus Quarzsand und Gips eingesetzt. Durch Variation der Versuchsparameter erfolgt die Untersuchung von Einflußgrößen auf den Stoffübergang insbesondere im Hinblick auf die Anwendbarkeit bestehender Ähnlichkeitsbeziehungen zur Beschreibung von Stoffübergangsproblemen sowie möglicher Einflußgrößen der verwendeten Versuchsanlage.

---

<sup>1</sup> REV = repräsentatives Elemente Volumen

## 2 Grundlagen des Stoffübergangs in porösen Systemen

### 2.1 Kennzeichnung der Einflußgrößen

Die Bewegung des Grundwassers stellt wie auch viele Verfahren in der Technik die Durchströmung eines porösen Systems dar. Die Untersuchung von Prozessen in einem Grundwasserleiter im Labormaßstab kann naturgemäß nur an einem kleinen Ausschnitt des betrachteten System erfolgen. Durch den konstruktiven Aufbau der verwendeten REV-Fluidzirkulationsanlage wird der untersuchte Ausschnitt des Grundwasserleiters als Festbett (Schüttung) aus diskret dispersen Partikeln (Teilchen nicht aneinander gebunden) ausgebildet. Als Bewegungsart des Strömungsmediums ist von einer laminaren Kontinuumsströmung auszugehen.

Auf die Transportvorgänge zwischen Feststoff und Fluid bei der Durchströmung von Festbetten wirken eine Vielzahl von Einflußgrößen. Die Untersuchung derart komplexer Systeme wird dadurch erschwert, daß sich verschiedene Faktoren meist gegenseitig beeinflussen. Nachfolgend sind die grundlegenden Wirkungsmechanismen verschiedener Einflußgrößen zusammengestellt.

#### 2.1.1 Strukturgrößen des Feststoffs

##### *2.1.1.1 Korngrößenverteilung*

Die Korngrößenverteilung des Feststoffes übt einen wesentlichen Einfluß auf die Porosität des Festbetts aus. Schüttungen aus schlecht sortierten Partikeln haben eine kleinere Porosität als solche aus gut sortierten Partikeln. Die kleineren Körner passen in die Hohlräume, die zwischen den Körnern größeren Durchmessers verblieben sind [20]. Aus dem Verlauf der Verteilungskurve kann deshalb auf die Porosität geschlossen werden. Zur vollständigen Beschreibung einer Korngrößenverteilung sind unendlich viele Parameter notwendig. Für praktische Zwecke ist es jedoch üblich mit nur zwei Parametern zu arbeiten. Als Lageparameter ist eine ausgewählte Korngröße (z.B.  $x_{50}$ ) und zur Beschreibung der Schiefe der Ungleichförmigkeitsgrad ( $d_{60}/d_{10}$ ) geeignet. Je dichter der Ungleichförmigkeitsgrad bei 1 liegt, um so größer ist die Porosität. Das Porositätsminimum beschreibt die FULLER-Kurve mit einem Ungleichförmigkeitsgrad von 36 [13], [20].

### 2.1.1.2 Kornform

Die Form der Partikeln wirkt sich insbesondere auf deren Lagerungsdichte aus. So neigen kantige und plättchenförmige Partikeln zu einer sperrigen Lagerung, wodurch der Hohlraumanteil der Packung höhere Werte erreicht als bei Packungen aus Teilchen mit leicht gerundeten Kanten, da diese sich besser ineinander verzahnen können. Da die vollständige Beschreibung der Form eines unregelmäßigen Teilchens kaum möglich ist, behilft man sich mit der Definition von Äquivalentdurchmessern und Formfaktoren [13], [20].

### 2.1.1.3 Kornorientierung

Der Einfluß der Kornorientierung läßt sich in zwei Effekte unterteilen. Weicht die Form der Partikeln von der Kugelform ab, so nimmt die räumliche Orientierung Einfluß auf die hydraulischen Verhältnisse. Um bei der Kennzeichnung der hydraulischen Zustände die Form unregelmäßiger Partikeln zu berücksichtigen, führt man eine charakteristische Länge ein, die aus der für die Umströmung maßgebenden Körperform definiert ist. Ändert sich bei einem unregelmäßig geformten Partikel die Anströmrichtung, so ändert sich auch dessen charakteristische Länge. Der zweite Effekt ergibt sich aus der Anordnung der Partikeln zueinander. Dieser Einfluß wirkt sich auf die Lagerungsdichte und damit auf die Porosität aus. Bei der regelmäßigen Anordnung gleich großer Kugeln beträgt die Porosität bei kubischer Packung 0,476, bei rhomboedrischer Packung dagegen nur 0,256. Da bei Schüttschichten nicht von einer regelmäßigen Anordnung der Partikeln ausgegangen werden kann, ist es bisher noch nicht gelungen, den Effekt der Packungsstruktur mit geeigneten Parametern rechnerisch zu erfassen. Bei Untersuchungen an Schüttschichten versucht man meist, den Einfluß der Packungsstruktur zu umgehen. Eine Möglichkeit besteht in der Herstellung reproduzierbarer dichtester Packungen durch Vibration. Eine andere Variante setzt den Einfluß der Packungsstruktur als konstant voraus, wenn es gelingt, gleichmäßige Zufallspackungen zu erzeugen [2], [13], [20].

### 2.1.1.4 Partikelrauigkeit

Die Rauigkeit der Partikeloberfläche wirkt sich in zweifacher Hinsicht aus. Einerseits ist die Reibung zwischen rauhen Partikeln größer als bei glatten Oberflächen. Beim Herstellen der Schüttschicht kommen die rauhen Partikel dadurch schneller zur Ruhe und bewirken eine weniger dichte Lagerung der Partikeln; die Porosität der Packung nimmt zu.



Andererseits wird der hydraulische Widerstand des Festbettes direkt von der Rauigkeit der Partikeln beeinflusst. Dieser Effekt wirkt sich jedoch erst bei REYNOLDS-Zahlen größer  $\approx 10$  aus [39].

#### 2.1.1.5 Porosität

Die Porosität ist aus dem Verhältnis Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen der Packung definiert. Durch sie wird der hydraulische Widerstand der Schüttschicht wesentlich bestimmt. Maßgeblichen Einfluß auf die Porosität nehmen die oben beschriebenen Faktoren Korngrößenverteilung, Kornform, Kornorientierung und Partikelrauigkeit. Jedoch ist es auch möglich, die Porosität einer Packung bei Konstanz dieser Faktoren innerhalb gewisser Grenzen zu variieren [13], [20].

#### 2.1.1.6 Ionenaustauscheffekte

Feststoffe sind in der Lage, gasförmige und gelöste Stoffe zu adsorbieren. Die Bindung wird durch elektrostatische und / oder kovalente Kräfte an geladenen als auch an ungeladenen Oberflächen hervorgerufen. Auf Grund der Ladungsverhältnisse der Bodenbestandteile ist die Adsorption von Kationen besonders ausgeprägt. Die Adsorption von Kationen ist stets mit der Desorption einer äquivalenten Menge anderer Kationen verbunden. Die Summe des austauschbaren Ionenbelags wird als Kationenaustauschkapazität (KAK) bezeichnet. Bedingt durch ihre große spezifische Oberfläche und die Höhe ihrer Ladung zählen Tonminerale, Huminstoffe, Oxide und Hydroxide zu den wichtigsten Kationenaustauschern. Die Kationenaustauschkapazität von Sand ist dagegen weit geringer ausgeprägt. Den Einfluß der Teilchengröße auf die äußere Oberfläche zeigt Tabelle 1. [27]

Tabelle 1 Spezifische Oberflächen ausgewählter Kornfraktionen [27]

Korngrößenfraktion	Ton	Schluff	Sand
spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	5-500	0,1-1	<0,1

## 2.1.2 Strukturgrößen des Fluids

### *2.1.2.1 Viskosität*

Die Viskosität stellt ein Maß für die Zähigkeit eines Fluids dar. Sie nimmt wesentlichen Einfluß auf die sich ausbildende Strömungsart. In Abhängigkeit der Größe der durch die Viskosität verursachten Reibungskräfte im Verhältnis zu den Trägheitskräften liegt laminare oder turbulente Strömung vor. Durch die Strömungsart wird die Dicke der auf der Phasengrenzfläche aufliegenden viskosen Unterschicht bestimmt. Da der Stoffübergang durch die Unterschicht über Diffusion erfolgen muß, bestimmt die Stärke der Grenzschicht maßgeblich den Widerstand, der dem Stofftransport entgegen steht [15], [21], [35].

### *2.1.2.2 Strömungsgeschwindigkeit*

Da die Poren einer Schüttschicht unregelmäßig geformt und unterschiedlich groß sind, muß die Strömungsgeschwindigkeit starken Schwankungen unterliegen. Man kann jedoch davon ausgehen, daß die Geschwindigkeit des Fluids im Mittel für den gesamten Querschnitt der Packung gleich groß ist. Da die Trägheitskraft des Fluids von der Strömungsgeschwindigkeit bestimmt wird, ist die sich ausbildende Strömungsart direkt von der Geschwindigkeit abhängig. Daraus lassen sich zwei Effekte auf den Stoffübergang ableiten. Einerseits wird die Stärke der viskosen Unterschicht von der Strömungsart bestimmt. Dadurch ändert sich die Länge der Diffusionswege in der Hüllschicht und in den Strömungstoträumen, die sich an den Berührungspunkte zu benachbarten Partikeln ausbilden. Andererseits ändert sich der Stoffaustausch auch in der freien Strömung mit der Strömungsart. Während bei laminarer Strömung kaum ein Austausch quer zur Strömungsrichtung auftritt, ist dieser bei turbulenter Strömung intensiv ausgebildet, da es zu starken, zufallsbedingten Verwirbelungen kommt [11], [28].

### 2.1.3 Systembedingte Größen

#### 2.1.3.1 Randgängigkeit der Strömung

Durch die Wand des Reaktors wird der sonst zufälligen Schüttungsstruktur des Festbettes eine gewisse Ordnung aufgeprägt. Das hat zur Folge, daß die Porosität in Wandnähe größere Werte erreicht als im Schüttungskern. Der dadurch reduzierte Druckverlust bewirkt eine Zunahme der Strömungsgeschwindigkeiten im Wandbereich. Das Maximum wird bei einem Abstand von einem Partikeldurchmesser erreicht. Auf Grund der Haftbedingung wird das Fluid direkt an der Wand stark abgebremst. Je geringer das Verhältnis von Rohr- zu Partikeldurchmesser ausfällt, um so stärker ist der Effekt der Randgängigkeit ausgeprägt. Das veränderte Strömungsbild kann dadurch merklichen Einfluß auf die Verweilzeiten und somit auf den Stofftransport ausüben. Die Randgängigkeit kann nach ROSE (in [13]) vernachlässigt werden, wenn das Verhältnis Rohr- zu Partikeldurchmesser größer als ca. 50 ist. HENNECKE (in [30]) gibt eine empirische Beziehung zur Abschätzung der Geschwindigkeitsverteilung in der Schüttung an. Dabei wird die lokale Geschwindigkeit  $u$  auf die mittlere Leerrohrgeschwindigkeit  $\bar{u}_0$  bezogen und zum relativen Radius  $r/R$  in Beziehung gesetzt.

$$\frac{u}{\bar{u}_0} = \frac{K + \left(\frac{r}{R}\right)^P \cdot \frac{P+2}{2}}{K+1} \quad (1)$$

Für Kugeln sind  $K$  und  $P$  nach Gleichung (2) und (3) zu ermitteln.

$$K = 1,5 + 0,0006 \cdot \left(\frac{D}{d} - 2\right)^3 \quad (2)$$

$$P = 1,14 \cdot \left(\frac{D}{d} - 2\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

#### 2.1.3.2 Axiale Dispersion

Die axiale Dispersion bewirkt, daß bei der Durchströmung einer Schüttschicht keine ideale Kolbenströmung, sondern immer ein mehr oder weniger breites Verweilzeitverhalten (ein Verwischen der Konzentrationsfront) beobachtet wird. Die in das System eintretenden Volumenelemente verlassen das System nach unterschiedlich langen Zeiten. Als Ursache kommen Strömungsbahnen mit verschiedenen Fließgeschwindigkeiten und bei Fluiden mit sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten (insbesondere bei Gasen) auch molekulare Diffusion in Betracht [30], [33].

### 2.1.3.3 Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit von Stoffkennwerten (z.B. der Dichte) pflanzt sich in verschiedenen Parametern fort. So ändern sich beispielsweise die Viskosität des Fluides, der Diffusionskoeffizient und dadurch auch der Stoffübergangskoeffizient mit der Temperatur.

## 2.2 Beschreibung des Stoffüberganges durch Ähnlichkeitsbeziehungen

Auf Grundlage der geometrischen Ähnlichkeit ist es möglich, charakteristische Größen zu Ähnlichkeitskennzahlen zusammenzufassen. Die damit verbundene Verringerung der Zahl der Argumente reduziert einerseits den Aufwand zur Darstellung des Sachverhaltes und bewirkt andererseits einen verringerten Versuchsaufwand für die empirische Ermittlung der jeweiligen Zusammenhänge. Die entstehenden dimensionslosen Kennzahlen werden üblicherweise nach den entsprechenden Forschern benannt [14], [15].

Die Wirkungsmechanismen der Stoffübertragung sind mit denen der Wärmeübertragung identisch. Deshalb sind auch die selben Ähnlichkeitsbeziehungen gültig, jedoch tragen etliche Ähnlichkeitskennzahlen eigenständige Bezeichnungen.

### 2.2.1 Wichtige Ähnlichkeitskennzahlen für Stoffübergangsprobleme

#### 2.2.1.1 Reynolds-Zahl

Eine wesentliche Kennzahl zur Beschreibung strömungsmechanischer Vorgänge ist die REYNOLDS-Zahl. Allgemein wird diese Kennzahl aus einer für das Strömungsproblem charakteristischen Geschwindigkeit  $u$ , einer charakteristischen Länge  $l$  und der kinematischen Viskosität  $\nu$  des strömenden Fluids berechnet und kann als Verhältnis der Trägheits- zu den Zähigkeitskräften interpretiert werden.

$$\text{Re} = \frac{u \cdot l}{\nu} \quad (4)$$

Die REYNOLDS-ZAHL kennzeichnet eine untere Stabilitätsgrenze bestimmter Strömungsarten. In Bild 1 sind die typischen Strömungsarten schematisch dargestellt.

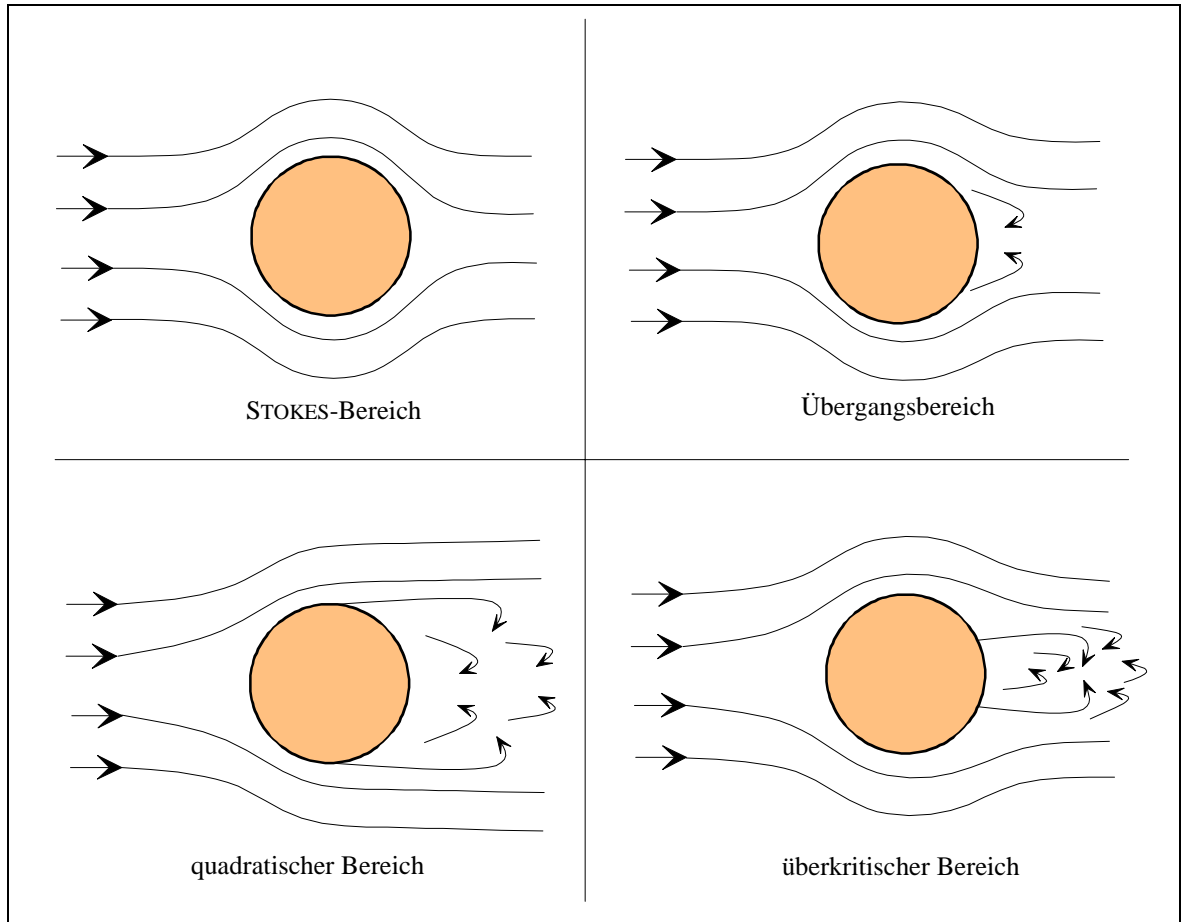


Bild 1 Schematische Darstellung typischer Strömungsarten an umströmten Einzelkugeln [15], [30]

Für verschiedene Systeme (z.B. umströmte Kugel, durchströmtes Rohr) werden in der Literatur REYNOLDS-Zahlen angegeben, welche die Bereiche der jeweiligen Strömungsarten charakterisieren.

Für durchströmte Schüttschichten ist dies kaum möglich, da das Zusammenwirken verschiedener Einflußgrößen (Partikelform, Partikelrauigkeit, Packungsdichte,...) keine eindeutige Lösung des Strömungsproblems ermöglicht. ZABRODSKY [39] geht davon aus, daß sich der Übergangsbereich über eine sehr große Bandbreite der REYNOLDS-Zahl erstreckt. Schon bei relativ geringen Strömungsgeschwindigkeiten treten lokale Verwirbelungen auf, die durch die ständige Teilung der Strömungsfäden beim Umfließen der Partikeln entstehen. Dagegen wird der eigentlich turbulente Bereich, der durch den geringfügigen Einfluß der Zähigkeitskräfte gegenüber den Trägheitskräften gekennzeichnet ist, erst bei relativ großen REYNOLDS-Zahlen erreicht.

Für die Durchströmung von Schüttschichten bestehen zwei unterschiedliche Methoden zur Berechnung der REYNOLDS-Zahl. Eine Variante orientiert sich an umströmten Einzelpartikeln. Die charakteristische Länge entspricht dem Partikeldurchmesser. Bei Mehrkornmischungen muß ein mittlerer Durchmesser gebildet werden. Da Schüttschichten häufig aus Partikeln hergestellt werden, die von der Kugelform abweichen, ist die Verwendung von Äquivalentdurchmessern üblich. Je nach Definition erbringen Äquivalentdurchmesser unterschiedliche Werte. Deshalb ist der für die Berechnung der REYNOLDS-Zahl verwendete Äquivalentdurchmesser anzugeben. Als charakteristische Geschwindigkeit wird die Leerrohrgeschwindigkeit  $\bar{u}_0$  eingesetzt.

$$\text{Re} = \frac{\bar{u}_0 \cdot d_p}{(1 - \varepsilon) \cdot \nu} \quad (5)$$

$$\bar{u}_0 = \frac{Q_R}{A_F} \quad (6)$$

BROWN (in [20]) gibt die Beziehungen (7) und (8) zur Berechnung der REYNOLDS-Zahl an.

$$\text{Re} = \frac{10}{\varepsilon^{2,3}} \cdot \frac{u \cdot \sqrt{K}}{\nu} \quad (7)$$

$$K = \frac{k_f \cdot \nu}{g} \quad (8)$$

Die zweite Möglichkeit zur Berechnung der REYNOLDS-Zahl orientiert sich an der Rohrdurchströmung. Die charakteristische Länge wird dabei aus dem mittleren Durchmesser der Strömungsfäden gebildet, von denen ein paralleler Verlauf innerhalb der Schüttschicht angenommen wird.

$$\text{Re} = \frac{u \cdot d_h}{\nu} \quad (9)$$

Der fluiddynamische Durchmesser  $d_h$  läßt sich als Funktion des Partikeldurchmessers  $d_p$  und der Porosität  $\varepsilon$  darstellen.

$$d_h = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cdot d_p \quad (\varepsilon < 1) \quad (10)$$

$$u = \frac{\bar{u}_0}{\varepsilon} \quad (11)$$

Unter Verwendung der Porengeschwindigkeit nach Gleichung (11) und der Vernachlässigung des Faktors  $2/3$  erbringen die Gleichungen (9) und (5) gleiche Ergebnisse [15], [21], [30].

### 2.2.1.2 Schmidt-Zahl

Die SCHMIDT-Zahl stellt eine reine Stoffkonstante dar und liegt deshalb für viele Stoffe tabelliert oder in Diagrammform vor. Die SCHMIDT-Zahl wird aus dem Verhältnis von kinematischer Viskosität und Diffusionskonstanten gebildet.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (12)$$

Diese Kennzahl verkörpert den Proportionalitätsfaktor zwischen Impulstransport im Strömungsfeld und Stofftransport im Konzentrationsfeld [2], [14], [35].

### 2.2.1.3 PÉCLÉT-Zahl der Stoffübertragung

Die Berechnung von Stoffübergängen mittels Ähnlichkeitskennzahlen erfolgt durch die Verknüpfung von REYNOLDS- und SCHMIDT-Zahl (vgl. Abschnitt 2.2.1.4). Das Produkt dieser beiden Größen wird als eigenständige Kennzahl, der PÉCLÉT-Zahl der Stoffübertragung, nach der Beziehung

$$Pe = \frac{u \cdot l}{D_{AB}} = Re \cdot Sc \quad (13)$$

angegeben.

### 2.2.1.4 Sherwood-Zahl

Allgemein wird die SHERWOOD-Zahl aus der Stoffübergangszahl der betrachteten Grenzfläche, dem Diffusionskoeffizienten und der charakteristischen Länge gebildet.

$$Sh = \frac{\beta \cdot l}{D_{AB}} \quad (14)$$

Die SHERWOOD-Zahl kennzeichnet das Verhältnis der tatsächlichen Stoffstromdichte des konvektiven Stofftransports zur Stoffstromdichte der reinen Diffusion [35]. Diese Kennzahl kann durch die Verknüpfung weiterer Ähnlichkeitskennzahlen nach der allgemeinen Beziehung

$$Sh = A + B \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad (15)$$

gebildet werden. Der erste Term kennzeichnet den Anteil der radialen Diffusion. Der konvektive Anteil wird durch den zweiten Term berücksichtigt [14].

Beim Stoffübergang in Schüttschichten gilt es zu beachten, daß für das untersuchte System die Angabe verschiedener SHERWOOD-Zahlen möglich ist.

#### 2.2.1.4.1 Örtliche SHERWOOD-Zahl

Betrachtet man eine Einzelpartikel in einer Schüttschicht, so zeigt sich unter Berücksichtigung der Ortskoordinaten für die Partikeloberfläche ein starkes Schwanken der örtlichen SHERWOOD-Zahlen. Die Minima bilden sich jeweils in den Berührungspunkten zu benachbarten Partikeln aus, da sich auf Grund der Strömungstoträume die Diffusionswege verlängern. Die Koordinationszahl (Anzahl der angrenzenden Partikeln) bestimmt die Anzahl der auf die Partikel gerichteten Fluidströme und somit die Zahl der Maxima. Auf der angeströmten Seite werden höhere Maxima erreicht als auf der strömungsabgewandten Seite [2].

#### 2.2.1.4.2 Lagebezogene SHERWOOD-Zahl

Innerhalb einer Schüttschicht weisen die gemittelten örtlichen SHERWOOD-Zahlen unterschiedliche Werte auf. Die Ursache liegt in der Abnahme des Konzentrationsgradienten (und damit des örtlichen Stoffstromes) vom Eintritts- zum Austrittsquerschnitt eines durchströmten Säulenreaktors begründet. Im Unterschied zum durchströmten Rohr erfolgt die Abnahme aber in regelloser Weise. Näheren Aufschluß über die Verteilung der örtlichen SHERWOOD-Zahlen innerhalb der Schüttschicht erhält man jedoch nur durch deren Messung. [2]

#### 2.2.1.4.3 Mittlere SHERWOOD-Zahl

Die Untersuchung der beiden zuvor beschriebenen Parameter erfordert einen sehr hohen versuchstechnischen Aufwand. Wesentlich einfacher ist die Messung und / oder Berechnung der Konzentrationen des Fluides im Eintritt und im Austritt der Packung. Aus diesen Werten ist die Berechnung einer mittleren SHERWOOD-Zahl für die gesamte Schüttschicht möglich. Die Bestimmung dieser Kennzahl erfolgt mit der Beziehung

$$\text{Sh} = \frac{\beta \cdot d_h}{D_{AB}} = \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \cdot \frac{\beta \cdot d_p}{D_{AB}} \quad (\epsilon < 1) \quad (16)$$

Der Zusammenhang zwischen fluiddynamischen Durchmesser und Partikeldurchmesser folgt aus Gleichung (10) unter Vernachlässigung des Faktors  $2/3$ .



### 2.2.2 Theorie des Stoffüberganges in Festbetten

Umfassende Darstellungen zum Stoffübergang in Festbetten (durchströmte Säulenreaktoren) finden sich bei BRAUER [2] und SCHLÜNDER / TSOTSAS [30]. BRAUER bezieht sich insbesondere auf die Arbeit von PFEFFER / HAPPEL [23], deren Theorie den Stoffübergang in Schüttschichten auf den Stoffübergang in der Hüllschicht einer einzelnen Partikel zurückführt. Jeder in der Schüttschicht befindlichen Partikel wird ein Anteil des Lückenvolumens der Packung zuordnet. Demnach stimmen der Lückengrad der Einzelpartikel (17) und der Lückengrad der Packung (18) überein.

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{1}{1 + \frac{\delta}{R_p}} \right)^3 \quad (17)$$

$$\varepsilon = \frac{V_{Sch} - V_p}{V_{Sch}} \quad (18)$$

Bei Zufallsschüttungen gleich großer, kugelförmiger Partikeln ist  $\varepsilon \approx 0,4$  und das Verhältnis  $\delta / R_p$  deshalb  $\approx 0,186$  unabhängig von der Partikelgröße. PFEFFER / HAPPEL gehen weiter davon aus, daß der Geschwindigkeitsgradient in der Hüllschicht zum Rand hin gegen Null geht. Die Konzentrationen der diffundierenden Komponente werden an der Partikeloberfläche und am Rand der Hüllschicht als konstant angenommen [2].

Die Berechnung der mittleren SHERWOOD-Zahl erfolgt bei  $Re \leq 100$  mit der Beziehung

$$Sh = 1,24 \cdot (f_\varepsilon \cdot Re \cdot Sc)^{\frac{1}{3}}. \quad (19)$$

PFEFFER / HAPPEL führen die Lückengradfunktion (20) ein, da bei  $Re \rightarrow 0$  sich die mittlere Sherwood-Zahl einem nur vom Lückengrad abhängenden Grenzwert ( $Sh_0$ ) annähert.

$$f_\varepsilon = \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{1 - (1-\varepsilon)^{\frac{5}{3}}}{2 - 3(1-\varepsilon)^{\frac{1}{3}} + 3(1-\varepsilon)^{\frac{5}{3}} - 2(1-\varepsilon)^2} \quad (20)$$

Für den praktisch relevanten Bereich  $0,25 \leq \varepsilon \leq 0,75$  läßt sich die Lückengradfunktion  $f_\varepsilon$  mit der Beziehung (21) hinreichend genau annähern. Der Fehler beträgt maximal 7 %.

$$f_\varepsilon^{\frac{1}{3}} = 3(0,12 + \varepsilon) \quad (21)$$

Für die Berechnung der SHERWOOD-Zahl  $Sh_0$  bei  $Re \rightarrow 0$  geben PFEFFER / HAPPEL die Funktion

$$Sh_0 = 5,5 \cdot f_\varepsilon^{\frac{1}{3}} \quad (22)$$

an. In Bild 2 sind die nach der Theorie von PFEFFER / HAPPEL berechneten mittleren SHERWOOD-Zahlen dargestellt. Für den mit dünner Linie gezeichneten Bereich liegen keine gesicherten Erkenntnisse vor. Dieser Kurvenabschnitt wurde interpoliert [2].

Bei MERSMANN [21], SCHLÜNDER / TSOTSAS [30] sowie SONTHEIMER et al.[34] finden sich identische Darstellungen, die auf die Arbeiten von GNIELINSKI zurückgehen. Auch bei dieser Theorie wird der Stoffübergang in Schüttschichten an Hand der Stoffübertragung bei Einzelkugeln beschrieben. Die SHERWOOD-Zahl der Einzelkugel berechnet sich nach der Beziehung

$$\text{Sh}_{\text{EK}} = 2 + \sqrt{\text{Sh}_{\text{lam}}^2 + \text{Sh}_{\text{turb}}^2}, \quad (23)$$

wobei die SHERWOOD-Zahl für den laminaren und den turbulenten Bereich mit den Formeln

$$\text{Sh}_{\text{lam}} = 0,664 \cdot \text{Re}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \quad (24)$$

$$\text{Sh}_{\text{turb}} = \frac{0,037 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Sc}}{1 + 2,44 \cdot \text{Re}^{-0,1} \cdot (\text{Sc}^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (25)$$

gebildet wird. Die Korrektur der SHERWOOD-Zahl der überströmten Einzelkugel wird auch bei dieser Theorie über die Verknüpfung mit der Porosität der Schüttschicht vorgenommen.

$$\text{Sh} = [1 + 1,5 \cdot (1 - \epsilon)] \cdot \text{Sh}_{\text{EK}} \quad (26)$$

Die von GNIELINSKI vorgeschlagenen Beziehungen sind bei PÉCLÉT-Zahlen größer 500 gültig.

SONTHEIMER et al. gibt eine von WILLIAMSON vorgeschlagene Beziehung an, die auch bei sehr kleinen REYNOLDS-Zahlen verwendbar ist.

$$\text{Sh} = 2,4 \cdot \epsilon \cdot \text{Re}^{0,34} \cdot \text{Sc}^{0,42} \quad (0,08 < \text{Re} < 125) \quad (27)$$

$$\text{Sh} = 0,442 \cdot \epsilon \cdot \text{Re}^{0,69} \cdot \text{Sc}^{0,42} \quad (125 < \text{Re} < 5000) \quad (28)$$

In Bild 2 sind die mit den vorgestellten Beziehungen berechneten mittleren SHERWOOD-Zahlen in Abhängigkeit der REYNOLDS-Zahl dargestellt.

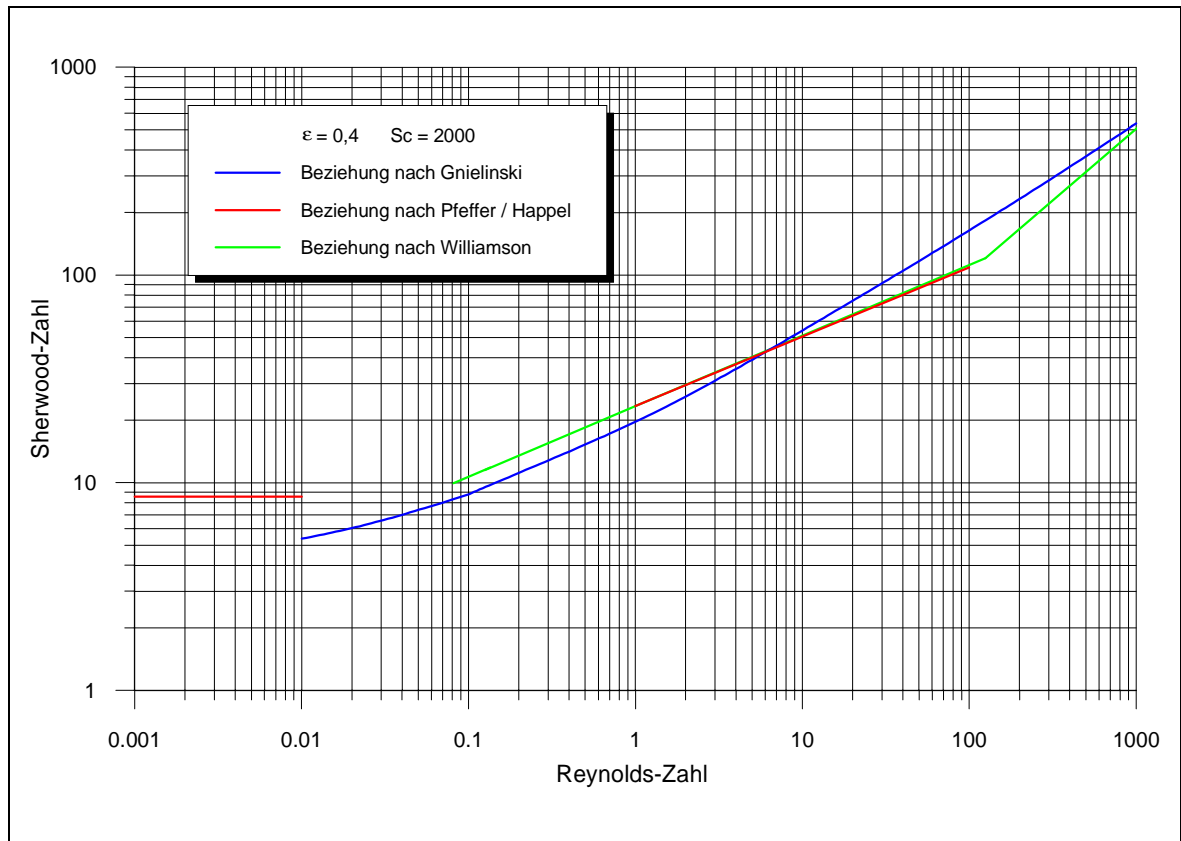


Bild 2 Darstellung mittlerer SHERWOOD-Zahlen nach PFEFFER / HAPPEL, GNIELINSKI und WILLIAMSON für Zufallsschüttungen kugelförmiger Partikeln

Entgegen der Theorie von PFEFFER / HAPPEL und GNIELINSKI zeigen die Versuchsergebnisse verschiedener Forschergruppen (Zusammenfassungen bei [30], [37]) bei durchströmten Säulenreaktoren keinen unteren Grenzwert der SHERWOOD-Zahl bei  $Re \rightarrow 0$ , sondern erheblich kleinere Stoffübergangskoeffizienten. Diese Differenzen werden darauf zurückgeführt, daß nicht der tatsächliche Stoffübertrag zwischen Partikeln und Fluid untersucht wurde. Bei kleinen PÉCLÉT-Zahlen nehmen Faktoren, die bei der Auswertung oftmals unberücksichtigt bleiben, so starken Einfluß, daß für das untersuchte System nur erheblich kleinere (scheinbare) SHERWOOD-Zahlen bestimmt werden [30]. Deshalb wurden weitere Modelle vorgestellt, die den Einfluß z.B. von Bypass-Erscheinungen oder axialer Dispersion mit berücksichtigen. MARTIN [19] schlägt ein Modell vor, das die Durchströmung des Festbettes in eine Kernströmung und eine Bypass-Strömung trennt. SCHLÜNDER [29] berücksichtigt die Strömungsrandgängigkeit mittels durchströmter Röhren zweier unterschiedlicher Durchmesser. Bei SCHLÜNDER / TSOTSAS [30] wird ein Modell vorgestellt, das die axiale Dispersion nach dem FICKSchen Gesetz einbezieht. Umfangreiche Untersuchungen zur axialen Dispersion führten u.a. MILLER / KING [22] durch. Demnach wirkt sich dieser Effekt besonders bei gasförmigen Fluiden aus.

### 3 Untersuchungsmethodik

#### 3.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Die Laborversuche zur Bestimmung der Stoffübergangskinetik wasserlöslicher Minerale wurden mit einer REV-Fluidzirkulationsanlage durchgeführt. Vier unabhängig zu betreibende Batch-Versuchs-Systeme sind bei dieser Anlage in einem Klimaschrank angeordnet. Mit der Fluidzirkulationsanlage können die Strömungsverhältnisse sowie das Temperaturniveau innerhalb bestimmter Grenzen variiert werden. Der schematische Aufbau ist in Bild 3 dargestellt.

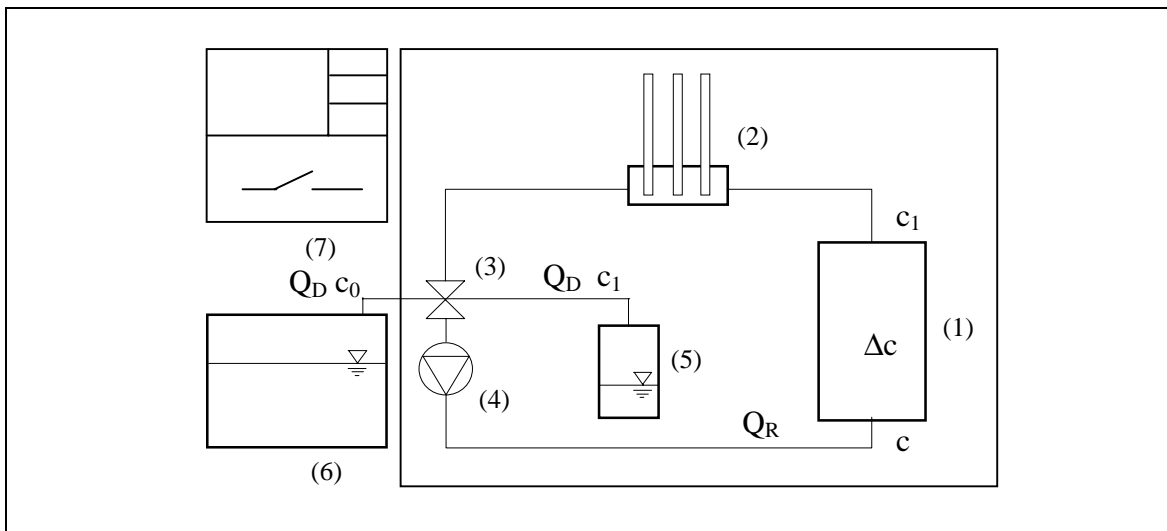


Bild 3 Schematischer Aufbau der Fluidzirkulationsanlage

Probenbehälter (1), Meßeinheit für pH, Redoxpotential und Leitfähigkeit (2), Magnetventile (3), Schlauchpumpe (4), Behälter für Bodeneluat (5), externer Vorratsbehälter (6), Steuereinheit und Meßwerterfassung (7)

Die Anlage kann grundsätzlich im Kreislauf oder Durchlauf betrieben werden. Durch einen regelmäßigen Wechsel beider Betriebsarten wird der Betriebszustand Teildurchlauf erreicht. Die Zeittakte der beiden Betriebsarten lassen sich im Bereich von 1 s bis 99 s einstellen. Da das Versuchssystem als Differentialreaktor betrachtet wird, muß der Durchlaufstrom  $Q_D$  kleiner als der Kreislaufstrom  $Q_R$  sein. In den bisherigen Untersuchungen am Lehrstuhl Wassertechnik hat sich eine Teilaustauschrate von 4 %, d.h. Wechsel zwischen 4 s Durchlauf- und 96 s Kreislaufbetrieb, bewährt. Die Aufzeichnung der Meßwerte für pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit und Temperatur ist in Zeittakten ab einer Minute möglich. Die Leitfähigkeitsmessung kennzeichnet die Ablaufkonzentration  $c_1$  des Reaktors.

Die Verwendung dieses Parameters für kinetische Betrachtungen setzte einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen Ionenkonzentration und Leitfähigkeit voraus.

### 3.2 Bestimmung der Stoffübergangskinetik

Die Auflösung von Gips wird durch den Stofftransport der gelösten Teilchen durch eine die Partikeln umgebende diffusive Unterschicht limitiert [36]. Der Stoffstrom wird allgemein mit der Beziehung

$$\dot{n} = \beta \cdot S_p \cdot \Delta c \quad (29)$$

beschrieben. Dabei gibt der mittlere Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  das Verhältnis der Diffusionskonstanten  $D_{AB}$  zur Dicke der diffusiven Unterschicht  $\delta$  an.

$$\beta = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (30)$$

Der Konzentrationsgradient  $\Delta c$  ergibt sich aus der Konzentration  $c_S$  an der Partikeloberfläche und der Konzentration  $c$  in der freien Strömung.

$$\Delta c = c_S - c \quad (31)$$

Zielgröße der Untersuchungen zur Lösungskinetik ist die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$ . Die dafür erforderlichen Berechnungen wurden aus der Arbeit von SCHÖPKE [31] übernommen und sind nachfolgend dargelegt.

Aus den Meßwerten der Ablaufkonzentration  $c_1$  des Reaktors muß die Zulaufkonzentration  $c$  berechnet werden

$$c = \alpha \cdot c_0 + (1 - \alpha) \cdot c_1 \quad (32)$$

Dabei wird die Teilaustauschrate  $\alpha$  aus dem Verhältnis Durchlaufstrom zu Kreislaufstrom gebildet.

$$\alpha = \frac{Q_D}{Q_R} \quad (33)$$

Im stationären Fall ergibt sich dann die Konzentrationsdifferenz des Reaktors nach der Gleichung

$$\Delta c = \alpha \cdot (c_1 - c_0) \quad (34)$$

Für die instationären Versuchsbedingungen muß die Berechnung von  $\Delta c$  über die Stoffmengenbilanz erfolgen. Nach der Zeit abgeleitet erhält man für die Stoffmenge  $n$

$$\dot{n} = \frac{d}{dt} n = Q_D c_0 + Q_R \Delta c - Q_D c_1 \quad (35)$$

und für die Änderungsgeschwindigkeit der Systemkonzentration  $c$  aus Gleichung (32)

$$\dot{c} = \frac{\dot{n}}{V_R} = \alpha \dot{c}_0 + (1 - \alpha) \dot{c}_1 \quad (36)$$

Aus den Gleichungen (35) und (36) ergibt sich nach  $\Delta c$  umgestellt die Beziehung

$$\Delta c = \alpha(c_1 - c_0) + (1 - \alpha)t_U \dot{c}_1 + \alpha t_U \dot{c}_0 \quad (37)$$

wobei der Quotient  $V_R/Q_R$  mit der Umlaufzeit  $t_U$  ersetzt wird.

Für das als Differentialreaktor betrachtete System kann unter der Voraussetzung  $\Delta c \ll c$  die Systemkonzentration  $c$  für die gesamte Probe eingesetzt werden. Für den Stoffstrom  $\dot{N}$  erhält man somit

$$\dot{n} = \Delta c \cdot Q_R \quad (38)$$

In Gleichung (29) eingesetzt unter Berücksichtigung der Gleichung (31) errechnet sich der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  nach Gleichung

$$\beta = \frac{\Delta c \cdot Q_R}{S_P \cdot (c_S - c)} \quad (39)$$

Die Sättigungskonzentration  $c_S$  wird beim Erreichen des Lösungsgleichgewichtes zu Versuchsbeginn erhalten. Die Abnahme der Partikeloberfläche  $A_P$  während der Elution wird für den Differentialreaktor mit der vereinfachten Beziehung

$$S_i = S_0 \cdot \left( \frac{m_0 - m_i}{m_0} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (40)$$

angenommen.<sup>2</sup> Da die Abnahme der eingesetzten Masse an löslichen Stoffen nicht direkt zugänglich ist, wird diese über den kumulativen Leitfähigkeitsaustrag  $LA$ , der aus dem Wasser-Feststoff-Verhältnis  $z$  und der Ablaufkonzentration  $c_1$  gebildet wird, bestimmt.

$$LA_i = (z_i - z_{i-1}) \cdot c_{1i} + LA_{i-1} \quad (41)$$

Der Startwert für den Leitfähigkeitsaustrag im Lösungsgleichgewicht berechnet sich nach der Gleichung:

$$LA_1 = c_S \cdot z_1 \quad (42)$$

---

<sup>2</sup> Gleichung (40) beschreibt den Zusammenhang von Oberfläche und Masse bei Kugeln. Die tatsächlichen Partikelformen weichen jedoch von der Kugelform ab. Zusätzlich unterscheiden sich die Partikel trotz Klassierung in Partikelgröße und -form, so daß in Wirklichkeit eine Verteilung von Partikeloberflächen in der Schüttung wirksam ist.

Für Gleichung (40) erhält man

$$S_i = S_0 \cdot \left( \frac{LA_{ges} - LA_i}{LA_{ges}} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (43)$$

Bei den bisherigen Untersuchungen an natürlichen Kippensanden ließ sich nur ein auf die Probemasse bezogener Stoffübergangskoeffizient  $\beta_m$  berechnen, da die Partikeloberflächen der sich lösenden Stoffe nicht zugänglich sind. Mit der Gleichung

$$\beta_m = \frac{S_p}{m_{pr}} \cdot \beta \quad (44)$$

lautet Gleichung (39) dann

$$\beta_m = \frac{\Delta c \cdot Q_R}{m_{pr} \cdot (c_s - c)} \quad (45)$$

Die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten mit den vorgestellten Beziehungen erfordert zu Versuchsbeginn die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes im Kreislaufbetrieb. Erst danach schließt sich die eigentliche Elution im Teildurchlauf an. Mit dem Wechsel vom Kreislaufbetrieb in den Teildurchlauf ist eine erneute Gleichgewichtseinstellung (Fließgleichgewicht) verbunden. Die Zahl der dafür notwendigen Umläufe läßt sich mit der Gleichung

$$n = -\ln(0,1) \frac{1-\alpha}{\alpha} \approx 2,3 \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (46)$$

bei einer hinreichenden Toleranzgrenze von 10 % angeben. Über die Umlaufzeit  $t_u$  berechnet sich der erforderliche Zeitraum der Gleichgewichtseinstellung.

$$t = n \cdot t_u \quad (47)$$

Erst ab dem Zeitpunkt „Start Teildurchlauf“ + Zeitspanne  $t$  können die Meßwerte zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  Verwendung finden.

### 3.3 Versuchsplanung

Grundgedanke der Untersuchungen war die Durchführung von Versuchsreihen an Modellsystemen. Dafür wurde ein Gemisch aus Sand und Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) im Verhältnis 100 : 1 gewählt. Entsprechende Materialien mußten durch den Bearbeiter beschafft werden. Um das Modellsystem möglichst einfach aufzubauen, war eine Klassierung der Ausgangsmaterialien erforderlich. Für die daraus resultierenden Fraktionen mußten Partikelgrößen und Partikelformen auf geeignete Weise bestimmt werden. Als weitere Arbeiten zur Charakterisierung der Versuchsmaterialien waren die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität der Sandfraktionen, die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Gipses sowie eine Abschätzung des Diffusionskoeffizienten für Gips in Wasser erforderlich.

Für die Durchführung der eigentlichen Versuche mußte eine Auswahl der zu untersuchenden Einflußgrößen auf den Stoffübergang vorgenommen werden. Es waren Versuchsreihen zu folgenden Größen geplant:

- Einfluß der reaktiven Oberfläche
- Einfluß der hydraulischen Parameter
- Einfluß der Teilaustauschrates
- Einfluß des pulsierenden Förderstroms der Schlauchpumpen
- Eignung der REV-Fluidzirkulationsanlage zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität.

Wesentliches Ziel der Untersuchungen stellte die Anpassung einer Ähnlichkeitsbeziehung zur Beschreibung von Stoffübergängen an die Versuchsbedingungen dar.



## 4 Charakterisierung der Versuchsmaterialien

### 4.1 Materialeigenschaften des Sandes

Der in den Versuchen verwendete Sand wurde von der Firma Cottbuser Frischbeton GmbH (CFB) zur Verfügung gestellt. Das Material entstammt der Kiesgrube Jethe nahe der Ortschaft Forst/Lausitz. In dieser Kiesgrube werden quartäre, rollige Sedimente gewonnen und entsprechend der produktionsbedingten Anforderungen als Zuschlagstoffe für die Betonproduktion klassiert. Als Ausgangsmaterial für die Versuchsreihen wurde die Korngrößenklasse 0 - 2 mm gewählt.

#### 4.1.1 Korngrößenverteilung des Sandes

Durch Trockensiebversuche wurde die Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials bestimmt. Die Trocknung des Materials für die Siebversuche wurde bei 105°C vorgenommen. Das Material kann nach [4] als Grobsand, stark mittelsandig, schwach feinkiesig, sehr schwach feinsandig angesprochen werden. Für die Durchführung der Versuchsreihen war eine möglichst enge Klassierung des Materials vorgesehen. Mit den Möglichkeiten der Trockensiebung wurden vier Fraktionen der Korngrößenklassen

- 125 - 250  $\mu\text{m}$
- 250 - 500  $\mu\text{m}$
- 500 - 630  $\mu\text{m}$
- 630 - 1000  $\mu\text{m}$

ausgesiebt. Die derartige Vorbereitung des gesamten Materials für die geplanten Versuchsreihen wäre mit einem sehr hohen Aufwand an Zeit und erheblichen Mengen an Ausgangsmaterial verbunden gewesen. Um die vorbereitenden Arbeiten auf einen geringeren Umfang zu begrenzen, wurde der Sand nach Verwendung in den Versuchen mit einer 20 minütigen Naßsiebung und anschließender Spülung mit destilliertem Wasser aufgearbeitet. Nach Trocknung bei Raumtemperatur wurde für dieses Material ein Trockensubstanzgehalt von 99,95 % ermittelt. Der Glührückstand beträgt 99,85 %.

### 4.1.2 Korngröße und Kornformen der Sandfraktionen

Um die Form von irregulären Partikeln zu beschreiben, ergibt sich das Problem, daß dafür unendlich viele Parameter notwendig sind. Außerdem variieren im allgemeinen die Kornformen von Partikel zu Partikel [13]. Zur Kennzeichnung derartiger Partikeln sind Vereinfachungen notwendig. Häufig erfolgt die Beschreibung ungleichmäßig geformter Teilchen über einen Äquivalentdurchmesser. Dieser kann aus einem Merkmal eines Meßverfahrens (z.B. Maschenweite des Prüfsiebes bei der Siebanalyse) oder als rein rechnerische Größe als Durchmesser einer kugelförmigen Partikel mit dem gleichen charakteristischen Partikelmerkmal (z.B. Teilchenvolumen, -oberfläche, -projektionsfläche) definiert sein. Der Äquivalentdurchmesser einer irregulären Partikel kann deshalb je nach Definition verschieden sein (s. Tabelle 2) [32].

Tabelle 2 Definition häufig verwendeter Äquivalentdurchmesser  $d_{\bar{x}}$

$d_{\bar{x}}$	charakteristisches Partikelmerkmal
$d_{Pf} = \sqrt{\frac{4 \cdot Pf}{\pi}}$	Durchmesser von Kugeln gleicher Projektionsfläche Pf
$d_S = \sqrt{\frac{S}{\pi}}$	Durchmesser von Kugeln gleicher Oberfläche S
$d_V = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V}{\pi}}$	Durchmesser von Kugeln gleichen Volumens V
$d_{ST} = \sqrt{\frac{18 \cdot \mu \cdot w_s}{(\rho_p - \rho_f) \cdot g}}$	STOKES-Durchmesser von Kugeln gleicher Absetzgeschwindigkeit $w_s$
$d_{Sa} = \frac{6 \cdot V_K}{A_K}$	SAUTER-Durchmesser aus Gesamtvolumen $V_K$ und Gesamtoberfläche $A_K$ eines polydispersen Kornkollektivs
d	Maschenweite d des Prüfsiebes bei der Siebanalyse

Da die Beschreibung von Partikeln durch ihre Größe oftmals unzureichend ist, werden zu ihrer weiteren Kennzeichnung Formfaktoren eingeführt. Diese sind aus dem Verhältnis unterschiedlicher Äquivalentdurchmesser definiert. Ein wichtiger Formfaktor wird nach WADELL auch als „Sphärizität“ bezeichnet und berechnet sich nach Formel [18]:

$$\psi = (d_V / d_S)^2 \quad (48)$$

Bei Abweichung von der Kugelform nimmt  $\psi$  immer Werte  $< 1$  an. Häufig werden aber auch Formfaktoren mit Werten  $> 1$  verwendet (vgl. [8],[9],[35]). Diese ergeben sich aus dem Kehrwert.

Für die Berechnung der Sphärizitäten der in den Versuchen eingesetzten Sandfraktionen sind nach Formel (48) die Äquivalentdurchmesser  $d_V$  und  $d_S$  erforderlich. Die Bestimmung des mittleren Partikelvolumens der einzelnen Fraktionen erfolgte durch die Wägung definierter Partikelanzahlen. Über die Dichte des Materials läßt sich auf das mittlere Volumen einer Einzelpartikel schließen.

$$V_e = \frac{m_{\text{ges}}}{n \cdot \rho_P} \quad (49)$$

Der Äquivalentdurchmesser  $d_V$  ergibt sich aus der Beziehung in Tabelle 2. Da nach dem Theorem von CAUCHY bei konvexen Partikeln die Äquivalentdurchmesser der mittleren Projektionsfläche und der Oberfläche identisch sind, konnte die Bestimmung des zweiten Äquivalentdurchmessers über die Auswertung mikroskopischer Aufnahmen der Partikeln (s. Abschnitt 4.2.4.3) und der entsprechenden Beziehung aus Tabelle 2 erfolgen. Für die verwendeten Kornfraktionen ergeben sich nach Formel (48) die in Tabelle 3 dargestellten Sphärizitäten.

Tabelle 3 Äquivalentdurchmesser und Formfaktoren der Sandfraktionen

Siebfraktion [ $\mu\text{m}$ ]	$d_V$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_S$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\psi$
125 - 250	203	259	0,61
250 - 500	368	487	0,57
500 - 630	540	612	0,77
630 - 1000	708	974	0,53

### 4.1.3 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität kann mit verschiedenen Methoden erfolgen. Eine Möglichkeit besteht in der Verdrängung des Ionenbelages durch Salzlösungen. Um die effektive Kationenaustauschkapazität beim aktuellen pH-Wert des Bodens zu bestimmen, wird mit einer ungepufferten Salzlösung (z.B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) extrahiert. Die karbonatgepufferten Böden humider Klimate erreichen maximal den pH-Wert 7 - 7,5. Die KAK bei diesem pH-Wert wird als potentielle Kationenaustauschkapazität bezeichnet. Bei der Bestimmung sind entsprechend gepufferte Salzlösungen zu verwenden [27].

#### *4.1.3.1 Bestimmung der effektiven KAK der Sandfraktionen nach MEHLICH*

Die Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität des Modellsandes konnte im Labor des Lehrstuhl für Bodenschutz und Rekultivierung durchgeführt werden. Um den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Höhe der KAK zu belegen, wurde die effektive KAK der einzelnen Siebfraktionen sowie für die Gesamtverteilung des Modellsandes bestimmt. Der verwendete Versuchsaufbau (s. Bild 4) läßt sich als Säulenreaktor beschreiben.

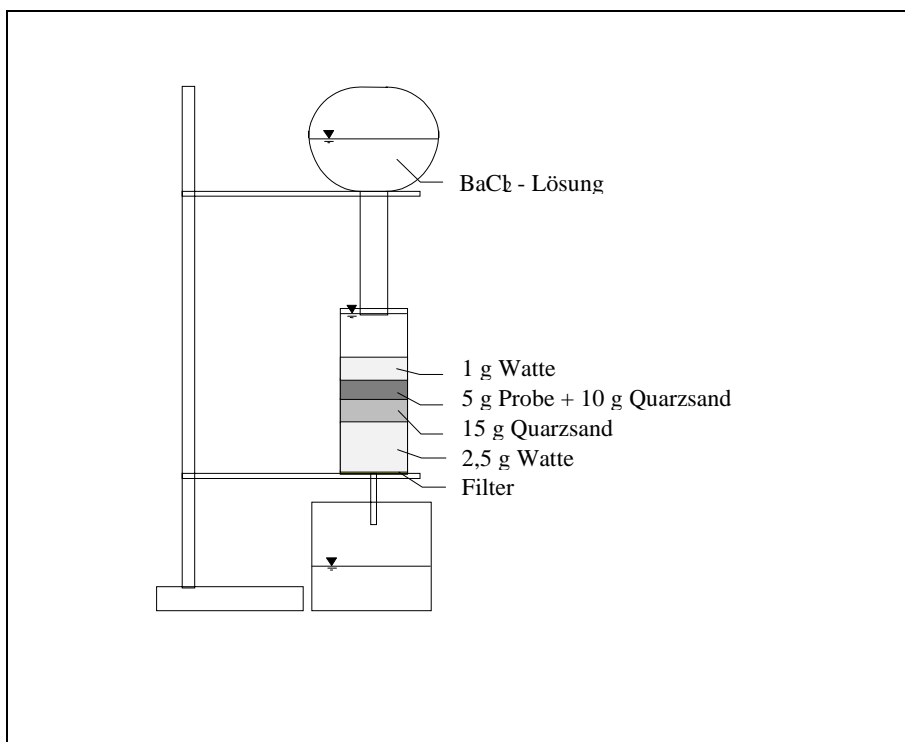


Bild 4 Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung der KAK<sub>eff</sub>

Da die Leitfähigkeit des Sandes in Aufschlämmung nur  $16 \mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht, konnte auf die sonst übliche Auswaschung löslicher Salze verzichtet werden. Der Austausch des Ionenbelages von jeweils 5 g Probematerial erfolgte mit 200 ml einer 0,1 molaren  $\text{BaCl}_2$  - Lösung. Anschließend wurde mit 50 ml destilliertem Wasser nachgespült. Die Berechnung der Austauschkapazität für jedes Kation erfolgt mit der Gleichung

$$x = \frac{c \cdot V}{m_{\text{Pr}}} \cdot \frac{n_+}{M} \quad (50)$$

Die  $\text{KAK}_{\text{eff}}$  ergibt sich dann aus der Summe der Einzelelemente.

Bild 5 zeigt zusammenfassend die Kationenaustauschkapazitäten der einzelnen Kornfraktionen. Die Zunahme der KAK mit steigender spezifischer Oberfläche ist deutlich erkennbar.

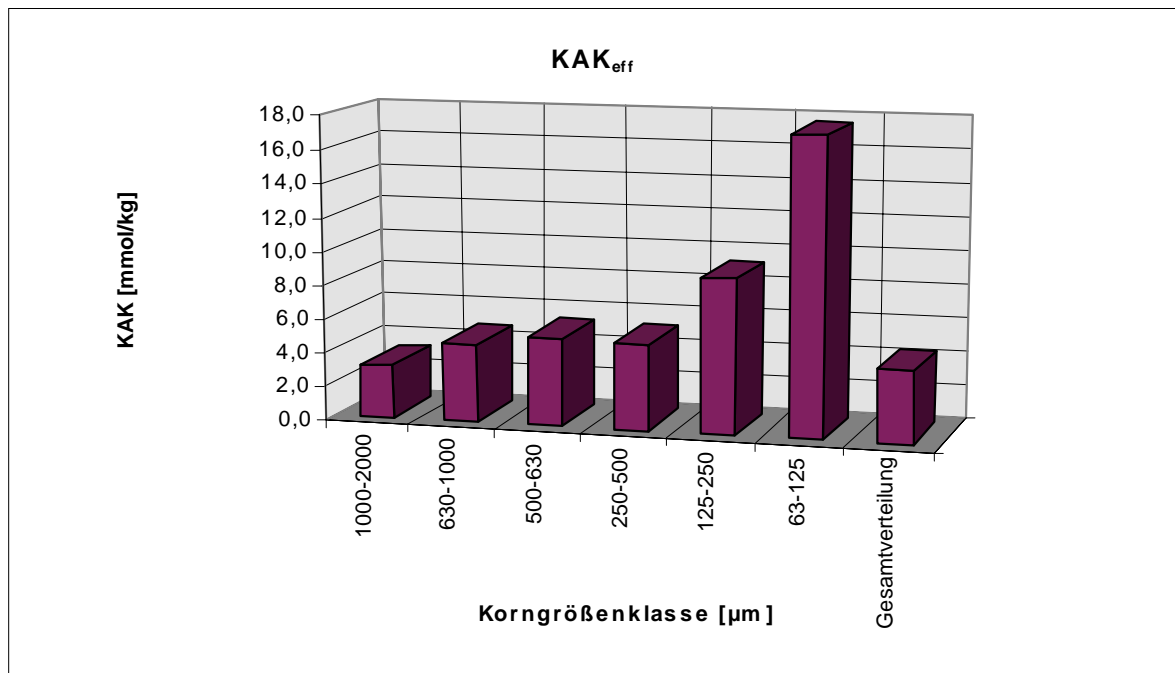


Bild 5 Kationenaustauschkapazität von Sand in Abhängigkeit der Korngröße

## 4.2 Materialeigenschaften des Gipses

Der in den Versuchen verwendete Gips wurde von der Firma Gebrüder Knauf, Westdeutsche Gipswerke KG zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , welches nach dem Abbau aus einer Lagerstätte gemahlen und getrocknet wurde.

### 4.2.1 Modifikationen von $\text{CaSO}_4$

Kalziumsulfat tritt in den Modifikationen  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrit),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Dihydrat) und  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  (Hemihydrat) auf. Diese drei Erscheinungsformen unterscheiden sich deutlich in ihren Löslichkeiten (s. Bild 6). Für das in den Versuchen verwendete  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ergibt sich daraus, daß es bei Temperaturen über  $42^\circ\text{C}$  zur Dehydratisierung kommt. Neben der Temperatur wirkt sich auch das Vorhandensein anderer Lösungskomponenten auf die Löslichkeit der Salze aus. Ungleichartige Ionen setzen die Energiebarriere herab und führen so zu einer erhöhten Löslichkeit [36].

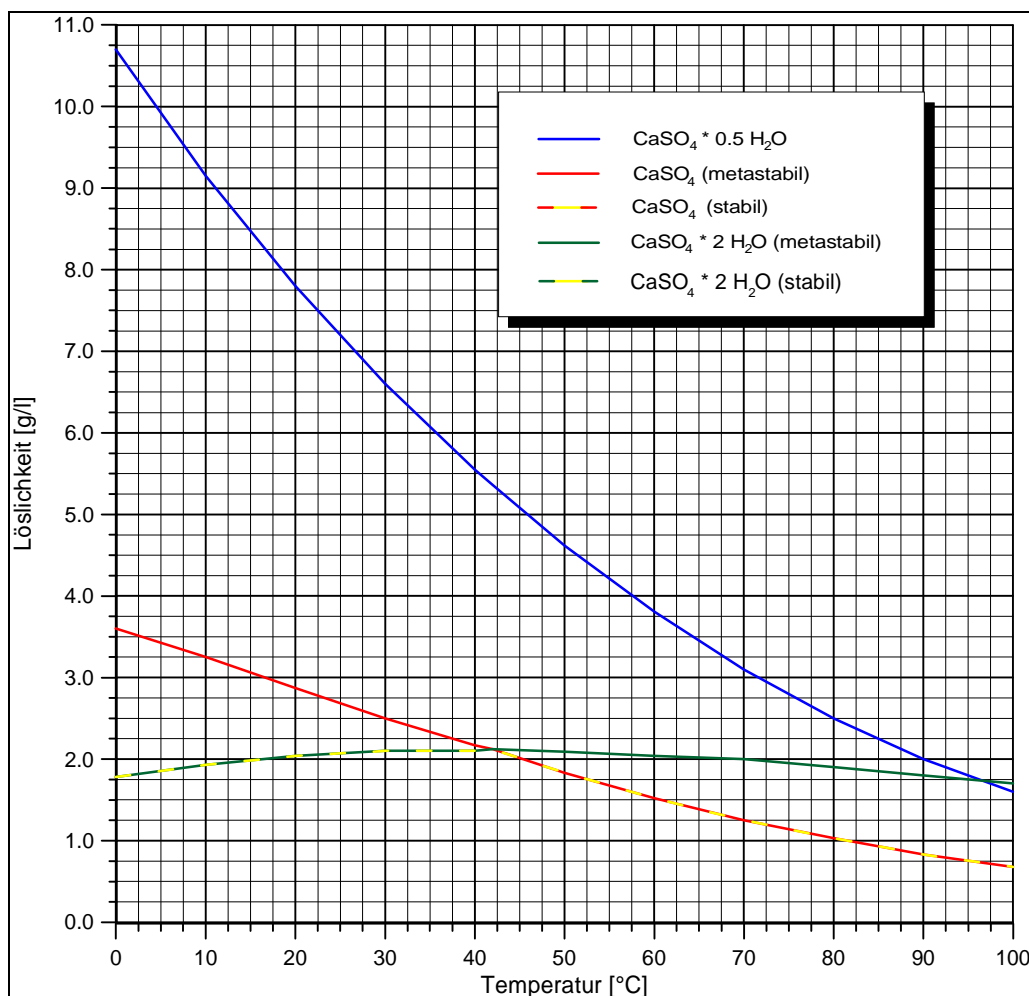


Bild 6 Löslichkeit der Kalziumsulfatsalze in Abhängigkeit von der Temperatur nach [16]

Für das verwendete  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wurde die Löslichkeit bei Raumtemperatur untersucht. In Bild 7 ist die Leitfähigkeit über der Konzentration aufgetragen. Entgegen der Werte in Bild 6 wurden etwas höhere Löslichkeiten erreicht. APPELO [1] zeigt, daß unter Berücksichtigung der Ionenaktivitäten sowie der Bildung von Neutralkomplexen die Löslichkeit von Gips bei  $25^\circ\text{C}$  auf  $3,15 \text{ g/l}$  steigt. Zwischen der Konzentration und der Leitfähigkeit des untersuchten Gipses besteht ein annähernd linearer Zusammenhang.

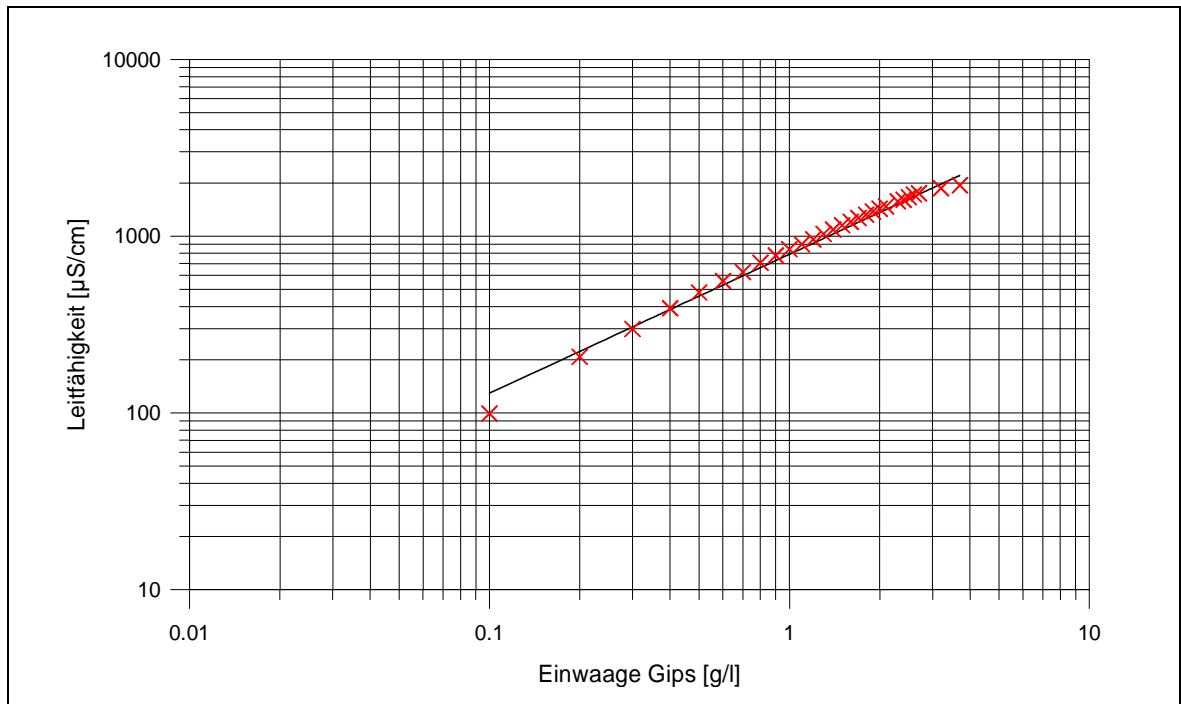


Bild 7 Darstellung der Leitfähigkeit bei  $25^\circ\text{C}$  über der Konzentration von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Wasser

#### 4.2.2 Korngrößenverteilung des Gipses

Durch Trockensiebversuche wurde die Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials bestimmt. Dabei trat das Problem auf, daß die Partikeln des Feinkornbereiches Agglomerate bildeten. Auf den Sieben der Maschenweite  $\leq 250 \mu\text{m}$  lagerten sich diese unterschiedlich stark ab und reduzierten somit den Siebgütegrad. Um eine akzeptable Trennschärfe zu erreichen, wurden die Ablagerungen durchgepinselt. Für die Versuche stand das Ziel, mit Partikeln bekannter Oberfläche zu arbeiten. Um dieser Forderung möglichst nahe zu kommen, wurde das gesamte Ausgangsmaterial klassiert. Die Versuche konnten danach mit vier Fraktionen der Körnung:

➤  $125 - 250 \mu\text{m}$       ➤  $250 - 500 \mu\text{m}$       ➤  $500 - 630 \mu\text{m}$       ➤  $630 - 1000 \mu\text{m}$

durchgeführt werden.

### 4.2.3 Korngröße und Kornformen der Gipsfraktionen

Für die Bestimmung der Formfaktoren der verwendeten Gipsfraktionen haben die in Abschnitt 4.1.2 dargestellten Zusammenhänge uneingeschränkte Gültigkeit. Die Äquivalentdurchmesser für Kugeln gleichen Volumens und Kugeln gleicher Oberfläche wurden ebenfalls durch Wägung definierter Partikelanzahlen sowie der Auswertung mikroskopischer Aufnahmen (s. Abschnitt 4.2.4.3) mit den Formeln aus Tabelle 2 bestimmt. Mit Formel (48) ergeben sich die in Tabelle 4 dargestellten Sphärizitäten der Gipsfraktionen.

Tabelle 4 Äquivalentdurchmesser und Formfaktoren der Gipsfraktionen

Siebfraktion [ $\mu\text{m}$ ]	$d_v$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_s$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\psi$
125 – 250	162	245	0,44
250 – 500	353	430	0,67
500 – 630	555	646	0,74
630 – 1000	762	894	0,73

### 4.2.4 Spezifische Kornoberfläche des Gipses

Die spezifische Kornoberfläche eines Stoffes gibt das Verhältnis seiner Oberfläche zu seiner Masse bzw. zu seinem Volumen an. Die Bestimmung dieses Stoffparameters kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden, wobei sich eine Einteilung in zwei grundsätzliche Bestimmungsmöglichkeiten vornehmen läßt:

- experimentelle Verfahren
- rechnerische Verfahren

Wenngleich bei beiden Möglichkeiten gemessen und gerechnet werden muß, erfolgt bei den experimentellen Verfahren die Bestimmung der spezifischen Kornoberfläche durch die Messung eines physikalischen Effektes. Der Meßwert beschreibt die Gesamtoberfläche, da eine integrierende Messung vorgenommen wird. Zu dieser Gruppe zählen beispielsweise die Adsorptions-, Durchströmungs- und photometrischen Methoden. Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß aus einer Korngrößenverteilung die spezifische Oberfläche berechnet wird.



In diesem Fall wird die Integration mathematisch durchgeführt, da die Oberfläche aus der Summe der Teiloberflächen der Korngrößenintervalle resultiert.

Erfolgt die Bestimmung der spezifischen Kornoberfläche bei dem gleichen Stoff über unterschiedliche Methoden, ist nicht zu erwarten, daß dabei die gleichen Oberflächen erhalten werden. Die Abweichungen erklären sich beispielsweise aus der unterschiedlich starken Berücksichtigung von Poren und Rauigkeiten. Weiterhin wirken sich sowohl die Schwierigkeiten einer exakten Korngrößenanalyse, als auch die innerhalb der Korngrößenklassen schwankenden Partikelformen und -dichten aus [26].

#### 4.2.4.1 Bestimmung der BET-Oberfläche

Bei dem Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET) handelt es sich um ein Adsorptionsverfahren. Grundprinzip ist die Belegung der äußeren Oberfläche und der zugänglichen Porenoberfläche mit einer vollständigen Adsorbat-Monoschicht. In der Regel wird dafür Stickstoff verwendet. Die aufgenommenen Adsorbatmengen werden im Gleichgewicht mit dem Gasdruck des Adsorptivs gemessen und gegen den Relativdruck  $p/p_0$  als Adsorptionsisotherme aufgetragen. Die Berechnung der Monoschichtkapazität erfolgt über die BET-Gleichung

$$\frac{p/p_0}{n_a \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{C-1}{n_m \cdot C} \cdot p/p_0 \quad (51)$$

Aus den Kennwerten der Adsorptionsisothermen kann dann auf die spezifische Oberfläche geschlossen werden [7]:

$$S_m = n_m \cdot a_m \cdot N_a \quad (52)$$

Die Bestimmung der BET-Oberfläche wurde am Lehrstuhl für Angewandte Physik durchgeführt. Die für die Bestimmung der BET-Oberfläche übliche Evakuierung der Probe bei 105 °C konnte bei  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nicht erfolgen, da bei Temperaturen über 42 °C durch Abgabe des Kristallwassers die Umwandlung in Anhydrit stattfindet (s. Abschnitt 4.2.1). Damit verbunden ist eine Veränderung der zugänglichen Oberfläche, die dann bis zu 5-fach höhere Werte erreichen kann. Die Messungen für  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erfolgten an der Gesamtkornverteilung sowie an den in den Versuchen verwendeten Kornfraktionen. In Tabelle 5 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Erkennbar ist die Zunahme der spezifischen Oberfläche mit abnehmender Korngröße. Die Abweichung von diesem Trend bei der größten Fraktion kann durch Meßfehler verursacht sein, da die BET-Oberflächen nur in Einfachbestimmungen gemessen wurden.

Tabelle 5 BET-Oberflächen der Kornfraktionen und der Gesamtverteilung des Gipses

Siebfraktion [ $\mu\text{m}$ ]	BET-Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
125 - 250	3,8478
250 - 500	2,1059
500 - 630	1,0895
630 - 1000	1,4504
Gesamtkornverteilung	3,1567

#### 4.2.4.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BLAINE

Das Verfahren nach BLAINE ist eine Bestimmungsmethode aus der Gruppe der Durchströmungsverfahren. Diese Verfahren berücksichtigen bis zu einem gewissen Maß die mikroskopischen Partikelrauigkeiten [26]. Das Meßprinzip dieser Verfahren basiert auf der Bestimmung des Strömungswiderstandes eines porösen Feststoffes. Da der Strömungswiderstand unter anderem von der Oberfläche des durchströmten Systems abhängt, läßt sich diese aus den Meßwerten ableiten. Die Meßmethoden werden in die Verfahren mit konstantem Druckabfall oder zeitlich veränderlichem Druckabfall unterschieden. Die Berechnung erfolgt in beiden Fällen auf Grundlage der CARMAN-KOZENY-Gleichung

$$S_V^2 = k \cdot \frac{\Delta p \cdot \epsilon^3}{l \cdot \eta \cdot \bar{u} \cdot (1 - \epsilon)^2} \quad (53)$$

Die Gültigkeit der CARMAN-KOZENY-Gleichung ist an folgende Voraussetzungen geknüpft:

- Die Porosität ist über dem gesamten Volumen des Probematerials konstant.
- Die Art der Partikelgrößenverteilung übt keinen Einfluß auf die Porosität des Systems aus.
- Das strömende Medium kann als Kontinuum angesehen werden.
- Die Abmessungen des porösen Systems sind so groß, daß Einlauf- und Auslaufvorgänge vernachlässigt werden können.
- Das strömende Medium ist inkompressibel.
- Die Strömung ist laminar.

Ein Teil dieser Voraussetzungen kann nur näherungsweise erfüllt werden (zum Beispiel ist die Inkompressibilität von Gasen nicht gegeben). Daraus resultieren Anwendungsgrenzen für die Durchströmungsverfahren [5].

Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit dem Gerät nach BLAINE handelt es sich um ein Meßverfahren, das mit zeitlich veränderlichem Druckabfall arbeitet. Es wird eine Flüssigkeitssäule in einem U-Rohr ausgelenkt und die Zeitspanne für das Nachströmen des aus der Auslenkung resultierenden Luftvolumens gemessen. Die spezifische Oberfläche berechnet sich dann nach den Gleichungen (54) und (55) [6].

$$S_v = \frac{k}{(1-\varepsilon)} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon^3 \cdot t}{\eta}} \quad (54)$$

$$S_m = \frac{k}{(1-\varepsilon) \cdot \rho_p} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon^3 \cdot t}{\eta}} \quad (55)$$

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche des verwendeten Gipses wurde von der FMFA, Fachgruppe Baustoffe, chemische und physikalische Analytik durchgeführt. Aus den Anwendungsgrenzen des Meßverfahrens heraus konnte die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nur für die gesamte Kornverteilung erfolgen. Es wurden folgende Werte ermittelt:

$$\underline{\rho_p = 2,62 \text{ g/cm}^3}$$

$$\underline{S_m = 0,318 \text{ m}^2/\text{g}}$$

#### 4.2.4.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus den Projektionsflächen

Die Grundlage für die Bestimmung der Kornoberfläche aus den Projektionsflächen der Partikeln gibt das Theorem von CAUCHY, wonach die Oberfläche konvexer Partikeln gleich dem 4-fachen der mittleren Projektionsfläche ist.

$$S = 4 \cdot \bar{P}_f \quad (56)$$

Die Bestimmung der mittleren Projektionsflächen erfolgte über die Auswertung fotografischer Aufnahmen der Partikeln. Wesentlich ist, daß die Partikeln in zufälliger räumlicher Orientierung<sup>3</sup> (nicht in stabiler Lage) abgebildet werden, da die Projektionsfläche

---

<sup>3</sup> In einer Schüttung sind die Partikeln räumlich zufällig orientiert. Indem ein mit doppelseitigem Klebeband belegter Objektträger kopfüber auf die Oberfläche der Schüttung gelegt wurde, erfolgte die Fixierung der Partikeln für die Mikroskopie.

in stabiler Lage meist größer als die mittlere Projektionsfläche ist [25]. Die mikroskopischen Aufnahmen, der in den Versuchen verwendeten Korngrößenklassen von Gips und Sand, konnten im Projektzentrum des BTUC Innovationskollegs durchgeführt werden. Nach Digitalisierung der Fotografien erfolgte die Berechnung der Projektionsflächen mit dem Programm AUTOCAD 14. Die mittlere Oberfläche eines Partikels berechnet sich nach Formel

$$\bar{S} = \frac{\sum S}{n_p} . \quad (57)$$

Wird die mittlere Oberfläche auf die mittlere Partikelmasse bezogen, ergibt sich die spezifische Oberfläche  $S_m$ .

$$S_m = \frac{\bar{S}}{\bar{m}} \quad (58)$$

Tabelle 6 zeigt die Werte der mittleren Oberflächen, mittleren Massen und spezifischen Oberflächen, der in den Versuchen verwendeten Gipsfraktionen.

Tabelle 6 Spezifische Oberflächen der Gipspartikeln aus den mittl. Projektionsflächen

Siebfraktion [ $\mu\text{m}$ ]	mittlere Oberfläche je Partikel [ $\mu\text{m}^2$ ]	mittlere Masse je Partikel [g]	spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
125 - 250	188243	$5,82 \cdot 10^{-6}$	0,0323
250 - 500	579657	$6,05 \cdot 10^{-5}$	0,0096
500 - 630	1322342	$2,35 \cdot 10^{-4}$	0,0056
630 - 1000	2510487	$6,06 \cdot 10^{-4}$	0,0041

#### 4.2.4.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Momentenmethode

Durch das zur Korngrößenanalyse verwendete Meßverfahren wird die Mengenart, in der eine Korngrößenverteilung ermittelt wird, festgelegt. Soll ein Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Meßverfahren erfolgen oder ist kein Meßverfahren zur direkten Bestimmung in der angestrebten Mengenart verfügbar, so ist die Umrechnung von Verteilungen notwendig. Die Umrechnung erfolgt durch die Bildung von Momenten der allgemeinen Form:

$$M_{k,r} = \frac{M_{(k+r-t),t}}{M_{(r-t),t}} \quad (59)$$

wobei  $M_{k,r}$  das gesuchte Moment und  $q_t(x)$  die gegebene Verteilung darstellt [8]. Theoretisch lassen sich die verschiedenen Mengenverteilungen eines Partikelkollektivs beliebig ineinander umrechnen. Tatsächlich können aber aus statistischen Gründen erhebliche Fehler auftreten.

Die spezifische Oberfläche  $S_V$  kann aus einer  $q_3(x)$ -Verteilung mit der Bildung des Momentes  $M_{1,3}$  bestimmt werden. Bei dieser Berechnung werden die feinsten Partikelklassen am stärksten gewichtet. Da bei der Siebanalyse der Feinkornbereich oft unzureichend erfaßt wird, ist das Ergebnis im allgemeinen fehlerbehaftet [18]. Das Rechenschema zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus einer Siebanalyse ist aus Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 7 Schema zur Berechnung der spezif. Oberfläche mittels Momentenmethode [8]

Kornklasse		Menge		$\bar{d} = \frac{d_u + d_o}{2 \cdot 10}$	$\Delta S'_v = \frac{\Delta D}{d}$	$\Delta S_v = 6 \cdot \varphi \cdot \Delta S'$	$\Delta S_m = \frac{\Delta S_v}{\rho_s}$
$d_u$	$d_o$	$\Delta D$					
[mm]	[mm]		[cm]	[cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]	[m <sup>2</sup> /g]	
0,010	0,032	0,1707	0,0021	81,2857	907,1284	0,0346	
0,032	0,063	0,1691	0,00475	35,6000	401,0880	0,0153	
0,063	0,125	0,1994	0,0094	21,2128	231,4124	0,0088	
0,125	0,250	0,1475	0,01875	7,8667	107,2732	0,0041	
0,250	0,500	0,1596	0,0375	4,2560	38,1134	0,0015	
0,500	0,630	0,0692	0,0565	1,2248	9,9308	0,0004	
0,630	1,000	0,0735	0,0815	0,9018	7,4121	0,0003	
1,000	2,000	0,0110	0,1500	0,7334	6,0279	0,0002	
Summe		1,0000		153,0812	1708,3862	0,0652	

#### 4.2.4.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus der RRSB-Verteilung

Die Beschreibung polydisperser Partikelkollektive erfolgt in der Verfahrenstechnik häufig über Verteilungsfunktionen. Insbesondere bei technischen Haufwerken, Stäuben und Fein-/Feinstzerkleinerungen (Mahlen) hat die RRSB-Verteilung breite Anwendung gefunden [35]. Ursprünglich für die Kornverteilung von Kohle entwickelt, hat sie sich auch für die Charakterisierung der Kornverteilung von Zement, Gips, Magnetisit, Ton, Farbstoff und Erz gut bewährt [12]. Die RRSB-Verteilung ist eine rein empirische Verteilungsfunktion. Verschiedene Versuche, ihr Entstehen aus physikalischen Voraussetzungen bei Zerkleinerungsvorgängen abzuleiten, konnten nicht befriedigend erbracht werden [26].

Der Verwendung der RRSB-Verteilung liegt meist eine Siebanalyse zugrunde. Durch jede Maschenweite  $d$  wird das Siebgut in den Siebdurchgang  $H(d)$  und den Siebrückstand  $R(d)$  getrennt. Die RRSB-Funktion lautet:

$$R(d) = 100 \cdot e^{-(d/d')^n} \quad (60)$$

wobei  $d'$  und  $n$  Feinheitparameter sind [32]. Bei der Verwendung eines RRSB-Netzes wird die Funktion zu einer Geraden gestreckt. Das statistische Kornmittel  $d'$  läßt sich dann leicht bei 63,20 % Siebdurchgang abgreifen. Der Anstieg der Geraden entspricht dem Exponenten  $n$ . Durch Verschiebung der RRSB-Geraden in den Pol erhält man mit dem Randmaßstab die dimensionslose Kennzahl  $S_v d'/\varphi$  zur Berechnung der spezifischen Oberfläche der Gesamtverteilung nach der Formel:

$$S_v = \frac{S_v d'}{\varphi} \cdot \frac{\varphi}{d'} \quad (61)$$

Der Formfaktor  $\varphi$  berücksichtigt die Abweichung von der Kugelform (vgl. Abschnitt 4.1.2). Für kugelförmige Partikeln ist  $\varphi = 1$ , bei Abweichung  $> 1$ .

Eine exakte Berechnung der spezifischen Oberfläche auf Grundlage der RRSB-Verteilung ist nur bei einer sehr genauen Korngrößenbestimmung im Feinstkornbereich möglich, da insbesondere bei Werten des Feinheitparameters  $n < 1$  das Oberflächenintegral im Feinstkornbereich nach unendlich großen Werten geht. Diesem Problem begegnet man oftmals, indem eine untere Integrationsgrenze festgelegt wird [26]. Bei einer detaillierten Kornmessung zeigen manche dispersen Stoffe ein Abknicken der RRSB-Geraden.

In solchen Fällen kann die Berechnung der spezifischen Oberfläche mit dem von LANGEMANN entwickelten Verfahren erfolgen [17].

Aus Bild 8 ist ersichtlich, daß die aus Siebversuchen bestimmte Korngrößenverteilung des verwendeten Gipses recht gute Übereinstimmung mit der RRSB-Funktion zeigt. Die

Berechnung der spezifischen Oberfläche der Gesamtverteilung des Gipses nach Formel (61) kann jedoch nur einer Abschätzung genügen, da die Kornanalyse den Feinstkornbereich nur unzureichend repräsentiert. Die damit verbundene Extrapolation der Geraden in den Feinstkornbereich führt wie oben erläutert insbesondere bei  $n = 0,855$  zur Überbewertung der Kornoberflächen in diesem Korngrößenbereich.

Berechnung der spezifischen Kornoberfläche nach Formel (61):

(s.Bild 8)

$$\rho_P = 2,62 \text{ g/cm}^3$$

$$\varphi = 1,86$$

$$d' = 0,02 \text{ cm}$$

$$S_V d' / \varphi = 77$$

$$S_V = 7161 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

$$S_m = 0,2733 \text{ m}^2/\text{g}$$

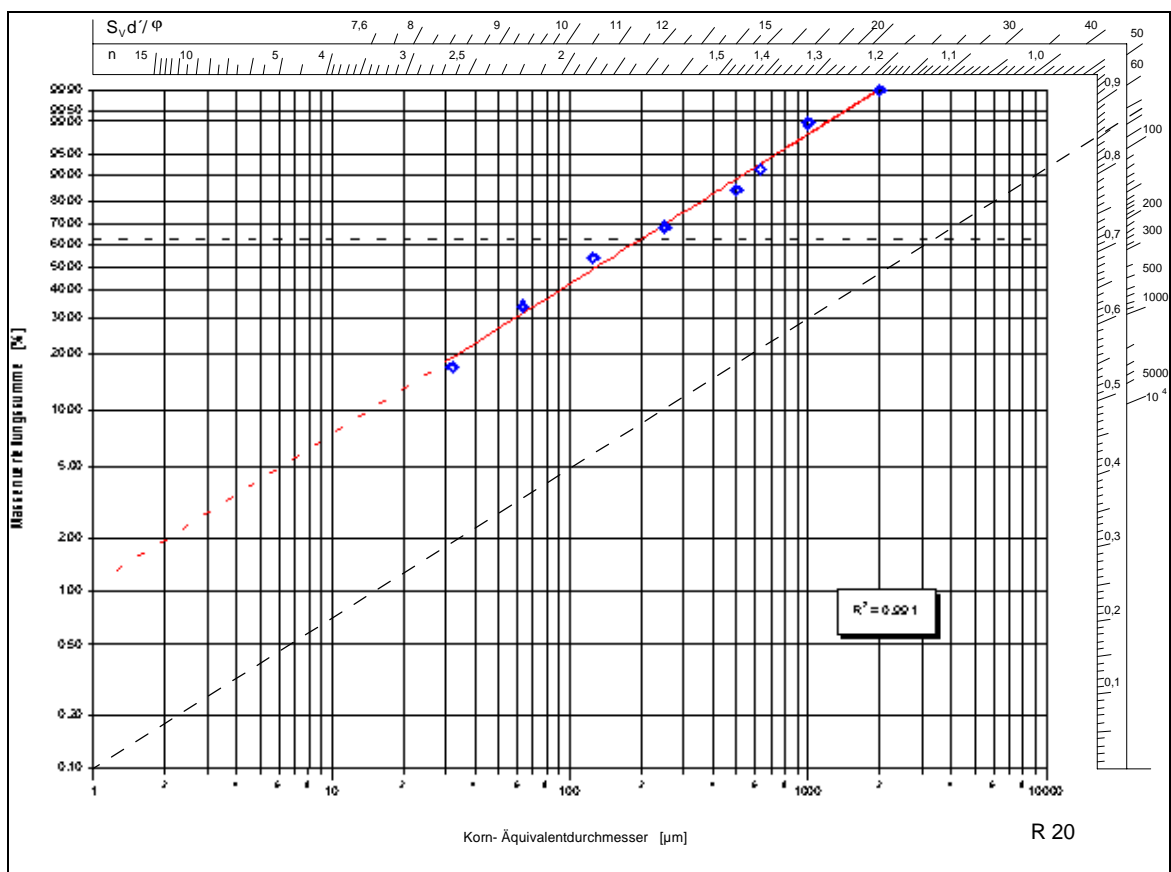


Bild 8 Darstellung der Korngrößenverteilung des verwendeten Gipses im RRSB-Netz nach [9]

#### 4.2.4.6 Vergleich der spezifischen Kornoberflächen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Gipspartikeln wurde mit fünf Methoden

durchgeführt. Erwartungsgemäß weisen die erhaltenen Oberflächen unterschiedliche Werte auf (s. Tabelle 8 und Tabelle 9). Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus den Projektionsflächen führte nur zu Ergebnissen für die jeweilige Kornfraktion. Ein Wert für die Gesamtverteilung läßt sich deshalb für diese Bestimmungsmethode nicht angeben.

Tabelle 8 Spezifische Oberflächen der Gesamtkornverteilung des Gipses bei unterschiedlichen Bestimmungsmethoden

Bestimmungsmethode	BET-Oberfläche	Verfahren nach BLAINE	Momentenmethode	RRSB-Verteilung
spez. Oberfläche der Gesamtkornverteilung [m <sup>2</sup> /g]	3,16	0,32	0,07	0,27

Da die BET-Oberfläche, die aus den zugänglichen Poren resultierende innere Oberfläche beinhaltet, wird die größte spezifische Oberfläche erreicht. Für die Untersuchung der Gipslösung ist dieser Wert jedoch nicht relevant. Da aber das BET-Verfahren neben der Momentenmethode und der Bestimmung über die Projektionsflächen Ergebnisse für die Einzelfractionen liefert (s. Tabelle 9), können die Werte zur Abschätzung der relativen Oberflächenanteile je Kornfraktion herangezogen werden.

Tabelle 9 Spezifische Oberflächen der Siebfraktionen des Gipses bei unterschiedlichen Bestimmungsmethoden

Siebfraktion [µm]	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Projektionsfläche [m <sup>2</sup> /g]	Momentenmethode [m <sup>2</sup> /g]
125-250	3,848	0,032	0,004
250-500	2,106	0,010	0,001
500-630	1,090	0,006	0,0004
630-1000	1,450	0,004	0,0003



Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der Bestimmungsmethoden der spezifischen Kornoberfläche deutliche Unterschiede. Für die Gesamtkornverteilung wurden ähnliche Werte aus der RRSB-Verteilung und dem Verfahren nach BLAINE erhalten. Da die Partikeln der Feinkornfraktionen den größten Anteil zur spezifischen Oberfläche beitragen, müssen die Oberflächenwerte der verwendeten Gipsfraktionen merklich kleinere Beträge aufweisen.

Von den verwendeten Bestimmungsmethoden führt nach Meinung des Bearbeiters die Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus den mittleren Projektionsflächen zu den zuverlässigsten Ergebnissen. Deshalb werden diese Werte für die Auswertung der Versuchsreihen herangezogen.

#### 4.2.5 Verunreinigungen des Gipses

Der in den Versuchen verwendete Gips entstammt wie oben erläutert einer Lagerstätte. Dadurch bedingt handelt es sich nicht um reines  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , sondern es ist ein Gehalt an Verunreinigungen zu verzeichnen. Zur quantitativen Bestimmung wurden mehrfach definierte Mengen Gips in destilliertem Wasser gelöst. Durch Filtration des Lösungsrückstandes über Zellulose-Azetat-Filter der Porenweite  $0,45 \mu\text{m}$  und anschließender Wägung wurde ein Anteil an Verunreinigungen von ca. 12 Masse-% festgestellt. Eine qualitative Abschätzung des Lösungsrückstandes erfolgte mikroskopisch durch einen Mitarbeiter des Lehrstuhls für Bodenschutz und Rekultivierung. Dazu wurde der Lösungsrückstand in eine Mischung aus Phtalsäuredibutylester und Zimtaldehyd eingebettet. Auf Grund des Brechungsindex dieser Lösung von  $n_d = 1,541$  erscheinen die verschiedenen Minerale in charakteristischen Färbungen. Der Lösungsrückstand setzt sich demnach aus ca. 50 % Tonminerale sowie der verbleibende Rest aus Glimmer, Feldspat und Quarz zu etwa gleichen Teilen zusammen. Das Korngrößenspektrum wurde kleiner der Mittelschlufffraktion (etwa  $< 10 \mu\text{m}$ ) eingeschätzt.

Um die chemische Zusammensetzung des Gipses zu bestimmen, wurde das Material einer RFA<sup>1</sup>-Messung mit 18 Elementen unterzogen. Die Messung wurde im Zentralen Analytischen Labor durchgeführt. Die Meßergebnisse in Tabelle 10 bestätigen den oben beschriebenen Mineralbestand.

<sup>1</sup> Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie

Tabelle 10 Ergebnisse der RFA-Messung an Gipspresslingen

Element	Konzentration [Masse-%]	Meßfehler [Masse-%]
Natrium	<NG*	0,157
Magnesium	<BG**	0,038
Aluminium	0,43	0,026
Silizium	1,37	0,043
Phosphor	<NG	0,002
Schwefel	18,13	0,033
Chlor	<NG	0,006
Kalium	0,28	0,005
Kalzium	23,65	0,003
Titan	0,03	0,001
Mangan	<BG	0,001
Eisen	0,23	0,005
Chrom	<NG	0,0012
Strontium	0,24	0,0007
Barium	0,02	0,0007
Zink	<NG	0,0004
Arsen	<NG	0,0008
Blei	<BG	0,0004

\* NG: Nachweisgrenze = 3·Fehler

\*\*BG: Bestimmungsgrenze = 10·Fehler

### 4.3 Berechnung von Stoffkennwerten

#### 4.3.1 Abschätzung des Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient  $D_{AB}$  ist die wichtigste Transportgröße bei der Stoffübertragung in binären Gemischen. Im Gegensatz zur Diffusion in Gasen ist es bei Flüssigkeiten nicht möglich, eine genaue Angabe über die Struktur der Flüssigkeit und ihre Transporteigenschaften zu geben. Allgemein ist der Diffusionskoeffizient von Druck, Temperatur, Konzentration sowie teilweise auch von der Geometrie der Partikeln abhängig. Auf Grund der schwierigen und sehr aufwendigen Messung des Diffusionskoeffizienten ist oftmals die Abschätzung über theoretische oder empirisch-theoretische Beziehungen notwendig. Viele dieser Gleichungen beschränken sich auf die Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Insbesondere in wäßrigen Salzlösungen ist aber ein starker Einfluß der Konzentration zu verzeichnen. Die theoretischen Beziehungen führen deshalb nicht immer zu zuverlässigen Werten. Die Mehrzahl der empirischen und halbempirischen Gleichungen kann auf die „hydrodynamische Theorie“ oder die „EYRING-Theorie“ zurückgeführt werden. Grundlage der hydrodynamischen Theorie bildet die NERNST-EINSTEIN-Gleichung, während die EYRING-Theorie von einer Flüssigkeit mit pseudo-kristalliner Struktur ausgeht, in der die Diffusion durch Wanderung von Molekülen entlang zufällig verteilter Fehlstellen erfolgt [14], [21], [28].

##### *4.3.1.1 Abschätzung des Diffusionskoeffizienten über die NERNST-HASKELL-Gleichung [24]*

Die Auflösung eines Salzes in einer Flüssigkeit kann als molekulare Diffusion betrachtet werden. Bei einer stark verdünnten Lösung eines einzelnen Salzes ist die Bestimmung der Diffusionskonstante über die NERNST-HASKELL-Gleichung möglich.

$$D_{AB} = \frac{R \cdot T \cdot [(1/n_+) + (1/n_-)]}{Q^2 \cdot [(1/\lambda_+) + (1/\lambda_-)]} \quad (62)$$

HARNED und OWEN geben für verschiedene Ionen die Äquivalentleitfähigkeiten in Wasser bei 25°C an (s. Tabelle 11). Die Korrektur der Werte der Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei anderen Temperaturen erfolgt durch die Gleichung

$$\lambda_{\pm T} = \lambda_{\pm} \cdot \frac{T}{3,34 \cdot 10^5 \cdot \eta_w} \quad (63)$$

Tabelle 11 Ionenäquivalentleitfähigkeiten in Wasser bei 25°C  $[(A/cm^2)((V/cm)(mol/cm^3))^{-1}]$   
[24], [3]

Anion	$\lambda_-$	Kation	$\lambda_+$
OH <sup>-</sup>	197,6	H <sup>+</sup>	349,8
Cl <sup>-</sup>	76,3	Li <sup>+</sup>	38,7
F <sup>-</sup>	55,4	Na <sup>+</sup>	50,1
Br <sup>-</sup>	78,3	K <sup>+</sup>	73,5
I <sup>-</sup>	76,8	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4	Ag <sup>+</sup>	61,9
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	68,0	Tl <sup>+</sup>	74,7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5	Mg <sup>2+</sup>	53,1
HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	54,6	Ca <sup>2+</sup>	59,5
CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	86	Sr <sup>2+</sup>	50,5
HS <sup>-</sup>	65	Ba <sup>2+</sup>	63,6
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	40,9	Cu <sup>2+</sup>	54
ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	39,8	Zn <sup>2+</sup>	53
CNCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	41,8	La <sup>3+</sup>	69,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	35,8	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	102
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	32,6	Mn <sup>2+</sup>	53,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	32,3	Fe <sup>2+</sup>	53,5
HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	40,2		
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	74,2		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80		
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	101		
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	111		

Berechnung des Diffusionskoeffizienten:

gegeben:  $R = 8,314 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$

$$T = 283 \text{ K}$$

$$Q = 96500 \text{ (A s)}\text{mol}^{-1}$$

$$n_+ = 2$$

$$n_- = 2$$

$$\lambda_- = 80 \text{ (A/cm}^2\text{)} \text{ ((V/cm)(mol/cm}^3\text{))}^{-1}$$

$$\lambda_+ = 59,5 \text{ (A/cm}^2\text{)} \text{ ((V/cm)(mol/cm}^3\text{))}^{-1}$$

$$\eta_w = 1306,4 \cdot 10^{-6} \text{ kg(m s)}^{-1}$$

Ionenäquivalentleitfähigkeiten nach Formel (63):

$$\lambda_- = 51,88 \text{ (A/cm}^2\text{)} \text{ ((V/cm)(mol/cm}^3\text{))}^{-1}$$

$$\lambda_+ = 38,59 \text{ (A/cm}^2\text{)} \text{ ((V/cm)(mol/cm}^3\text{))}^{-1}$$

Diffusionskoeffizient nach Formel (62):

$$D_{AB} = 5,5912 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

#### 4.3.1.2 Abschätzung des Diffusionskoeffizienten über die NERNST-EINSTEIN-Gleichung [21]

Die NERNST-EINSTEIN-Gleichung (64) bildet die Grundlage der hydrodynamischen Theorie zur Abschätzung des Diffusionskoeffizienten. Demnach ist der Diffusionskoeffizient von der Boltzmannkonstanten, der Temperatur und der Mobilität des gelösten Partikels in einem unbewegtem Medium abhängig.

$$D_{AB} = k \cdot T \cdot \frac{u_A}{F_A} \quad (64)$$

Bei schleichender Strömung ( $Re < 1$ ) läßt sich die Kraft  $F_A$  aus der Fluiddynamik bestimmen. Wenn zwischen der diffundierenden Kugel und dem umgebenden Fluid ein Gleiten zugelassen wird, berechnet sich die Kraft nach der Formel

$$F_A = 6 \cdot \pi \cdot \eta_B \cdot u_A \cdot R_A \cdot \frac{2 \cdot \eta_B + \beta_{AB} \cdot R_A}{3 \cdot \eta_B + \beta_{AB} \cdot R_A} \quad (65)$$

Nimmt man weiter an, daß große, kugelige Partikel in ein Fluid diffundieren, das wie ein Kontinuum wirkt, geht die Reibungszahl  $\beta_{AB} \rightarrow \infty$ . Aus den Gleichungen (64) und (65) erhält man dann

$$D_{AB} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_B \cdot R_A} \quad (66)$$

Die Abschätzung des Radius  $R_A$  kann unter der Voraussetzung gleicher Moleküle und deren Anordnung in einem kubischen Gitter größter Dichte mit Formel (67) erfolgen.

$$R_A = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{V_A}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (67)$$

#### Berechnung des Diffusionskoeffizienten:

gegeben:  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $V_A = 65,687 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 $T = 283 \text{ K}$   
 $\eta_B = 1306,4 \cdot 10^{-6} \text{ kg(m s)}^{-1}$

Radius nach Formel (67):

$$R_A = 2,3889 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Diffusionskoeffizient nach Formel (66):

$$D_{AB} = 6,6388 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

#### *4.3.1.3 Abschätzung des Diffusionskoeffizienten nach WILKE und CHANG*

In dem von WILKE und CHANG aufgestellten Ansatz wird die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur und dem Gleitverhalten der Teilchen der Komponenten A und B berücksichtigt. Da das Gleitverhalten auch von dem Maß der Molekülassoziation beeinflusst wird, führen WILKE und CHANG einen Assoziationsparameter  $\psi_B$  ein [21].

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\sqrt{\psi_B \cdot M_B \cdot T}}{\eta_B \cdot V_A^{0,6} \cdot 1000} \quad (68)$$

### Berechnung des Diffusionskoeffizienten:

Tabelle 12 Assoziationsparameter verschiedener Flüssigkeiten [38]

Komponente B	Assoziationsparameter $\psi_B$
Wasser	2,6
Methylalkohol	1,9
Ethylalkohol	1,5
Benzen	1,0
Ether	1,0
Heptan	1,0

gegeben:

$$\psi_B = 2,6$$

$$M_B = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_A = 65,687 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 283 \text{ K}$$

$$\eta_B = 1306,4 \cdot 10^{-6} \text{ kg(m s)}^{-1}$$

Diffusionskoeffizient nach Formel (68):

$$D_{AB} = 8,9038 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

#### 4.3.1.4 Vergleich der berechneten Diffusionskoeffizienten

Die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten mit den oben verwendeten Beziehungen führt etwa zu Werten gleicher Größenordnung. Alle drei Gleichungen gelten für den Fall unendlicher Verdünnung, d.h. die Konzentration der freien Lösung muß vernachlässigbar klein sein. Für das betrachtete System wird dieser Zustand jedoch erst zu Versuchsende erreicht. Da bei Salzlösungen der Diffusionskoeffizient von der Konzentration in der freien Lösung abhängt, ist zu vermuten, daß der tatsächliche Diffusionskoeffizient einen kleineren Wert erreicht. Dem Bearbeiter waren keine weiterführenden Beziehungen für eine genauere

Abschätzung des Diffusionskoeffizienten zugänglich. Deshalb wurde für die weiteren Berechnungen mit einem Mittelwert aus den oben verwendeten Beziehungen gearbeitet.

Der Diffusionskoeffizient wurde mit  $D_{AB} = 6,53 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  angenommen.

#### 4.3.2 Berechnung der Schmidt-Zahl

Die Berechnung der SCHMIDT-Zahl erfolgte mit Gleichung (12) (s. Abschnitt 2.2.1.2). Aus den zuvor beschriebenen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten stellt die angegebene SCHMIDT-Zahl ebenfalls nur einen Näherungswert dar. Für die kinematische Viskosität des Fluids wurde der Wert für Wasser verwendet.

gegeben:  $\nu = 1,307 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $D_{AB} = 6,53 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$   
 $T = 283 \text{ K}$

SCHMIDT-Zahl nach Formel (12):

$$Sc = 2000$$



## 5 Versuchsdurchführung

Die mit der REV-Fluidzirkulationsanlage vorgenommenen Untersuchungen gliedern sich in die Bereiche:

- Vorversuche
  - Bestimmung der Kationenaustauschkapazität
  - Identifizierung von Störeinflüssen der Anlage
- Einflußgrößen auf die Lösungskinetik von Gips

Die Untersuchung der Lösungskinetik bildete den zentralen Teil der Versuchsführung. Die Vorversuche dienten zur Überprüfung der Eignung der Fluidzirkulationsanlage zur Bestimmung von möglichen Nebenreaktionen durch Ionenaustauschvorgänge. Der zweite Teil der Vorversuche mußte zusätzlich in das Versuchsprogramm aufgenommen werden, da mit den ersten durchgeführten Versuchen Unstimmigkeiten im Versuchsablauf beobachtet wurden.

### 5.1 Vorversuche

#### 5.1.1 Versuche zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

Die am Lehrstuhl Wassertechnik erstellte vorläufige Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der KAK orientiert sich an der Methode nach TRÜBY und ALDINGER. Die Bestimmung der KAK mit der Fluidzirkulationsanlage könnte im Anschluß an die Elutionsversuche erfolgen, da dann die wasserlöslichen Bestandteile bereits aus der Probe entfernt sind. Die Eignung der Fluidzirkulationsanlage für derartige Bestimmungen wurde bislang jedoch nicht nachgewiesen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bestimmung der KAK als eigenständiger Versuch durchgeführt. Dabei kamen Teflon-Zellen mit einem Volumen von 20 cm<sup>3</sup> zum Einsatz. Diese wurden mit den vier in den Lösungsversuchen verwendeten Sandfraktionen befüllt und anschließend mit entionisiertem Wasser im Kreislaufbetrieb durchströmt.

Die Verdrängung des Ionenbelages erfolgte durch den Austausch von ca. 70 % des Fluidvolumens gegen 0,5 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Bei den ersten Versuchen wurde der Austausch in zwei Etappen vorgenommen. Die Wiederholungsversuche wurden mit einem einmaligen Austausch durchgeführt. Nach erfolgtem Austausch lief das System für mehrere Stunden im Kreislauf.

Als nächster Schritt wurde die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung im 20 %igen Teilaustausch ausgewaschen. Als Ionenbelag fixiert wurde dabei ein im System verbleibender Teil des Ammoniums angenommen.

Um das Ammonium des Ionenbelags rückzutauschen wurden 50 % des Fluidvolumens mit 0,5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung ausgetauscht und für mehrere Stunden im Kreislauf zirkuliert. Mit dem erneuten Austausch von ca. 50 % des Fluidvolumens wurde der Versuch abgeschlossen.

Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität der vier Sandfraktionen wurde als Doppelbestimmung durchgeführt. Die Zuordnung der Versuchsbezeichnungen ist Tabelle 13 zu entnehmen. Bei jedem Versuch wurden vier Proben zur Bestimmung der Ionen der Gleichgewichtslösung zu Versuchsbeginn (Gl), des verdrängten Ionenbelags durch Ammonium (NH), des nach dem Waschgang im System verbliebenen Ammoniums (Sp) und des rückgetauschten Ionenbelags durch Magnesium (Mg) genommen.

Tabelle 13 Zuordnung der Versuchsbezeichnungen zur Bestimmung der KAK der Sandfraktionen

Korngröße der Sandfraktionen $d_v$ [ $\mu\text{m}$ ]	Versuchsbezeichnung
203	KAK1, KAK8
368	KAK2, KAK7
540	KAK3, KAK6
708	KAK4, KAK5

### 5.1.2 Versuche zur Identifizierung von Störeinflüssen

Beim Start der Versuche zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität wurde ein fast lineares Ansteigen der Leitfähigkeiten im Kreislaufbetrieb auf Werte bis zu 1100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  beobachtet. Da die mit den Sandfraktionen befüllten Zellen nur mit entionisiertem Wasser durchströmt wurden, stand dieses Verhalten im völligen Widerspruch zur erwarteten Reaktion. Bei einer vorangegangenen Messung der Leitfähigkeit des aufgeschlämmten Ausgangssandes wurden lediglich 16  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht.

Zur Klärung der Ursachen dieses Verhaltens wurden eine Teflon-Zelle und eine Edelstahlzelle ohne Probenmaterial sowie vier sandgefüllte Teflon-Zellen im Kreislauf bis zu 470 Stunden durchströmt. Von vier Kreislaufösungen wurden Proben zur Bestimmung der die Leitfähigkeiten verursachenden Ionen genommen (s. Tabelle 14).

Tabelle 14 Zuordnung der Versuchsparameter der Versuchsreihe Störeinflüsse

Versuchsbezeichnung	Zellenmaterial	Zelleninhalt	Beprobung
Test 0	Teflon	ohne	ja
Test 1	Teflon	Sand, $d_v = 203 \mu\text{m}$	nein
Test 2	Teflon	Sand, $d_v = 368 \mu\text{m}$	ja
Test 3	Teflon	Sand, $d_v = 540 \mu\text{m}$	ja
Test 4	Teflon	Sand, $d_v = 708 \mu\text{m}$	nein
Test 000	Edelstahl	ohne	ja

## 5.2 Versuche zur Lösungskinetik von Gips

Zur Bestimmung von Einflußgrößen auf die Lösungskinetik von Gips wurden fünf Versuchsreihen mit 49 Einzelversuchen durchgeführt. Um eine Bewertung der Versuchsergebnisse zu ermöglichen, mußten gleichartige Packungen mit nur einem veränderten Parameter je Versuchsreihe hergestellt werden. Als Reaktor wurden zylindrische Edelstahlzellen mit einem Volumen von 589 cm<sup>3</sup> verwendet. Die Herstellung des Modellsandes erfolgte für jeden Versuch durch intensive manuelle Mischung von 770,00g Sand mit 7,70g Gips in einem entsprechend großem Becherglas. Die dabei erzielte Verteilung der Gipspartikeln wird als gleichmäßig über das gesamte Volumen angenommen. Die mit dem Schüttvorgang zur Befüllung der Zellen möglichen Entmischungen wurden vernachlässigt. Aus den Erfahrungen vorangegangener Versuche war bekannt, daß nur durch den Schüttvorgang hergestellte Packungen während des Versuchs zu Setzungen neigen. Die damit verbundene Veränderung der Packungsporosität kann nicht gemessen werden. Deshalb wurde durch Rütteln die Herstellung dichtester Packungen vorgenommen. Die für diesen Zustand gemessene Packungshöhe wurde für die Berechnung der Porosität verwendet.

Die Durchführung der Versuche sowie die Erfassung der Versuchsparameter erfolgte nach der bestehenden Arbeitsvorschrift. Ein Versuchablauf gliederte sich dabei in die Phasen:

- Befüllung des Systems mit entionisiertem Wasser
- Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes im Kreislaufbetrieb
- Herauslösung des Gipses im Teildurchlauf

Aus vorangegangenen Versuchen war bekannt, daß mit der Befüllung der Anlage die Verdrängung der im System befindlichen Luft nicht immer vollständig gelingt. Deshalb wurde die Anlage nach der Befüllung für einige Zeit im Außenkreislauf (d.h. Betriebsart Durchlauf; Zu- und Ablauf in einem gemeinsamen Gefäß) gefahren. Es wurden dafür 10 ml Wasser vorgelegt und das verbrauchte Volumen in der Bilanz berücksichtigt.

Für die eigentliche Elution wurde der Zulauf des Systems an ein externes Vorratsgefäß angeschlossen. Die Herauslösung des Gipses im Teildurchlauf erstreckte sich über mehrere Tage. Die dabei angefallenen Proben wurden in 2,5 l Flaschen aufgefangen. Für jeden Versuch wurden somit 2-3 Proben gewonnen. Die Bezeichnung der Proben setzt sich aus der Bezeichnung des Versuchs (z.B. G17), dem Buchstaben des jeweils belegten Batchsystems (A-D) und der Nummer der Probe zusammen (z.B. G17 B1).

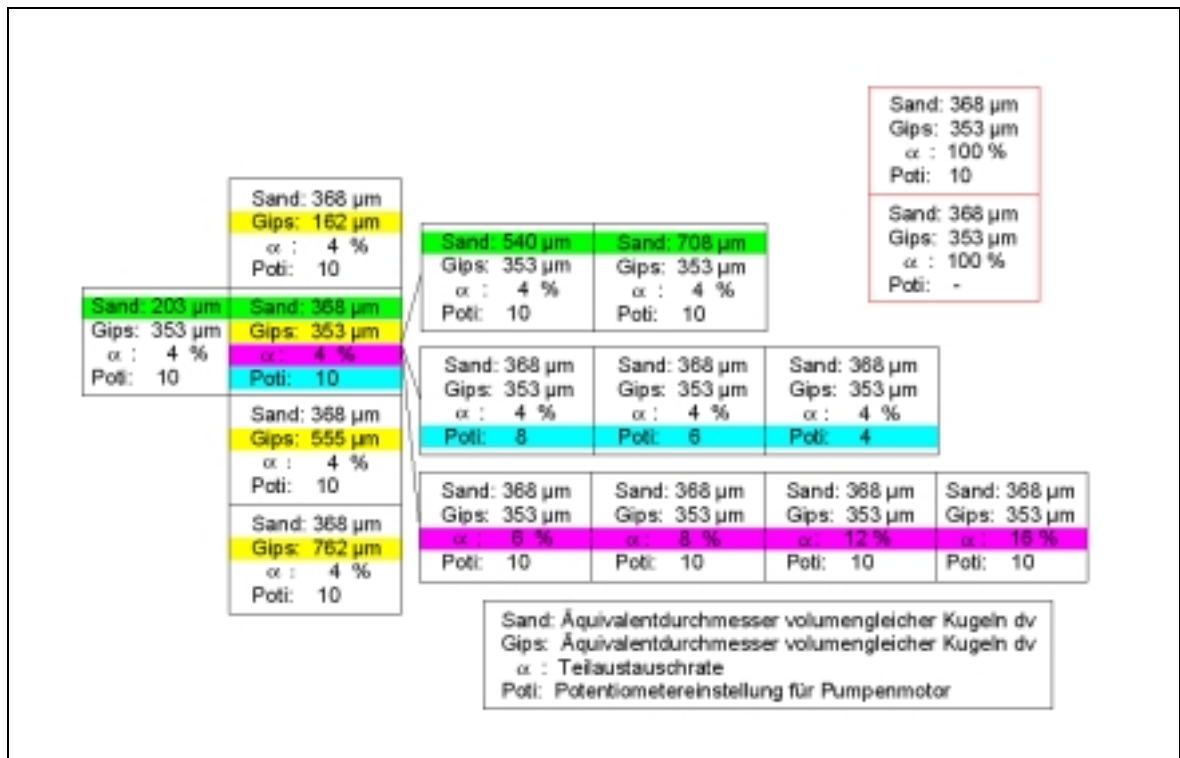


Bild 9 Schema der Versuchsreihen zur Bestimmung von Einflußgrößen auf die Lösungskinetik von Gips

Als Abbruchkriterium für die Versuche galt laut Arbeitsvorschrift ein Absinken des massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten um mindestens zwei Größenordnungen. Erfahrungsgemäß ist dieses Ziel bei Restleitfähigkeiten kleiner  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht.

In Bild 9 sind die in den Versuchsreihen variierten Parameter zusammengestellt. Es ist zu erkennen, daß eine Versuchsanordnung Bestandteil von vier Versuchsreihen ist. Die Zuordnung der Einzelversuche veranschaulicht Tabelle 15. Es wurden alle Versuche bei  $10^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Tabelle 15 Kennwerte der Versuche zur Lösungskinetik von Gips

variierter Parameter	Versuchsbezeichnung	$d_v$ Sand [ $\mu\text{m}$ ]	$d_v$ Gips [ $\mu\text{m}$ ]	Teilaustausch- rate [%]	Potentiometer- einstellung
Korngröße Gips	G1, G5, G12	368	162	4	10
	G2, G6, G11, G29, G32	368	353	4	10
	G3, G7, G10	368	555	4	10
	G4, G8, G9, G30	368	762	4	10
Korngröße Sand	G27, G31, G42, G44	203	353	4	10
	G24, G28, G33, G37	540	353	4	10
	G23, G26, G34, G38	708	353	4	10
Pumpen- dreh- zahl	G19, G25	368	353	4	4
	G18, G22, G43	368	353	4	6
	G17, G21, G35, G36	368	353	4	8
Teil- austausch- rate	G13, G20	368	353	6	10
	G16	368	353	8	10
	G15	368	353	12	10
	G14	368	353	16	10
Energie- eintrag	G39, G40, G41, G48	368	353	100	10
	G45, G46, G47, G49	368	353	100	hydraulisches Gefälle

## 6 Auswertung der Versuchsergebnisse

### 6.1 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität mit der REV-Fluidzirkulationsanlage

Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität der eingesetzten Sandfraktionen wurde bereits zur Charakterisierung der Versuchsmaterialien durchgeführt (s. Abschnitt 4.1.3). Die Versuche KAK1 - KAK8 dienten einer Vergleichsmessung, welche die Eignung der Fluidzirkulationsanlage für derartige Bestimmungen prüfen sollte. Auf Grundlage der acht durchgeführten Versuche kann jedoch keine Bewertung der Methode vorgenommen werden. Eine Ursache liegt in dem zum Zeitpunkt der Versuchsführung nicht bekannten Eintrag von Kaliumchlorid in das System (s. Abschnitt 6.2). Der dadurch hervorgerufenen Fehler kann nicht bilanziert werden. Zusätzlich konnte die analytische Bestimmung der Proben erst nach mehreren Wochen erfolgen, da technische Probleme im ZAL<sup>4</sup> eine schnellere Bearbeitung nicht zuließen. Der Nachweis von Ammonium ist nach dieser Zeitspanne kaum zuverlässig möglich. Aber auch aus mangelnder Erfahrung mit dieser Bestimmungsmethode traten Unstimmigkeiten zwischen Arbeitsvorschrift und Versuchsdurchführung auf. Eindeutige Ergebnisse wären erst nach erneuter Versuchsdurchführung möglich gewesen.

Von einer Wiederholung dieser Versuche wurde Abstand genommen, da die Entwicklung der Bestimmungsmethodik nicht unmittelbarer Bestandteil dieser Arbeit war.

Für weitere Arbeiten zur Bestimmung der KAK mit der Fluidzirkulationsanlage wird folgende Methode vorgeschlagen:

- Nach Auswaschung wasserlöslicher Bestandteile erfolgt der Kreislaufbetrieb mit entionisiertem Wasser
- Austausch im Durchlaufbetrieb von ca. 75 % des Fluidvolumens durch BaCl<sub>2</sub>-Lösung und anschließender, mehrstündiger Kreislaufbetrieb. (Der analytische Nachweis von Barium im Vergleich zu Ammonium ist sicherer.) Das verdrängte Volumen bildet die Probe (Gl).
- Austausch von 50 - 75 % des Fluidvolumens im Durchlaufbetrieb mit entionisiertem Wasser. Das verdrängte Volumen bildet die Probe (Ba). Nach erfolgter Probenahme Auswaschung der verbliebenen BaCl<sub>2</sub>-Lösung im Teildurchlauf ( $\alpha = 20 - 50 \%$ )
- Nach Absinken der Leitfähigkeit unter 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  Umschalten in den Kreislaufbetrieb. Die angefallene Waschlösung wird nicht beprobt.

---

<sup>4</sup> Zentrales Analytisches Labor der Fakultät 4

- Austausch im Durchlaufbetrieb von ca. 75 % des Fluidvolumens mit  $\text{MgCl}_2$ -Lösung und anschließender mehrstündiger Kreislaufbetrieb. Das verdrängte Volumen bildet die Probe (Sp).
- Austausch von 50 - 75 % des Fluidvolumens im Durchlaufbetrieb mit entionisiertem Wasser. Das verdrängte Volumen bildet die Probe (Mg).

Die Berechnung erfolgt für die Verdrängung des Ionenbelages durch  $\text{BaCl}_2$ -Lösung für die austauschbaren Kationen mit Gleichung (68).

$$x = \frac{(c_{\text{NH}} - c_{\text{GI}}) \cdot V_{\text{R}}}{m_{\text{Pr}}} \cdot \frac{n_{+}}{M} \quad (68)$$

Die KAK ergibt sich aus der Summe aller austauschbaren Kationen.

$$\text{KAK} = \sum x \quad (69)$$

Für den Rücktausch durch  $\text{MgCl}_2$ -Lösung ändert sich Gleichung (68) in:

$$\text{KAK} = \frac{(c_{\text{Mg}} - c_{\text{Sp}}) \cdot V_{\text{R}}}{m_{\text{Pr}}} \cdot \frac{n_{+}}{M} \quad (70)$$

In die Gleichungen sind die Konzentrationen der Probelösungen ( $c_{\text{NH}}$ ,  $c_{\text{GI}}$ ,  $c_{\text{Mg}}$ ,  $c_{\text{Sp}}$ ) in mg/l, das Fluidvolumen der Anlage ( $V_{\text{R}}$ ) in ml, die Einwaage ( $m_{\text{Pr}}$ ) in g, die Elementwertigkeit ( $n_{+}$ ) sowie die molaren Massen ( $M$ ) in g/mol einzusetzen.

## 6.2 Störeinflüsse der Fluidzirkulationsanlage

Die Analytikergebnisse der Versuchsreihe Störeinflüsse belegen eindeutig, daß die im Kreislaufbetrieb ansteigenden Leitfähigkeiten durch Kalium- und Chloridionen verursacht wurden. Die Verhältnisse dieser Ionenkonzentrationen zwischen den Systemen stimmen mit den Verhältnissen der Leitfähigkeiten exakt überein. Die Quellen des Kaliumchloridaustrages stellten die Meßelektroden für pH-Wert und Redoxpotential dar. Weitere Beobachtungen haben ergeben, daß die eigentliche Ursache für den Austrag von Kaliumchlorid aus den Elektroden in den Schlauchpumpen begründet liegt. Durch den pulsierenden Förderstrom der Schlauchpumpen werden permanent kleine Druckschwankungen im System hervorgerufen. Da in den Meßelektroden immer ein Luftpolster enthalten ist, wird über die Diaphragmen der Elektroden ein Ausgleich der Druckunterschiede angestrebt. Der damit erzeugte Stoffstrom leitet kontinuierlich Kaliumchlorid in die Kreislauflösung ein.



Aus Bild 10 ist zu ersehen, daß im ersten Abschnitt der dargestellten Kurve kein Anstieg der Leitfähigkeit zu verzeichnen ist. In diesem Zeitabschnitt wurde das System im Außenkreislauf betrieben. Es handelt sich damit um ein offenes System. Dadurch werden die Druckschwankungen vollständig ausgeglichen, und es tritt kein Stoffaustrag aus den Elektroden auf. Mit dem Wechsel der Betriebsart in den Innenkreislauf etwa zum Zeitpunkt 1,9 h ist ein sofortiges Ansteigen der Leitfähigkeit festzustellen.

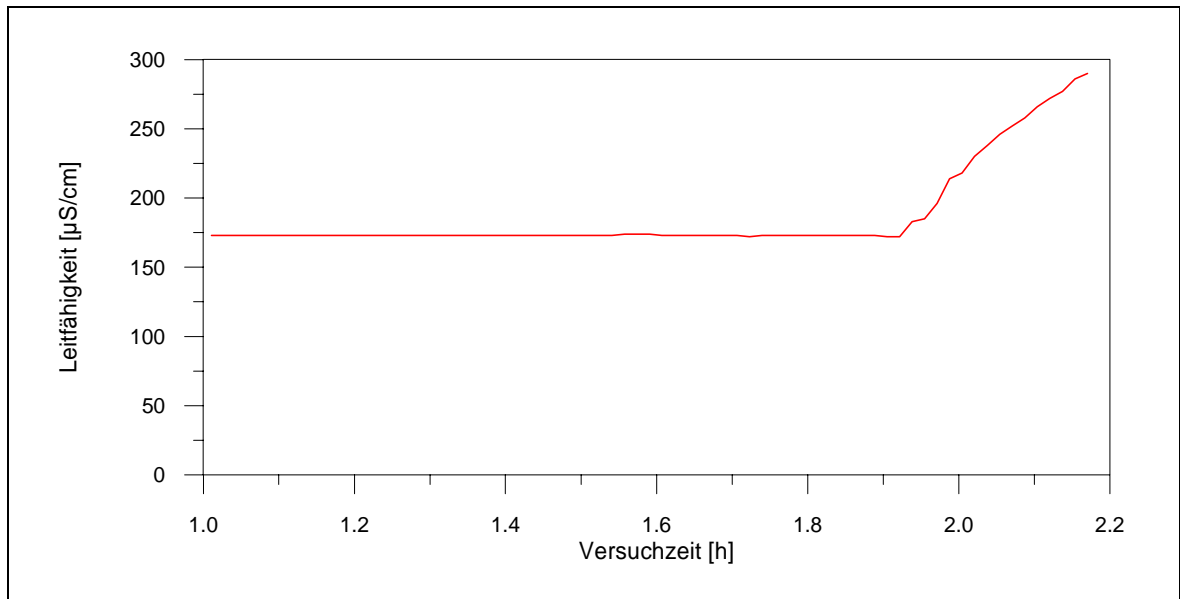


Bild 10 Darstellung des Leitfähigkeitsanstieges mit dem Betriebsartwechsel in den Innenkreislauf

Beim Betrieb im Innenkreislauf ist das System geschlossen, so daß der Ausgleich der Druckschwankungen über die Elektroden angestrebt wird. Die Folge ist der oben erläuterte Eintrag von Kaliumchlorid.

Das Diaphragma der im dargestellten Fall eingesetzten pH-Elektrode (Hersteller Schoth) weist eine sehr hohe Durchlässigkeit auf. Die Leitfähigkeitszunahme fällt deshalb besonders stark aus. Der beschriebene Wirkungsmechanismus trifft aber für die sonst verwendeten pH-Elektroden (Hersteller Meinsberg) ebenso zu. Kurzfristig wurden zur Lösung dieses Problems die Elektroden für pH-Wert und Redoxpotential aus allen Systemen entfernt. Die grundsätzliche Behebung dieses Effektes muß über eine Glättung des Förderstromes erfolgen. Dazu könnten Pumpen verwendet werden, die keinen pulsierenden Förderstrom erzeugen oder die Druckschwankungen der Schlauchpumpen müssen auf geeignete Weise (z.B. durch elastische Einbauten) ausgeglichen werden.

Der Anstieg der Leitfähigkeit im Kreislaufbetrieb über der Zeit konnte auch bei älteren Versuchen, die am Lehrstuhl Wassertechnik durchgeführt wurden, festgestellt werden. Auch bei diesen Versuchen wurde die Zunahme von Kalium und Chlorid in der Gleichgewichtslösung nachgewiesen. Die bisherige Vermutung, daß der Anstieg der Leitfähigkeit durch Verwitterungsprozesse hervorgerufen wird, muß demnach angezweifelt werden.

### 6.3 Ergebnisse zur Stoffübergangskinetik

#### 6.3.1 Methodische Ergebnisse

##### 6.3.1.1 Bestimmung der Porosität der Schüttschicht

Die Berechnung der Packungporosität erfolgt mit dem bestehenden Auswertungsalgorithmus über eine Volumenbilanz aus Systemvolumen, Volumen der Packung und dem benötigten Fluidvolumen zur Befüllung der Anlage. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden zusätzlich die Porositäten über die Feststoffdichte  $\rho_p$  und der Schüttdichte  $\rho_{Sch}$  nach der Gleichung (71) berechnet.

$$\varepsilon = \frac{\rho_p - \rho_{Sch}}{\rho_p} \quad (71)$$

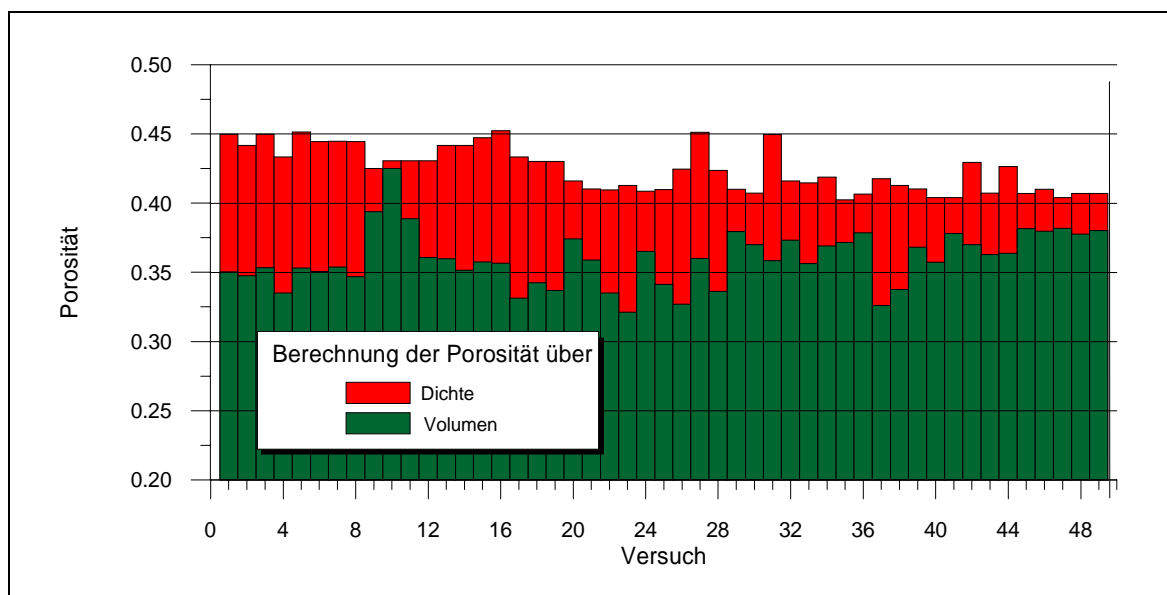


Bild 11 Vergleichende Darstellung der Packungporositäten

Der Vergleich beider Werte zeigt, daß die Porositäten aus den Volumenbilanzen durchschnittlich 15 % kleiner ausfallen (s. Bild 11). Weiterhin fällt die Streuung der Werte aus den Volumenbilanzen doppelt so hoch aus.

Der Fehler bei der Messung der Packungshöhe und die Toleranzen der Säulenabmessungen gehen in beide Rechnungen gleichermaßen ein. Auf die Volumenbilanz kann sich zusätzlich ein veränderliches Systemvolumen auswirken, da die Einbaulagen der Meßsonden nicht exakt definiert sind. Weiterhin können im System Luftblasen verbleiben, die ebenfalls zu Bilanzfehlern führen. Insgesamt wird durch den Bearbeiter eingeschätzt, daß die Bestimmung der Porosität über die Dichte zuverlässigere Werte erbringt. Die Streuung der Packungsporositäten zeigt, daß es nicht für alle Versuche gelungen ist, gleichartige Packungen zu erzeugen.

### 6.3.1.2 Einstellung des Lösungsgleichgewichtes

In Übereinstimmung mit älteren Versuchen wurden bei der Einstellung des Lösungsgleichgewichtes im Kreislaufbetrieb zu Versuchsbeginn zwei typische Verläufe der Leitfähigkeitskurven beobachtet (s. Bild 12). Während bei der einen Kurve die Gleichgewichtseinstellung aus einer Übersättigung zu erfolgen scheint, deutet der andere Kurvenverlauf auf eine sehr langsame Lösungsreaktion bis zum Erreichen des Sättigungsgleichgewichtes hin. Für beide Kurvenverläufe muß eingeschätzt werden, daß sie nicht den tatsächlichen Zustand des System wiedergeben.

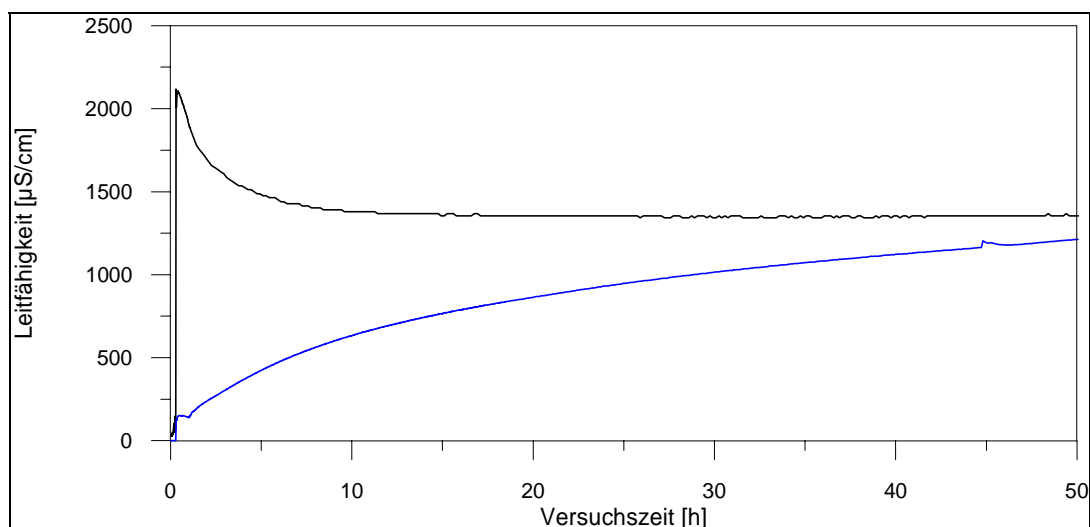


Bild 12 Charakteristische Leitfähigkeitskurven bei Einstellung des Lösungsgleichgewichtes

### 6.3.1.2.1 Gleichgewichtseinstellung aus scheinbarer Übersättigung

Die Ursache der scheinbaren Übersättigung vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes liegt in der starken Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsmessung. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 10 °C durchgeführt. Die Befüllung der Anlage erfolgte aber mit Probenmaterialien und entionisiertem Wasser, welche noch Raumtemperatur aufwiesen. Die Abkühlung auf die Versuchstemperatur überlagerte sich deshalb mit der Einstellung des Lösungsgleichgewichtes. Die Gleichgewichtseinstellung kann deshalb aus dem Verlauf der Meßkurve nicht nachvollzogen werden. Theoretisch bietet sich die Möglichkeit einer Temperaturkorrektur der Meßwerte. Pro behalber wurde eine Korrektur nach DIN EN 27 888 [10] vorgenommen.

Bei dem vorliegenden Versuchsaufbau ist dadurch keine Verbesserung der Qualität der Meßwerte zu erzielen. Zwar erfolgt die Aufzeichnung einer Versuchstemperatur, der Meßfühler erfaßt aber nur die Raumtemperatur innerhalb des Klimaschranks. Für eine Temperaturkorrektur der Leitfähigkeitsmeßwerte ist aber die Messung der Temperatur des zirkulierenden Fluids erforderlich, da sich diese zeitversetzt und in geringerer Intensität als die Innenraumtemperatur ändert.

Der beschriebene Effekt läßt sich umgehen, wenn isotherme Bedingungen schon zur Befüllung der Anlage vorliegen. Bild 13 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeitskurve für einen Versuch, bei dem die Zelle mit dem Probematerial und das Vorlagewasser auf 10 °C temperiert waren.

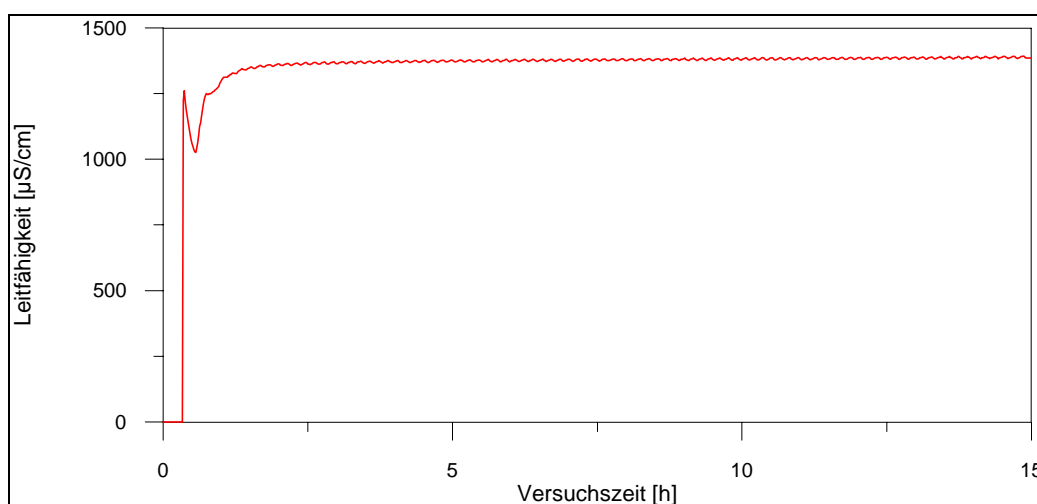


Bild 13 Einstellung des Lösungsgleichgewichtes bei isothermen Bedingungen

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen ist der beschriebene Effekt nicht ausschlaggebend, da für die kinetischen Betrachtungen die Meßwerte nach Einstellung des Lösungsgleichgewichtes verwendet werden. In vorangegangenen Untersuchungen wurden jedoch auch Kinetiken für die Gleichgewichtseinstellung selbst berechnet. Bei derartigen Auswertungen muß der beschriebene Effekt berücksichtigt werden.

### 6.3.1.2.2 Verzögerte Gleichgewichtseinstellung

Die Ursache des verlangsamten Ansteigens der Leitfähigkeitsmeßwerte (s. Bild 12) liegt in einer unzureichenden Anströmung der Meßelektrode. Hierfür kommen verschiedene Ursachen in Frage. Der Hauptgrund besteht in der nicht exakt definierten Einbaulage der Leitfähigkeitselektrode in dem Gehäuse der Meßeinheit. Wird die Elektrode zu tief eingesetzt, so daß diese auf dem Boden der Meßzelle aufsitzt, ist der Einströmbereich der Elektrode verschlossen. Erfolgt der Einbau in zu hoher Lage, so überdeckt der Dichtring die Ausströmöffnungen der Elektrode (s. Bild 14 A, B). In beiden Fällen erfolgt die Durchströmung der Meßzelle im Kurzschluß. Die Anströmung der Elektroden ist soweit reduziert, daß die Meßwerte nicht mehr den Zustand des Systems kennzeichnen. Für die richtige Einbaulage der Elektroden steht jedoch nur ein sehr geringer Spielraum zur Verfügung. Für eine exakte Positionierung müßte ein Anschlag am Ende der Meßzelle vorhanden sein, auf dem die Elektrode dann mit ausreichendem Fließquerschnitt aufsitzt (s. Bild 14 C).

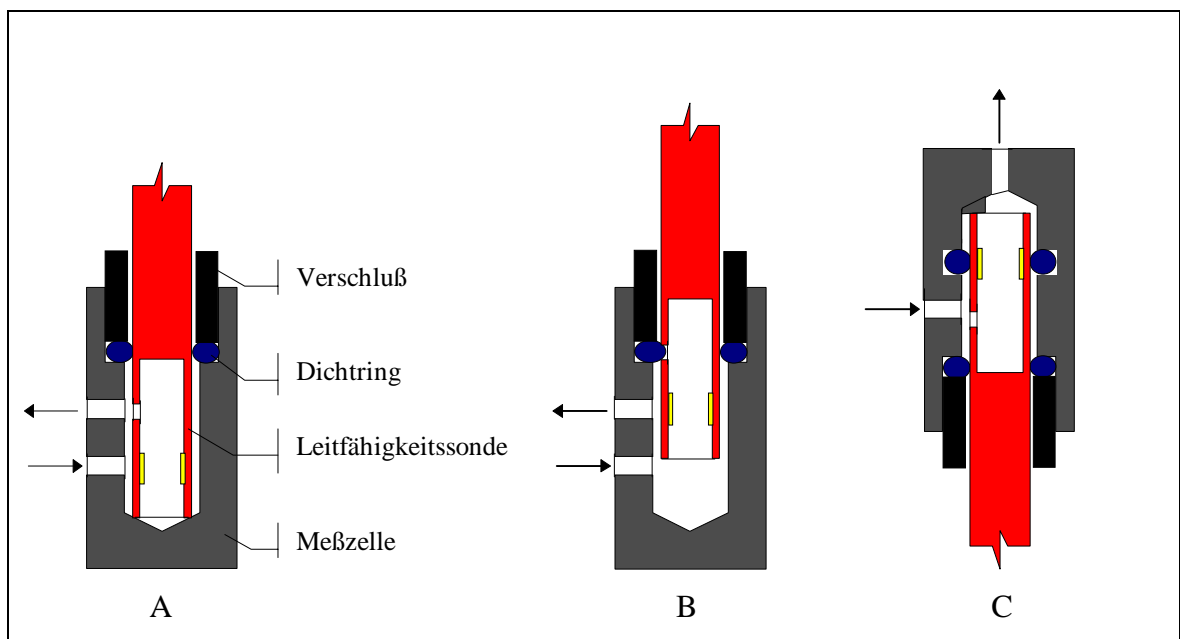


Bild 14 Schematische Darstellung der konstruktiven Ausbildung der Leitfähigkeitsmeßzellen (unmaßstäblich):

A - zu tiefe Einbaulage der Elektrode, B - zu hohe Einbaulage der Elektrode, C - verbesserte Gestaltungsvariante; Erläuterungen im Text

Als weitere Einflußgröße kann nicht ausgeschlossen werden, daß im System verbliebene Luftblasen die Ausströmöffnungen der Leitfähigkeitselektrode in ihrem Fließquerschnitt einschränken. Denkbar wäre dieser Effekt auch durch einen Pfropf auf Grund von Dichteunterschieden des Fluids.

Wenn eine Querschnittsverringerung auftritt, so führt das zu einer Kurzschlußströmung durch den Ringraum zwischen Elektrode und Meßzelle und somit ebenfalls zu einer ungenügenden Anströmung der Kontakte innerhalb der Elektrode. Bild 14 C zeigt eine konstruktive Variante, die sowohl eine definierte Einbaulage, eine Zwangsdurchströmung der Elektrode, als auch die selbsttätige Entlüftung der Meßzelle gewährleisten würde.

Die Erfahrungen aus den durchgeführten Versuchen zeigen, daß es nur sehr selten gelingt, die im System enthaltene Luft mit der Befüllung vollständig zu verdrängen. Es ist deshalb notwendig, die Anlage im Anschluß an die Befüllung im Außenkreislauf zu betreiben. (s. Abschnitt 5.1.1). Im System verbleibende Luftblasen können durch unzureichende Anströmung der Meßsonden die Qualität der Meßwerte sonst erheblich beeinträchtigen.

#### *6.3.1.3 Randgängigkeit der Strömung*

Die Randgängigkeit kann vernachlässigt werden, wenn das Verhältnis Rohrdurchmesser zu Partikeldurchmesser größer ca. 50 ist (s. Abschnitt 2.1.3). Für die Edelstahlzellen mit Durchmesser  $D_g = 81$  mm wurde diese Bedingung in allen Versuchen erfüllt. Dagegen muß bei den Teflonzellen mit Durchmesser  $D_k = 26$  mm für die beiden größten Sandfraktionen von einer Randgängigkeit der Strömung ausgegangen werden. Daraus leitet sich ab, daß die Teflonzellen auf Grund ihres kleinen Rohrdurchmesser nicht für kinetische Untersuchungen verwendet werden sollten.

Zur Veranschaulichung sind in Bild 15 die nach Formel (1) auf die mittleren Leerrohrgeschwindigkeiten bezogenen örtlichen Geschwindigkeiten für die in den Versuchen eingesetzten Sandfraktionen und den beiden verwendeten Zellengrößen dargestellt.

In den durchgeführten Versuchen wurden die Teflonzellen nur zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität verwendet. Bei diesen Versuchen wird kein negativer Einfluß einer möglichen Strömungsrandgängigkeit auf die Versuchsergebnisse erwartet, da für jede Versuchsphase ein mehrstündiger Kreislaufbetrieb erfolgte.

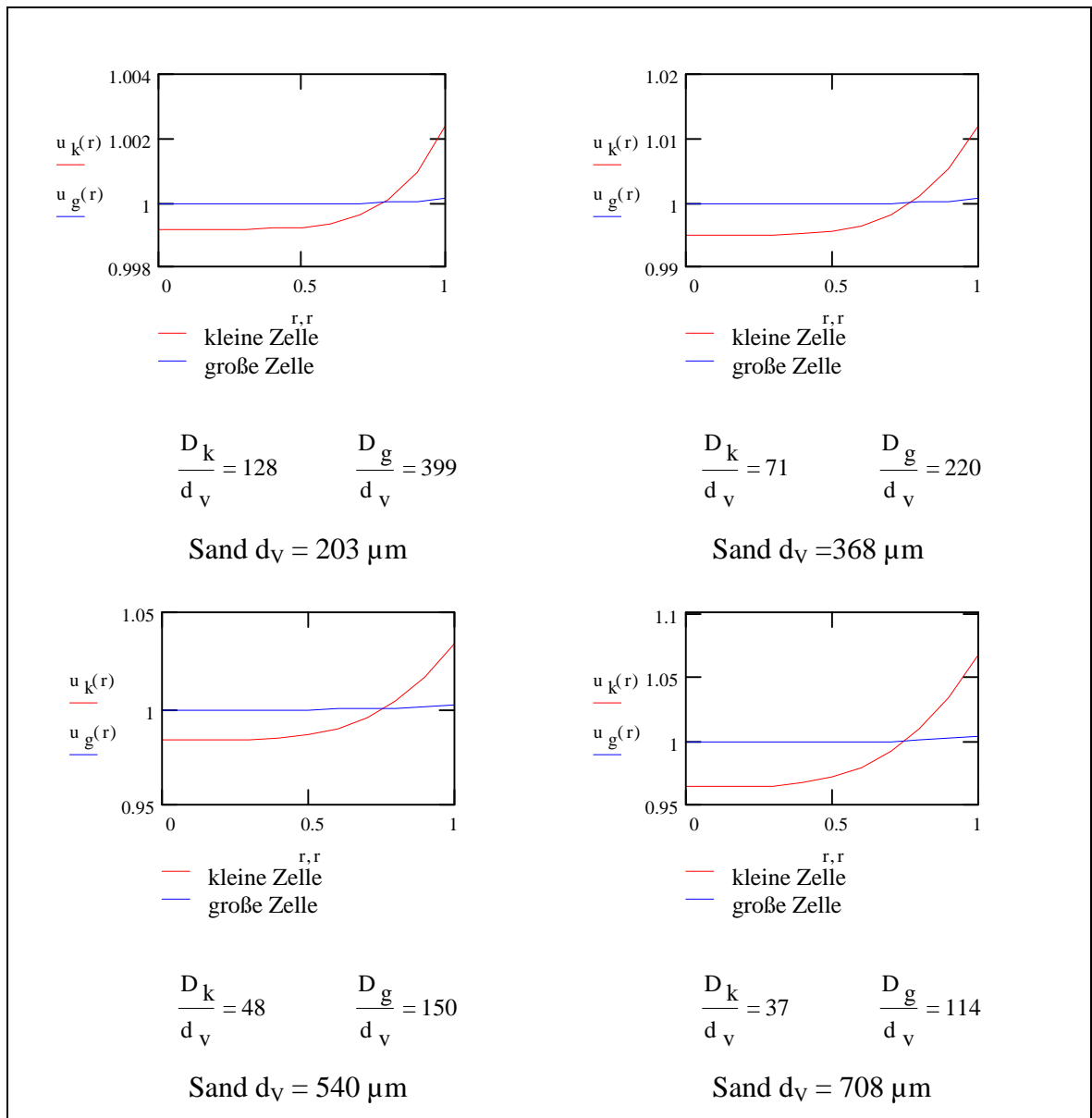


Bild 15 Darstellung der bezogenen örtlichen Geschwindigkeit über den bezogenen Radius für die Rohrdurchmesser  $D_k = 26 \text{ mm}$  und  $D_g = 81 \text{ mm}$  und die verwendeten Sandfraktionen ohne Berücksichtigung der Wandreibung

#### 6.3.1.4 Ionenaustauscheffekte

Als mögliche Nebenreaktionen der Lösungsversuche sind Einflüsse durch Austauschvorgänge an den Oberflächen der Feststoffmatrix vorstellbar. In Vorbereitung der Versuche wurde deshalb die Kationenaustauschkapazität der verwendeten Sandfraktionen bestimmt (s. Abschnitt 4.1.3). Diese fällt erwartungsgemäß sehr klein aus, weil die spezifische Oberfläche bei Sand um Größenordnungen kleinere Werte als bei Tonmineralen usw. erreicht. Da aus den analytischen Bestimmungen der bei den Lösungsversuchen

angefallenen Proben keinerlei Hinweise auf Verschiebungen der Ionenbilanzen erkennbar sind, wird der Einfluß von Ionenaustauscheffekten durch die Feststoffmatrix als vernachlässigbar eingeschätzt.

### 6.3.1.5 Abbruchkriterium der Versuche zum Stoffübergang

Laut Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Lösungskinetik werden die Versuche abgebrochen, wenn der massebezogene Stoffübergangskoeffizient  $\beta_m$  um mindestens zwei Größenordnungen gefallen ist. Erfahrungsgemäß ist dieser Zustand bei einer Restleitfähigkeit  $< 100 \mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht. Mit den durchgeführten Versuchen wurde die Gültigkeit des Abbruchkriteriums überprüft. Bei allen Versuchen wurden 7,70 g Gips eingesetzt. Die Verunreinigungen des Gipses belaufen sich auf ca. 12 Masse-% (s. Abschnitt 4.2.5). Daraus resultiert eine Nettoeinwaage von ca. 6,75 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus den Mittelwerten der Calcium- und Sulfatstoffmengen sowie den Volumina der Proben wurde die eluierte Menge an  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  berechnet. Diese Werte stimmen mit der Nettoeinwaage sehr gut überein (s. Bild 16), so daß eine nahezu vollständige Herauslösung der eingesetzten Gipsmenge erreicht wurde. Das Abbruchkriterium wurde damit bestätigt.

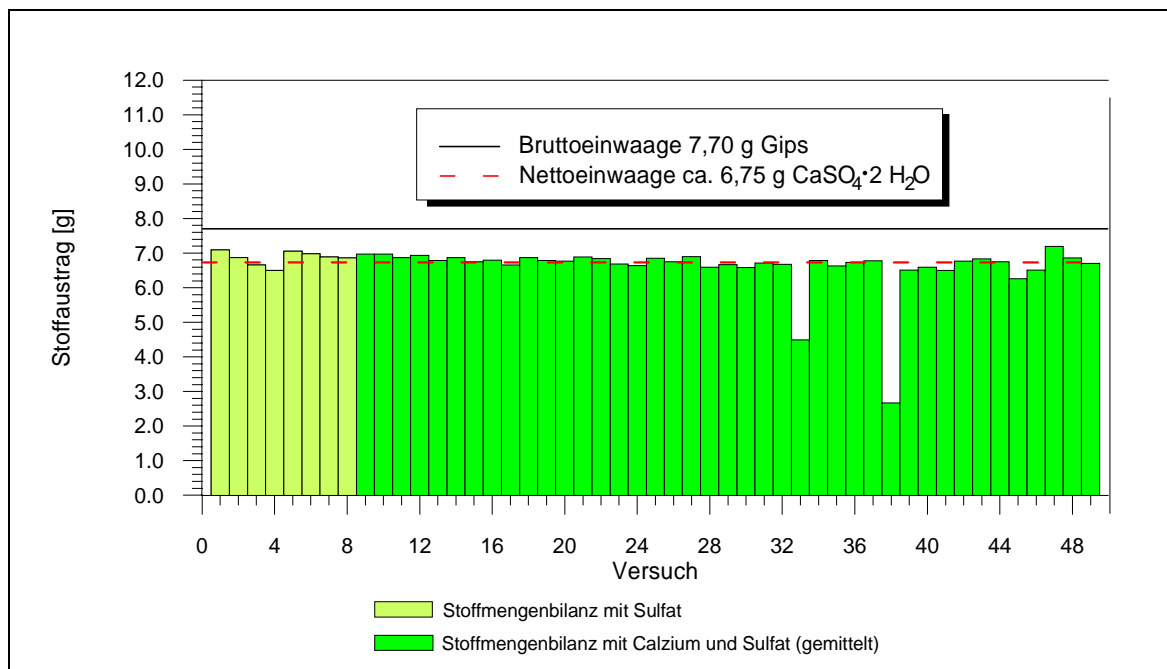


Bild 16 Darstellung des Gipsaustrages der Lösungsversuche



Für die Versuche G 01 - G 08 wurden nur die Sulfatkonzentrationen für die Berechnung des Stoffaustrages berücksichtigt, da bei den zugehörigen Proben die Analytikergebnisse einen deutlichen Kationenüberschuß ausweisen. Die Ursache für diese Verschiebung in der Ionenbilanz konnte rückwirkend nicht ermittelt werden. Bei diesen acht Versuchen befanden sich noch die Meßsonden für pH und Redoxpotential im System. Der damit verbundene Eintrag von Kaliumchlorid (s. Abschnitt 6.2) ist für die Verschiebung der Ionenbilanz durch Ionenaustauscheffekte zu gering, zumal die für die verwendete Sandfraktion bestimmte Kationenaustauschkapazität wesentlich kleiner als die Differenz in der Ionenbilanz ausfällt. Bei den Versuchen G 33 und G 38 wurde kein vollständiger Stoffaustrag erreicht. Diese Versuche mußten durch Ausfälle der Pumpenantriebe vorzeitig abgebrochen werden.

### 6.3.2 Einflußgrößen auf den Stoffübergang

#### *6.3.2.1 Allgemeine Bewertungskriterien der Versuchsergebnisse*

Die Auswertung der Versuche zur Stoffübergangskinetik erfolgt mit den in Abschnitt 3.2 angegebenen Beziehungen über Tabellenkalkulation. Zielgröße dieser Berechnung ist der mittlere Stoffübergangskoeffizient  $\beta$ . Der typische Verlauf der Kurve des Stoffübergangskoeffizienten während der Gipslösung im Teildurchlauf ist in Bild 17 dargestellt. Der erste Kurvenabschnitt ist für die Auswertung nicht verwendbar, da dieser Bereich durch die Störung des Lösungsgleichgewichtes mit dem Wechsel vom Kreislaufbetrieb in den Teildurchlauf geprägt ist. Die Zeitspanne bis zum Abklingen der Störung (Einstellung des Fließgleichgewichtes) wird mit den Gleichungen (46) und (47) abgeschätzt.

Für den sich anschließenden Abschnitt mit relativ konstantem Kurvenverlauf erfolgt die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten durch Mittelwertbildung. Mit diesem Wert und dem Durchmesser der verwendeten Sandfraktion (Äquivalentdurchmesser volumengleicher Kugeln) errechnet sich nach Gleichung (16) die jeweils angegebene SHERWOOD-Zahl. Der Fehler aus dem vereinfachten Ansatz zur Abnahme der reaktiven Oberfläche (Gleichungen (40) bis (43)) wirkt sich in diesem Kurvenabschnitt kaum aus.

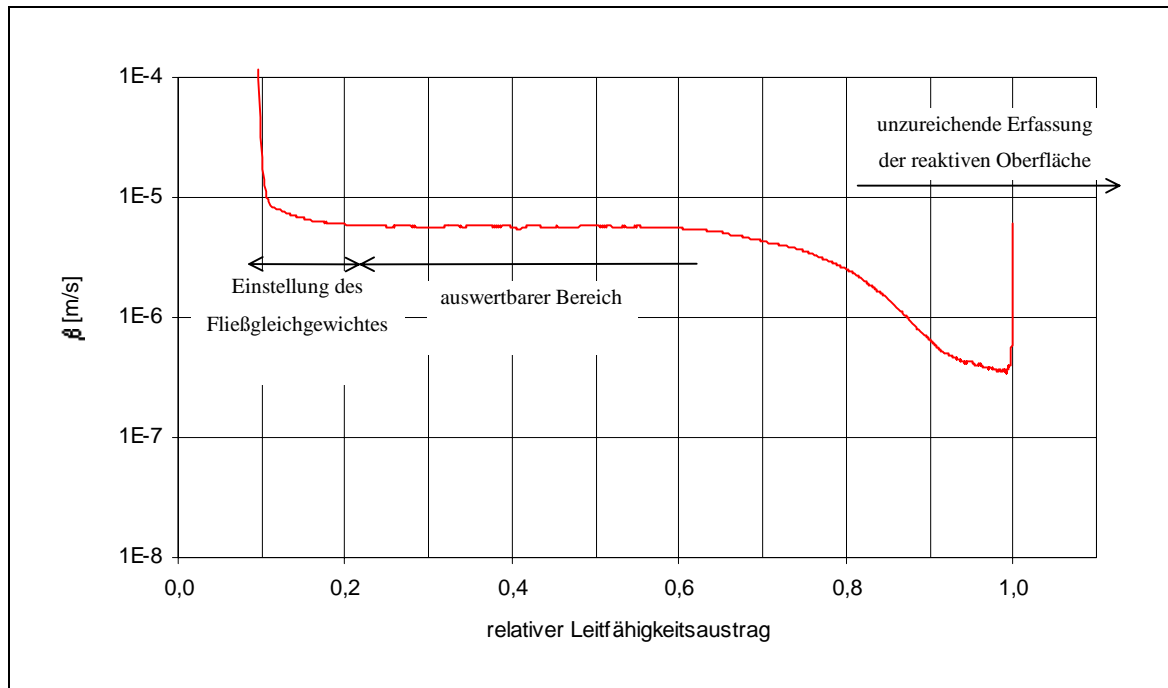


Bild 17 Charakteristische Entwicklung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  während des Lösungsversuches

Zum Ende des Versuchs geht die Anzahl der Gipspartikeln und damit die reaktive Oberfläche gegen Null. Diese Abnahme führt zum starken Fallen der Kurve. Das Ansteigen des Grafen kurz vor Abbruch des Versuches wird auf eine Differenz zwischen der tatsächlich vorhandenen und der berechneten Oberfläche der Gipspartikeln zurückgeführt. Der vereinfachte Ansatz zur Berechnung der Oberfläche beschreibt zu Versuchsende nicht mehr den Systemzustand.

Für die meisten Versuchsanordnungen wurden Wiederholungsversuche durchgeführt. Beim Vergleich der jeweiligen Versuchsparameter fällt auf, daß es nicht immer gelungen ist, identische Versuchsbedingungen zu schaffen. Eine Variation der Packungsporosität war im Rahmen dieser Arbeit nicht beabsichtigt. Die aufgetretenen Streuungen resultieren aus dem grundsätzlichen Problemen der Herstellung gleichartiger Schüttschichten insbesondere bei unregelmäßig geformten Partikeln.

Am Beispiel der Versuche G 18, G 22 und G 43 ist in Bild 18 erkennbar, daß die Porosität offensichtlich auf den Stoffübergang Einfluß nimmt. Für den nachfolgenden Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihe werden deshalb die Versuche mit möglichst identischen Porositäten herangezogen.

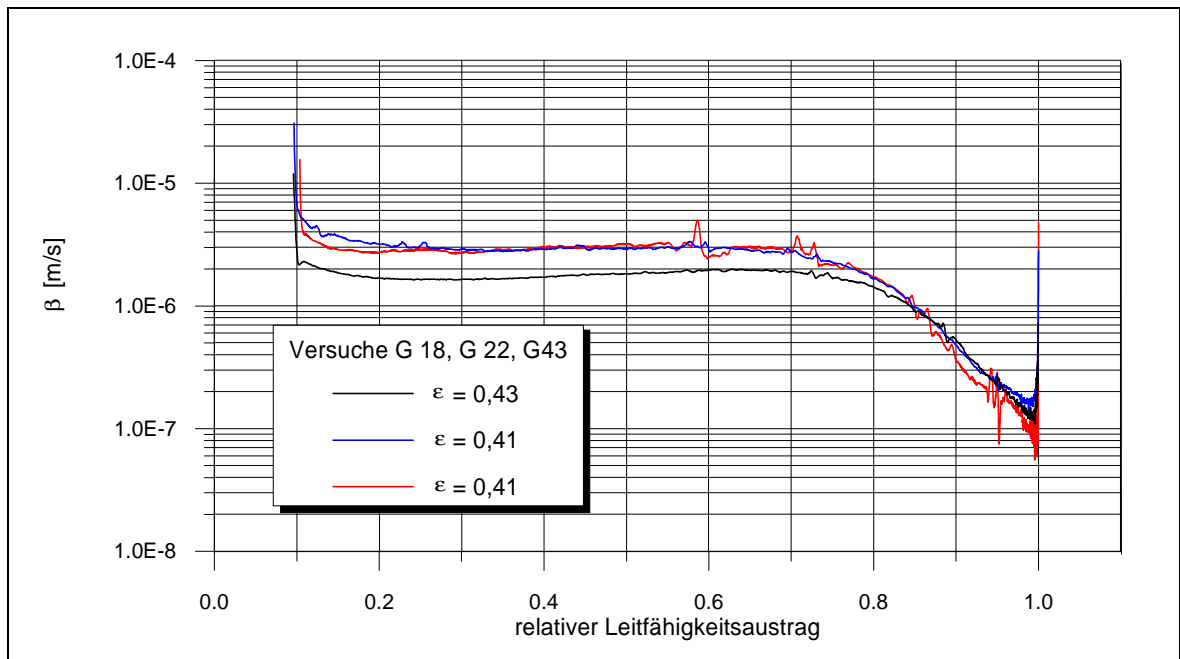


Bild 18 Einfluß der Porosität auf den Stoffübergang am Beispiel Versuche G18, G22 und G43

### 6.3.2.2 Einfluß der reaktiven Oberfläche

Mit den vier Gipsfraktionen wurden 15 Versuche durchgeführt (vgl. Bild 9 und Tabelle 15). Davon können die Versuche G 03, G 06 und G 07 nicht zur Auswertung verwendet werden. Bei Versuch G 03 wurde durch den Ausfall eines Magnetventils und bei den beiden anderen Versuchen durch die unzureichende Anströmung der Leitfähigkeitssonden die Messung beeinträchtigt.

Aus Bild 19 ist eine gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe von drei Gipsfraktionen ersichtlich. Damit wird die Gültigkeit der Randbedingungen für die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten (s. Abschnitt 3.2) bestätigt. Der Stoffübergangskoeffizient ist im auswertbaren Kurvenabschnitt nicht von der Größe der reaktiven Oberfläche abhängig.

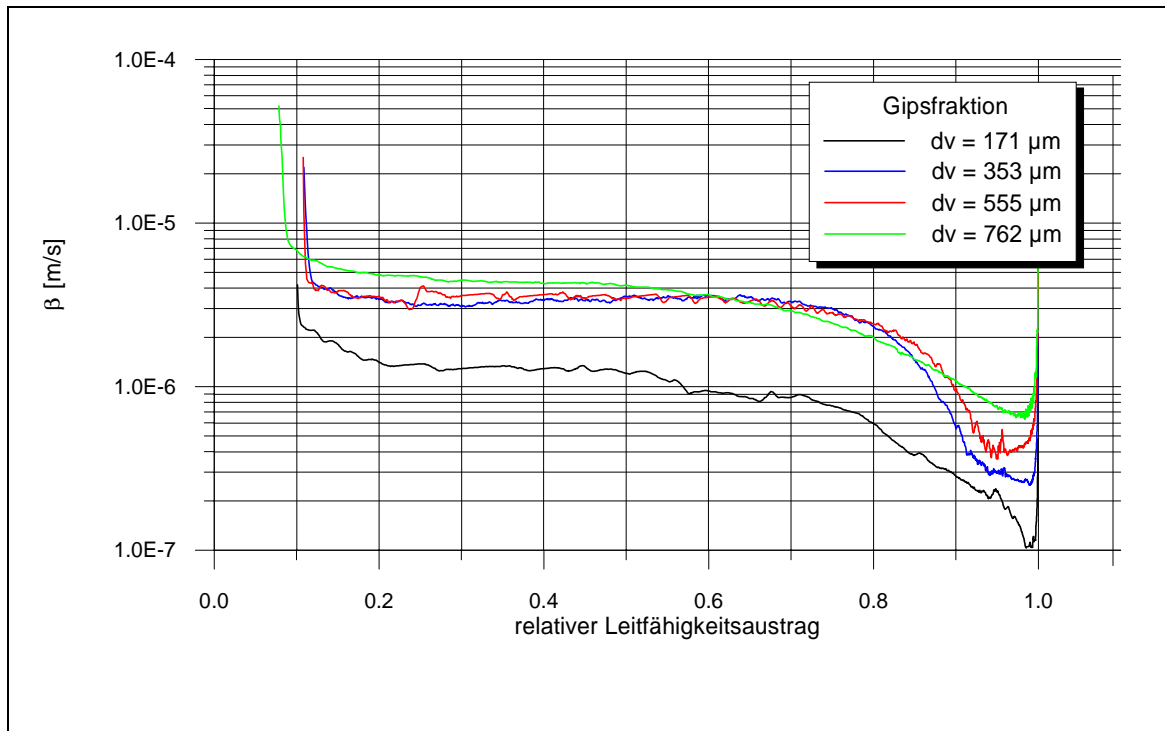


Bild 19 Einfluß der reaktiven Oberfläche auf den Stoffübergang am Beispiel der Versuche G08, G10, G11 und G12

Der abweichende Verlauf der Kurve der kleinsten Gipsfraktion ist auf die geringere Genauigkeit der bestimmten Korngröße und Kornoberfläche zurückzuführen. Schon bei der Klassierung dieser Fraktion traten Probleme auf (s. Abschnitt 4.2.2). Auch die weitere Handhabung (z.B. bei der Zähl-Wiege-Methode zur Bestimmung des Äquivalentdurchmessers volumengleicher Kugeln) gestaltete sich schwierig. Die für diese Kornfraktion bestimmte Sphärizität weist auf die stärkste Abweichung von der Kugelform aller eingesetzten Gipsfraktionen hin. Für die weitere Auswertung werden die Versuche G 01, G 05 und G 12 deshalb nicht verwendet.

### 6.3.2.3 Einfluß der Teilaustauschrate

Zum Einfluß der Teilaustauschrate wurden 10 Versuche durchgeführt (s. Bild 9 und Tabelle 15). Der Versuch G 06 wird wegen unzureichender Durchströmung der Leitfähigkeitssonde nicht zur Auswertung verwendet.

Mit Vergrößerung der Teilaustauschrate erhöht sich der dem System zugeführte Anteil an entionisiertem Wasser. Dadurch sinkt die Systemkonzentration  $c$  auf ein niedrigeres Niveau. Dieser Zusammenhang wird mit Gleichung (32) (s. Abschnitt 3.2) erfaßt. Auf den erhöhten

Konzentrationsgradienten ( $c_S - c$ ) muß das System mit einer größeren Konzentrationsdifferenz  $\Delta c$  in der Säule reagieren. Durch Umstellen von Gleichung (39) wird diese Abhängigkeit verdeutlicht.

$$\Delta c = \frac{S_P}{Q_R} \cdot \beta \cdot (c_S - c) \quad (72)$$

Wie in Bild 20 eindeutig zu erkennen ist, nimmt aber auch der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  mit steigender Teilaustauschrate zu.

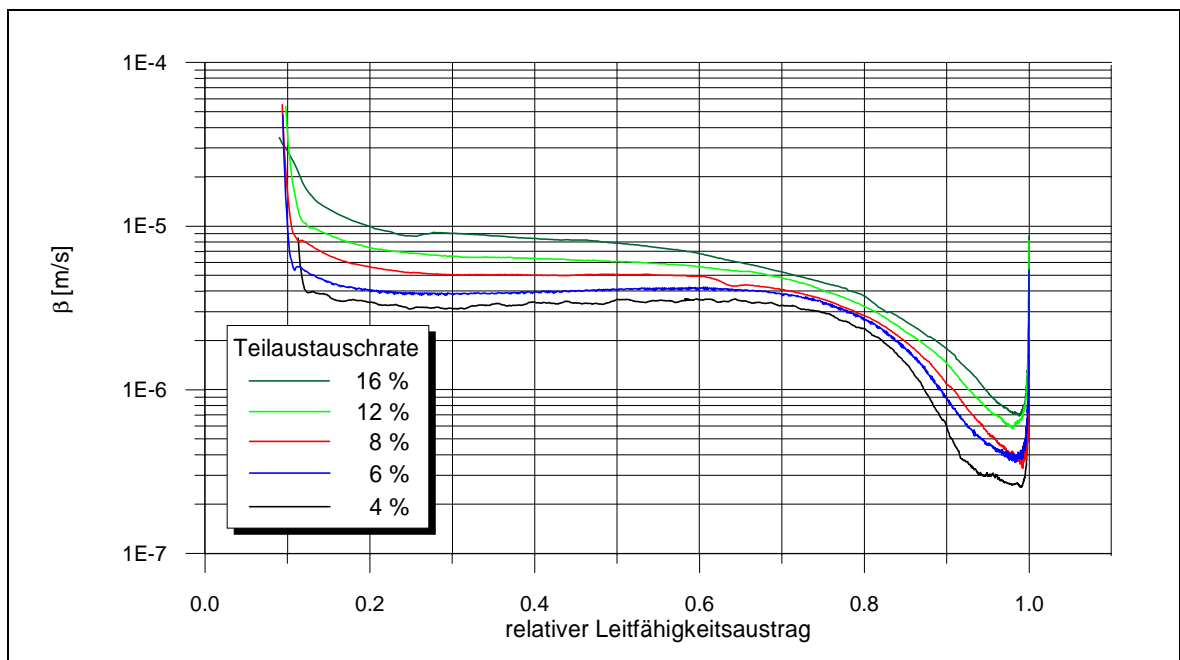
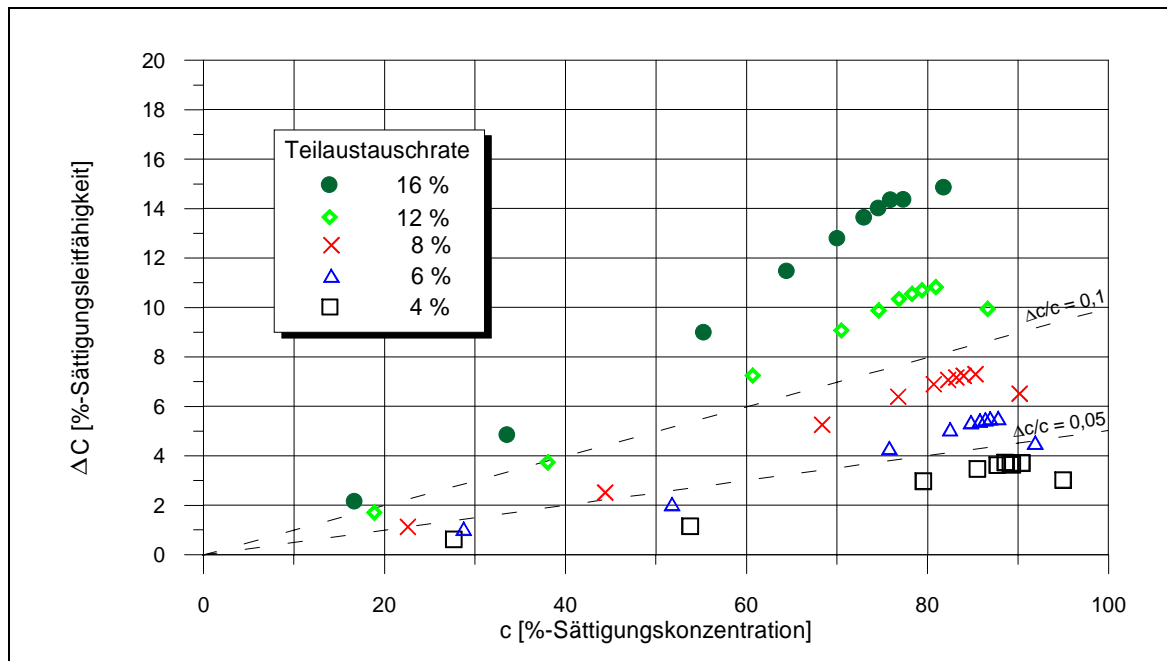


Bild 20 Einfluß der Teilaustauschrate auf den Stoffübergang am Beispiel der Versuche G11, G13, G14, G15 und G16

Da nach Gleichung (30) der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  den Quotienten aus Diffusionskoeffizient  $D_{AB}$  und Grenzschichtstärke  $\delta$  bildet, muß dieser Effekt durch die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten verursacht sein. Damit wird auch deutlich, daß die in Abschnitt 4.3 für unendliche Verdünnung abgeschätzten Diffusionskoeffizienten für das betrachtete System unsicher sind. Mit einer Teilaustauschrate von 4 % wurden die Versuche immer relativ nah an der Sättigungskonzentration gefahren. Die Versuchsführung mit kleinen Teilaustauschraten ergibt sich aus der Randbedingung  $\Delta c \ll c$  für den Differentialreaktor. In Bild 21 sind für fünf verschiedene Teilaustauschraten die Konzentrationsdifferenzen  $\Delta c$  über den Systemkonzentrationen  $c$  für Punkte gleichen relativen Leitfähigkeitsaustrages aufgetragen. Die Zunahme von  $\Delta c$  mit der Teilaustauschrate ist gut ersichtlich.

Bild 21 Änderung der Konzentrationsdifferenz  $\Delta c$  mit der Teilaustauschrate

Mit steigender Teilaustauschrate wird der Gültigkeitsbereich der Auswertungsmethodik für den Differentialreaktor (s. Abschnitt 3.2) verlassen. Die Versuche mit  $\alpha = 12\%$  und  $\alpha = 16\%$  weisen während des gesamten Versuches Konzentrationsdifferenzen in der Säule  $> 10\%$  der Kreislaufkonzentration auf. Ein Verlassen des Gültigkeitsbereiches kann für diese Versuche nicht ausgeschlossen werden.

#### 6.3.2.4 Einfluß des pulsierenden Förderstromes der Schlauchpumpen

Die Untersuchung dieser Problemstellung wurde mit acht Versuchen (s. Bild 9 und Tabelle 15) in der Form vorgenommen, daß bei einer Versuchsanordnung die Durchströmung der Schüttung auf Grund eines hydraulischen Gefälles und bei den Parallelversuchen durch den Förderstrom der Schlauchpumpen erfolgte. Da bei der Versuchsanordnung zur Durchströmung mittels hydraulischen Gefälles kein Kreislaufbetrieb erfolgen kann, mußten die acht Versuche im Volldurchlauf (Teilaustauschrate 100 %) ausgeführt werden. Für diesen Zustand sind die Randbedingungen des Differentialreaktors nicht mehr gültig. Die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten erfolgte deshalb mit der Gleichung

$$\beta = \frac{Q_R}{S_P} \cdot \ln \left( \frac{c_S}{c_S - c_1} \right). \quad (73)$$

Die Abschätzung der Oberflächenabnahme der Gipspartikeln mit Gleichung (43) berücksichtigt nicht den im Volldurchlauf sich ausbildenden Konzentrationsgradienten innerhalb der Säule. Dieser Fehler wird vernachlässigt, da er in beide Versuchsanordnungen gleichermaßen eingeht. Zielgröße dieser Versuche ist nicht der Stoffübergangskoeffizient an sich, sondern es werden mögliche Unterschiede im Versuchsverlauf betrachtet.

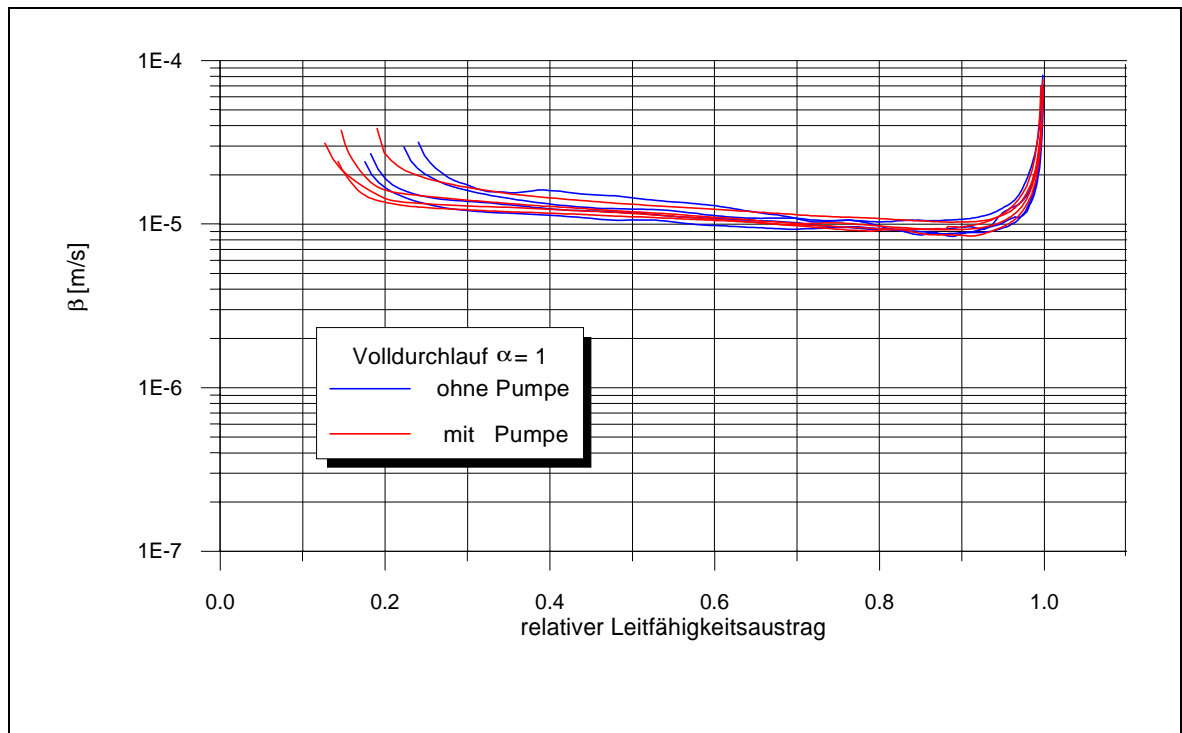


Bild 22 Vergleich der Stoffübergangskoeffizienten bei Durchströmung des Festbettes mittels Schlauchpumpe und hydraulischen Gefälles

Die in Bild 22 dargestellten Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Die geringen Streuungen werden durch Abweichungen der Porengeschwindigkeiten sowie bei den Durchströmungen ohne Pumpe durch Temperaturschwankungen hervorgerufen. Der pulsierende Förderstrom der Schlauchpumpen hat keinen erkennbaren Einfluß auf die Herauslösung der Gipspartikeln. Auf Grund des wesentlich größeren Durchmessers der Säule ist davon auszugehen, daß die in den Zuleitungen wahrnehmbaren Schwankungen des Förderstromes innerhalb der Säule vernachlässigbar klein sind.

### 6.3.2.5 Einfluß strömungsmechanischer Parameter

#### 6.3.2.5.1 Variation der Strömungsgeschwindigkeit

Von den 14 Versuchen (s. Bild 9 und Tabelle 15) zum Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit können die Versuche G 06 und G17 nicht zur Auswertung verwendet werden. Bei Versuch G 06 war die Durchströmung der Leitfähigkeitssonde unzureichend (s. Abschnitt 6.3.1.2). Die Leitfähigkeitsmessung bei Versuch G 17 wurde vermutlich durch im System verbliebene Luftblasen gestört.

Die Veränderung der Strömungsgeschwindigkeiten wurde über unterschiedliche Drehzahlen der Pumpen erreicht. Diese können über Potentiometer eingestellt werden. Die Skalierung der Potentiometer diente als Bezugsgröße für die Pumpendrehzahl. Die Versuche wurden bei den Einstellungen 4, 6, 8 und 10 durchgeführt. Da die maximalen Förderströme der vier Pumpen nicht die gleichen Werte erreichen, ergeben sich bei gleichen Potentiometereinstellungen geringe Abweichungen der erzielten Leerrohrgeschwindigkeiten für die vier Batchsysteme. Bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen sind die geringen Streuungen der ermittelten Stoffübergangskoeffizienten bei den Wiederholungsversuchen auf die Schwankungen der Leerrohrgeschwindigkeiten zurückzuführen.

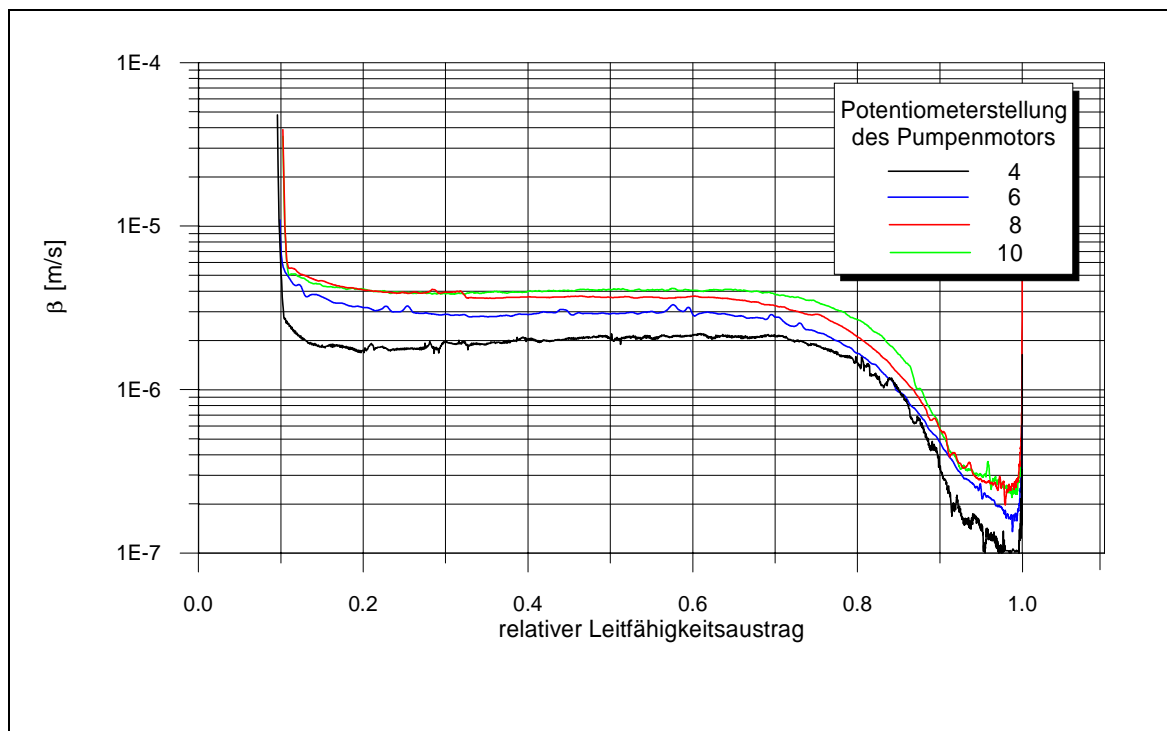


Bild 23 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf den Stoffübergang am Beispiel der Versuche G22, G25, G29 und G35



In Bild 23 sind die Kurven der Stoffübergangskoeffizienten der Versuche G 22, G 25, G 29 und G 35 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß mit steigender Strömungsgeschwindigkeit der Stoffübergang intensiviert wird. Die Ursache ist in der Abhängigkeit der Grenzschichtstärke von der Strömungsgeschwindigkeit zu sehen. Bei stärkerer Anstömung reduzieren sich durch dünnere Grenzschichten und kleinere Strömungstoträume in den Zwickeln angrenzender Partikeln die Diffusionswege, die bei der Lösung von Gips den begrenzenden Faktor darstellen.

#### 6.3.2.5.2 Variation der Korngröße der Feststoffmatrix

Mit vier verschiedenen Sandfraktionen wurden 17 Versuche durchgeführt (vgl. Bild 9 und Tabelle 15). Der Versuch G 06 wird wegen unzureichender Durchströmung der Leitfähigkeitssonde nicht zur Auswertung verwendet. Die Versuche G 33 und G 38 mußten durch defekte Pumpenantriebe vorzeitig abgebrochen werden.

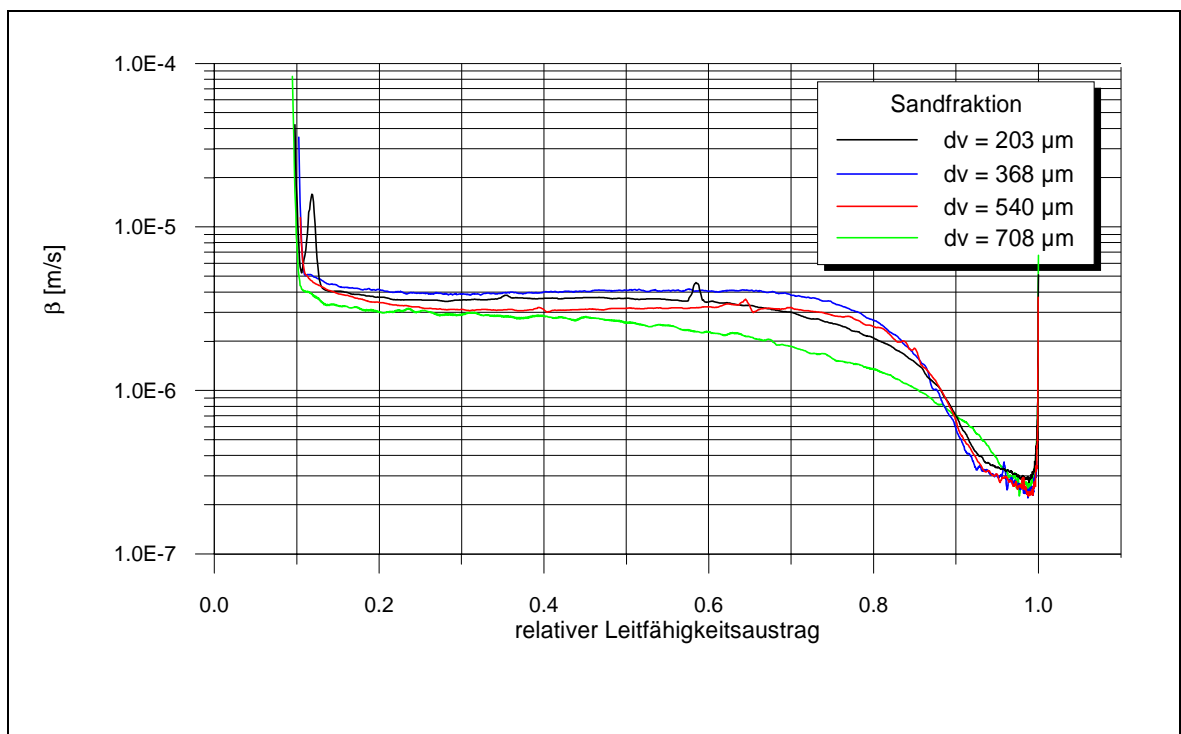


Bild 24 Einfluß der Partikelgröße der Feststoffmatrix auf den Stoffübergang am Beispiel der Versuche G24, G29, G34 und G42

Das Korngerüst der Sandpartikeln bestimmt wesentlich die hydraulischen Verhältnisse in der Schüttung. Da in den Versuchen eng klassierte Sandfraktionen verwendet wurden, ist von ähnlichen Packungsstrukturen auszugehen.

Die Kurven der Stoffübergangskoeffizienten der Versuche G 24, G 29, G 34 und G 42 sind in Bild 24 zum Vergleich dargestellt. Diese Abbildung zeigt, daß mit den verwendeten Sandfraktionen kein wesentlicher Einfluß auf den Stoffübergang ausgeübt wird. Die vier Kurven liegen dicht beieinander.

#### 6.3.2.6 Anpassung der Ähnlichkeitsbeziehung

Die Abschätzung von Stoffübergangsproblemen erfolgt mit der allgemeinen Gleichung (15). Die dimensionslose Kennzahl des Stoffübergangs (SHERWOOD-Zahl) ist demnach eine Funktion der REYNOLDS-Zahl, der SCHMIDT-Zahl sowie weiterer Konstanten (bei schwach durchströmten Schütttschichten nach PFEFFER/HAPPEL auch der Porosität).

$$Sh = f(Re, Sc, x) \quad (74)$$

Mit den durchgeführten Versuchen wurden die Parameter Strömungsgeschwindigkeit und charakteristische Länge (Korndurchmesser der Sandfraktionen  $d_v$ ) variiert. Diese werden mit der REYNOLDS-Zahl nach Gleichung (5) erfaßt. Es erfolgten keine Versuche zur Veränderung der SCHMIDT-Zahl, da die Bestimmung dieser Stoffkonstante mit der nur grob möglichen Abschätzung des Diffusionskoeffizienten unsicher bleibt. Ebenso ist die Untersuchung einer möglichen Abhängigkeit des Stoffübergangs von der Porosität nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die aufgetretenen Streuungen geben aber Hinweise auf einen derartigen Zusammenhang.

Die Anpassung der Ähnlichkeitsbeziehung erfolgt in der Form

$$Sh = x \cdot Re^m \quad (75)$$

Mit dem Faktor  $x$  werden alle weiteren Einflußgrößen zusammengefaßt. Eine detailliertere Anpassung der Ähnlichkeitsbeziehung ist erst nach weiteren Untersuchungen möglich.

Für die Darstellung in Bild 25 wurden die Versuche G2, G4, G8-G11, G21-G26, G29, G30, G32-G38 und G42-G44 verwendet.

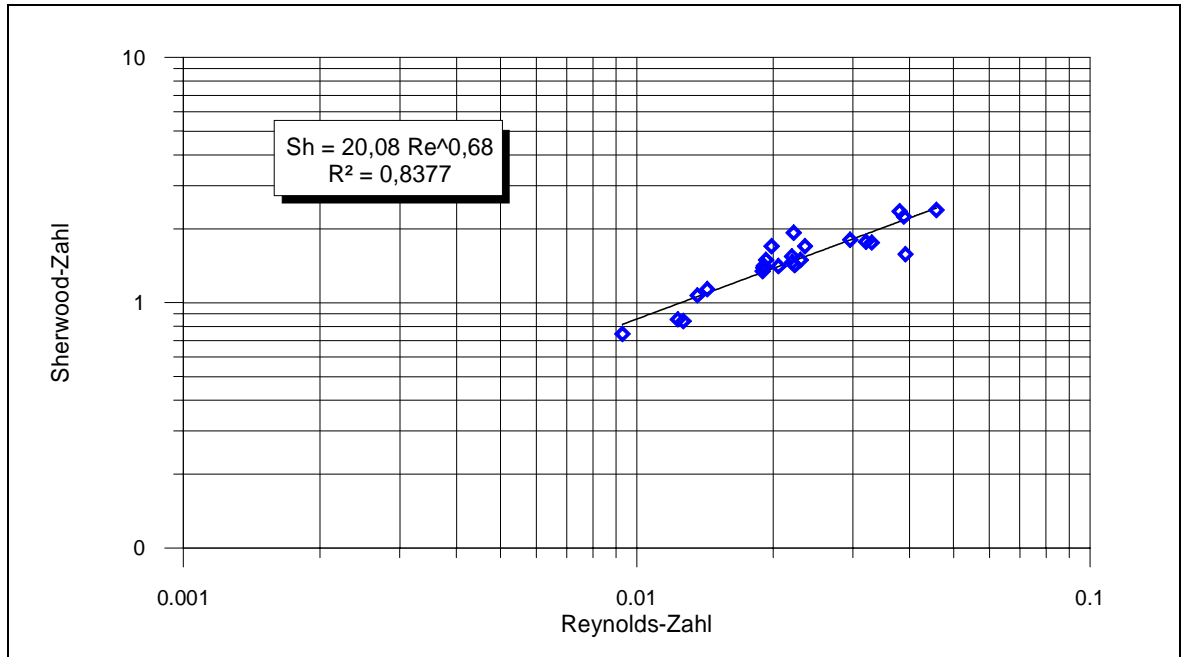


Bild 25 Ausgleichsfunktion für mittlere Sherwood-Zahlen in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl für Lösungsversuche von Gips mit  $\alpha = 0,04$

Die aus den Meßwerten berechnete mittleren SHERWOOD-Zahlen werden mit der Gleichung

$$Sh = 20,08 \cdot Re^{0,68} \quad (76)$$

in guter Weise ausgeglichen. Der Einfluß der REYNOLDS-Zahl wird dabei in fast identischer Form wie bei der von WILLIAMSON vorgeschlagenen Beziehung (28) wiedergegeben. Mit einem Koeffizientenvergleich der Gleichung (28) läßt sich Gleichung (76) bei  $\varepsilon = 0,41$  und  $Sc = 2000$  in der Form

$$Sh = 2,01 \cdot \varepsilon \cdot Re^{0,68} \cdot Sc^{0,42} \quad (77)$$

darstellen.

## 7 Zusammenfassung

Mit Modellsystemen aus Quarzsand und Gips erfolgte die Untersuchung von Stoffübergangsvorgängen in Kippengrundwasserleitern im Labormaßstab. Die dafür notwendigen Versuche wurden auf Grundlage der am Lehrstuhl Wassertechnik entwickelten Untersuchungsmethodik mit einer REV-Fluidzirkulationsanlage durchgeführt. Zielgröße der Versuchsreihen bildete die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten bei verschiedenen Randbedingungen.

Für die Versuchsführung mit der REV-Fluidzirkulationsanlage wurden aus den Ausgangsmaterialien Sand und Gips jeweils vier Siebfractionen hergestellt. Da die mathematische Beschreibung dieser unregelmäßig geformten Partikeln in Größe und spezifischer Oberfläche nur über Vereinfachungen möglich ist, mußten dafür geeignete Methoden gefunden werden. Die Charakterisierung der Partikelgröße erfolgte über die Äquivalentdurchmesser volumengleicher Kugeln, die mit der Zähl-Wiege-Methode bestimmt wurden. Die Abschätzung der spezifischen Oberfläche der Gipsfractionen erfolgte mit fünf Methoden. Die Bestimmung aus den mittleren Projektionsflächen nach dem Theorem von CAUCHY wurde als am besten geeignet eingeschätzt. Weitere vorbereitenden Arbeiten umfaßten die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität der Sandfractionen sowie die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten für Gips in Wasser.

Die Untersuchung von Einflußgrößen auf den Stoffübergang war so angelegt, daß bei gleichartigen Schüttschichten in jeder Versuchsreihe ein Parameter variiert wurde. Die Vielfalt der Einflußgrößen auf den Stoffübergang in porösen Systemen erforderte eine Eingrenzung der zu untersuchenden Faktoren. Die Auswahl erfolgte einerseits im Hinblick auf mögliche Einflüsse des verwendeten Versuchsaufbaus und andererseits zur Anpassung bestehender Ähnlichkeitsbeziehungen zur Beschreibung von Stoffübergängen. Weiterhin dienten die Versuchsreihen der Überprüfung der bestehenden Arbeitsvorschriften zur Versuchsdurchführung und Auswertung.

In den Versuchsreihen wurden die Einflüsse:

- Teilaustauschrate
- pulsierender Förderström der Schlauchpumpen
- Größe der reaktiven Oberfläche
- hydraulische Parameter (erfaßbar über die REYNOLDS-Zahl)

untersucht.

Da mit den Ergebnissen dieser Versuche auch eine Bewertung möglicher Ionenaustausch-  
effekte beabsichtigt war, erfolgte im Rahmen von Vorversuchen eine Bestimmung der  
Kationenaustauschkapazität der Sandfraktionen mittels der REV-Fluidzirkulationsanlage.  
Dabei beobachtete Unstimmigkeiten im Versuchsverlauf erforderten weitere Untersuchungen  
zur Klärung der Ursachen.

Im Ergebnis der durchgeführten Versuchsreihen wurden die methodischen Grundlagen zur  
Bestimmung der Stoffübergangskinetik mit der REV-Fluidzirkulationsanlage bestätigt. Bei  
annähernd linearem Zusammenhang von Konzentration und Leitfähigkeit ermöglicht die  
Leitfähigkeitsmessung den Rückschluß auf die Konzentration an gelösten Stoffen. Die  
Lösungsreaktion im Teildurchlauf (bei kleinen Teilaustauschraten) wurde auf Grundlage des  
Differentialreaktors beschrieben. Die ermittelten Stoffübergangskoeffizienten ermöglichen  
somit die Bewertung von Einflußfaktoren auf den Stoffübergang.

Mit der Vergrößerung der Teilaustauschrate wurde ein proportionales Ansteigen des  
Stoffübergangskoeffizienten festgestellt. Die Ursache liegt in der Abhängigkeit des  
Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der freien Lösung begründet. Die  
Teilaustauschrate nimmt dadurch direkten Einfluß auf den Stoffübergang.

Der Vergleich der Reaktionskinetik bei der Durchströmung der Schüttschicht mittels  
hydraulischem Gefälle und dem pulsierenden Förderstrom der Schlauchpumpen zeigt fast  
identische Kurvenverläufe. Der Einfluß des pulsierenden Förderstrom auf den Stoffübergang  
wird als vernachlässigbar eingeschätzt.

Eine Veränderung der Größe der reaktiven Oberfläche wurde durch verschiedene  
Kornfraktionen des Gipses erreicht. Bei gleichen hydraulischen Verhältnissen ist keine  
signifikante Abhängigkeit von diesem Parameter zu erkennen.

Dieses Verhalten bestätigt den theoretischen Ansatz zur Bestimmung der Reaktionskinetik mit der Fluidzirkulationsanlage.

Die Veränderung der hydraulischen Verhältnisse wurde durch unterschiedliche Förderraten der Pumpen und durch die Verwendung von vier Sandfraktionen erreicht. Beide Größen werden mit der REYNOLDS-Zahl erfaßt. Diese wurde in Beziehung zur SHERWOOD-Zahl gesetzt, die den Stoffübergangskoeffizienten beinhaltet. Eine Regressionsanalyse ergab, daß die Ausgleichsgeraden mit der Funktion  $Sh = 20,08 Re^{0,68}$  beschrieben werden kann.

Die für die Sandfraktionen bestimmten Kationenaustauschkapazitäten erreichten nur sehr geringe Werte. In Übereinstimmung mit den Analytikergebnissen der Probelösungen sind Ionenaustauscheffekte bei Stoffübergängen in einer Sandmatrix vernachlässigbar klein.

Mit den durchgeführten Versuchen wurden auch Störeinflüsse der Fluidzirkulationsanlage auf die untersuchten Lösungsreaktionen festgestellt, die zum Teil mit einer geringfügig geänderten Versuchsführung vermieden werden könnten. Der pulsierende Förderstrom der Schlauchpumpen ruft eine Eintrag von Kaliumchlorid aus den Elektroden für pH und Redoxpotential in die Kreislauflösung hervor. Der damit verbundene Leitfähigkeitsanstieg überlagert die eigentlich untersuchte Lösungsreaktion. Für den überwiegenden Teil der durchgeführten Versuche wurden deshalb diese Elektroden aus den Systemen entfernt.

Die Durchströmung der Leitfähigkeitselektroden ist nur bei exakter Einbaulage gewährleistet. Geringe Abweichungen von dieser Position verringern die Anströmung der Elektroden so stark, daß die Meßwerte nicht den tatsächlichen Systemzustand wiedergeben.

Die Leitfähigkeitsmessung wird durch im System verbliebene Luftblasen gestört. Mit dem Betrieb der Anlage im Außenkreislauf zu Versuchsbeginn, kann eine vollständige Entlüftung erreicht werden.

Die starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsmessung erfordert isotherme Bedingungen für die gesamten Versuchsverlauf, zumal eine Temperaturkorrektur der Meßwerte für den derzeitigen Versuchsaufbau nicht möglich ist.

Die Bestimmung der Packungsporosität über die Volumenbilanz führt zu deutlich streuenden Werten. Mit einer Berechnung über die Packungs- und Feststoffdichte können zuverlässigere Werte bestimmt werden.

### Ausblick

Mit den durchgeführten Versuchen zeichnen sich weitere Einflußgrößen auf den Stoffübergang ab, deren Untersuchung Gegenstand zukünftiger Arbeiten mit der REV-Fluidzirkulationsanlage bilden könnte. Für eine detailliertere Anpassung der Ähnlichkeitsbeziehung sind Versuche zum Einfluß der Porosität auf den Stoffübergang notwendig. Dafür bieten sich Mischungen verschiedener Kugelfractionen (z.B. Glasperlen) als Feststoffmatrix an, da dann die Schwierigkeiten der Beschreibung unregelmäßig geformter Partikeln vermieden werden können. Weiterhin ist zur genaueren Anpassung der Ähnlichkeitsbeziehung die Abhängigkeit von der SCHMIDT-Zahl zu erfassen. Dieser Stoffwert beinhaltet den Diffusionskoeffizienten, welcher für die betrachteten Versuchsbedingungen derzeit nur näherungsweise abgeschätzt werden konnte.

## 8 Thesen

- I. Die Bestimmung der Lösungskinetik von Gips erfolgte mit einer REV-Fluidzirkulationsanlage im Teildurchlauf. Das System wird als Differentialreaktor betrachtet.
- II. Bei der Lösung von Gips kann über die Leitfähigkeit auf die Konzentration gelöster Stoffe geschlossen werden.
- III. Für die mathematische Erfassung der Abnahme der reaktiven Oberfläche während der Elution können Gipspartikeln als Kugeln betrachtet werden. Der damit verbundene Fehler wirkt sich erst zu Versuchsende aus.
- IV. Mit der Variation einzelner Versuchsparameter wurden Einflußgrößen auf den Stoffübergang untersucht. Ziel dieser Untersuchungen stellte die Anpassung einer Ähnlichkeitsbeziehung an die Versuchsbedingungen dar. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:
- V. Bei Stoffübergängen in einer Sandmatrix ist der Einfluß von Ionenaustauscheffekten vernachlässigbar.
- VI. Die Höhe der Teilaustauschrate beeinflusst die Lösungskinetik. Ursache ist die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Bei zu hohen Teilaustauschraten (orientierend > 10 %) werden außerdem die Randbedingungen des Differentialreaktors verlassen.
- VII. Der pulsierende Förderstrom der Schlauchpumpen nimmt keinen direkten Einfluß auf die Lösungsreaktion. Indirekt führt er zum Kaliumchlorideintrag aus den pH- und Redoxelektroden in die Kreislauflösung und damit zum Leitfähigkeitsanstieg.



- 
- VIII. Die hydraulischen Verhältnisse wurden durch Verwendung verschiedener Sandfraktionen und durch unterschiedliche Förderraten der Pumpen variiert. Beide Größen wurden über die Reynolds-Zahl erfaßt und in Beziehung zur Sherwood-Zahl gesetzt. Die Funktion  $Sh = 20,08 Re^{0,68}$  gibt den Zusammenhang beider Ähnlichkeitskennzahlen in guter Weise wieder.
- IX. Die Berechnung der Packungsporosität basiert bisher auf einer Volumenbilanz. Diese Werte weisen deutliche Streuungen auf. Eine zuverlässigere Berechnung erfolgt über die Feststoff- und Schüttdichte.
- X. Die Messung der Leitfähigkeit wird durch im System verbliebene Luftblasen gestört. Um eine vollständige Entlüftung zu erreichen, muß die Anlage nach der Befüllung im Außenkreislauf betrieben werden.
- XI. Eine stabile Leitfähigkeitsmessung kann nur bei exakter Positionierung der Leitfähigkeitselektrode im Gehäuse der Meßeinheit erfolgen. Geringste Veränderungen der Einbaulage führen zu einer unzureichenden Anströmung der Elektrode, so daß die Meßwerte nicht mehr den wahren Systemzustand kennzeichnen.

## 9 Abbildungsverzeichnis

BILD 1	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG TYPISCHER STRÖMUNGSARTEN AN UMSTRÖMTEN EINZELKUGELN.....	11
BILD 2	DARSTELLUNG MITTLERER SHERWOOD-ZAHLEN NACH PFEFFER / HAPPEL, GNIELINSKI UND WILLIAMSON FÜR ZUFALLSSCHÜTTUNGEN KUGELFÖRMIGER PARTIKELN .....	17
BILD 3	SCHEMATISCHER AUFBAU DER FLUIDZIRKULATIONSANLAGE .....	18
BILD 4	SCHEMATISCHER VERSUCHSAUFBAU ZUR BESTIMMUNG DER $KAK_{EFF}$ .....	26
BILD 5	KATIONENAUSTAUSCHKAPAZITÄT VON SAND IN ABHÄNGIGKEIT DER KORNGRÖßE .....	27
BILD 6	LÖSLICHKEIT DER KALZIUMSULFATSALZE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR NACH [16].....	28
BILD 7	DARSTELLUNG DER LEITFÄHIGKEIT BEI 25 °C ÜBER DER KONZENTRATION VON $CASO_4 \cdot 2H_2O$ IN WASSER .....	29
BILD 8	DARSTELLUNG DER KORNGRÖßENVERTEILUNG DES VERWENDETEN GIPSES IM RRSB-NETZ .....	37
BILD 9	SCHEMA DER VERSUCHSREIHEN ZUR BESTIMMUNG VON EINFLUßGRÖßEN AUF DIE LÖSUNGSKINETIK VON GIPS.....	51
BILD 10	DARSTELLUNG DES LEITFÄHIGKEITSANSTIEGES MIT DEM BETRIEBSARTWECHSEL IN DEN INNENKREISLAUF .....	55
BILD 11	VERGLEICHENDE DARSTELLUNG DER PACKUNGSPOROSITÄTEN .....	56
BILD 12	CHARAKTERISTISCHE LEITFÄHIGKEITSKURVEN BEI EINSTELLUNG DES LÖSUNGSGLEICHGEWICHTES	57
BILD 13	EINSTELLUNG DES LÖSUNGSGLEICHGEWICHTES BEI ISOTHERMEN BEDINGUNGEN .....	58
BILD 14	SCHEMAT. DARSTELLUNG DER KONSTRUKTIVEN AUSBILDUNG DER LEITFÄHIGKEITSMEBZELLEN ....	59
BILD 15	DARSTELLUNG DER BEZOGENEN ÖRTLICHEN GESCHWINDIGKEIT ÜBER DEN BEZOGENEN RADIUS FÜR DIE ROHRDURCHMESSER $D_k = 26$ MM UND $D_g = 81$ MM UND DIE VERWENDETEN SANDFRAKTIONEN OHNE BERÜCKSICHTIGUNG DER WANDREIBUNG.....	61
BILD 16	DARSTELLUNG DES GIPSAUSTRAGES DER LÖSUNGSVERSUCHE .....	62
BILD 17	CHARAKTERISTISCHE ENTWICKLUNG DES STOFFÜBERGANGSKOEFFIZIENTEN $\beta$ WÄHREND DES LÖSUNGSVERSUCHES .....	64
BILD 18	EINFLUß DER POROSITÄT AUF DEN STOFFÜBERGANG AM BEISPIEL VERSUCHE G18, G22 UND G43..	65
BILD 19	EINFLUß DER REAKTIVEN OBERFLÄCHE AUF DEN STOFFÜBERGANG AM BEISPIEL DER VERSUCHE G08, G10, G11 UND G12.....	66
BILD 20	EINFLUß DER TEILAUSTAUSCHRATE AUF DEN STOFFÜBERGANG AM BEISPIEL DER VERSUCHE G11, G13, G14, G15 UND G16.....	67
BILD 21	ÄNDERUNG DER KONZENTRATIONSDIFFERENZ $\Delta C$ MIT DER TEILAUSTAUSCHRATE.....	68
BILD 22	VERGLEICH DER STOFFÜBERGANGSKOEFFIZIENTEN BEI DURCHSTRÖMUNG DES FESTBETTES MITTELS SCHLAUCHPUMPE UND HYDRAULISCHEN GEFÄLLES .....	69
BILD 23	EINFLUß DER STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT AUF DEN STOFFÜBERGANG AM BEISPIEL DER VERSUCHE G22, G25, G29 UND G35 .....	70
BILD 24	EINFLUß DER PARTIKELGRÖßE DER FESTSTOFFMATRIX AUF DEN STOFFÜBERGANG AM BEISPIEL DER VERSUCHE G24, G29, G34 UND G42.....	71
BILD 25	AUSGLEICHSFUNKTION FÜR MITTLERE SHERWOOD-ZAHLEN IN ABHÄNGIGKEIT DER REYNOLDS-ZAHL FÜR LÖSUNGSVERSUCHE VON GIPS MIT $\alpha = 0,04$ .....	73

## 10 Tabellenverzeichnis

TABELLE 1	SPEZIFISCHE OBERFLÄCHEN AUSGEWÄHLTER KORNFRAKTIONEN .....	7
TABELLE 2	DEFINITION HÄUFIG VERWENDETER ÄQUIVALENTDURCHMESSER $D_{\bar{a}}$ .....	24
TABELLE 3	ÄQUIVALENTDURCHMESSER UND FORMFAKTOREN DER SANDFRAKTIONEN .....	25
TABELLE 4	ÄQUIVALENTDURCHMESSER UND FORMFAKTOREN DER GIPSFRAKTIONEN .....	30
TABELLE 5	BET-OBERFLÄCHEN DER KORNFRAKTIONEN UND DER GESAMTVERTEILUNG DES GIPSES.....	32
TABELLE 6	SPEZIFISCHE OBERFLÄCHEN DER GIPSPARTIKELN AUS DEN MITTL. PROJEKTIONSFLÄCHEN.....	34
TABELLE 7	SCHEMA ZUR BERECHNUNG DER SPEZIF. OBERFLÄCHE MITTELS MOMENTENMETHODE .....	35
TABELLE 8	SPEZIFISCHE OBERFLÄCHEN DER GESAMTKORNVERTEILUNG DES GIPSES BEI UNTERSCHIEDLICHEN BESTIMMUNGSMETHODEN .....	38
TABELLE 9	SPEZIFISCHE OBERFLÄCHEN DER SIEBFRAKTIONEN DES GIPSES BEI UNTERSCHIEDLICHEN BESTIMMUNGSMETHODEN .....	38
TABELLE 10	ERGEBNISSE DER RFA-MESUNG AN GIPSPRESSLINGEN.....	40
TABELLE 11	IONENÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEITEN IN WASSER BEI 25°C $[(A/CM^2)((V/CM)(MOL/CM^3))^{-1}]$ .....	42
TABELLE 12	ASSOZIATIONSPARAMETER VERSCHIEDENER FLÜSSIGKEITEN .....	45
TABELLE 13	ZUORDNUNG DER VERSUCHSBEZEICHNUNGEN ZUR BESTIMMUNG DER KAK DER SANDFRAKTIONEN .....	48
TABELLE 14	ZUORDNUNG DER VERSUCHSPARAMETER DER VERSUCHSREIHE STÖREINFLÜSSE.....	49
TABELLE 15	KENNWERTE DER VERSUCHE ZUR LÖSUNGSKINETIK VON GIPS.....	52

## 11 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Symbole	Einheiten	Erläuterungen
$A_F$	$m^2$	Querschnittsfläche der Säule
$a_m$	$nm^2$	Flächenbedarf eines Adsorbatmoleküls in einer vollständigen Monoschicht
$C$	-	BET-Konstante
$c$	$mg\ l^{-1}$	Konzentration
$c$	$\mu S\ cm^{-1}$	Zulaufkonzentration der Säule
$c_0$	$\mu S\ cm^{-1}$	Zulaufkonzentration des Systems
$c_1$	$\mu S\ cm^{-1}$	Ablaufkonzentration der Säule
$c_s$	$\mu S\ cm^{-1}$	Sättigungskonzentration
$\Delta c$	$mol\ m^{-3}$	Konzentrationsdifferenz in Gleichung (29)
$\Delta c$	$\mu S\ cm^{-1}$	Konzentrationsdifferenz in der Säule
$d$	$m$	Maschenweite
$d$	$m$	Durchmesser
$D$	$m$	Säulendurchmesser
$D$	$m^2\ s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$d'$	$m$	statistisches Kornmittel
$F$	$N$	Kraft
$g$	$m\ s^{-2}$	Erdbeschleunigung
$H(d)$	-	Siebdurchgang
$K$	$m^2$	Permeabilität
$k$	-	stoff-/gerätespezifischer Proportionalitätsfaktor
$k$	$J\ K^{-1}$	Boltzmannkonstante
$k_f$	$m\ s^{-1}$	Durchlässigkeitsbeiwert
$l$	$m$	Packungslänge
$l$	$m$	charakteristische Länge
$LA$	$(\mu S\ l)\ (cm\ kg)^{-1}$	Leitfähigkeitsaustrag
$M$	$g\ mol^{-1}$	Molmasse
$m$	$kg$	Masse
$\bar{m}$	$kg$	mittlere Masse
$n$	-	Steigung der RRSB-Geraden; Feinheitsparameter

Symbole	Einheiten	Erläuterungen
n	-	Anzahl
n	mol	Stoffmenge
$n_a$	$\text{mol g}^{-1}$	spezifische, adsorbierte Menge
$N_A$	$\text{mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante
$\dot{n}$	$\text{mol s}^{-1}$	Stoffstrom
$n_m$	$\text{mol g}^{-1}$	spezifische Monoschichtkapazität des Adsorbats
$n_{\pm}$	-	Elementwertigkeit
$\bar{P}_f$	$\text{m}^2$	mittlere Projektionsfläche
p	mbar	Druck des Sorptivs
$p_0$	mbar	Sättigungsdampfdruck des Sorptivs
$\Delta p$	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$	Druckdifferenz
Q	$\text{A s mol}^{-1}$	Elementarladung
$Q_D$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Durchlaufstrom
$Q_R$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Kreislaufstrom
R	J (kg K)	Gaskonstante
R	m	Radius
R(d)	-	Siebrückstand
S	$\text{m}^2$	Oberfläche
$S_m$	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	massebezogene Oberfläche
$S_V$	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	volumenbezogene Oberfläche
T	K	Temperatur
t	h	Zeit
u	$\text{m s}^{-1}$	lokale Geschwindigkeit
$\bar{u}$	$\text{m s}^{-1}$	mittlere Geschwindigkeit
$\bar{u}_0$	$\text{m s}^{-1}$	mittlere Leerrohrgeschwindigkeit
V	$\text{m}^3$	Volumen
$V_A$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	Molvolumen der Komponente A
z	$\text{l kg}^{-1}$	Wasser-Feststoff-Verhältnis
$\alpha$	-	Teilaustauschrate
$\beta$	$\text{m s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient
$\beta_{AB}$	-	Gleitreibungszahl

Symbole	Einheiten	Erläuterungen
$\delta$	m	Grenzschichtstärke
$\varepsilon$	-	Porosität
$\eta$	$\text{kg}(\text{ms})^{-1}$	dynamische Viskosität
$\varphi$	-	Formfaktor
$\lambda_{\pm}$	$(\text{A cm}^{-2})(\text{V cm}^{-1})(\text{mol cm}^{-3})^{-1}$ $= (\mu\text{S cm}^{-1})(\text{mmol l}^{-1})^{-1}$	Ionenäquivalentleitfähigkeit bei 25 °C
$\lambda_{\pm T}$	$(\text{A cm}^{-2})(\text{V cm}^{-1})(\text{mol cm}^{-3})^{-1}$ $= (\mu\text{S cm}^{-1})(\text{mmol l}^{-1})^{-1}$	Ionenäquivalentleitfähigkeit bei Temperatur T
$\nu$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte
$\psi$	-	Sphärizität
$\psi_B$	-	Assoziationsparameter

### Ähnlichkeitskennzahlen des Stoffübergangs

Pe		PÉCLÉT-Zahl
Re	-	REYNOLDS-Zahl
Sc	-	SCHMIDT-Zahl
Sh	-	SHERWOOD-Zahl
Sh <sub>0</sub>	-	SHERWOOD-Zahl bei Re → 0

### Indices

0	Anfangswert
A	Komponente A
AB	Komponente A in Komponente B
B	Komponente B
D	Durchlauf
e	Einzelpartikel
EK	Einzelkugel
ges	gesamt
h	hydraulisch
i	Zeitpunkt i
lam	laminar

---

m	massebezogen
m	Masse
P	Partikel, Feststoff
Pf	Projektionsfläche
Pr	Probe
R	Kreislauf
Sch	Schütttschicht
turb	turbulent
u	Umlauf
V	volumenbezogen
W	Wasser

## 12 Literaturverzeichnis

- [1] Appelo, C.A.J.; Postma, D.: Geochemistry, Groundwater and Pollution. Rotterdam - Brookfield: A.A. Balkema, 1993.
- [2] Brauer, H.: Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktion. Aarau-Frankfurt/M.: Sauerländer, 1971.
- [3] Bretschneider, H.; Lecher, K.; Schmidt, M.: Taschenbuch der Wasserwirtschaft. Hamburg-Berlin: Paul Parey, 1993.
- [4] DIN 4022, Teil 1: Baugrund und Grundwasser, Benennen und Beschreiben von Bodenarten und Fels; Schichtenverzeichnis für Untersuchungen und Bohrungen ohne durchgehende Gewinnung von gekernten Proben. Berlin, 1969.
- [5] DIN 66 126, Teil 1: Bestimmung der spezifischen Oberfläche disperser Feststoffe mit Durchströmungsverfahren: Grundlagen. Berlin, 1989.
- [6] DIN 66 126, Teil 2: Bestimmung der spezifischen Oberfläche disperser Feststoffe mit Durchströmungsverfahren: Verfahren und Gerät nach Blaine. Berlin, 1989.
- [7] DIN 66 131: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET). Berlin, 1993.
- [8] DIN 66 141: Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen: Grundlagen. Berlin, 1974.
- [9] DIN 66 145: Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen: RRSB-Netz. Berlin, 1976.
- [10] DIN EN 27 888: Wasserbeschaffenheit: Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Berlin, 1993.
- [11] Gersten, K.: Einführung in die Strömungsmechanik. 5. Aufl. Braunschweig – Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn, 1989.
- [12] Grassmann, P.: Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik. 3. Aufl. Frankfurt/M.: Sauerländer, 1982.



- [13] Gupte, A.R.: Experimentelle Untersuchung der Einflüsse von Porosität und Korngrößenverteilung im Widerstandsgesetz der Porenströmung. Dissertation, Karlsruhe, 1970.
- [14] Kögl, B.; Moser, F.: Grundlagen der Verfahrenstechnik. Wien - New York: Springer-Verlag, 1981.
- [15] Korschelt, D.; Lackmann, J.: Lehr- und Übungsbuch Strömungsmechanik. Leipzig – Köln: Fachbuchverlag, 1995.
- [16] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen: 2. Band, 2. Teil Gleichgewichte außer Schmelzgleichgewichte. 6. Aufl. Berlin - Göttingen – Heidelberg: Springer-Verlag, 1962.
- [17] Langemann; H.: Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche von Disperoiden. In: Chemie-Ingenieur-Technik, 27. Jahrgang 1955, Nr.1, 27-32.
- [18] Löffler, F.; Raasch, J.: Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik. Braunschweig - Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn, 1992.
- [19] Martin, H.: Low Peclet Number Particle-To-Fluid Heat And Mass Transfer In Packed Beds. In: Chemical Engineering Science, 1978, Vol. 33, 913-919.
- [20] Mattheß, G.; Ubell, K.: Allgemeine Hydrogeologie: Grundwasserhaushalt (Band 1). Berlin - Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, 1983.
- [21] Mersmann, A.: Stoffübertragung. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer-Verlag, 1986.
- [22] Miller, S.F.; King, C.J.: Axial Dispersion in Liquid Flow Through Packed Beds. In: American Institute of Chemical Engineers Journal, 1966, 12, 767-773.
- [23] Pfeffer, R.; Happel, J.: An Analytical Study of Heat and Mass Transfer in Multiparticle Systems at Low Reynolds Number. In: American Institute of Chemical Engineers Journal, 1964, 10, 605-611.
- [24] Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E.: The Properties of Gases and Liquids. 4th ed. New York - San Francisco - Washington D.C. - London – Sydney - Tokyo: McGraw-Hill, Inc., 1987.

- [25] Riebel, U.: Vorlesung „Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik“, BTU Cottbus, 1994.
- [26] Rumpf, H.; Ebert, F.: Darstellung von Kornverteilungen und Berechnung der spezifischen Oberfläche. In: Chemie-Ingenieur-Technik, 36. Jahrgang 1964, Nr.5, 523-537.
- [27] Scheffer, F.; Schachtschabel, P.: Lehrbuch der Bodenkunde. 13. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1992.
- [28] Schlünder, E.U.: Einführung in die Stoffübertragung. 2. Aufl. Braunschweig-Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn, 1996.
- [29] Schlünder, E.U.: On the mechanism of mass transfer in heterogeneous systems-in particular in fixed beds, fluidized beds and on bubble trays. In: Chemical Engineering Science, 1977, 32, 845-851.
- [30] Schlünder, E.U.; Tsotsas, E.: Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten. Stuttgart - New York: Georg Thieme Verl., 1988.
- [31] Schöpke, R.: Einsatz einer REV-Fluidzirkulationsanlage zur Bestimmung wasserlöslicher Bestandteile in Kippensanden, Dissertation, BTU Cottbus, 1998.
- [32] Siemes, W.; Worthoff, R.: Grundbegriffe der Verfahrenstechnik. 2., völlig überarbeitete Aufl. Heidelberg: Hüthig Buch Verlag, 1991.
- [33] Smith, J.M.: Chemical Engineering Kinetics. 3rd. ed. Auckland - London - Singapore - Tokyo: McGraw-Hill Book Company, 1981.
- [34] Sontheimer; Frick; Fettig; Hörner; Hubele; Zimmer: Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW Karlsruhe, 1985.
- [35] Vauck, W.R.A.; Müller, H.A.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. 10., durchgesehene Aufl. Leipzig - Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994.
- [36] Voigt, H.-J.: Hydrogeochemie. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1988
- [37] Wakao, N.: Particle-To-Fluid Transfer Coefficients And Fluid Diffusivities At Low Flow Rate In Packed Beds. In: Chemical Engineering Science, 1976, Vol. 31, 1115-1122.

- 
- [38] Wilke, C.R.; Chang, P.C.: Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. In: American Institute of Chemical Engineers Journal, 1955, 1, 264-270.
- [39] Zabrodsky, S.S.: Hydrodynamics and Heat Transfer in Fluidized Beds. Cambridge, Massachusetts and London, England: Massachusetts Institute of Technology, 1966.