

Aqua vita est !

Studiengang: Umweltingenieurwesen M.Sc.

Modul

Wasseraufbereitungstechnologien

Hydrochemie der Wasseraufbereitung

Inhalt für heute:

5. Organische Stoffe und Sorption

Organische Summen- und Gruppenparameter

Adsorption anorganischer und organischer Stoffe



Kohlenwasserstoffe

Aromaten:

monocyclische (BTX),

polycyclische aromatische KW (PAK)

BSB₅

Aliphaten, Mineralölkohlenwasserstoffe MKW

Halogenkohlenwasserstoffe und halogenorganische Stoffe

leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW)

Polychlorierte Biphenyle PCB

Chlorsubstituierte organische Verbindungen als PSM

Pflanzenschutzmittel PSM

Chlorphenole, z.B. PCP

Metallorganische Stoffe mit Pb, Hg, Sn

Polychlordibenzodioxine und -furane

Gerbsäuren

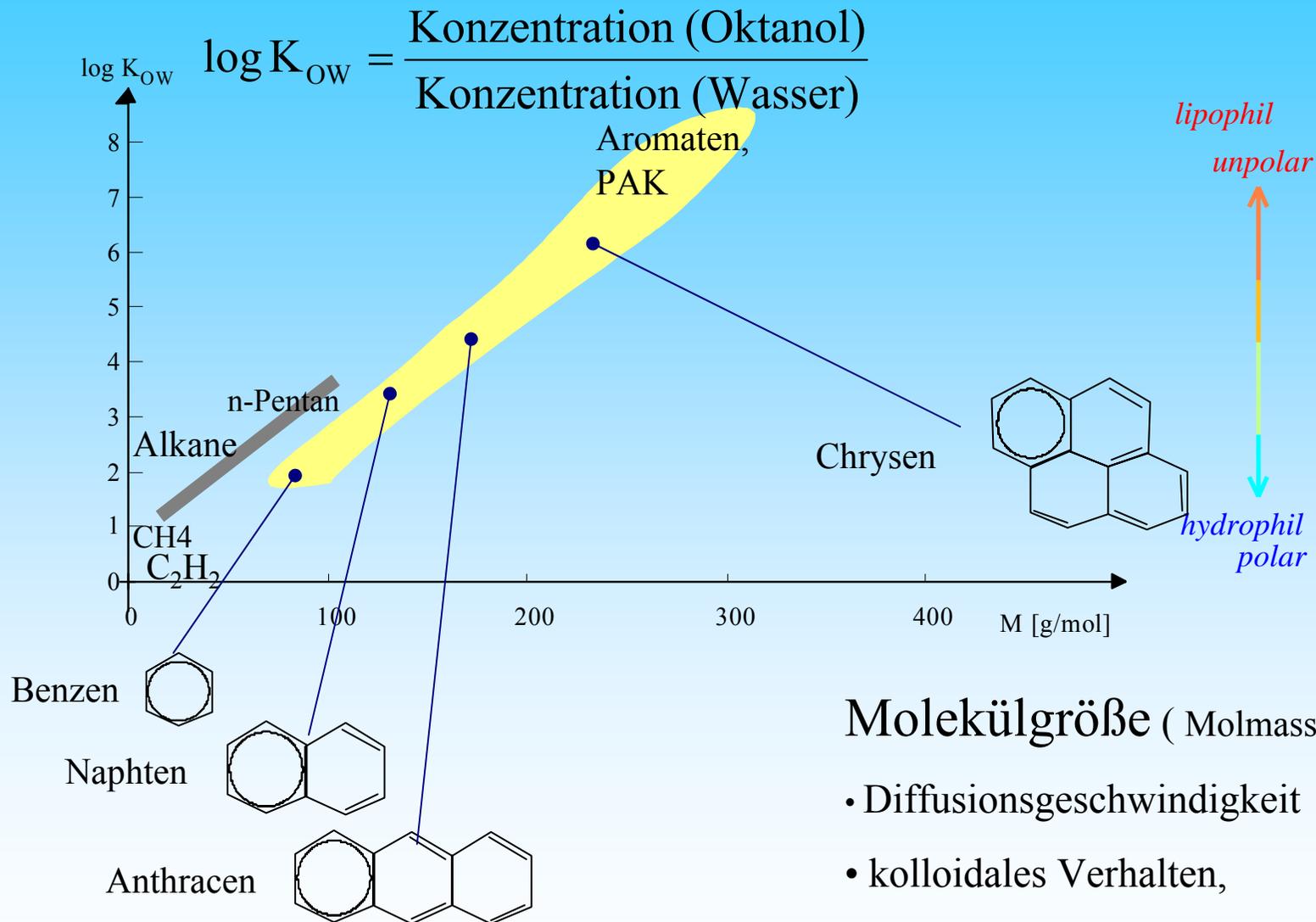
Phenole

organische Säuren R-COOH

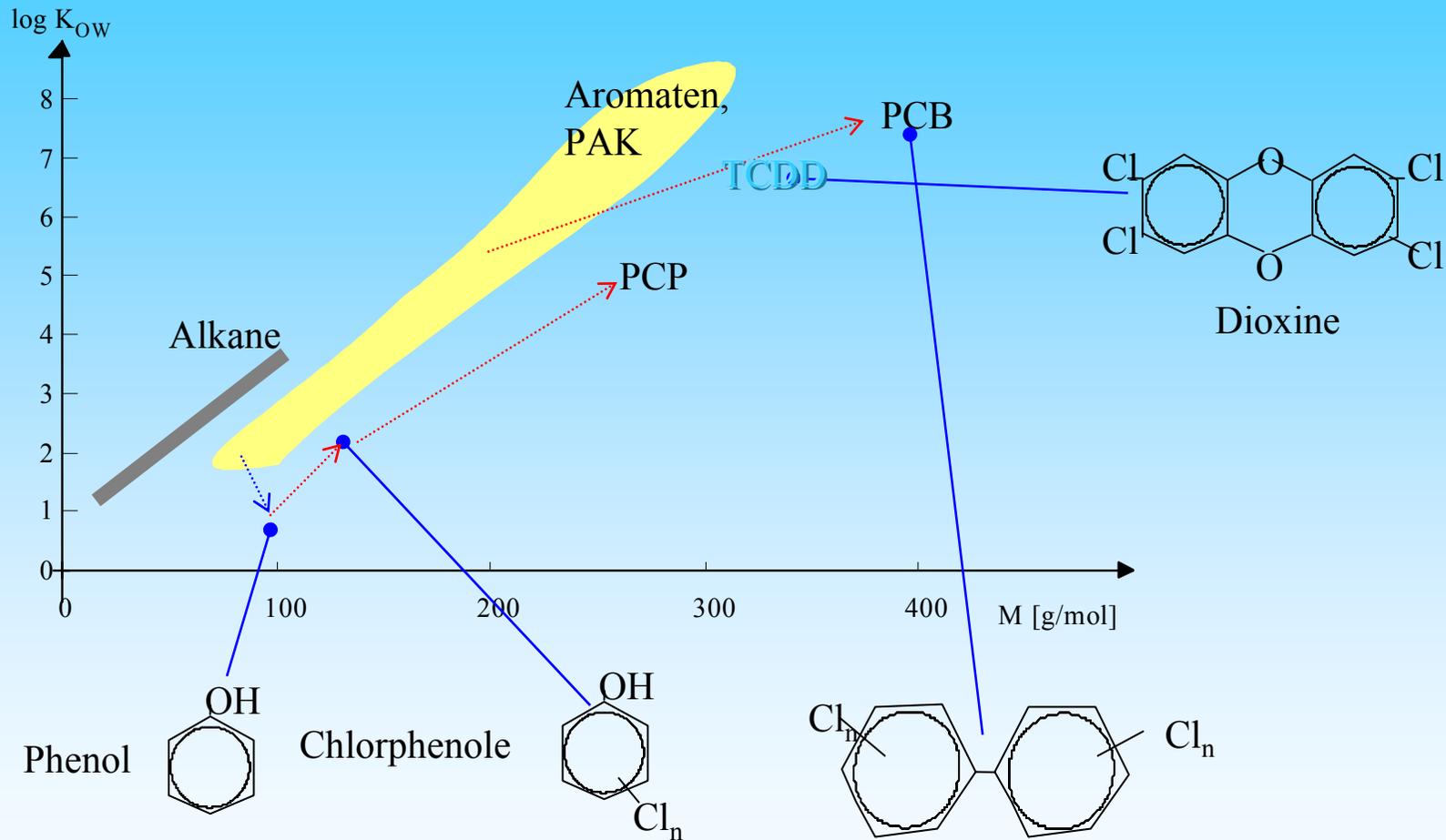
hier muss Ordnung, rein !!! Huminstoffe

Tenside, Detergenzien

Amine R-NH₂



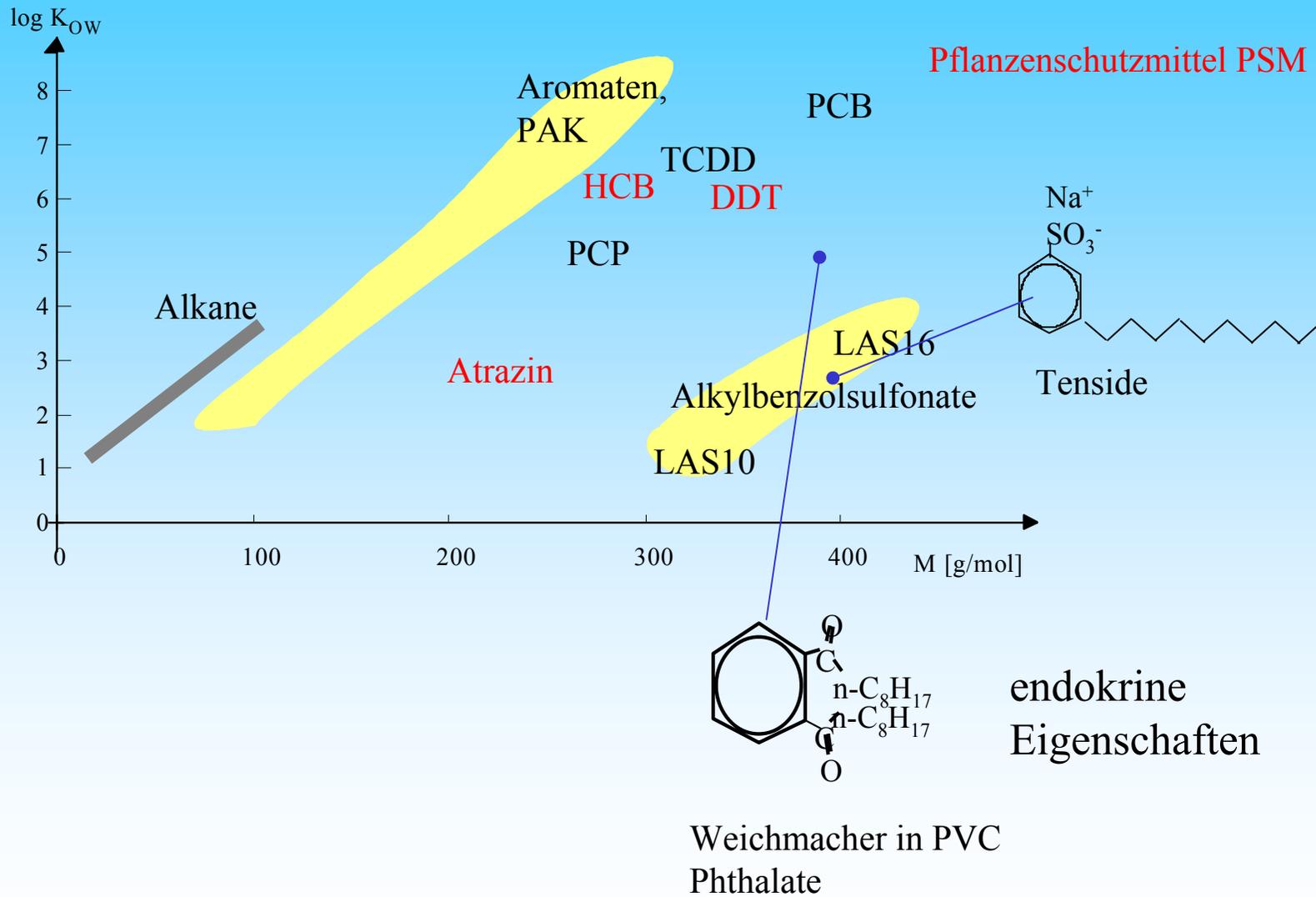
- Diffusionsgeschwindigkeit
- kolloidales Verhalten,
- Flüchtigkeit,
- Passieren von Mikroporen

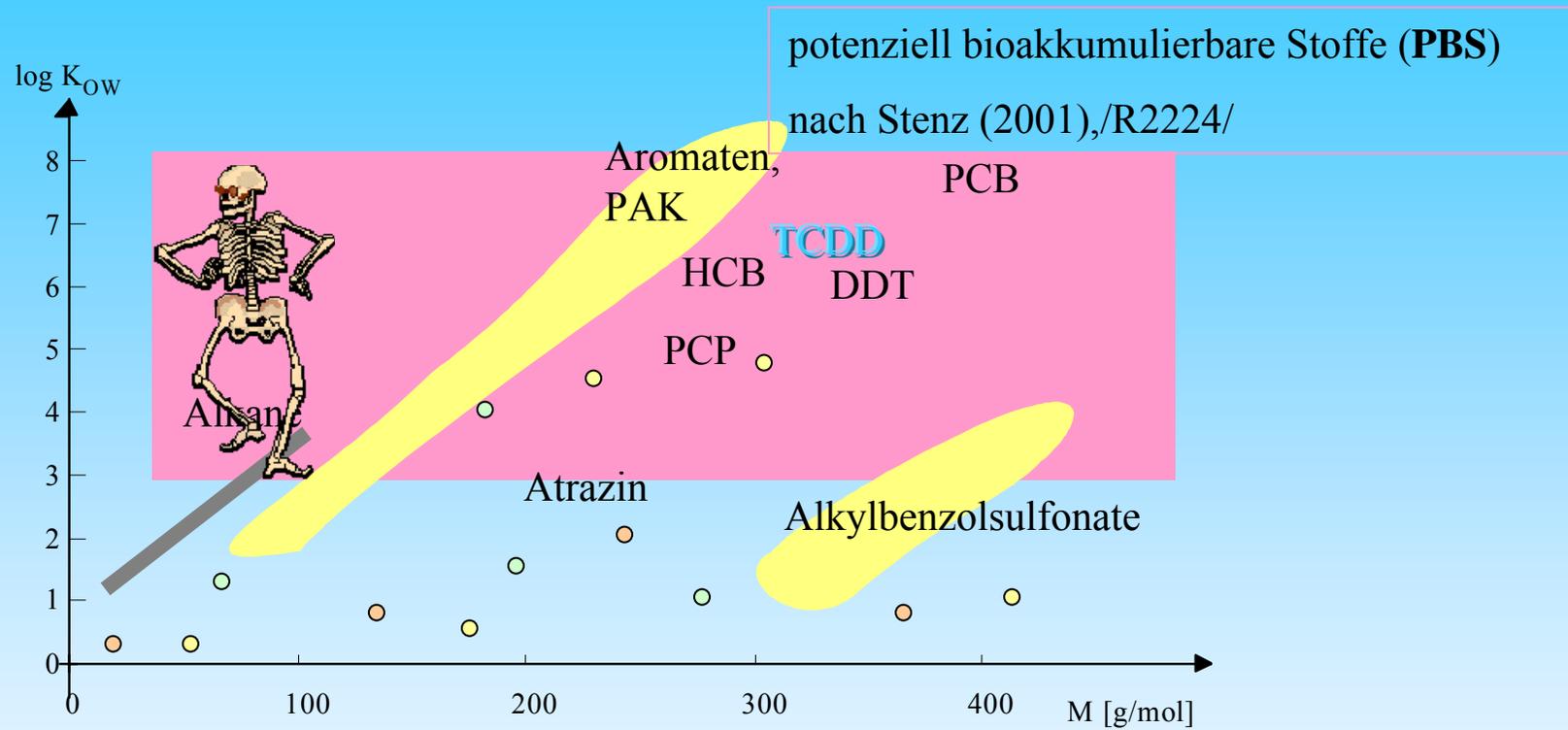


Heteroatome N, O erhöhen die Wasserlöslichkeit

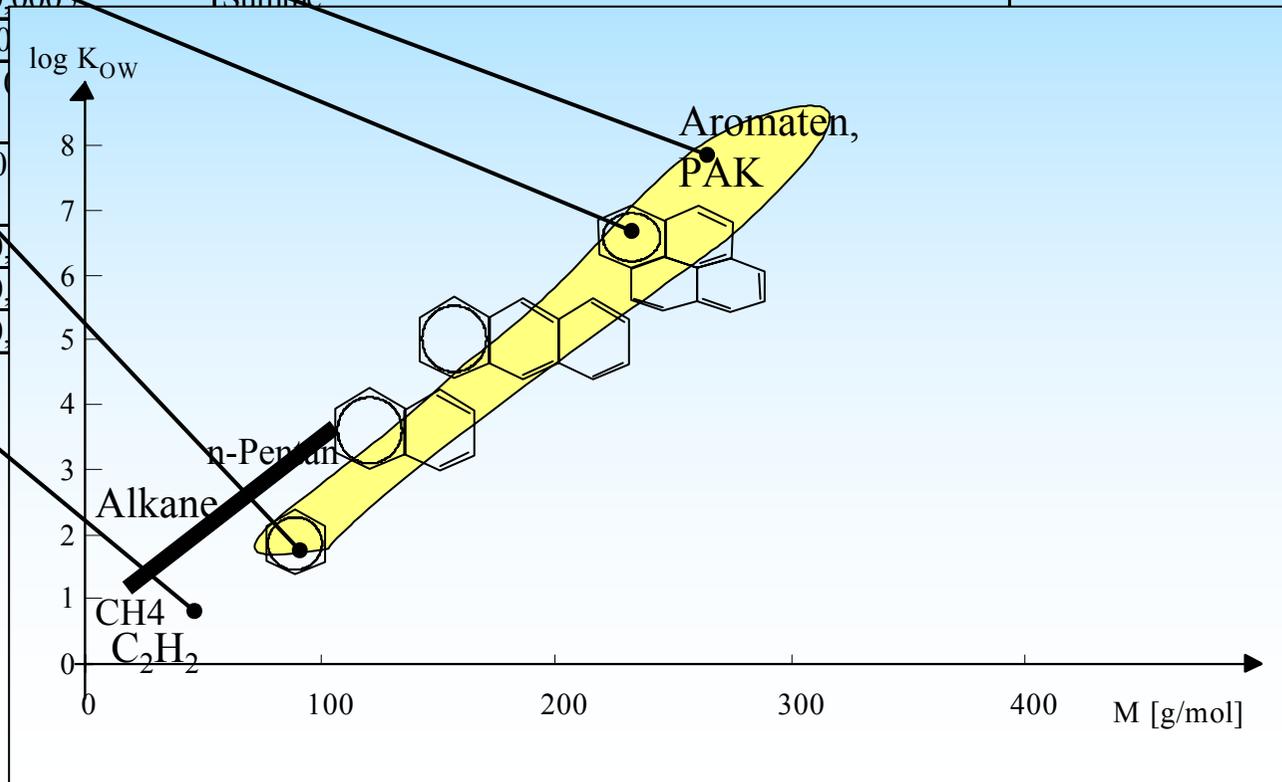
Halogensubstitutionen erhöhen die Fettlöslichkeit

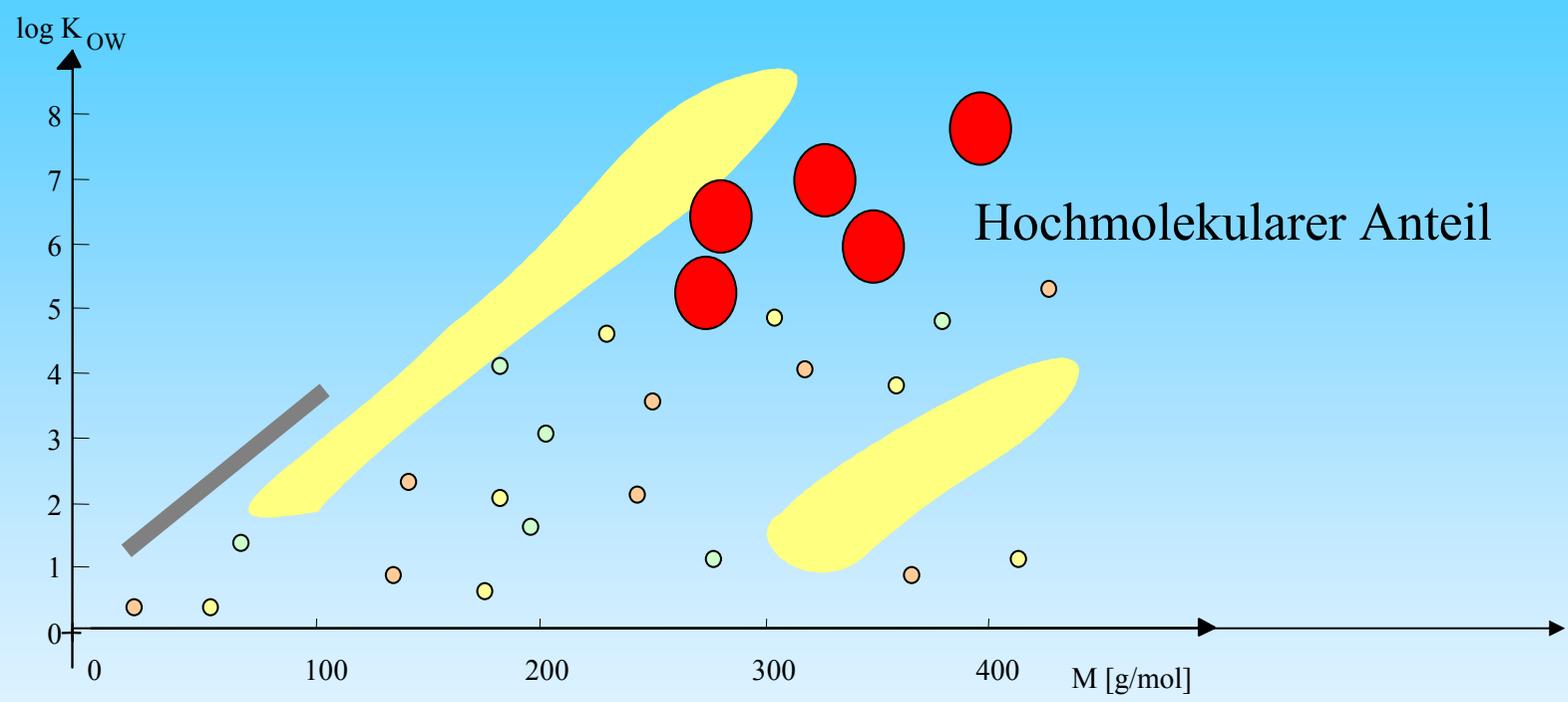
Polychlorierte Biphenyle

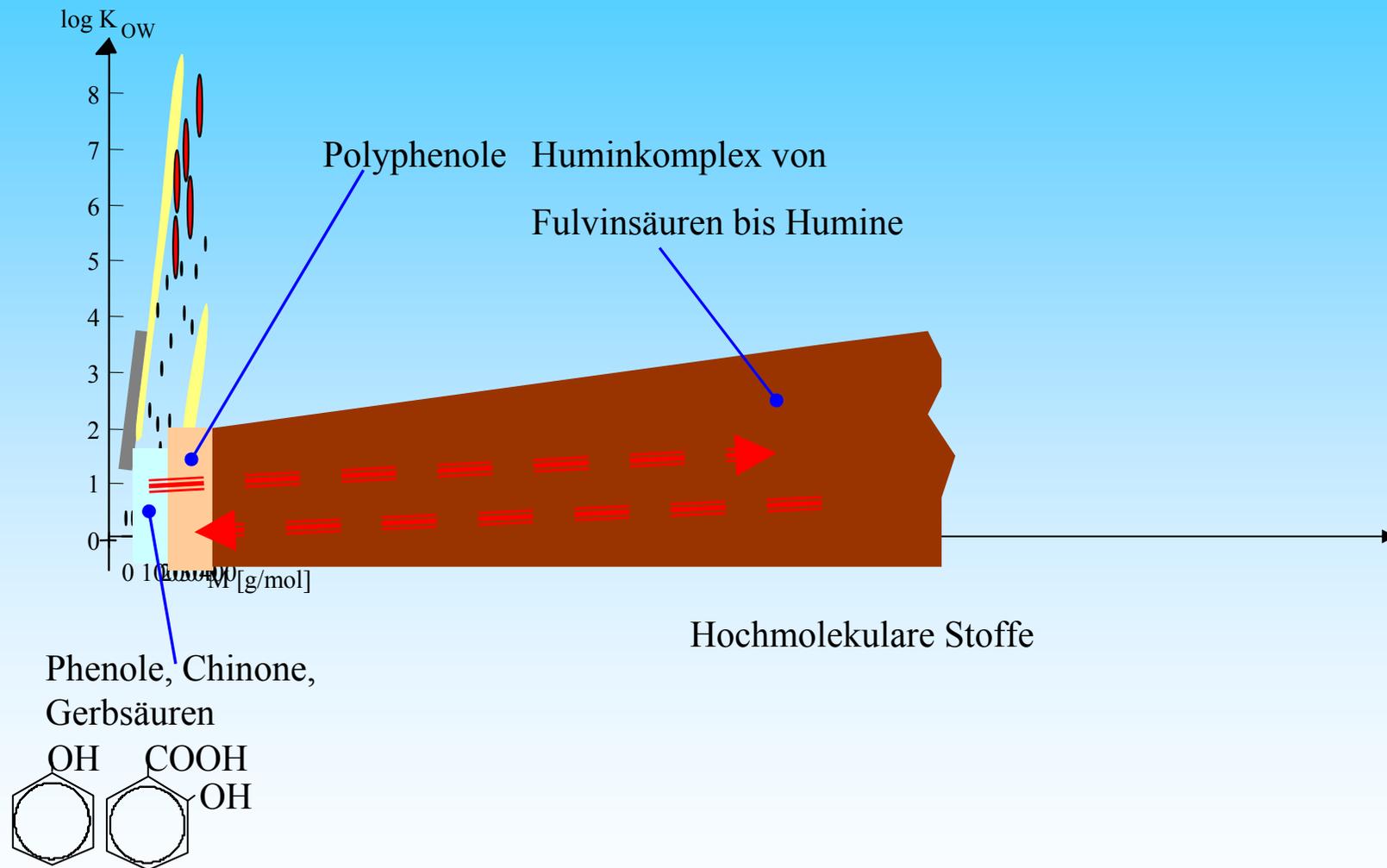


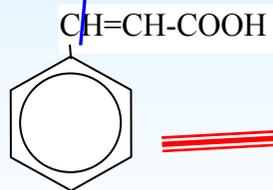
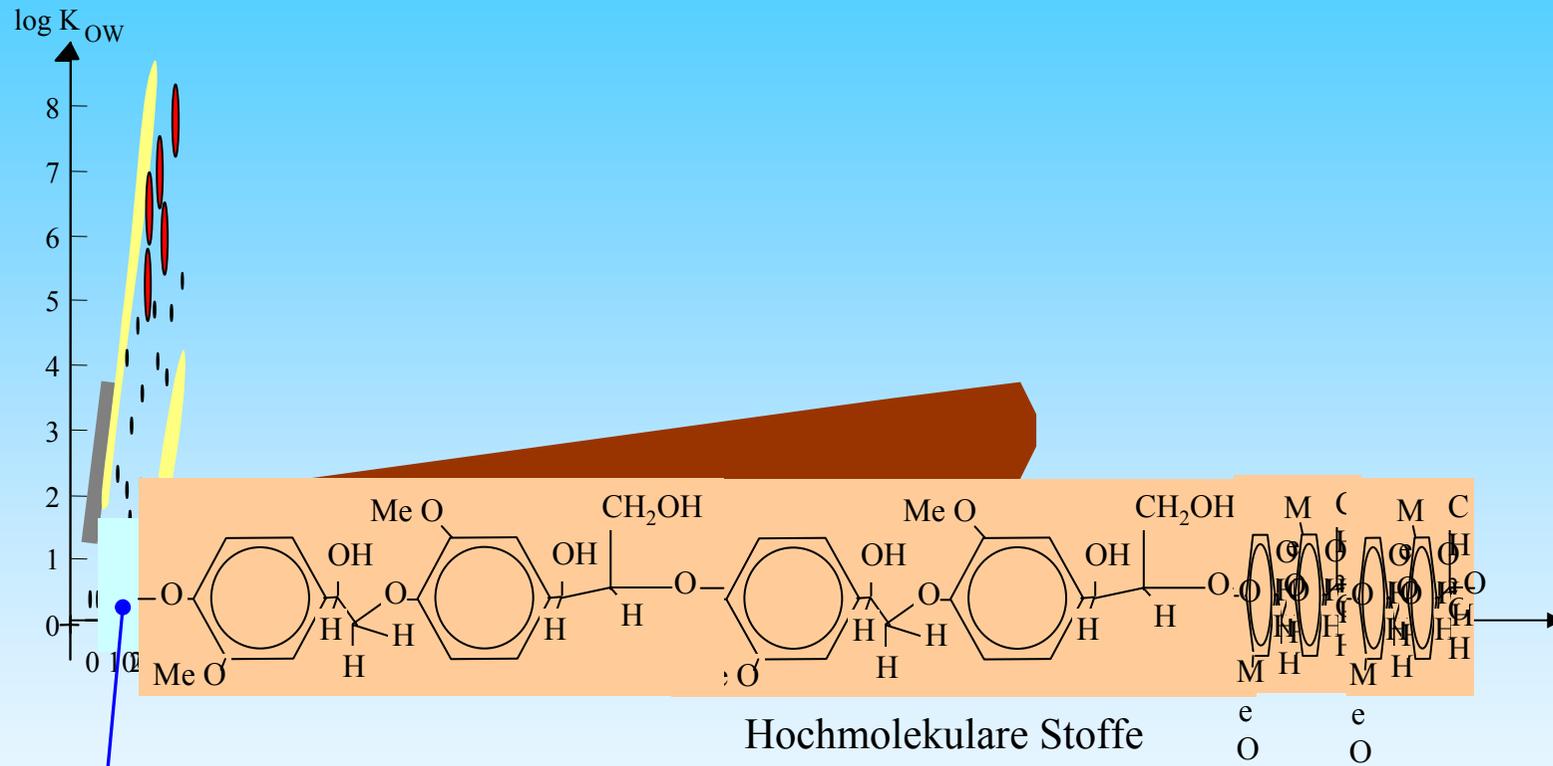


Parameter	Einheit	Grenzwert	Bemerkungen
TOC	mg/L	ohne anormale Veränderung	nur bei Anlagen > 10 000 m ³ pro Tag □
Oxidierbarkeit	mg/L O ₂	5	nur wenn kein TOC analysiert wird
PAK	mg/L	0,0001	Summe Benzo-(b)-fluoranthen, Benzo-(k)-fluoranthen, Benzo-(ghi)-perylen, Indeno-(1,2,3-cd)-pyren
Benzo-(a)-pyren	mg/L	0,00001	
Benzol	mg/L	0,001	
PSM und Biozide	mg/L	0,00003	Aldrin, Dieldrin, Heptachlor Heptachlorepoxyd einzeln
		0,0001	
		0,0005	
1,2-Dichlorethan	mg/L	0	
Tetrachlorethan	mg/L	0	
Trichlorethan	mg/L	0	
Trihalogenmethane	mg/L	0	
Vinylchlorid		0	
Epichlorhydrin		0	
Acrylamid		0	





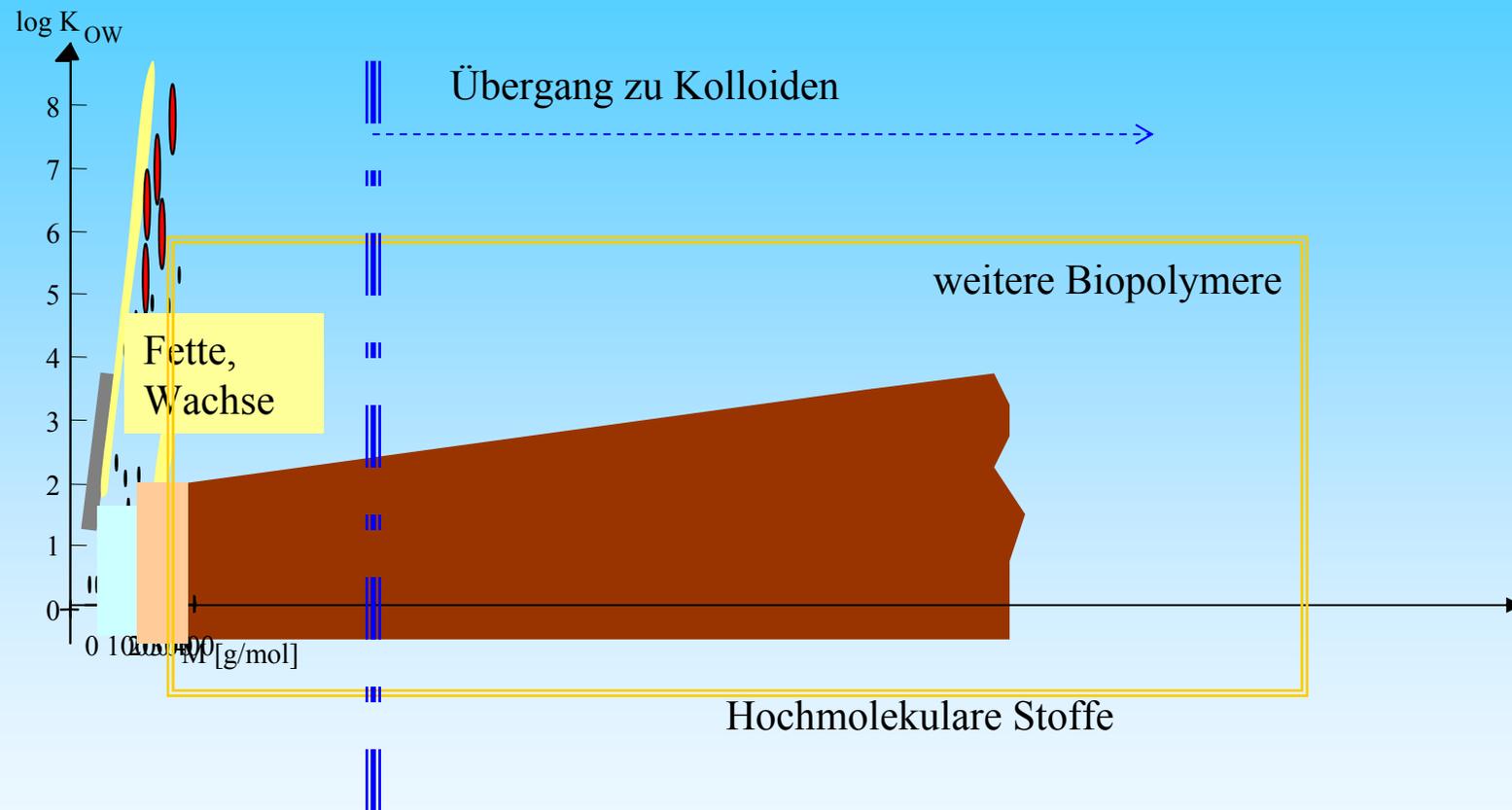


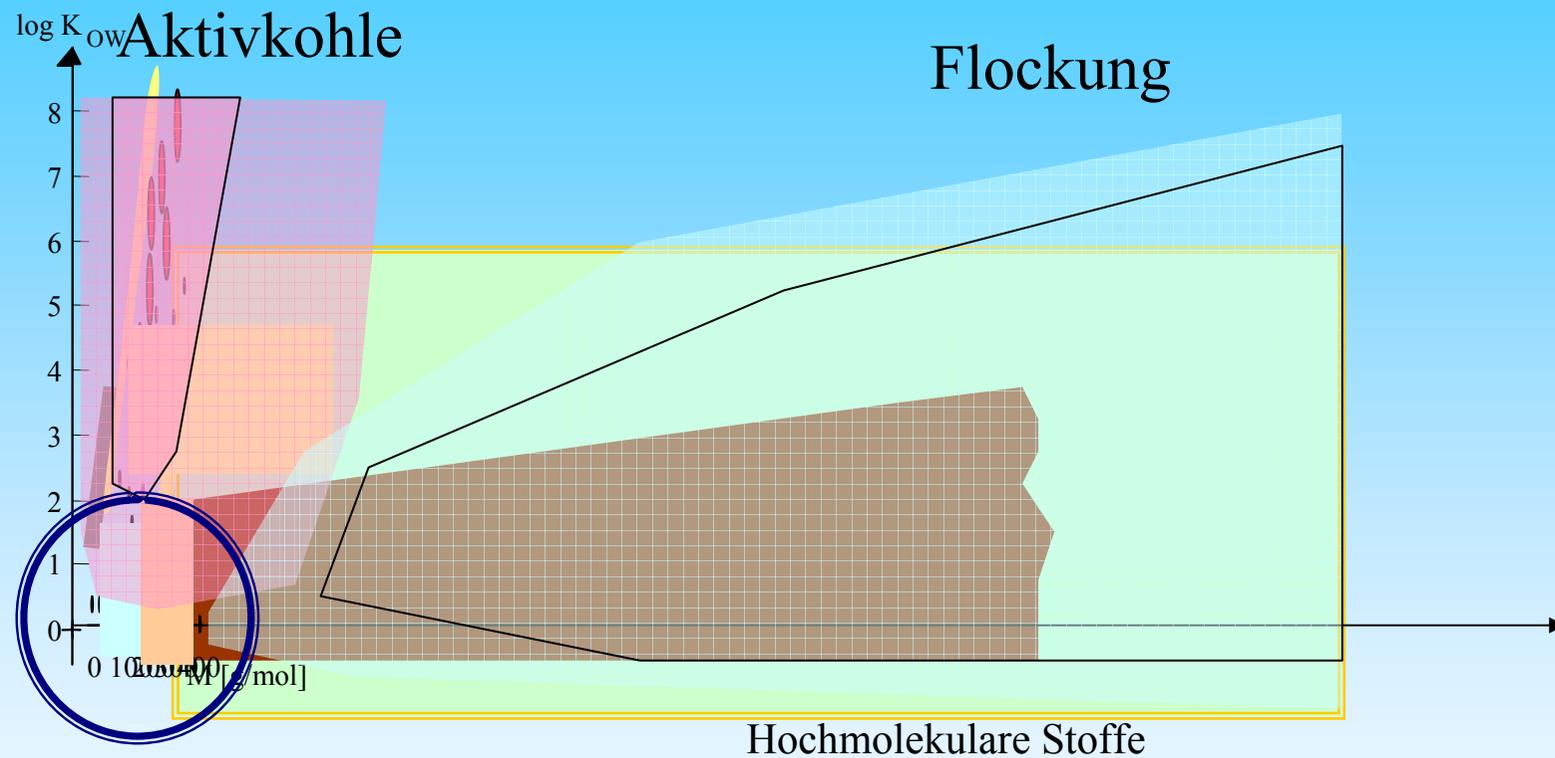


Zimtsäure



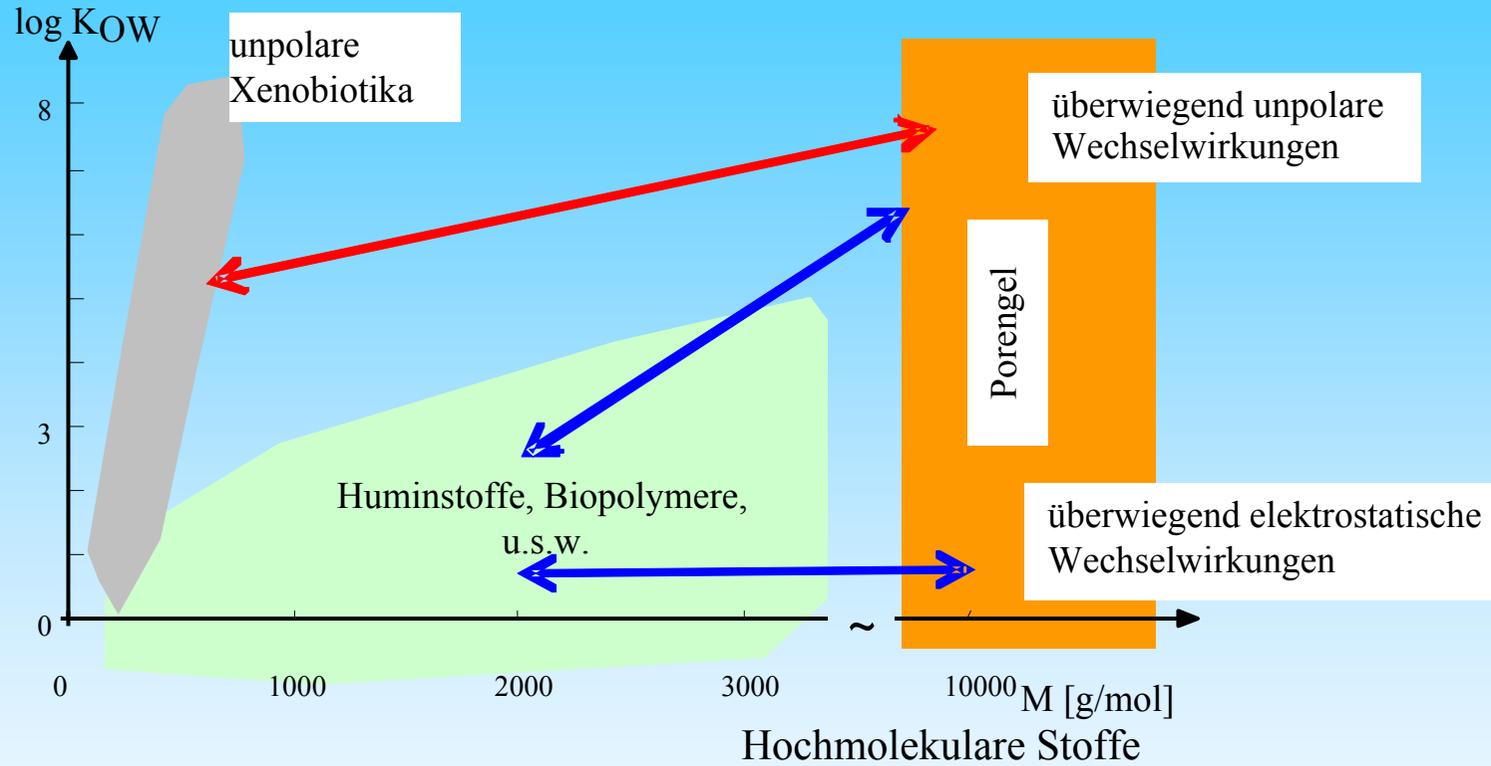
Lignine





Chemische und
biochemische Verfahren

Molmassenauftrennung durch Gel-Chromatografie



Der **DOC** (Dissolved Organic Carbon) ist definiert als die Konzentration des in allen gelösten organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs.

Wird der suspendierte Anteil des Kohlenstoffes mit berücksichtigt, erhält man den **TOC** (Total Organic Carbon).

Der chemische Sauerstoffbedarf **CSB** ist ein Maß für die Konzentration oxidierbarer Stoffe im Wasser. Es werden zwei unterschiedlich starke Oxidationsmittel eingesetzt, Kaliumpermanganat (Oxidierbarkeit) und Kaliumdichromat.

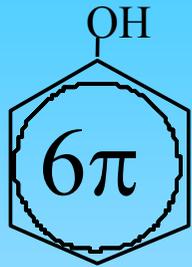
Der **Biochemische Sauerstoffbedarf BSB_t** gilt als Maß für die Konzentration leichtabbaubarer (fäulnisfähiger) organischer Stoffe. Der Sauerstoffverbrauch unter definierten Bedingungen ist der Konzentration an umsetzbaren Stoffen proportional.

SAK₂₅₄ = Spektraler Absorptionskoeffizient bei $\lambda=254$ nm, entspricht dem Vorkommen ungesättigter, aromatischer und heteroatomhaltiger organischer Verbindungen.

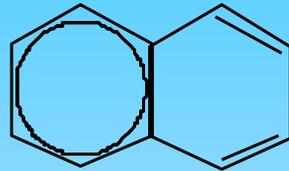
E_λ

organische Chlorverbindungen:

EOX = extrahierbares	organisches Halogen
AOX =adsorbierbares	organisches Halogen
POX =flüchtiges/ausblasbares	organisches Halogen



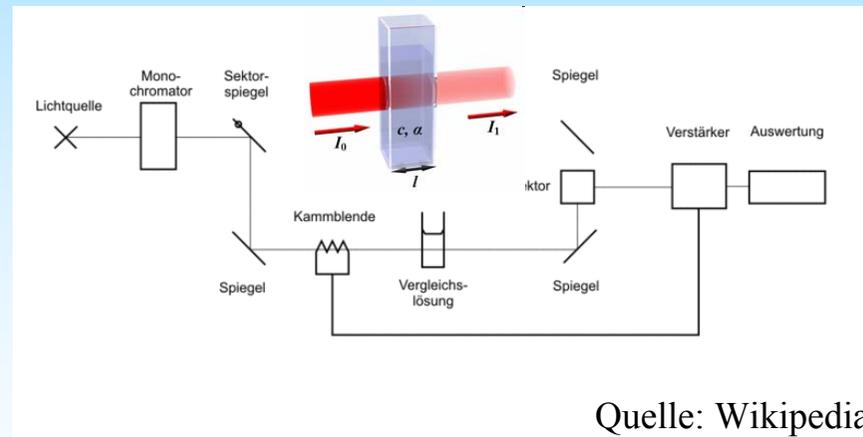
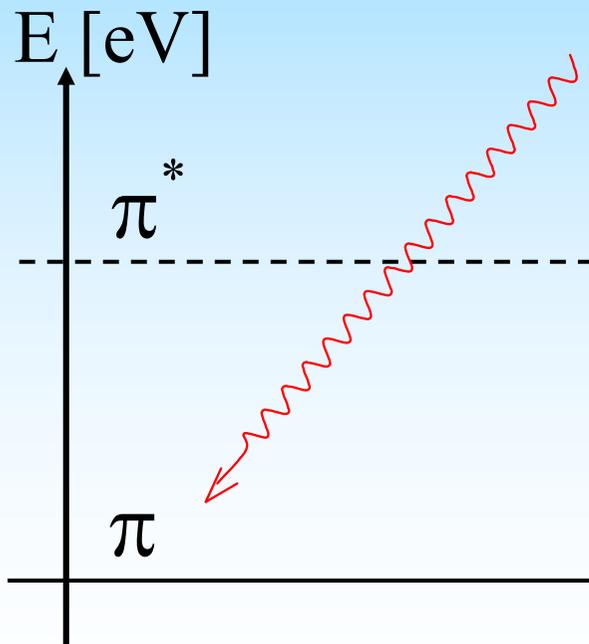
Phenol



Naphthen



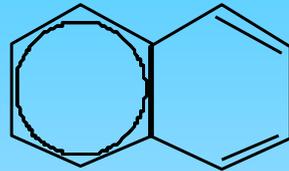
$$E_{\lambda} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$



Quelle: Wikipedia



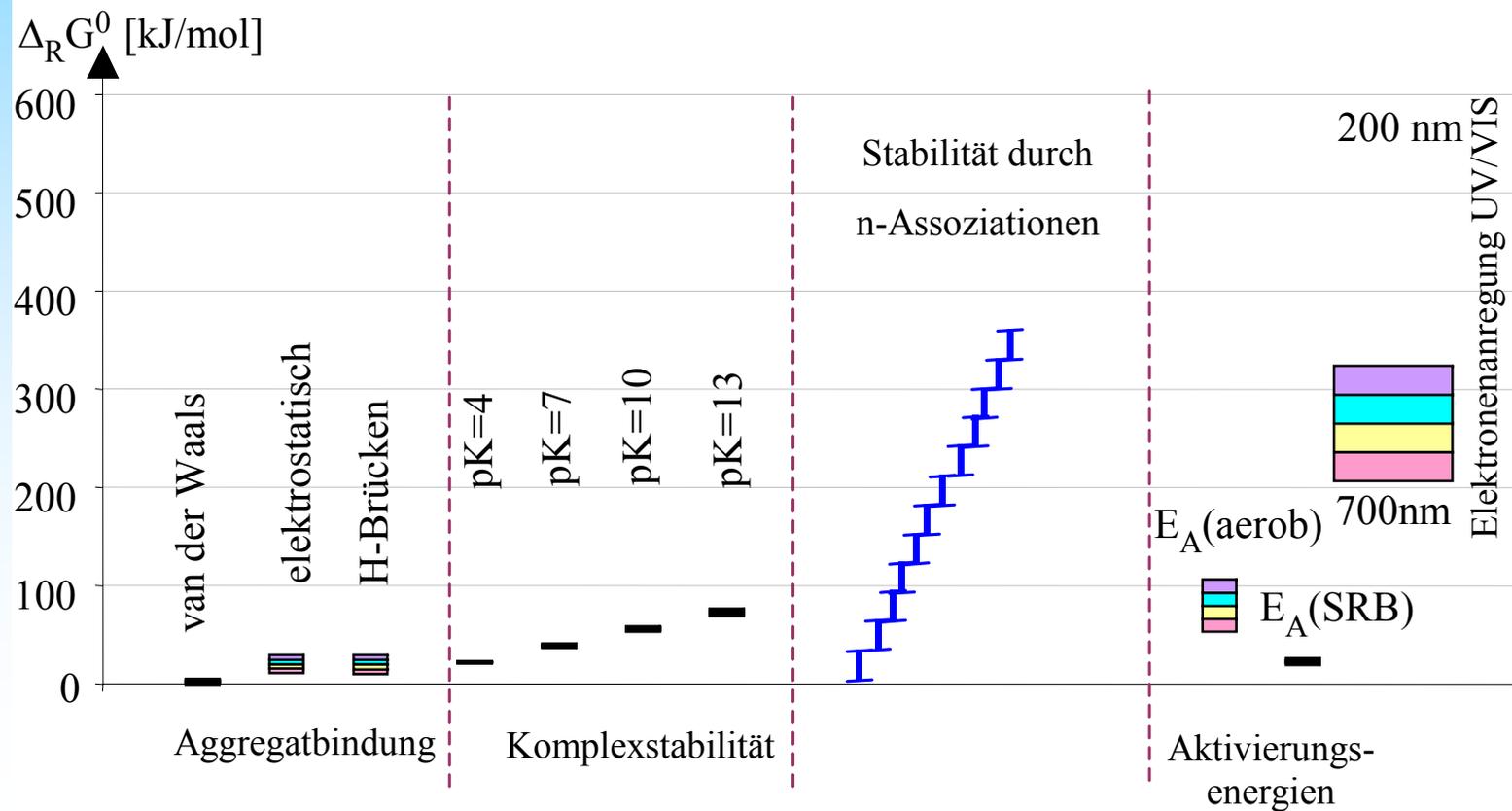
Phenol



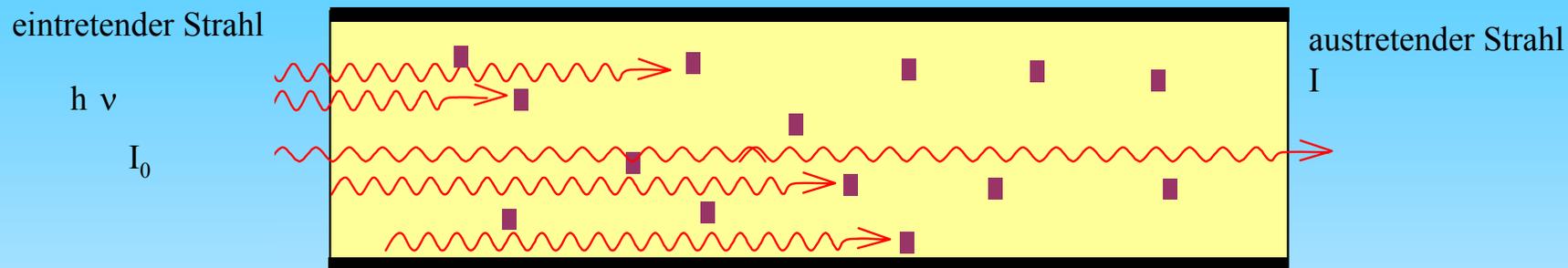
Naphten



$$E_{\lambda} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$



Küvette mit Farbstoffmolekülen (Chromophore)

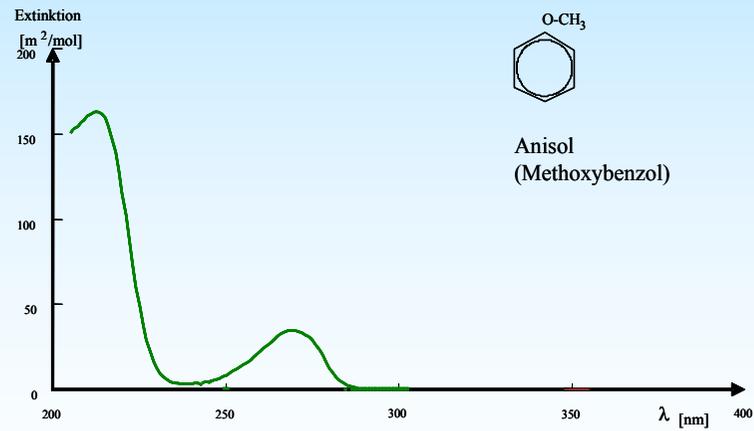
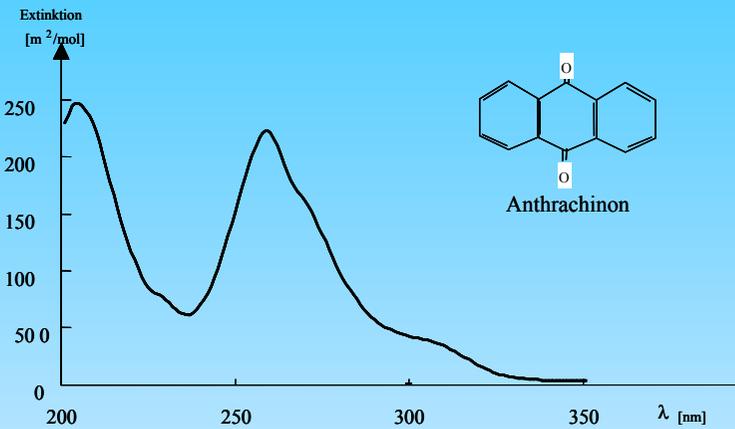
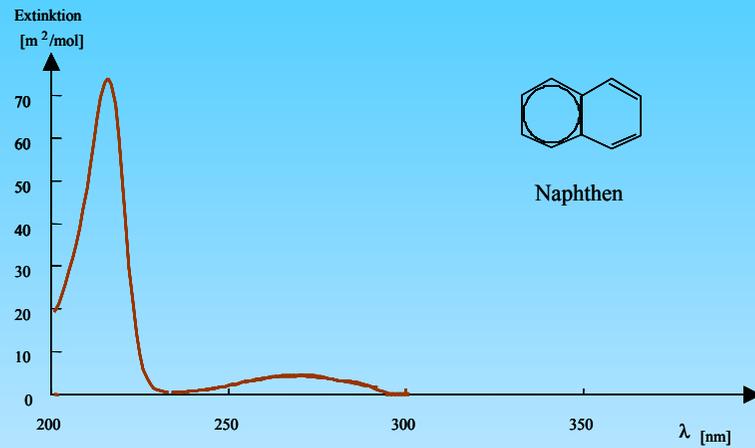


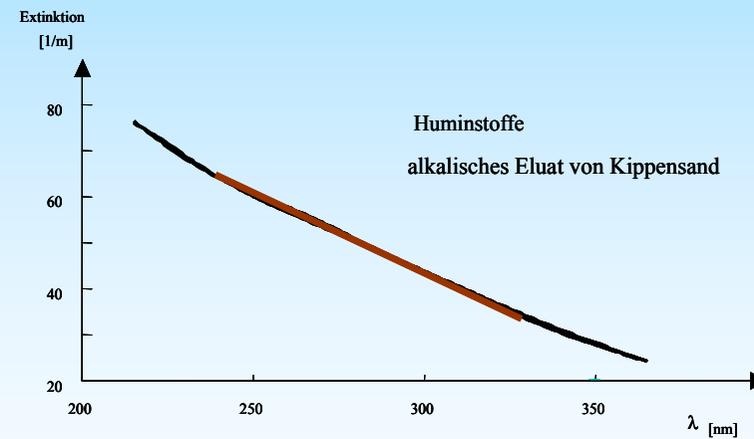
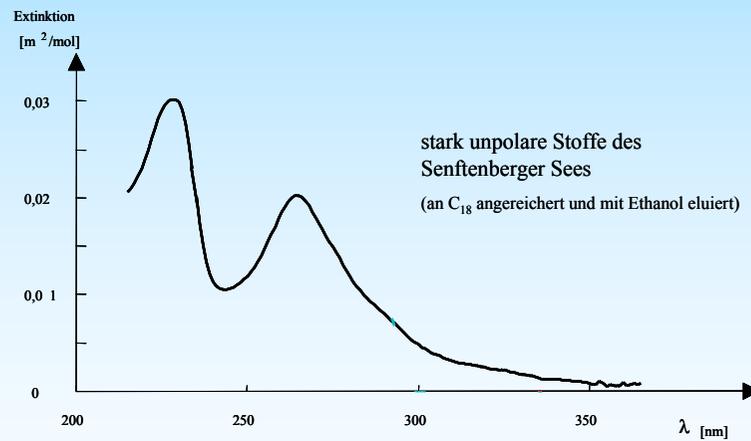
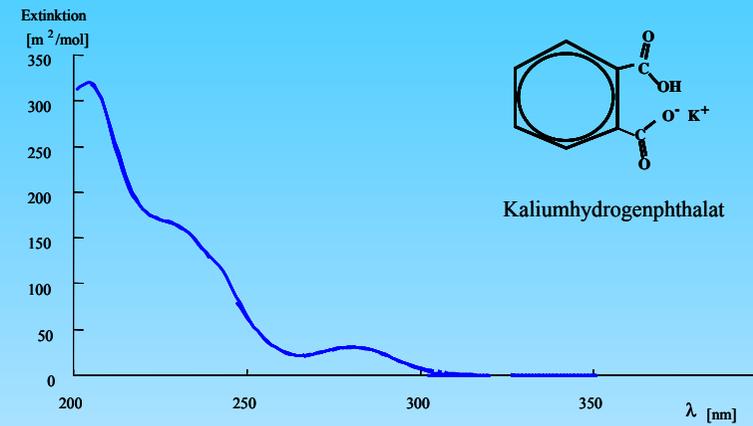
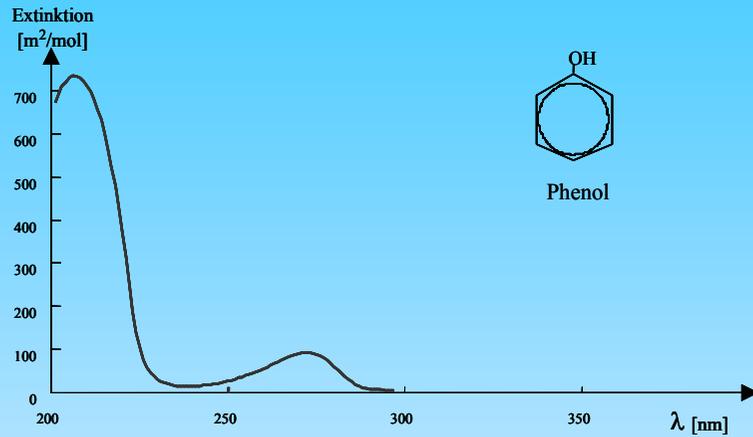
Lambert-Beersches-Gesetz
$$E_L = -\lg \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot L$$

Im Bereich der Gültigkeit des Lambert-Beersches-Gesetzes können die Konzentrationen von bekannten lichtabsorbierenden Stoffen über Extinktionsmessungen bestimmt werden.

Der Extinktionskoeffizient $[1/m]$ ist schichtlängenunabhängig
$$E_\lambda = \frac{E_L}{L}$$

Der spezifische Extinktionskoeffizient ϵ_λ ist eine von der Wellenlänge λ abhängige Stoffkonstante.
$$\epsilon_\lambda = \frac{E_\lambda}{c} \left[\frac{m^2}{mol} \right]$$



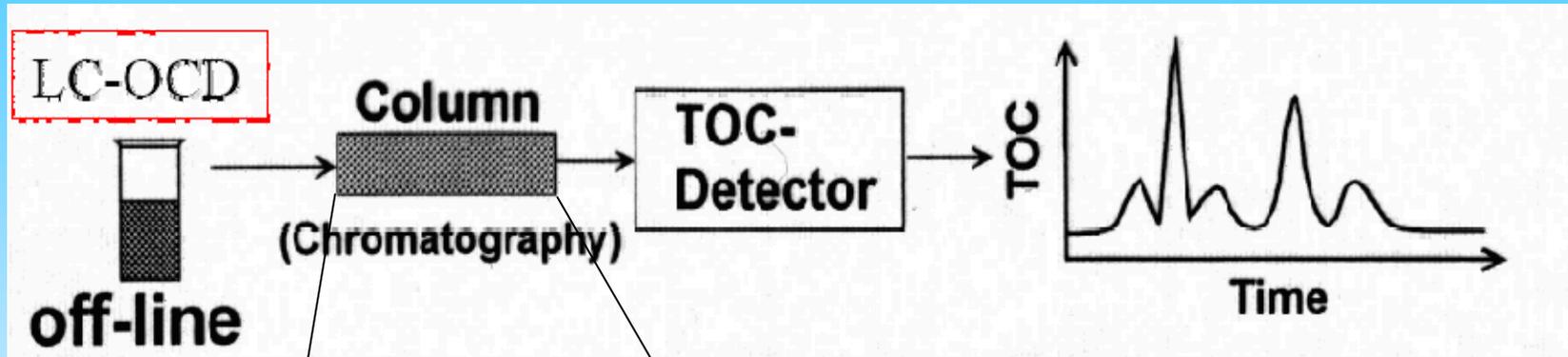


LC-OCD: *Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection*

Gelchromatografie in Kombination mit hochsensibler nachgeschalteter Detektion

- des organischen Kohlenstoffes und des
- spektralen Absorptionskoeffizienten SAK_{254} (E_{254})
- gesamt N (neu)
- spezielle Detektionsverfahren

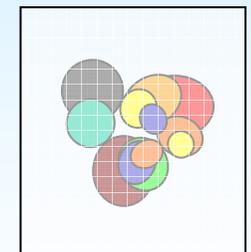
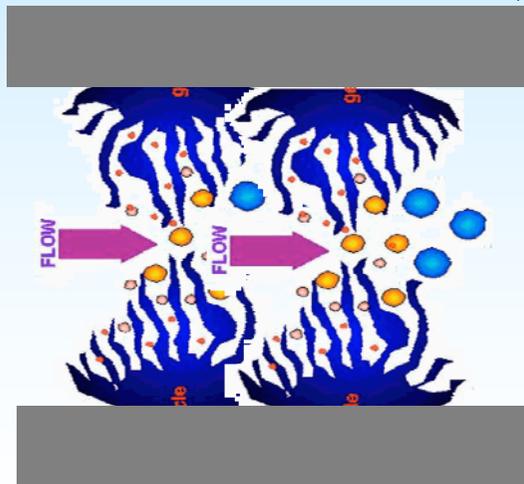


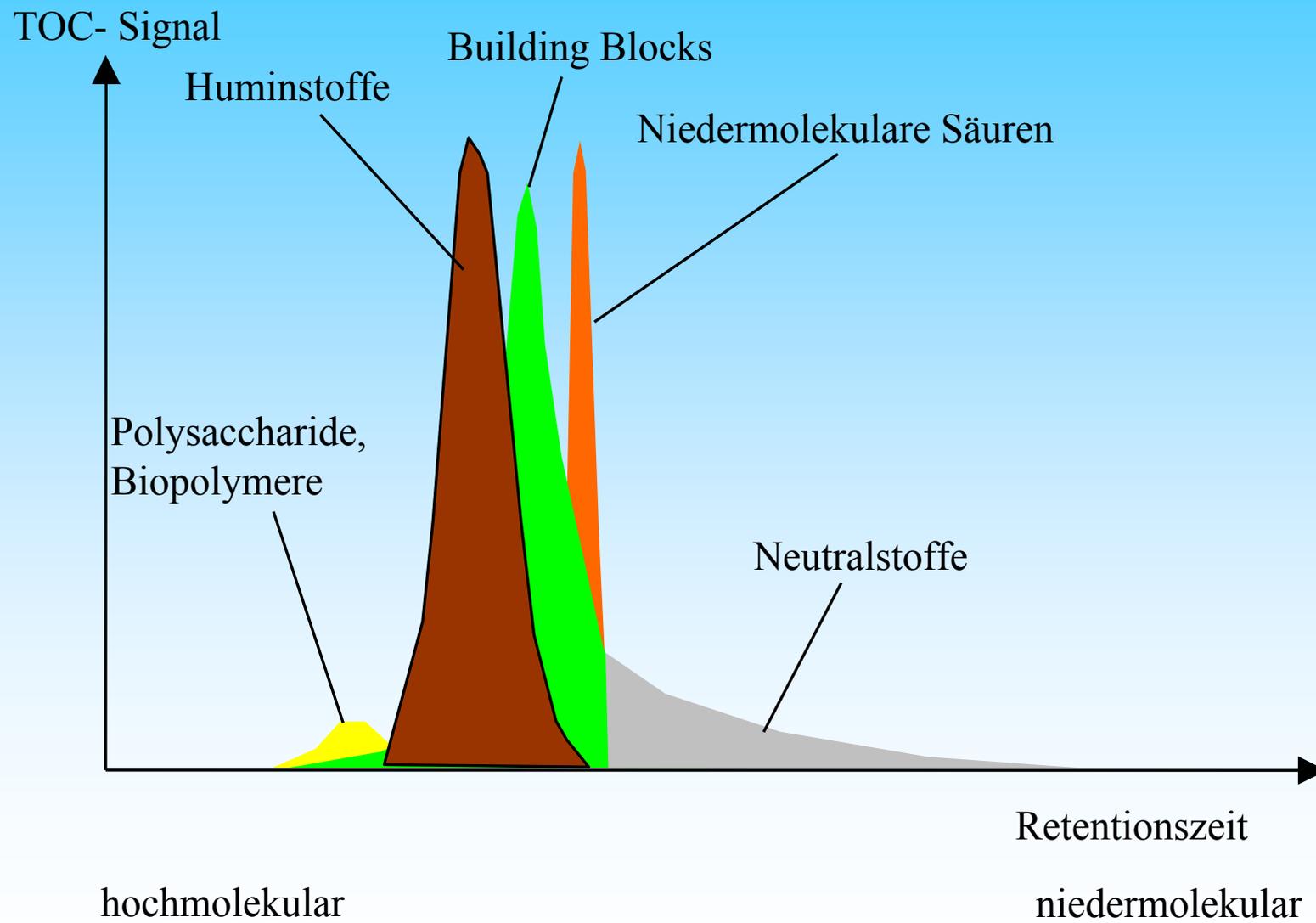


Probe

Auftrennung nach Molekülgröße

Detektion





$$\text{Aromatizität } \epsilon_{254} = \frac{E_{254}}{\text{DOC}} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right]$$

Aromatizität ϵ_{254}

$[\text{m}^2/\text{g-C}]$

8

7

6

5

4

3

2

1

0

Phenol

Building Blocks

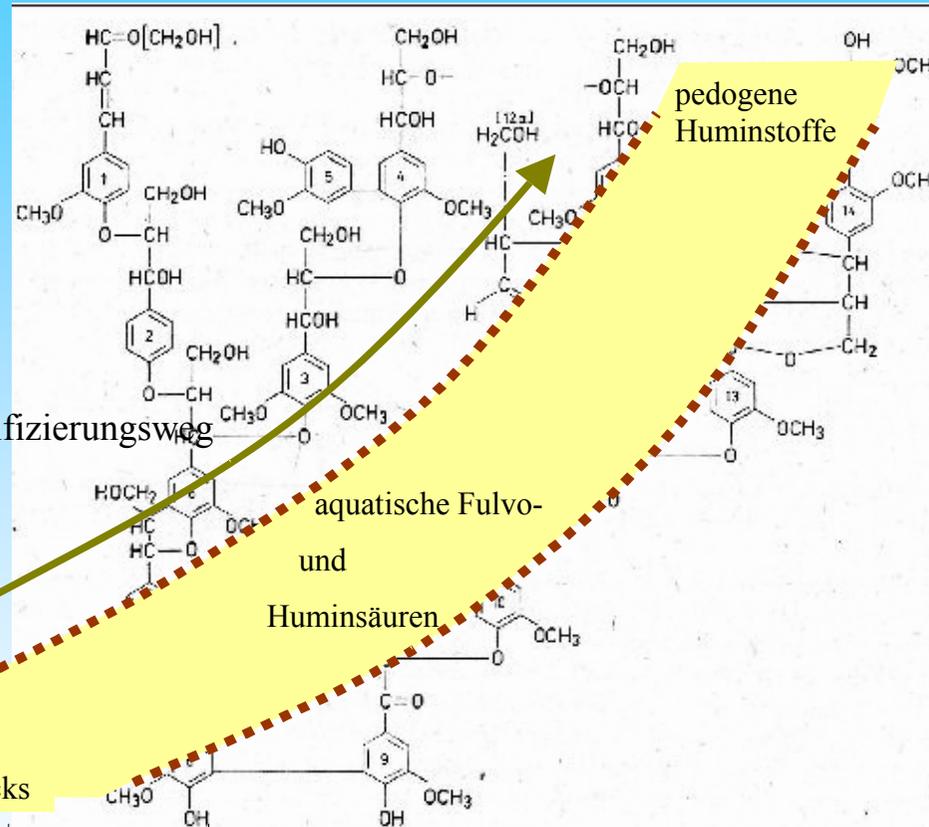
Humifizierungsweg

aquatische Fulvo-

und

Huminsäuren

pedogene
Huminstoffe



Molmasse M [g/mol]

Zusammenhang zwischen Aromatizität und Molmasse von Huminstoffen

Huminstoffmodell

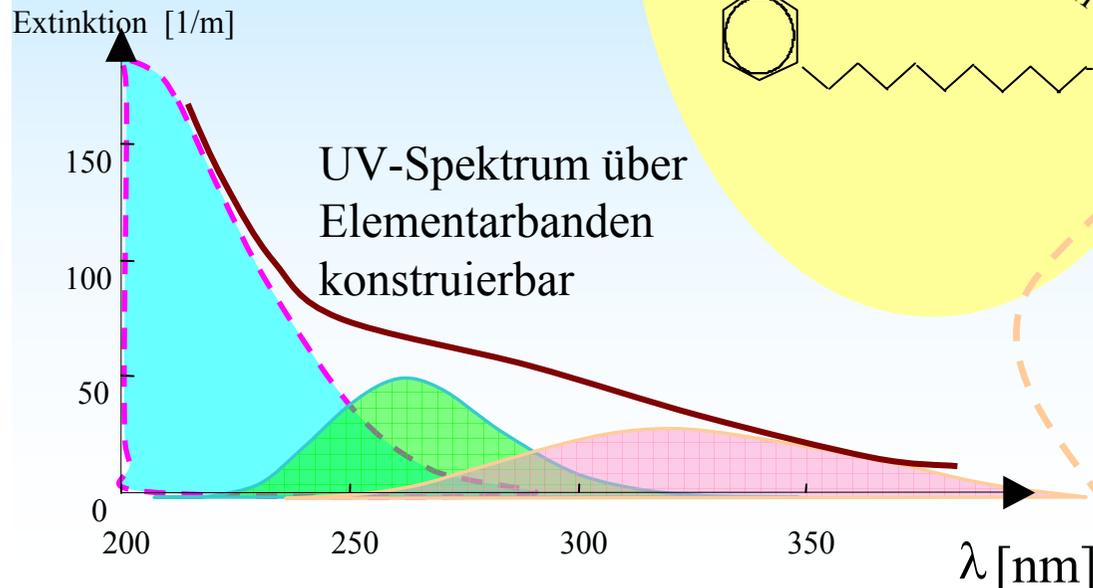
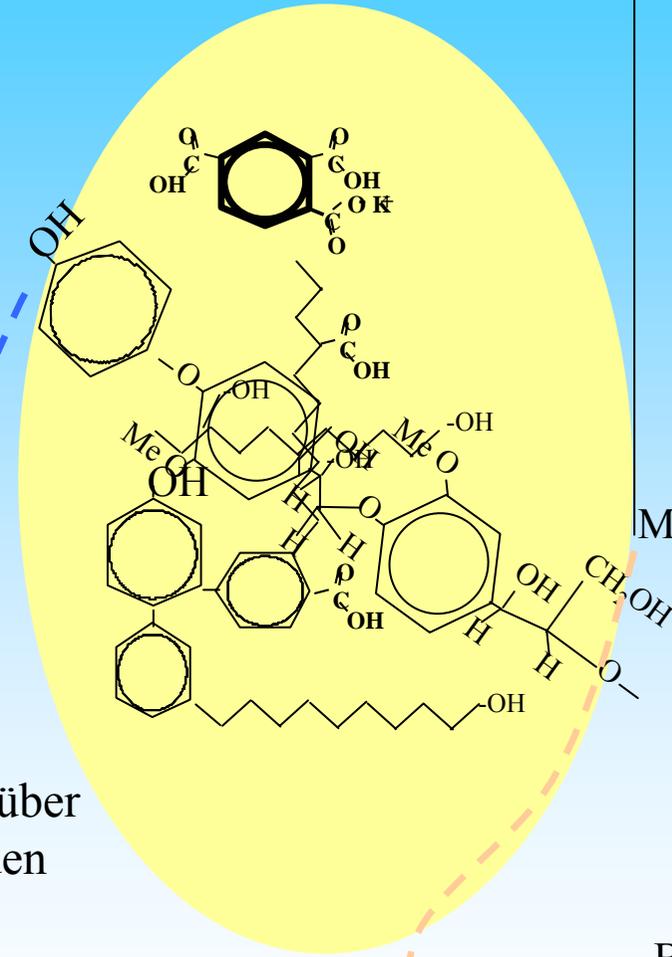
als Kolloid (Modell V, VI)

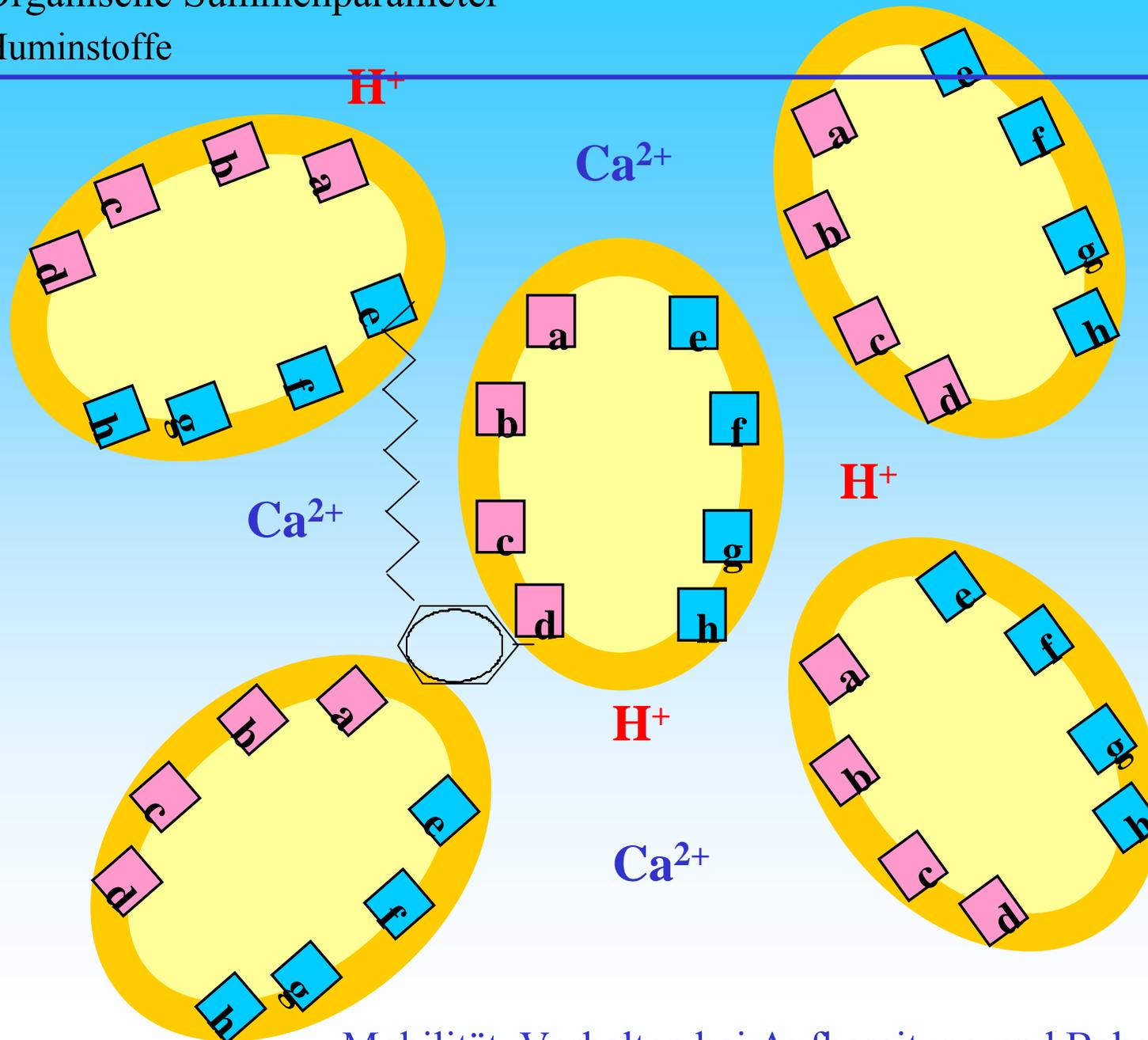
Molekülradius $r = 0,8 \dots 1,72 \text{ nm}$

Fulvin- und Huminsäuren

Molmasse $M = 1500 \dots 3000 \text{ g/mol}$

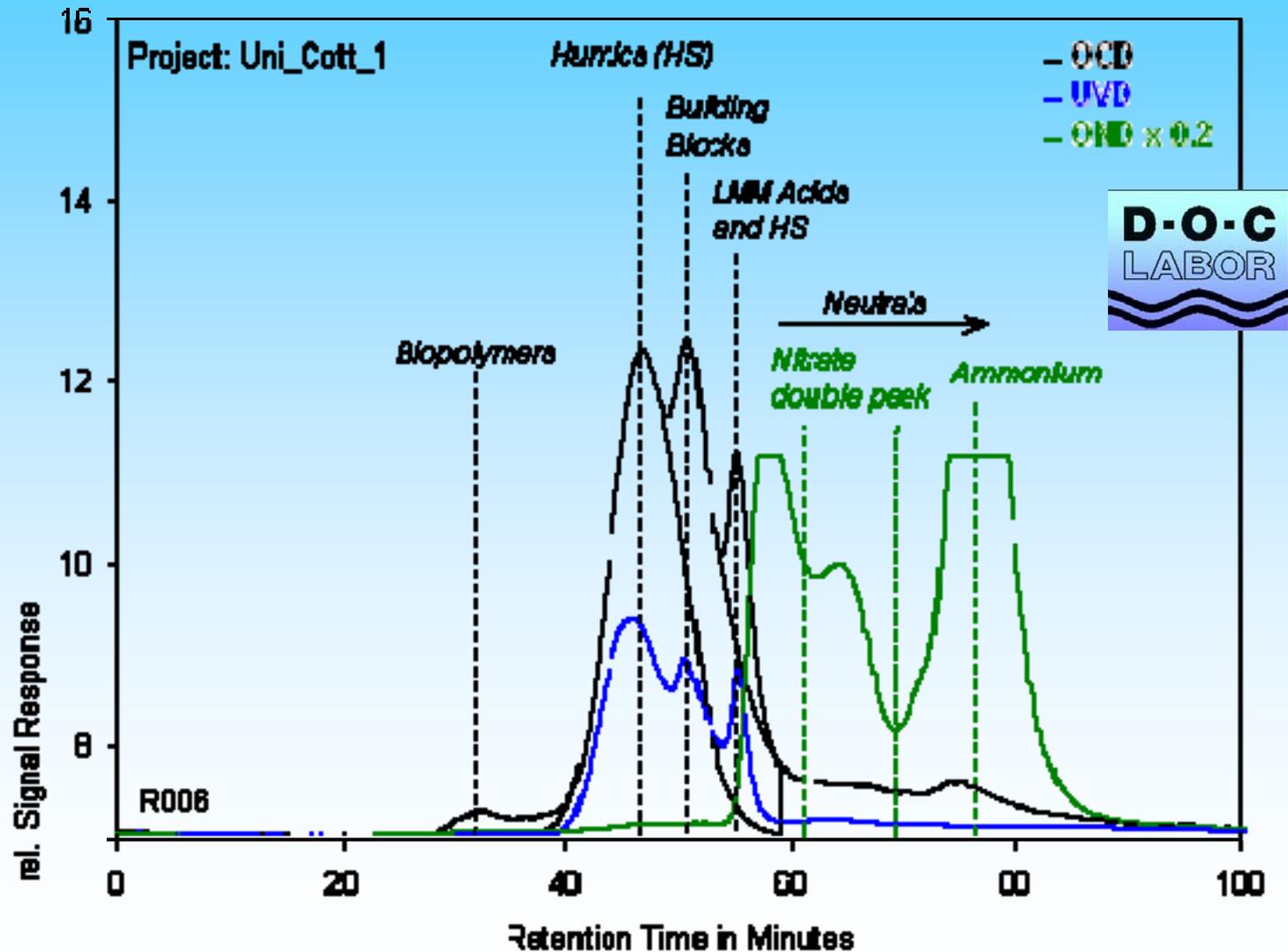
Bindungsplätze $n_A = 7 \text{ mmol/g}$





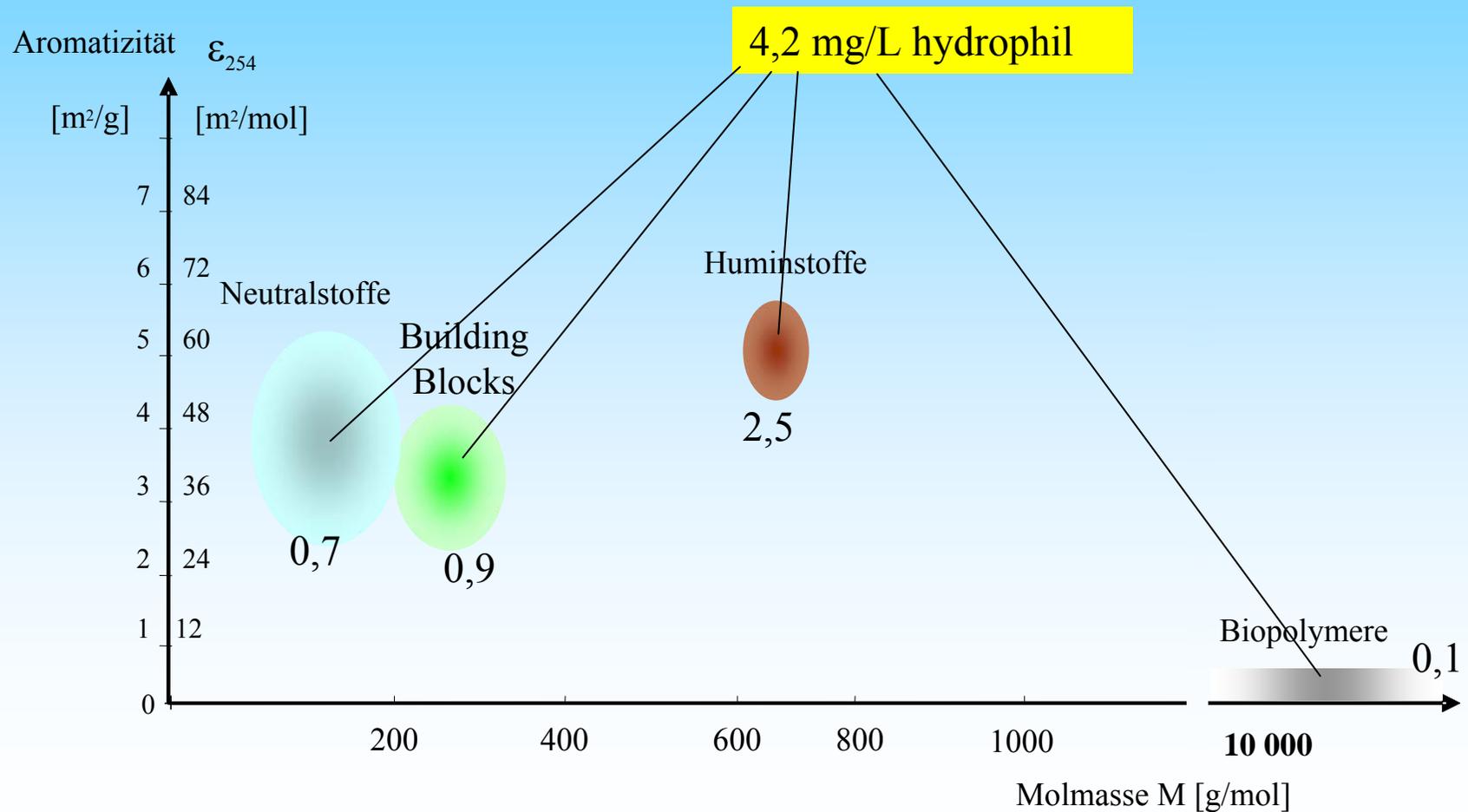
Mobilität, Verhalten bei Aufbereitung und Behandlung

Anwendung auf ein sulfatreduziertes Kippengrundwasser



Anwendung auf ein sulfatreduziertes Kippengrundwasser

DOC = 4,7 mg/L



Molmassenauftrennung durch Gel-Chromatografie

Anwendungsbeispiele

Anwendung auf den DOC des Tagebausees RL 111

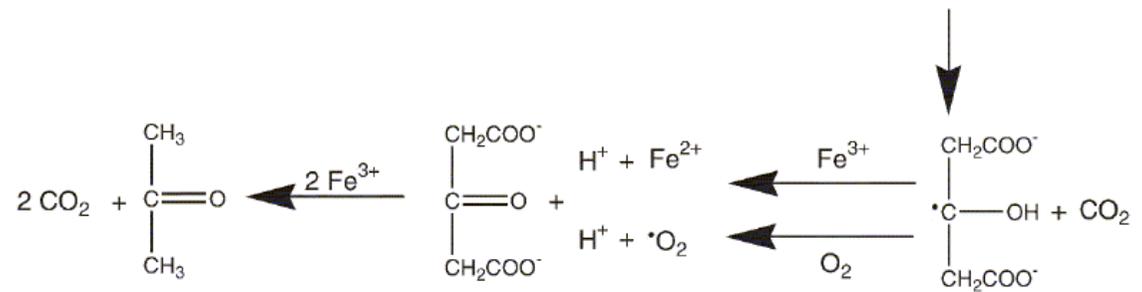
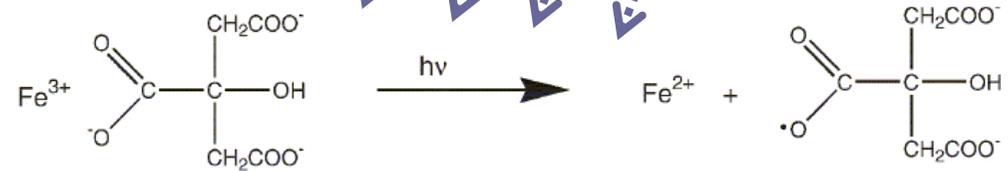
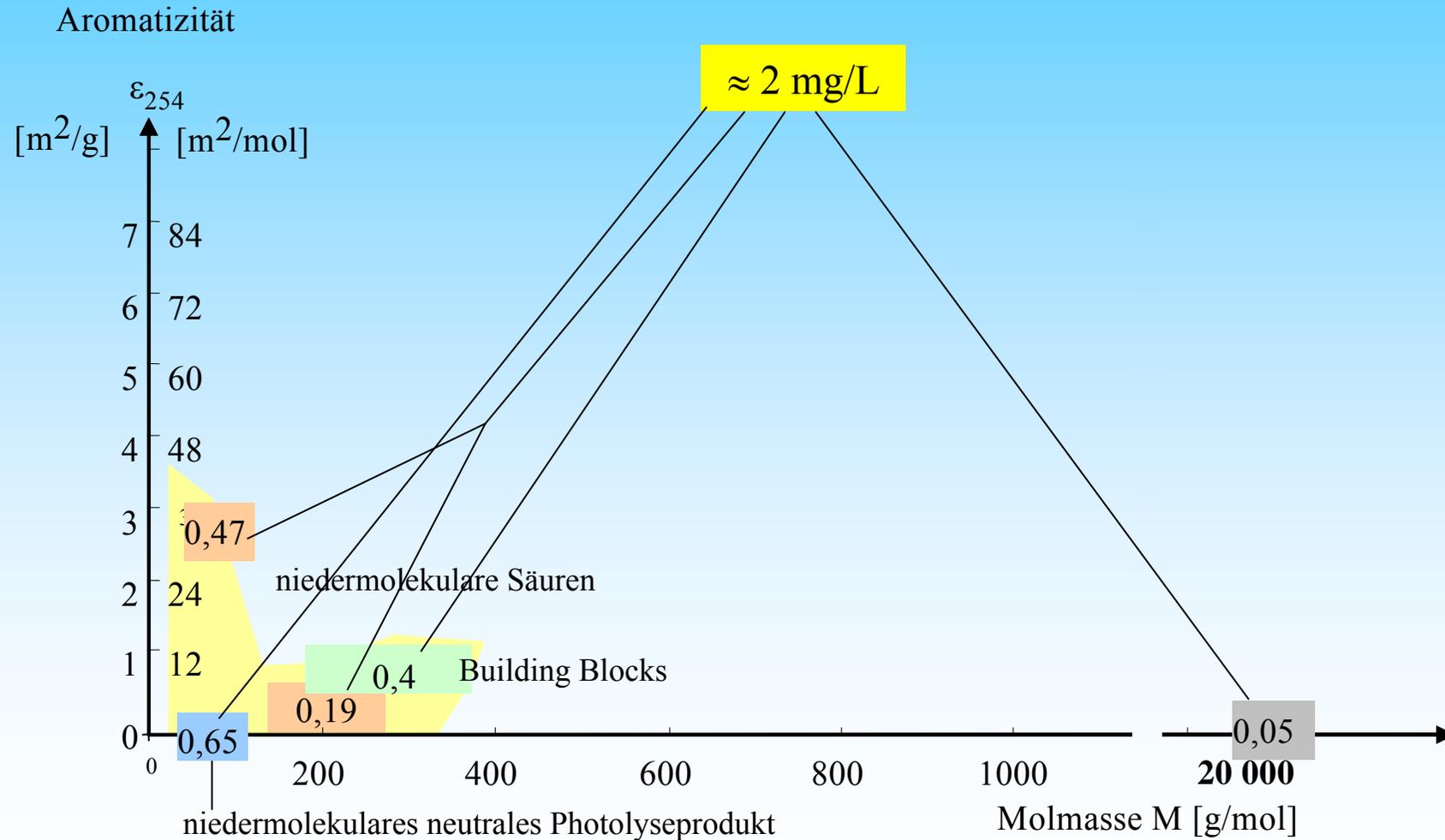


Fig. 1: Reaction scheme of photochemical degradation of the Fe³⁺-citrate complex [30].

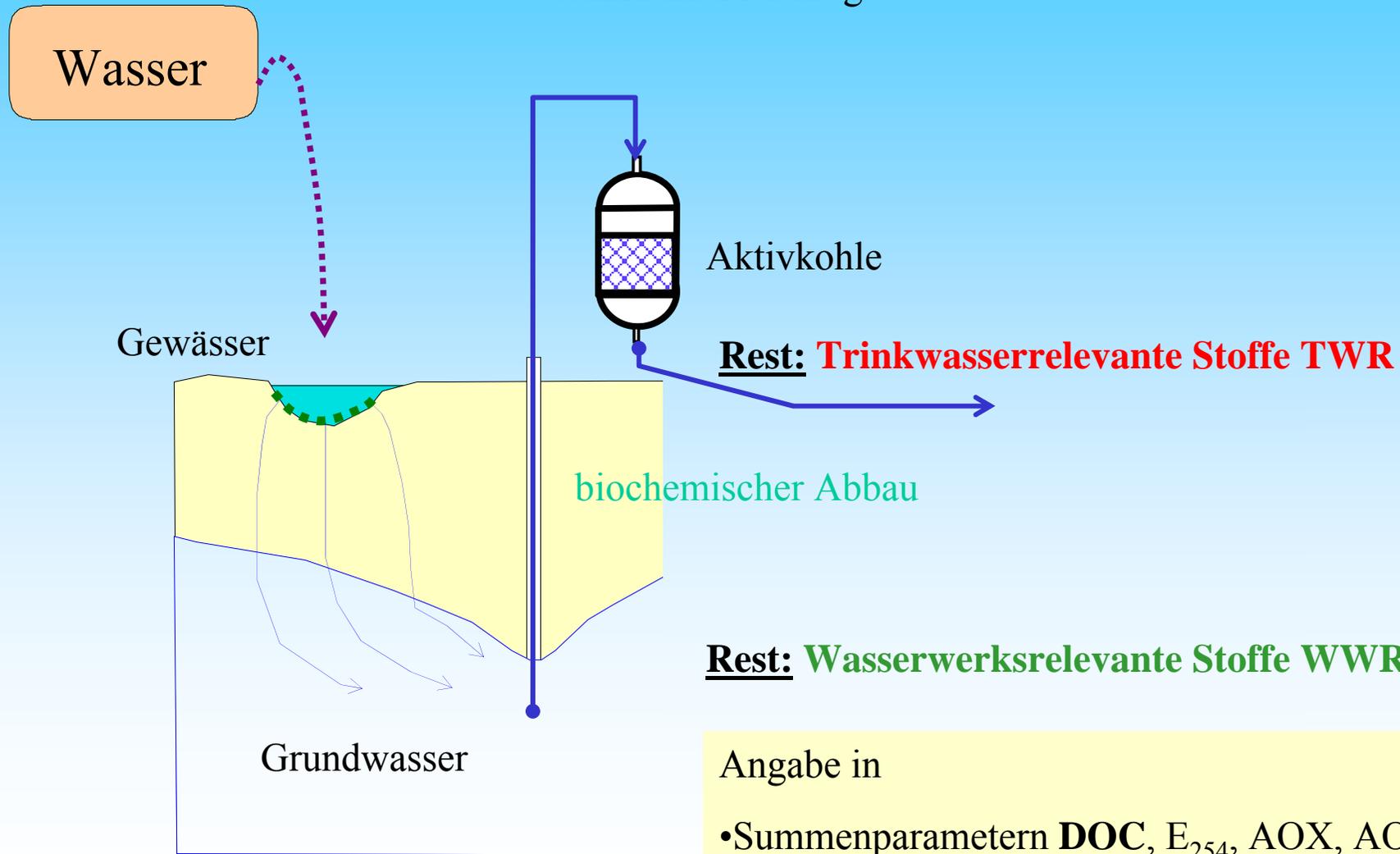
Friese, K., Herzsprung, P.; Witter, B. (2002):
 Photochemical Degradation of Organic Carbon in Acidic
 Mining Lakes; Acta hydrochimica et hydrobiologica
 Volume 30, Issue 2-3

Anwendung auf den DOC des Tagebausees RL 111



Ausgehend von natürlichen Wasseraufbereitungsprozessen werden die dabei verbleibenden Reststoffe näher betrachtet.

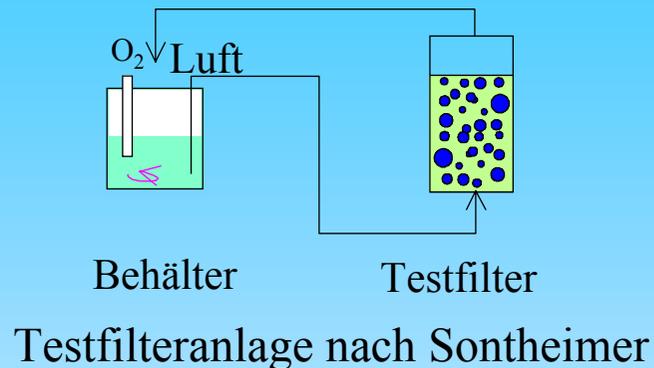
Wasseraufbereitung



Rest: **Wasserwerksrelevante Stoffe WWR**

Angabe in

- Summenparametern **DOC**, E_{254} , AOX, AOS oder
- Einzelstoffen.



Biologischer Langzeitabbau analog der

- im Gewässer und der
- bei der Bodenpassage

ablaufenden Prozesse

- Die Reaktion läuft z.T. auch im Vorratsbecken ab.
- Langzeit-BSB kann als Ersatz betrachtet werden.

biologisch nicht abbaubar = Wasserwerksrelevante Stoffe WWR



Adsorptionsanalyse

Aktivkohleadsorption analog der letzten Aufbereitungsstufe in Wasserwerken.

Ersatzweise wurde auch die Restkonzentration bei Aktivkohledosen im Batch-Ansatz von 50 und 50 mg/L eingesetzt (TWR50, TWR500).

Anpassung von Batch-Versuchen an ein Adsorptionsisothermenmodell

nicht adsorbierbar = Trinkwasserrelevante Stoffe TWR



Der in Gewässern gemessene DOC (dissolved organic carbon) setzt sich aus einer unüberschaubaren Vielzahl von Einzelstoffen zusammen

Durch eine zweidimensionale Darstellung organischer Stoffe nach Molmasse und log KOW lassen sich deren Umwelt- und Behandlungseigenschaften veranschaulichen.

Die Molmassenverteilung wird über Gelchromatografie bestimmt. Im Zusammenhang mit weiteren Untersuchungen lassen sich die Eigenschaften des organischen Stoffkomplexes näher charakterisieren.

Bezüglich der Wasseraufbereitung lässt sich der DOC auch in wasserwerksrelevante und trinkwasserrelevante Stoffe einteilen.

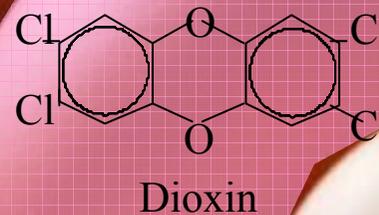
Die vorgestellten Methoden eignen sich zur Bewertung von Wasserbehandlungsprozessen, sowie zur Aufklärung von Stoffumsätzen in der Umwelt.

Anlass: Skandal, Skandaal, Skandaaal **SPIEGEL ONLINE**

Langlebiges Gift

Ein Dioxin-Skandal erschüttert Deutschland: Hühner, Puten und Schweine haben auf deutschen Bauernhöfen vergiftetes Futter gefressen. Ein Futtermittelhersteller hatte technische Fette aus der Diesel-Produktion für Tiernahrung genutzt. Über Eier oder Fleisch nehmen Menschen die Dioxine auf, wo sie sich in Leber und Gewebe einlagern.

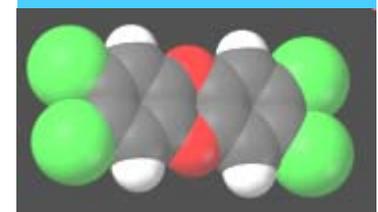
Futtermittelbranche: Ein Geschäft, viele Profiteure
Foodwatch wirft Bundesregierung Mitschuld vor



Ein Gespenst geht um in Deutschland, das Gespenst heisst **Dioxin** im Ei

Diese Gespenst gilt es zu zähmen.

(frei nach Marx'ens Manifest ...)



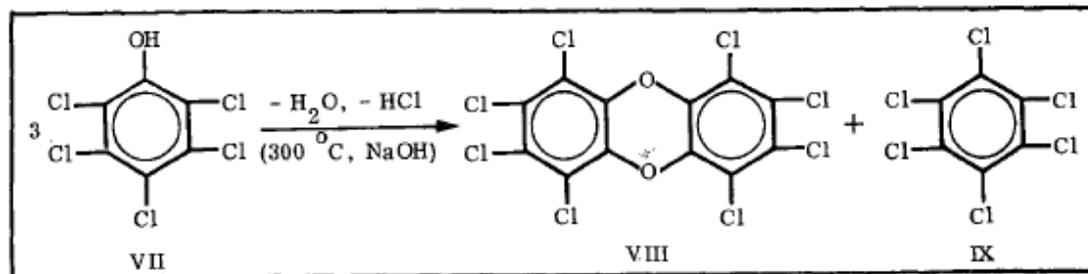
Dioxine

Vorkommen und Wirkungen in der Umwelt

Bereits 1977 ein Thema (/R0236/):

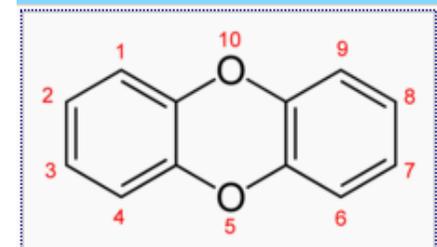
- Verunreinigung im Entlaubungsmittel Agent Orange / Vietnamkrieg
- Chemieunfall Seveso/Italien 1976

Abb. 6 Verschiedene Industriezweige benötigen größere Mengen von Pentachlorphenol, V. Durch Pyrolyse entsteht aus VII Octachlordibenzo-p-dioxin, VIII, und das toxikologisch interessante Hexachlorbenzol, IX.

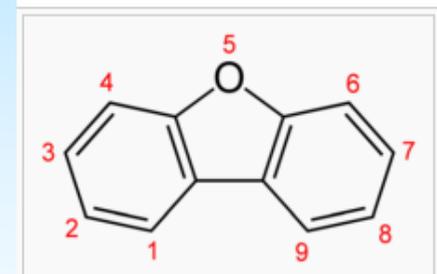


Chlorierung (Kongonere) entscheidet über Toxizität =>

Wichtigungen



Allgemeine Struktur von Dibenzodioxinen (siehe auch Überblick über die Gruppe)



Allgemeine Struktur von Dibenzofuranen (siehe auch Überblick über die Gruppe)

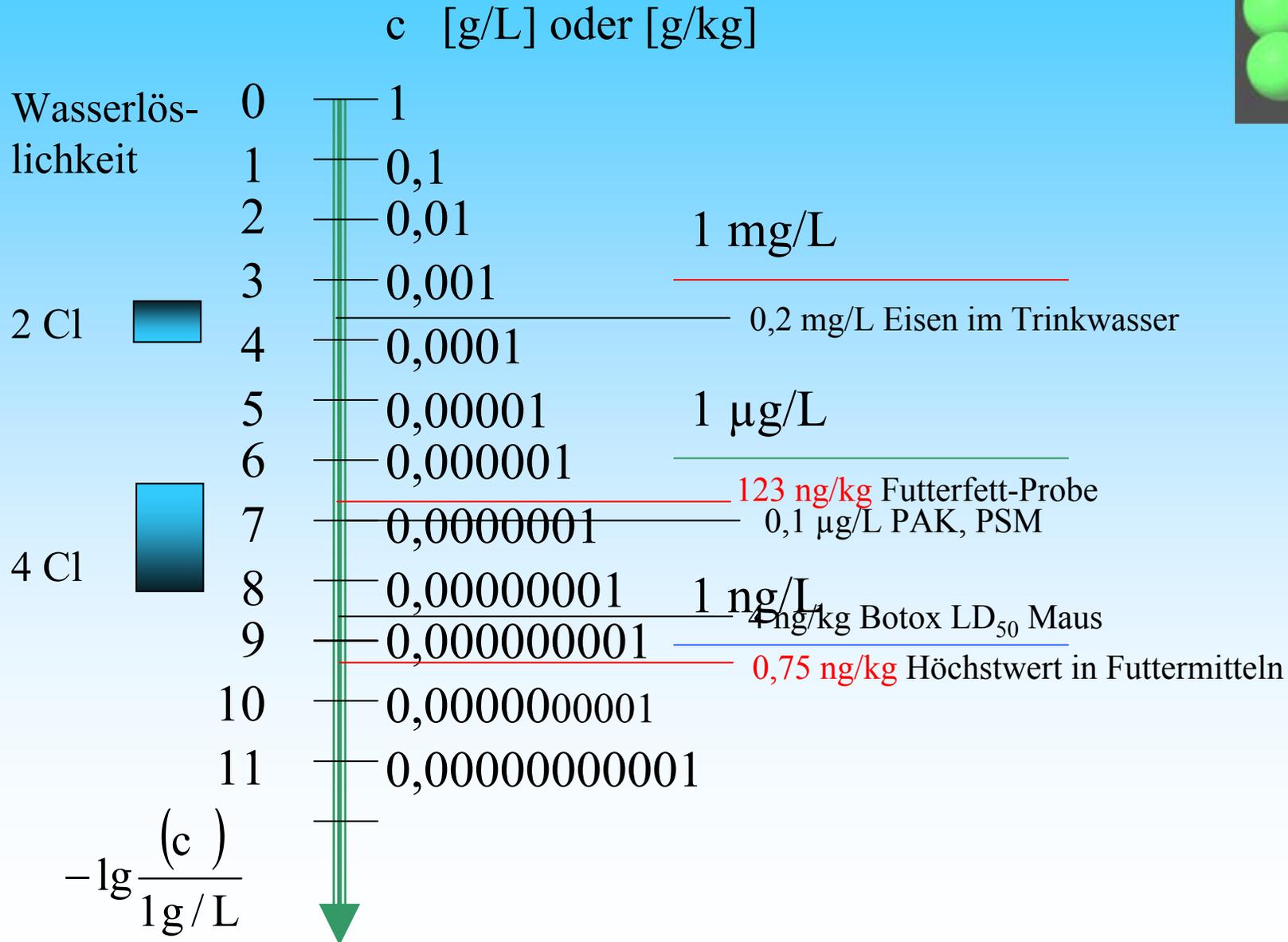
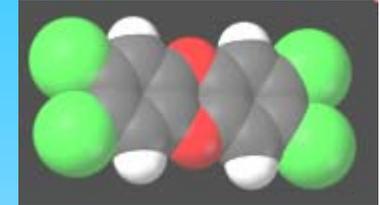
Nebenprodukte bei einer Vielzahl von thermischen Prozessen

Dioxin-Fenster: etwa 300–600 °C

Bleichprozesse mit Chlor in der Papierherstellung

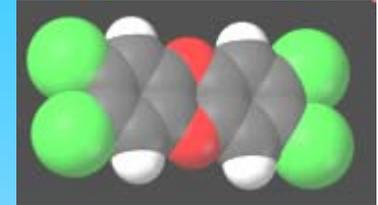
Beispiel, Konzentrationsbereiche

http://de.wikipedia.org/wiki/Polychlorierte_Dibenzodioxine_und_Dibenzofurane

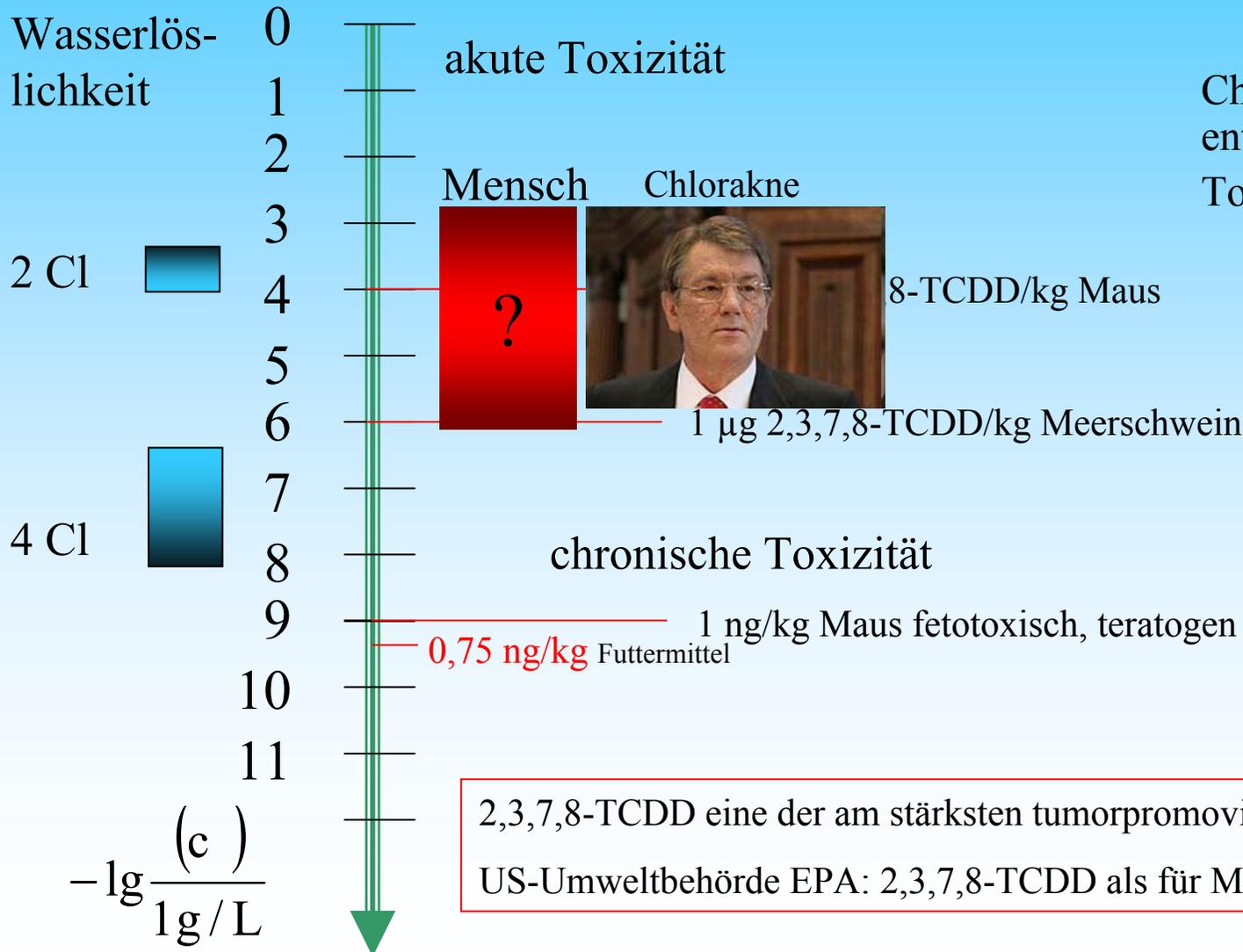


Beispiel, Konzentrationsbereiche

http://de.wikipedia.org/wiki/Polychlorierte_Dibenzodioxine_und_Dibenzofurane



Chlorierung (Kongonere) entscheidet über Toxizität => Wichtungen



SPIEGEL ONLINE

2,3,7,8-TCDD eine der am stärksten tumorpromovierenden Substanzen
 US-Umweltbehörde EPA: 2,3,7,8-TCDD als für Menschen krebserregend

Wulf

beo.wulf@web.de

(gute Seele des Forums)

21.02.2007

Dieser Text bezieht sich auf den Beitrag von Wulf vom 16.02.2007! ↓

Verursacher von PFT-Verschmutzung beantragt Insolvenz

21.02.2007, 13:43 Uhr (Quelle: dpa)

Paderborn/Brilon - Angesichts drohender Schadensersatzforderungen in Millionenhöhe hat die für die Verschmutzung von Feldern und Gewässern mit PFT verantwortliche Firma Insolvenz beantragt. Das Amtsgericht in Paderborn beauftragte einen vorläufigen Insolvenzverwalter. Nach Auskunft aus dessen Rechtsanwaltsbüro vom Mittwoch ist noch unklar, was mit dem Betrieb passieren soll. Es habe noch keinen Termin mit dem in Untersuchungshaft sitzenden Geschäftsführer der Firma GW Umwelt aus Borchon bei Paderborn gegeben. Der Hochsauerlandkreis hatte von den Verursachern der Verschmutzung mit der Industriechemikalie Sanierungskosten von rund zwei Millionen Euro gefordert.

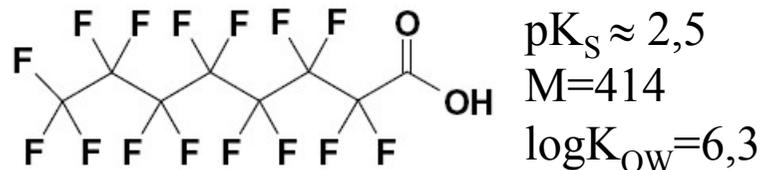
GW Umwelt hatte nach Auskunft der Staatsanwaltschaft Industrieabfälle aus Belgien und den Niederlanden entsorgt. Die Lieferanten sind nach Erkenntnissen der Ermittler damit getäuscht worden, dass die Firma die Abfälle mit einer neuen Technik unschädlich gemacht habe. Bis zu vier Millionen Euro soll GW Umwelt dafür kassiert haben.

Der durch die illegale Abfall-Entsorgung entstandene Schaden dürfte noch weitaus höher liegen. Neben den vom Hochsauerlandkreis vor dem Verwaltungsgericht eingeklagten zwei Millionen Euro haben auch Wasserwerke an Möhne und Ruhr nach dem Entdecken der als Krebs- fördernd eingestuften perfluorierten Tenside Millionen in neue Filteranlagen investiert. Angelvereine entlang der Flüsse hatten wegen einer Fisch-Verzehrwarnung des NRW-Umweltministeriums kaum noch Angelscheine verkauft und sind zum Teil in ihrer Existenz bedroht.

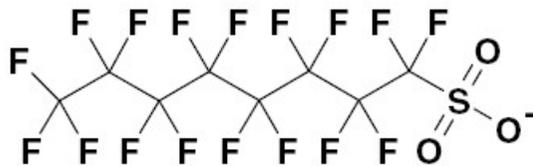
Der Hochsauerlandkreis hatte nach Auskunft eines Sprechers mit dem Insolvenzantrag gerechnet. Deshalb seien vorsorglich auch direkt Forderungen gegen den Geschäftsführer als Privatmann und gegen den Pächter der Fläche erhoben worden. Diese Ordnungsverfügungen zur Übernahme der Sanierungskosten liegen derzeit beim Oberverwaltungsgericht in Münster.

Perfluorierte organische Verbindungen sind fluorierte organische Verbindungen (FOC, fluorinated organic compounds),

an dessen Kohlenstoffgerüst die Wasserstoffatome vollständig durch Fluoratome ersetzt sind.



Schema 2: Strukturformel von PFOA



Schema 1: Strukturformel von PFOS

Trinkwasser: 0,56 µg/l PFOA

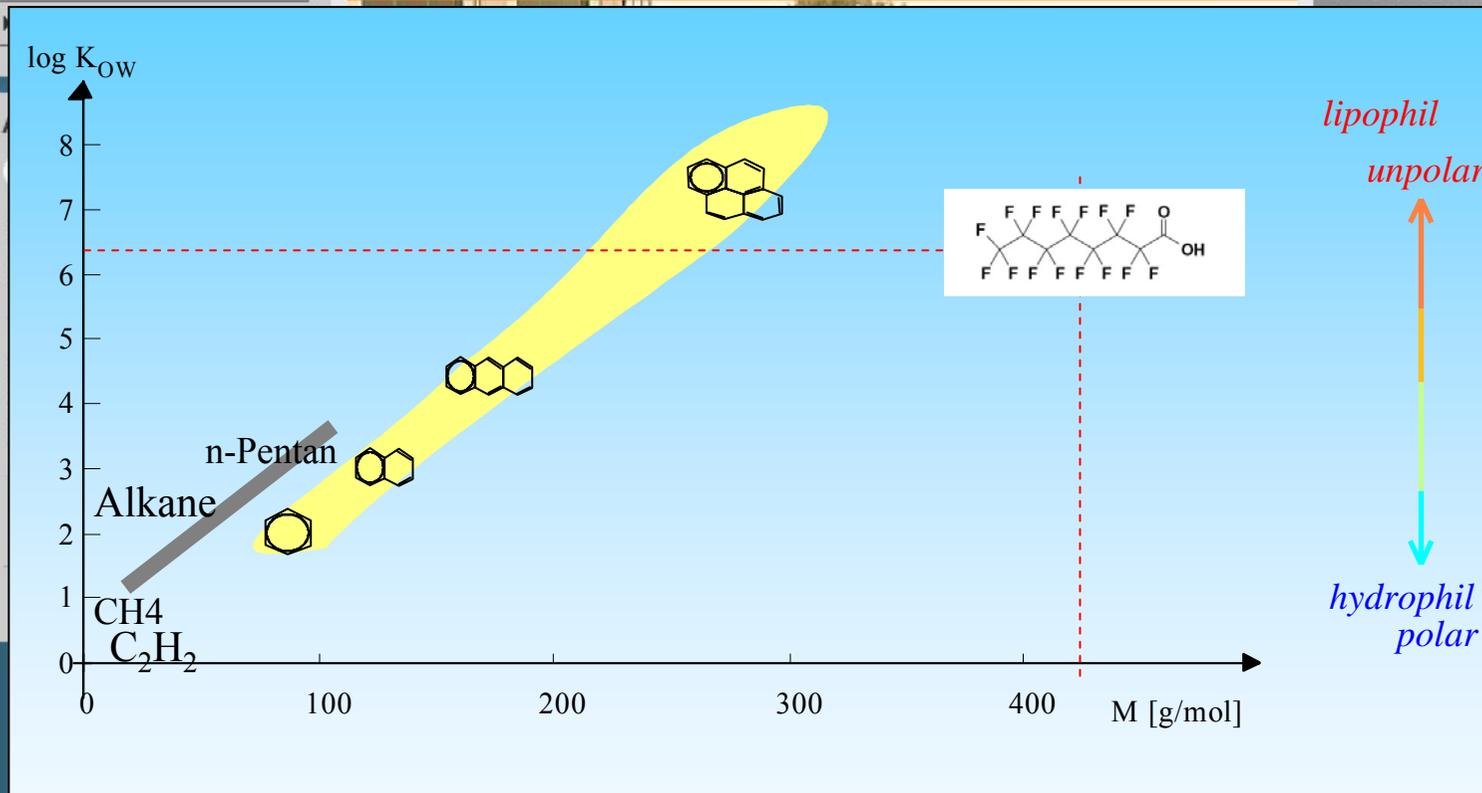
Geräucherte Reime im
Abwasser
Wenn tödliche Erreger

► Unsichtbare Gefahr -
Spurensuche im
Trinkwasser
Abenteuer Wissen vom
20.06.2007 - 22:15

erg an der Ruhr

trollierten
erken
perfluorierte
denfluss des
Dünger hat
üsse. Solche
erungen.

Vorkommen	PFOS und PFOA [ng/mL = µg/L]
Grundwasser Nordamerikas an unterschiedlichen Orten [55].	3,1–46,6
Küstengewässer Japans, Hong Kong, Süd-China und Süd-Korea, max Bucht von Tokio [58]	59 (Mittel = 26).
Grundwasser nahe amerikanischer Militärbasen	bis zu 14600
Auslaufen von 22000 L Feuerlöschmittel, Flughafen Toronto im Oberflächenwasser [62]	2210 / PFOS) 10 (PFOA)



Gesundheitlicher Orientierungswert des UBA für eine lebenslange gesundheitliche Vorsorge

$\leq 0,1 \mu\text{g/l}$

Maßnahmewert für Erwachsene, d.h. Trinkwasser ist für Lebensmittelzwecke nicht mehr verwendbar

$5,0 \mu\text{g/l}$

Zugabe von Pulverkohle zur
Adsorption der Schadstoffspuren

Abenteuer Wissen

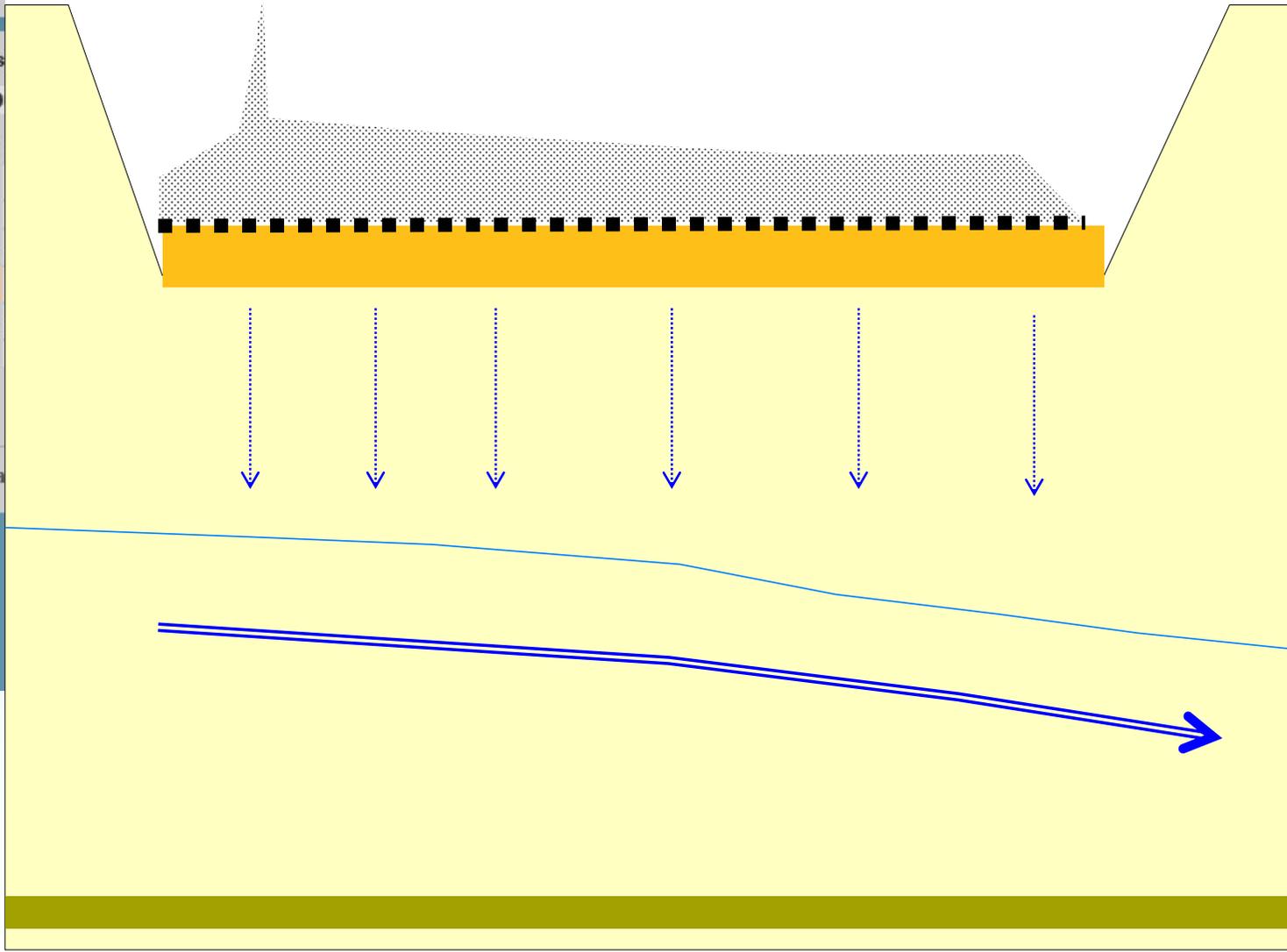
- ▶ Startseite
- ▶ Infos zur Sendung

Archiv und Vorschaubilder

◀ Juni 20

Mo	Di	Mi	Do
28	29	30	31
4	5	6	7
11	12	13	14
18	19	20	21
25	26	27	28

Archiv a



Sorptionsgleichgewichte

Adsorption im engeren Sinne bezeichnet die Anreicherung von Stoffen an der Oberfläche von Flüssigkeiten und vor allem von Festkörpern.

Sie erfolgt durch Wechselwirkung der aktiven Zentren mit Atomen, Molekülen oder Ionen einer benachbarten flüssigen oder gasförmigen Phase (KÜMMEL & WORCH 1990 /R660/).

Das ist **Absorbieren**

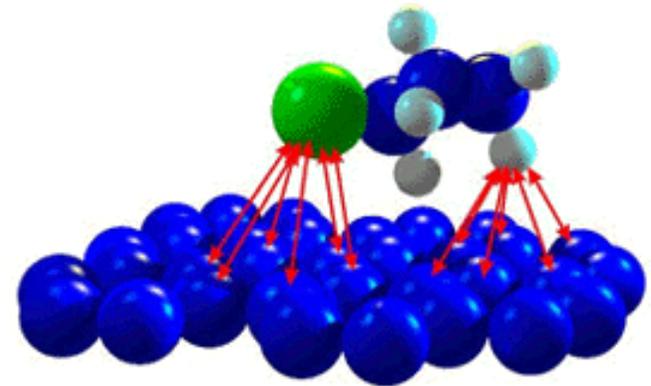


Das war **Adsorbieren**



Man unterscheidet zwischen:

- Chemisorption
- Ligandenaustauschreaktionen
- van der Waals-Wechselwirkung
- hydrophobe Wechselwirkung
- Wasserstoffbrückenbindungen
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen



Die chemischen Potenziale μ einer Komponente sind jeder Phase gleich.

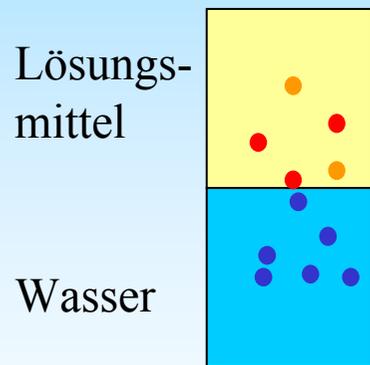
$$\mu_X(\text{Wasser}) = \mu_X(\text{Lösungsmittel})$$

$$\mu_{X,W} = \mu_{X,W}^* + RT \cdot \ln(a_{X,W}) = \mu_{X,LM} = \mu_{X,LM}^* + RT \cdot \ln(a_{X,LM})$$

$$\mu_{X,W}^* + RT \cdot \ln(a_{X,W}) = \mu_{X,LM}^* + RT \cdot \ln(a_{X,LM})$$

$$RT \cdot \ln\left(\frac{a_{X,LM}}{a_{X,W}}\right) = \mu_{X,W}^* - \mu_{X,LM}^* = \Delta_R G^*$$

$$\frac{c_{X,LM}}{c_{X,W}} = \text{const} = K_d \quad e^{\frac{\Delta_R G^*}{RT}}$$

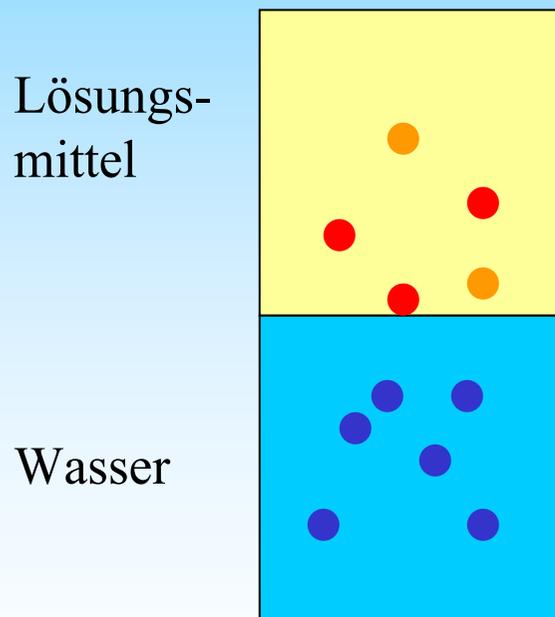


Nernstsches Verteilungsgesetz $K_d = \frac{c_{LM}}{c_W} \quad q = K_d \cdot c_W$

mit $c =$ Lösungskonzentration [mol/L, mmol/L]
 $q =$ Konzentration des Adsorbates [mol/kg, mmol/kg]

Hydrophobizität:

Verteilungskoeffizient $\log K_{ow}$, n-Oktanol ($n-C_8H_{18}$) / Wasser



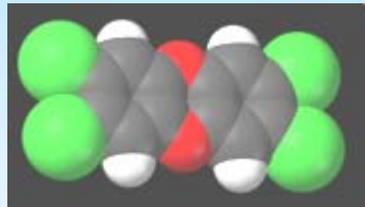
$$\log K_{ow} = \frac{\text{Konzentration (Oktanol)}}{\text{Konzentration (Wasser)}}$$

Zellmembran = Lipiddoppelschicht – n-Oktanol

$$K_{OC} = \frac{c_{x,OC}}{c_{x,W}} \quad \text{Masse des organischen Kohlenstoffs (OC) als Bezugsbasis}$$

$$\log K_{OC} = a \cdot \log K_{OW} + b$$

Von Georgi (1998, /R1875/) recherchierte Konstanten:



organische Schadstoffe im *Huckepack* auf Huminstoffen

	a	b	betrachteter Fall
OC	0,3...0,8	0,3...1,9	Schwankungsbereich
OC	0,903	0,094	allg.
OC	0,81	0,1	chlorierte Kohlenwasserstoffe
DOC	1	-0,18	PAK an HS
DOC	0,67	1,85	PAK und DDT an HS
DOC	0,93	-0,35	PAK und PCB an HS
DOC	0,97	-0,75	PAK und PCB an Porenwasserkolloide
DOC	1,44	-2	PAK an Porenwasserkolloide
DOC	0,24	2,78	PAK, DDT, HCB und PCB an natürliche DOM

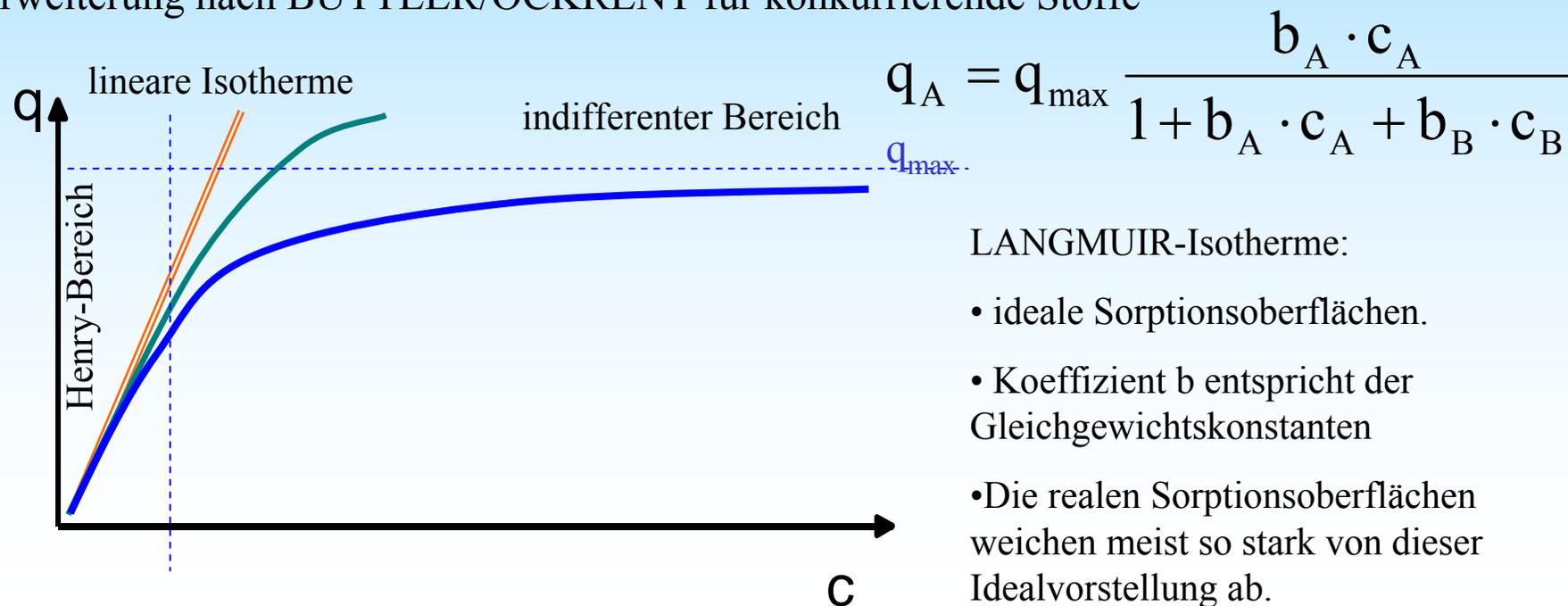
Nernstsches Verteilungsgesetz $K_d = \frac{c_1}{c_2}$ $q = K_d \cdot c_1$

mit c = Lösungskonzentration [mol/L, mmol/L]
 q = Konzentration des Adsorbates [mol/kg, mmol/kg]

empirische FREUNDLICH-Isotherme $q = K_F \cdot c^n$

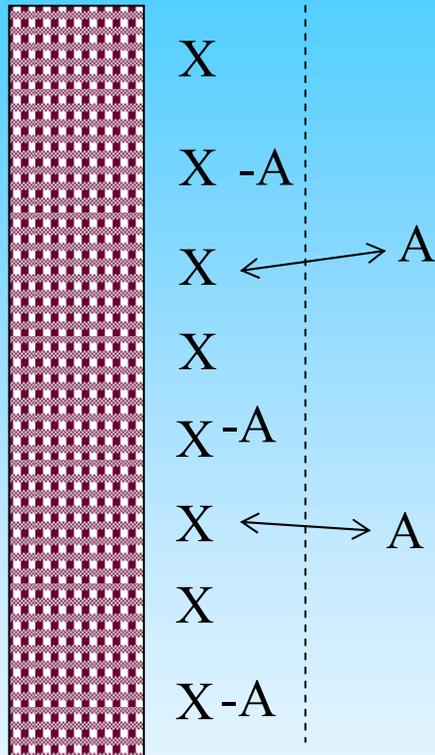
LANGMUIR-Isotherme

Erweiterung nach BUTTLER/OCKRENT für konkurrierende Stoffe



LANGMUIR-Isotherme:

- ideale Sorptionsoberflächen.
- Koeffizient b entspricht der Gleichgewichtskonstanten
- Die realen Sorptionsoberflächen weichen meist so stark von dieser Idealvorstellung ab.



Θ_A Oberflächenkonzentration von A [mol/m²]

Θ_X Oberflächenkonzentration der freien Adsorptionsplätze [mol/m²]

Θ_{\max} Oberflächenkonzentration der Adsorptionsplätze [mol/m²]



$$K_A = \frac{\Theta_{XA}}{\Theta_X \cdot a_A} = \frac{\Theta_{XA}}{(\Theta_{\max} - \Theta_{XA}) \cdot a_A}$$

$$\Theta_X = \Theta_{\max} - \Theta_{XA}$$

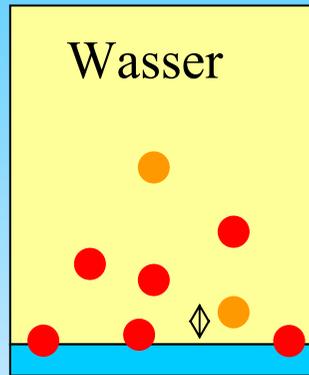
$$\Theta_{XA} = \Theta_{\max} \cdot \frac{K_A \cdot a_A}{(1 + K_A \cdot a_A)}$$

Auf die Adsorptionsmittelmasse bezogen:

$$q_A = q_{\max} \frac{b_A \cdot c_A}{(1 + b_A \cdot c_A)}$$

[mol/kg]

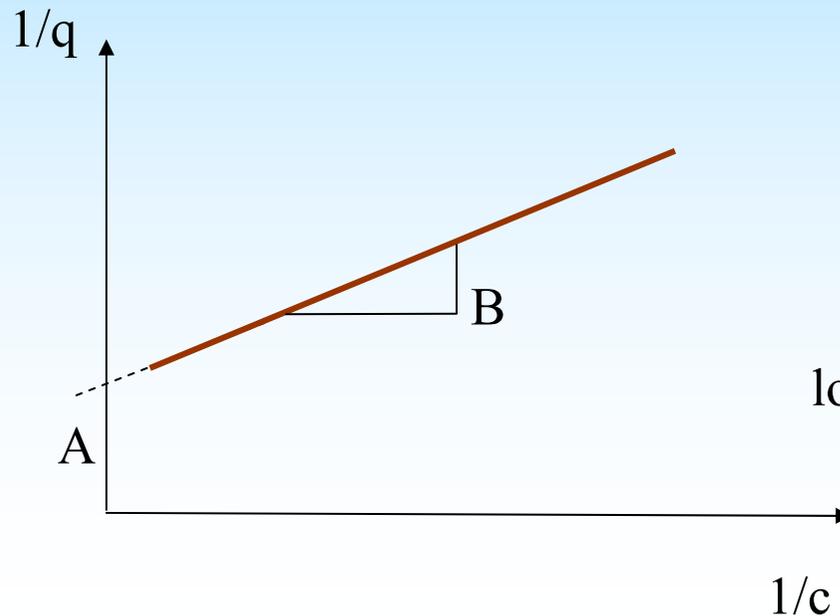
Langmuir-Isotherme



Adsorptionsmittel

$$q_A = q_{\max} \frac{b_A \cdot c_A}{(1 + b_A \cdot c_A + b_B \cdot c_B)}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot b \cdot c} = A + B \cdot \frac{1}{c}$$



$$q_{\max} = \frac{1}{A}$$

$$b = K = \frac{A}{B}$$

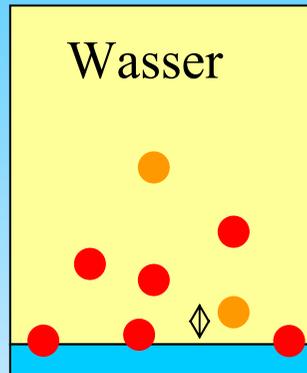
log_K – Maßeinheit beachten [mol/L]

Nernstsches Verteilungsgesetz

$$K_d = \frac{c_1}{c_2}$$

heterogene Oberfläche

$$q_A = K \cdot c$$



Adsorptionsmittel

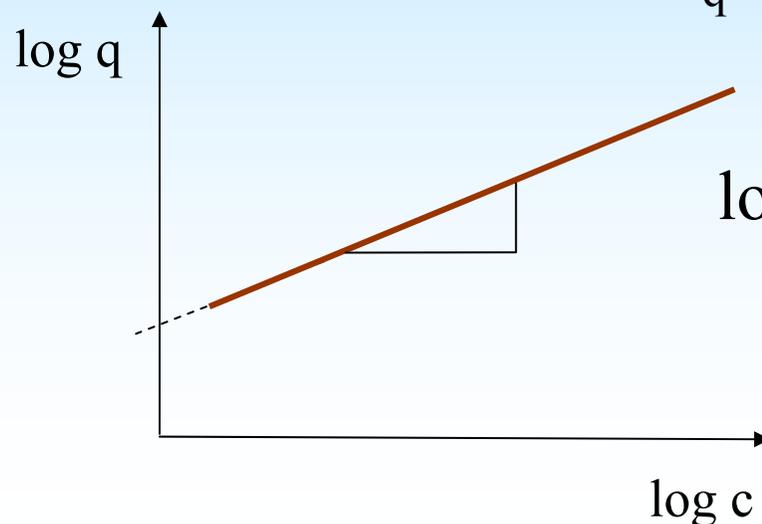
Freundlich-Isotherme

$$q = K_F \cdot c^n$$

mit

c = Lösungskonzentration [mol/L, mmol/L]

q = Konzentration des Adsorbates [mol/kg, mmol/kg]



$$\log(q) = \log(K_F) + n \cdot \log(c)$$

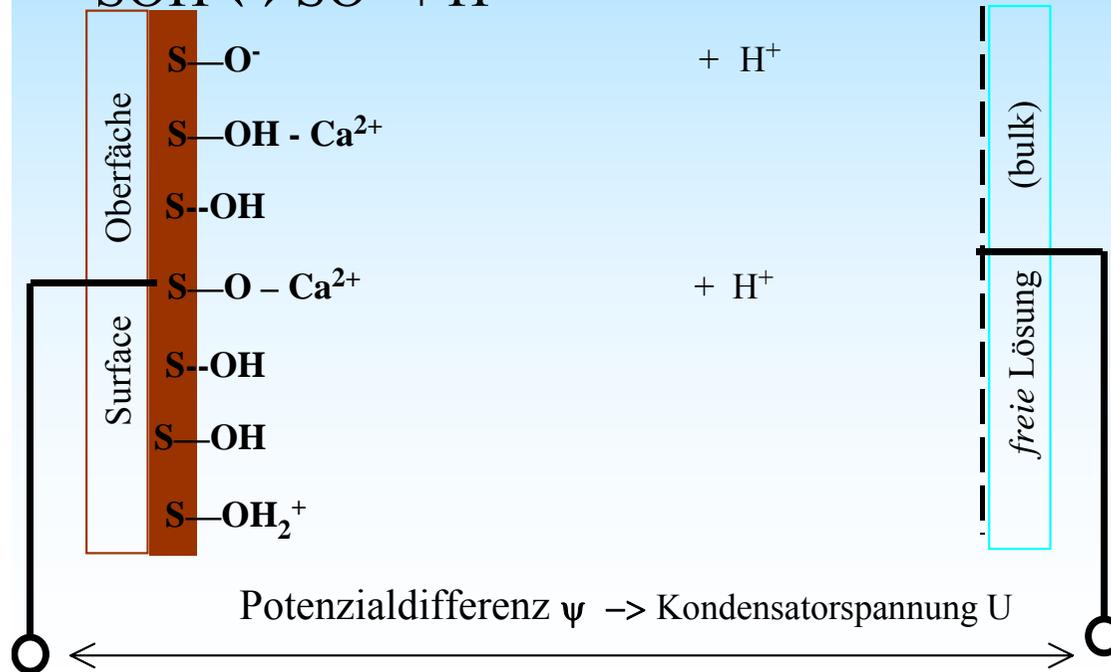
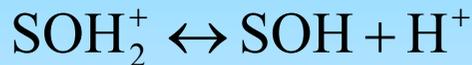
zB51.xls



Isothermen

Alle Modelle der **Oberflächenkomplexierung** (/R0860/) gehen von folgenden Prämissen aus:

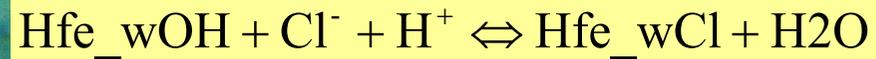
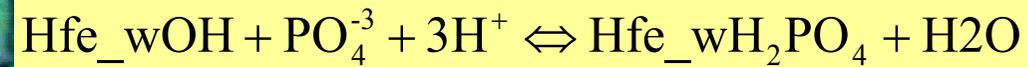
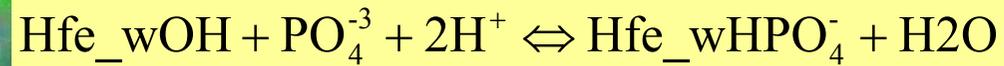
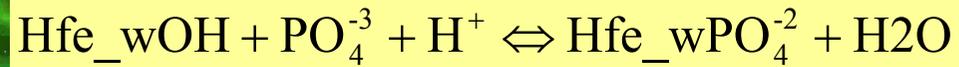
- Die Sorption an Oxidoberflächen findet an spezifischen Sorptionsplätzen statt
- Die Sorption kann mit dem Massenwirkungsgesetz beschrieben werden
- Die Oberflächenladung entsteht durch die Sorption und Desorption und verändert sich durch diese.
- Der Anteil der Bindung von Liganden an die Oberfläche, der durch die Ladung der Oberfläche entsteht, kann durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt werden, der aus der EDL-Theorie (electronic double layer) abgeleitet werden kann.



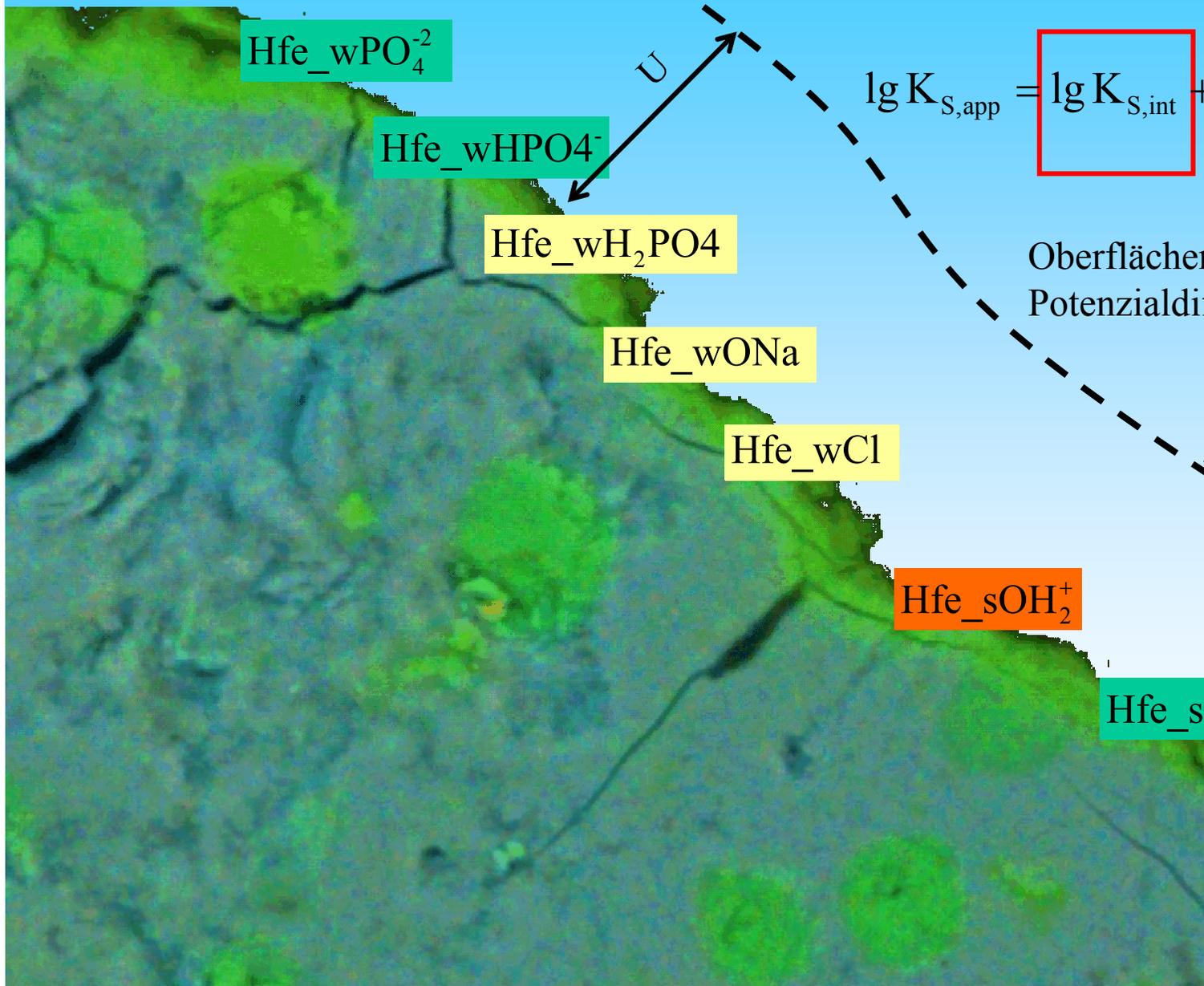
$$K_{S,app} = K_{S,int} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT \cdot \kappa \epsilon} \sigma\right)$$

1. Anzahl bzw. Konzentration der aktiven Zentren (KAK)
2. spezifische Oberfläche
3. Definitionen der Oberflächenreaktionen mit ihren thermodynamischen Konstanten
4. Dicke der diffusen Schicht

Die Ladung der Oberfläche bestimmen 1 bis 3. Die Kapazität der elektrischen Doppelschicht definiert dabei 4.



Oberflächenkomplexe



$$\lg K_{S,app} = \lg K_{S,int} + \frac{F}{\ln 10 \cdot RT \cdot \kappa \epsilon} \sigma$$

Oberflächenladung s => Potenzialdifferenz U

SURFACE_MASTER_SPECIES

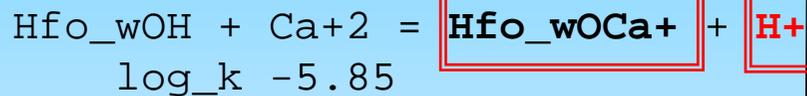
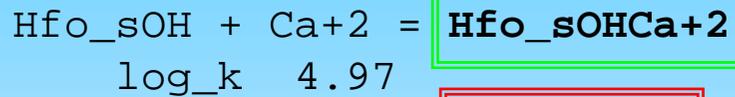
```
Hfo_s  Hfo_sOH  
Hfo_w  Hfo_wOH
```

SURFACE_SPECIES

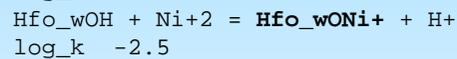
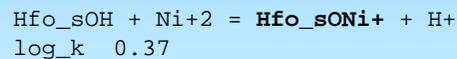
```
Hfo_sOH = Hfo_sOH  
log_k  0.0  
Hfo_sOH + H+ = Hfo_sOH2+  
log_k  7.29    # = pKa1,int  
Hfo_sOH = Hfo_sO- + H+  
log_k  -8.93   # = -pKa2,int  
  
Hfo_wOH = Hfo_wOH  
log_k  0.0  
Hfo_wOH + H+ = Hfo_wOH2+  
log_k  7.29    # = pKa1,int  
Hfo_wOH = Hfo_wO- + H+  
log_k  -8.93   # = -pKa2,int
```

```
# strong binding site--Hfo_s,  
  Hfo_sOH = Hfo_sOH  
  log_k  0.0  
  Hfo_sOH + H+ = Hfo_sOH2+  
  log_k  7.29    # = pKa1,int  
  Hfo_sOH = Hfo_sO- + H+  
  log_k -8.93   # = -pKa2,int  
  
# weak binding site--Hfo_w  
  Hfo_wOH = Hfo_wOH  
  log_k  0.0  
  Hfo_wOH + H+ = Hfo_wOH2+  
  log_k  7.29    # = pKa1,int  
  Hfo_wOH = Hfo_wO- + H+  
  log_k -8.93   # = -pKa2,int
```

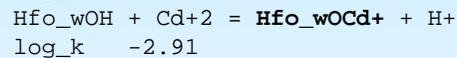
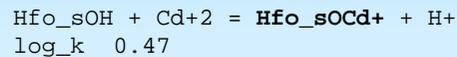
#Calcium



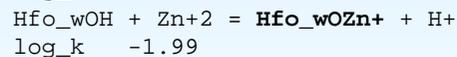
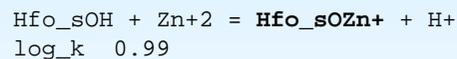
Nickel



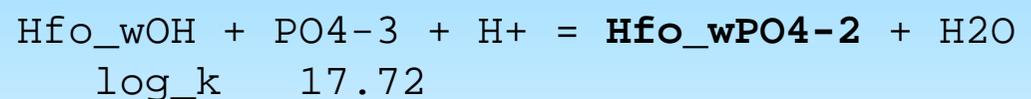
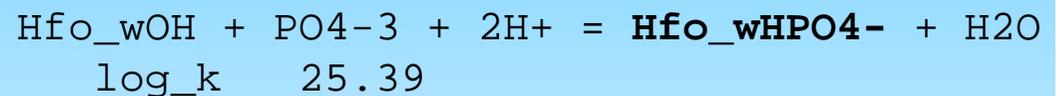
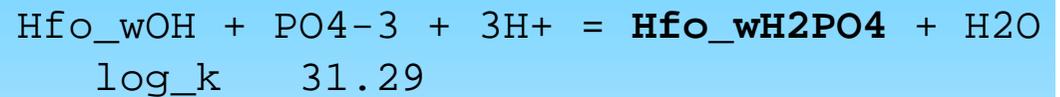
Cadmium



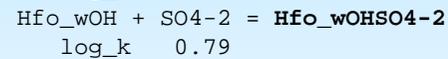
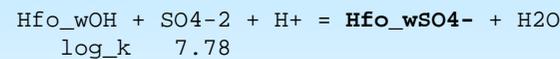
Zinc



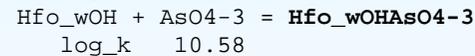
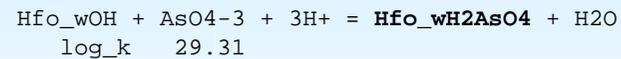
Phosphate



#Sulfate



Arsenate

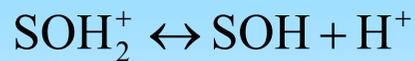


Oberflächenkomplexe

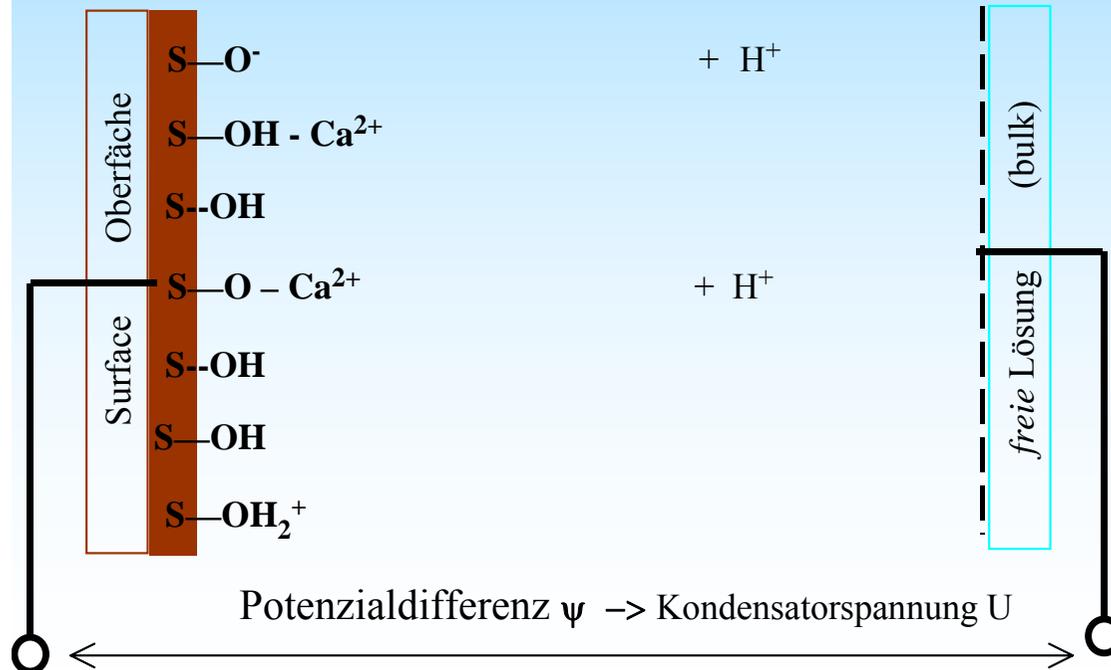
SURFACE 1

-equil solution 1

	# mol	m ² /g	g	auf 1 Liter Lösung
Hfo_sOH	0.0057	600	100	
Hfo_wOH	0.223			



$$K_{S,\text{app}} = K_{S,\text{int}} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT \cdot \kappa \epsilon} \sigma\right)$$

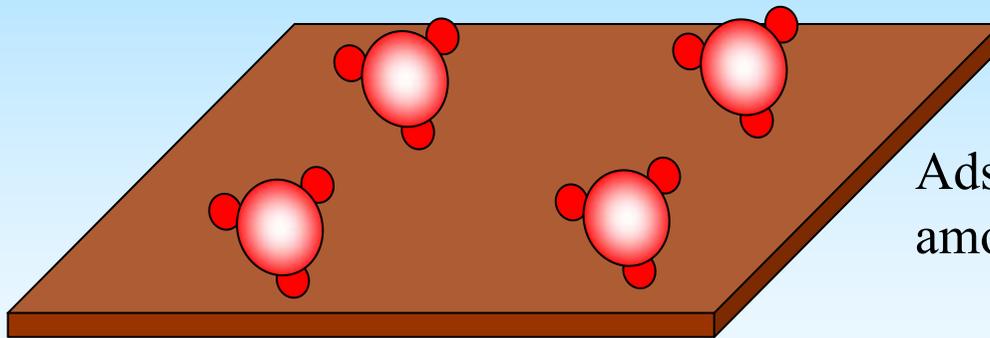


Oberflächenkonzentration der Adsorptionsplätze

zB51.xls  Tabelle1

Spezifische Oberfläche = $600 \text{ m}^2/\text{g}$

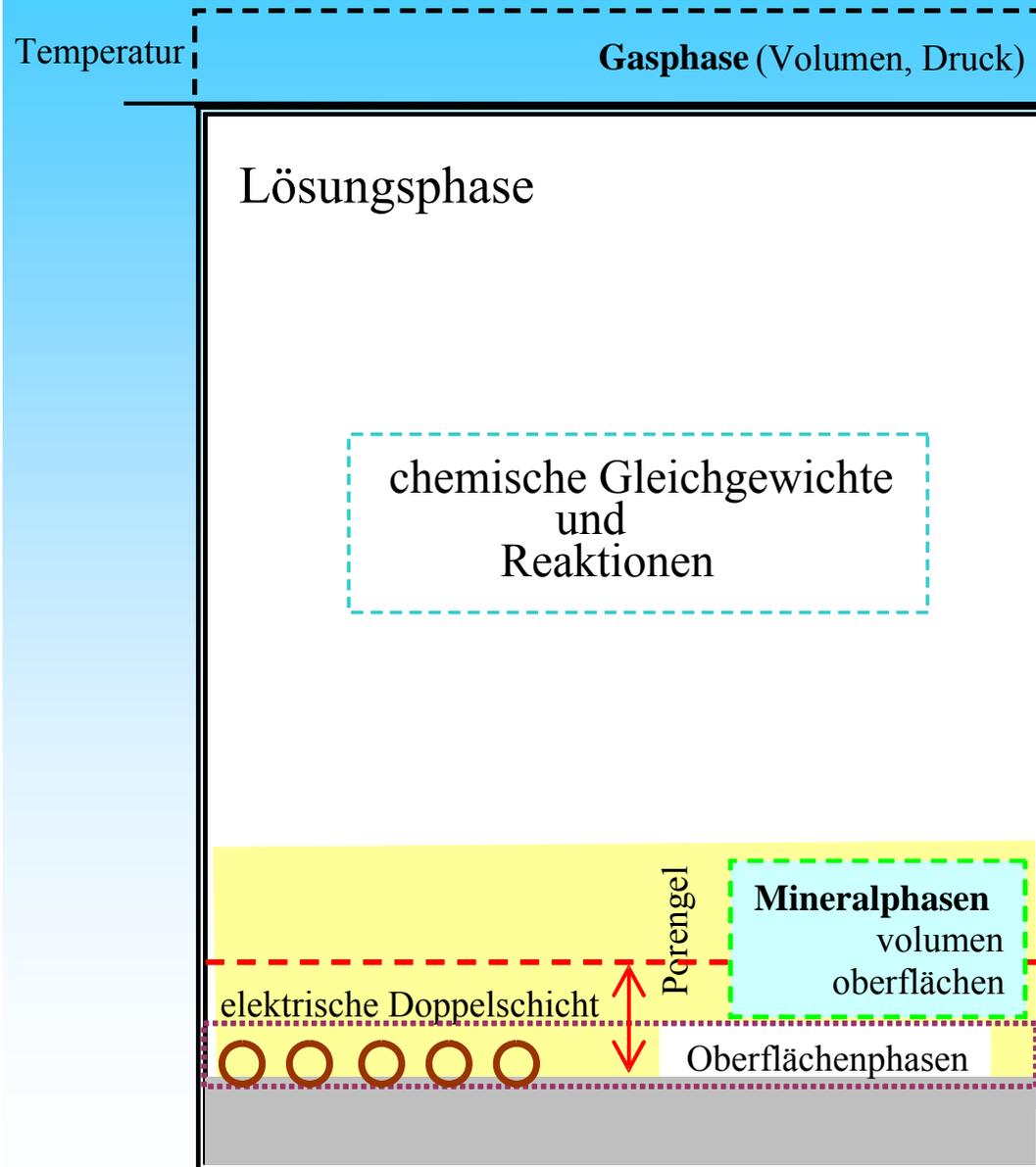
Spezifische Maximalbeladung = $2,23 \text{ mmol/g}$



Adsorptionsfläche in
amorphem Eisenhydroxid

$2,2 \text{ nm}^{-2}$

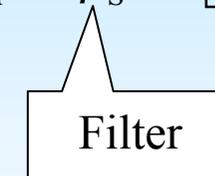
$$\text{Platzbedarf} = \frac{600 \text{ m}^2 / \text{g}}{2,23 \text{ mmol} / \text{g}} = \frac{600 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2}{2,23 \cdot 0,001 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,45 \text{ nm}^2$$



Standardvolumen = 1 L

Phasenverhältnis z

$$z = \frac{V_W}{m_{Pr}} = \frac{n_P}{\rho_S} \left[\frac{L}{kg} \right]$$



Spezifische Adsorptionsfläche [m^2/g]

Masse der Oberflächenphase [g]

Temperatur

Gasphase (Volumen, Druck)

Rg51.pqi

zB51.xls

Lösungsphase

Standardvolumen = 1 L

Phasenverhältnis z

$$z = \frac{V_w}{m_{pr}} = \frac{1L}{0,1kg} = 10 \frac{L}{kg}$$

+1 mol CaCl₂
in 50 Schritten

$$c_{Hfo_w} = 0,223 \text{ mol/L}$$

$$q_{max} = 2,23 \text{ mol/kg}$$

$$600 \text{ m}^2/\text{g} \Rightarrow 6000 \text{ m}^2$$

elektrische Doppelschicht

$$Hfo_wOH = 0,223 \text{ mol}$$



Oberflächenphase = 100g

amorphes Eisenhydroxid

Parameter	Symbol	Einheiten
c_{ads}	Konzentration der Oberflächenplätze (\approx KAK)	mol/kg
$O_{sp}(ads)$	spezifische Oberfläche des Adsorbens	m^2/g
w_i	relativer Anteil der Oberflächenspecies	1
c_{surf}	Oberflächenspecies bezüglich Lösungsvolumen	mol/L
Δc_e	Ladungsbilanz	mol/kg
σ	Oberflächenladung aus der Ladungsbilanz	As/ m^2
δ	Dicke der diffusen Schicht	10^{-8} m
Ψ_S	Oberflächenpotenzial aus der Ladungsbilanz	V

$$\Delta c_e = z \cdot \sum_i z_{ei} \cdot c_i$$

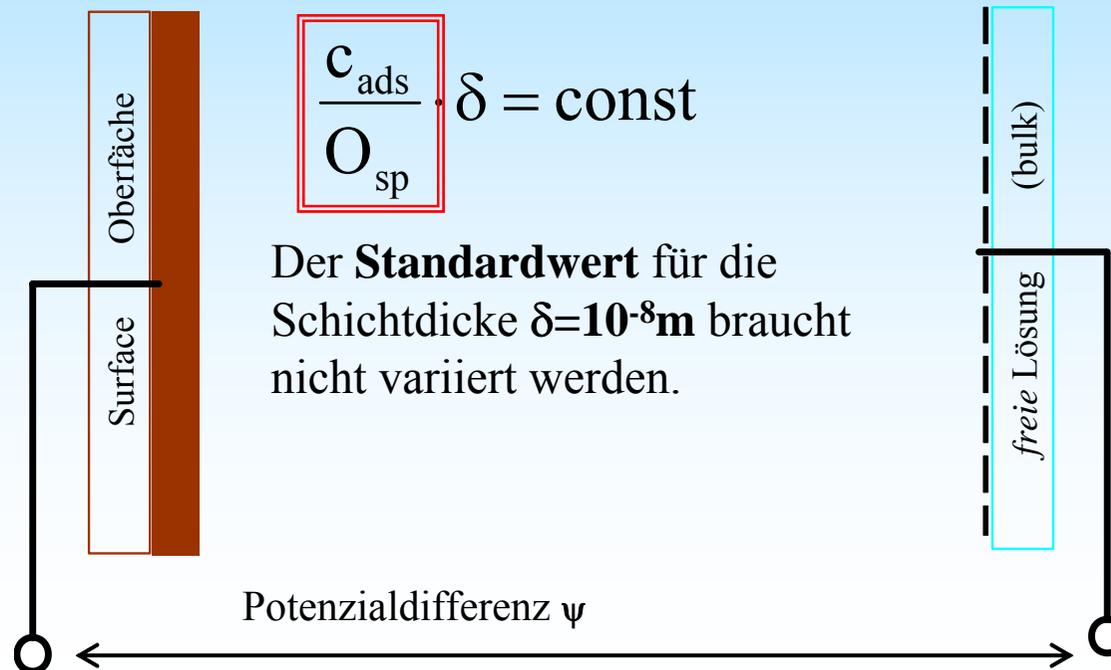
$$\Psi_S = \frac{F \cdot \text{Ladungsbilanz}}{\text{Kapazität}}$$

Oberflächenpotenzial $\Psi_S = F \cdot \frac{\Delta c_e}{\frac{O_{sp}}{\delta} \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}$

$$\Psi_S = \frac{96496 \text{ As/mol}}{\frac{O_{sp}}{\delta} \cdot 78,54 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/V} \cdot \text{m}} \cdot \Delta c_e [\text{mol/kg}]$$

$$\Psi_S = 1,388 \cdot 10^{14} \frac{\text{V} \cdot \text{m}}{\text{mol}} \cdot \frac{\delta [\text{m}]}{O_{sp} [\text{m}^2/\text{kg}]} \cdot \Delta c_e [\text{mol/kg}]$$

Parameter	Symbol	Einheiten
c_{ads}	Konzentration der Oberflächenplätze (\approx KAK)	mol/kg
$O_{\text{sp}}(\text{ads})$	spezifische Oberfläche des Adsorbens	m^2/g
w_i	relativer Anteil der Oberflächenspecies	1
c_{surf}	Oberflächenspecies bezüglich Lösungsvolumen	mol/L
Δc_e	Ladungsbilanz	mol/kg
σ	Oberflächenladung aus der Ladungsbilanz	As/m^2
δ	Dicke der diffusen Schicht	10^{-8} m
Ψ_S	Oberflächenpotenzial aus der Ladungsbilanz	V



Die Regressionskoeffizienten entsprechen den **maximalen Beladungen q_i** der einzelnen Oberflächenkomponenten

$$q(c) = \frac{q_{m,1} \cdot K_{L1} \cdot c}{(1 + K_{L1} \cdot c)} + \frac{q_{m,2} \cdot K_{L2} \cdot c}{(1 + K_{L2} \cdot c)} + \frac{q_{m,3} \cdot K_{L3} \cdot c}{(1 + K_{L3} \cdot c)} + \dots = \sum_j q_{m,j} \frac{K_{Lj} \cdot c}{(1 + K_{Lj} \cdot c)}$$

Ansatzfunktionen für vorgegebene Gleichgewichtskonstanten K_i .
Diese müssen angepasst werden.

Übertragung von Freundlich-Parametern in Adsorptionsgleichgewichtsmodelle für die
Anwendung in Migrationsrechnungen.

Adsorption von unpolaren Stoffen, **Freak-Lehrstück**

PhreeqC unpolare Stoffe

unpolare Oberfläche, die organische Stoffe adsorbiert

SURFACE_MASTER_SPECIES

Oc_h Oc_h # stark bindende Sorptionsplätze (high)

Oc_w Oc_w # schwach bindende Sorptionsplätze (weak)

organischen Masterspecies

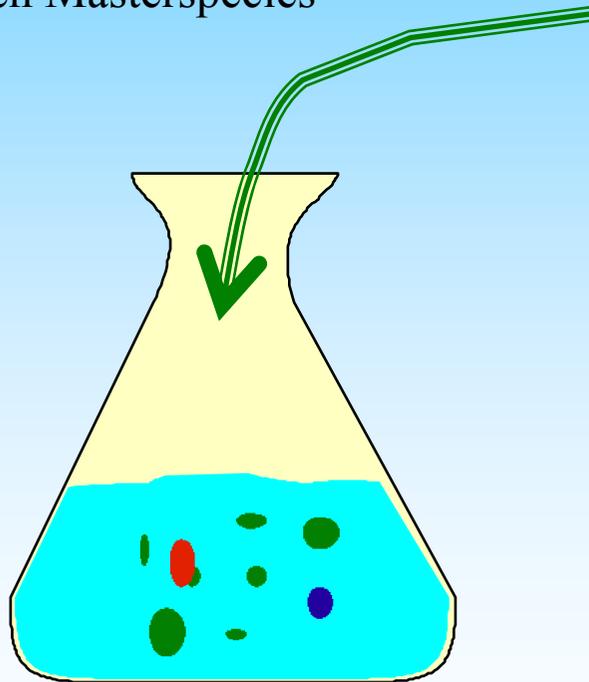
Una

Una

Unb

Sta

Stb



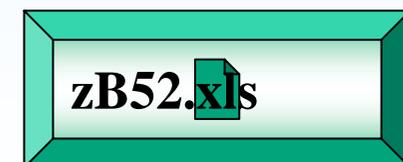
Zugabe eines
adsorbierbaren Stoffs A

Sta

und eines

weniger adsorbierbaren Stoffs B

Stb



TITLE

Adsorption organischer Stoffe 52

Definitionen

Block mit Definitionen:

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Deklaration der zusätzlichen

Sta Sta 0 1 1

SOLUTION_SPECIES

Definition zusätzlicher

Lösungsspecies

Sta = Sta

log_k 0

SURFACE_MASTER_SPECIES

Deklaration der Masterspezies für Oberflächen

Oc_h Oc_h

stark bindende Sorptionsplätze (high)

Oc_w Oc_w

schwach bindende Sorptionsplätze (weak)

SURFACE_SPECIES

Definition der Oberflächenspecies

Oc_h = Oc_h

log_k 0.0

Oc_w = Oc_w

log_k 0.0

Adsorption von unpolaren Stoffen, **Freak-Lehrstück**

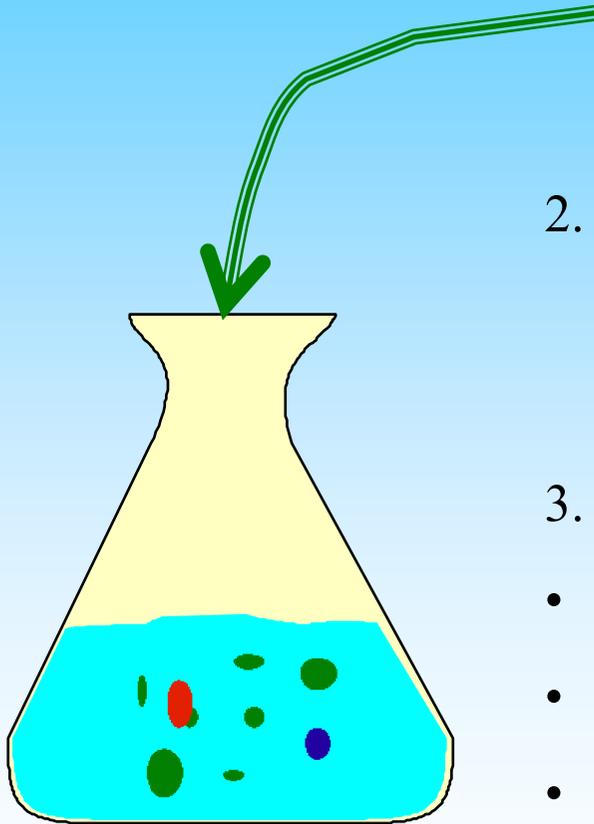
PhreeqC unpolare Stoffe

```
# Ads_Sta # Definition Oberflächenkomplexbildungsreaktionen
Oc_h + Sta = Oc_hSta # Reaktionsgleichung
log_k 4.00 # log (Gleichgewichtskonstante)

Oc_w + Sta = Oc_wSta
log_k 2.00

SURFACE 1 # Definition OC-Oberfläche
  -equil solution 1 # Gleichgewicht mit Initiallösung einstellen
Oc_h 0.005000 100.00 1000
  # mol, (spez Oberfl.) (Masse)
Oc_w 0.005000 # mol auf 1 L bezogen
  -no_edl # Berechnung ohne Ladungsterm

REACTION 1 # Isothermenberechnung
  Sta 1
# Stb 1
  0.05 moles in 50 steps
```

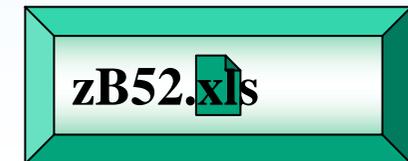


1. Adsorption von Sta als Isotherme

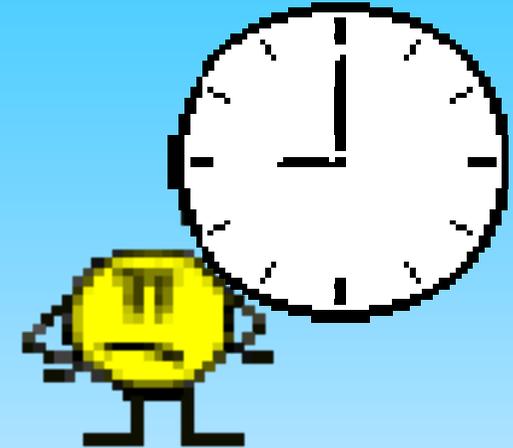
2. Adsorption von Sta und Stb ($\log K: -1$)
bei äquimolarer Zugabe

3. Adsorption mit konkurrierenden Komponenten

- Una sehr gut adsorbierend
- Unb gut adsorbierend
- Unc sehr schwach adsorbierend



Danke
für die



Aufmerksamkeit