



Schriftenreihe

Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt

Heft

14

RALPH SCHÖPKE

Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung
- Erfassung und Anwendung bei der
Bemessung von Aufbereitungsanlagen

Cottbus 2007

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

ISBN 3-934294-20-0

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

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
Siemens-Halske-Ring 8
03046 Cottbus
Tel.: 0049-355-69-4302
Fax: 0049-355-69-3025
e-mail: wassertechnik@tu-cottbus.de

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

Cottbus 2007

ISBN 3-934294-20-0

Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen

Der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen
Universität vorgelegte Habilitationsschrift
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium habitatus (Dr. rer. nat. habil.)

von
Dr. rer. nat.
Ralph Schöpke

aus Cottbus

Eröffnung: 01.02.2006

Abschluss: 07.03.2007

Gutachter:

Herr Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Koch

Herr Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Voigt

Herr Prof. Dr.-Ing. habil. Ludwig Luckner

.....

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Komplexität der Wasserinhaltsstoffe	3
2.1	Problematik der stofflichen Vielfalt	3
2.1.1	Größen- und Stoffdiversität von Wasserinhaltsstoffen	3
2.1.2	Natural Organic Matter (NOM) und Huminstoffe	4
2.1.3	Summen- und gruppenspezifische Bestimmungsmethoden	5
2.2	Systematik organischer Wasserinhaltsstoffe	6
2.2.1	Ordnungskriterien	6
2.2.2	Einfache physikochemische Klassifizierung	6
2.2.3	Umwelttoxizität	7
2.2.4	Bioakkumulationsvermögen	8
2.2.5	Zweidimensionales Ordnungsschema für organische Wasserinhaltsstoffe	9
2.3	Fraktionierungsmethoden für den organischen Stoffkomplex	11
2.3.1	Angewandte analytischen Stofftrennungen	11
2.3.2	Die Eliminierungsanalyse	12
2.3.3	Anreicherung an Festphasen und selektive Elution (<i>Adstest</i>)	13
2.3.4	Chromatografische Bestimmung bioakkumulierbarer Stoffe	14
2.3.5	Bestimmung der Molmassenverteilung über Gelchromatografie (LC-OCD -Verfahren nach Huber)	15
2.3.6	Fraktionierung nach der Aufbereitbarkeit	16
3	Modellierung komplexer Stoffsysteme	17
3.1	Thermodynamische Grundlagen	17
3.1.1	Zustandsbeschreibung von Mischphasen	17
3.1.2	Kontinuierliche Thermodynamik	19
3.1.3	Fractale Beschreibungsansätze	20
3.2	Beschreibung durch Verteilungsfunktionen	21
3.2.1	Stoffverteilung, Stofftrennung und Detektion	21
3.2.2	Eindimensionale Stoffverteilungen	24
3.3	Beschreibung durch Pseudokomponenten	24
3.3.1	Definition von Pseudokomponenten durch Fraktionierung	24
3.3.2	Charakteristische Eigenschaften von zu Pseudokomponenten zusammengefassten Stoffen	26
3.3.3	Definition von Pseudokomponenten über Dosis-Wirkungs-Beziehungen	26
3.3.4	Definition von Pseudokomponenten durch Anpassung an Reaktionsmodelle	29
3.4	Modellierung von Reaktionen in Stoffverteilungen	32

4	Säure-Base-Gleichgewichte und Komplexbildung in Stoffverteilungen	33
4.1	Beschreibung von Säure-Base-Gleichgewichten über das Massenwirkungsgesetz	33
4.1.1	Titrationenkurven	33
4.1.2	Diskussion einfacher Titrationskurven	34
4.1.3	Titrationenkurven komplexer Stoffsysteme	36
4.1.4	Elektrostatische Effekte an den Oberflächen von Festphasen und Kolloiden	37
4.1.5	Zerlegung von Titrationskurven komplexer Stoffsysteme in Pseudokomponenten	38
4.2	Interpretation komplexer Säure-Base-Systeme in natürlichen Wässern	40
4.2.1	Huminstoffe mit abweichender Protolysestöchiometrie nach RITCHIE et al. (2003)	40
4.2.2	Beschreibung durch Verteilungsfunktionen	43
4.3	Interpretation der <i>Vereinheitlichten Modelle der Kationenbindung</i> von Huminstoffen und NOM	45
4.3.1	Erweiterung einfacher Protolysemodelle (Modell IV)	45
4.3.2	Modelle V und VI	45
4.3.3	Umsetzung auf PhreeqC	50
4.3.4	Formulierung der Randbedingungen	51
4.3.5	Titrationenkurven und Vergleich mit einem Ersatzsystem	51
4.3.6	Berechnung von Metallkomplexen	54
4.3.7	Interpretation mittels Termschema	56
4.4	Folgerungen aus den komplexen Modellen für NOM	57
5	Sorptions- und Verteilungsgleichgewichte in Stoffverteilungen	58
5.1	Beschreibung von <i>Adsorptionsgleichgewichten</i> über Isothermen	58
5.1.1	Sorption an Oberflächen und empirische Adsorptionsisothermen	58
5.1.2	Thermodynamisch begründete Isothermen	59
5.2	Beschreibung über Pseudokomponenten der Bindungsplätze	61
5.2.1	Sorptionsmodell	61
5.2.2	Übertragung von Isothermendaten	61
5.3	Beschreibung der <i>Absorption</i> als Verteilungsgleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen	63
5.3.1	Thermodynamische Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten	63
5.3.2	Feste Lösungen (solid solutions)	66
5.3.3	Phasenstabilisierte Beschaffenheitsbereiche	67
5.3.4	Reaktive Tracer zur Aufklärung des Sorptionsverhaltens	68
6	Kinetik biochemischer Reaktionen	70
6.1	Kinetik einfacher Reaktionen	70
6.1.1	Aktivierungsenergie	70
6.1.2	Einfache Reaktionsmechanismen mit Stoffverteilungen	71

6.1.3	Vereinheitlichung der Temperaturabhängigkeit für Reaktionen	73
6.2	Biochemische Reaktionen	75
6.2.1	Enzymkinetik als kinetischer Ansatz	75
6.2.2	Inhibition	76
6.2.3	Temperaturabhängigkeit	77
6.2.4	pH-Einfluss	78
6.2.5	Einfluss des RedOx-Milieus	79
6.2.6	Reaktionsmechanismen mit mehreren Substraten	79
6.2.7	Instationäre Wachstumskinetik	80
7	Durchströmte körnigen Medien	81
7.1	Modellreaktoren als Raumfilter	81
7.1.1	Analogien zwischen technischer und naturnaher Prozessführung der Filtration über körnige Medien	81
7.1.2	Reaktionsräume Phasen und Reaktionen	84
7.1.3	Randbedingungen und Einschränkungen für die zu betrachtenden Modellreaktoren	86
7.2	Das Korngerüst als ideale Kugelschüttung	86
7.2.1	Ideale Kugelschüttungen oder Rohrbündel als Prozessmodell für das Filtermaterial	86
7.2.2	Schätzung des äquivalenten Kugeldurchmessers aus Siebanalysen	89
7.2.3	Porenvolumen	90
7.3	Prozesse in Kugelschüttungen	90
7.3.1	Laminare Strömung durch ideale Kugelschüttungsreaktoren (Darcy-Bereich)	90
7.3.2	Bilanzierung von homogenen und heterogenen Reaktionen in idealen Reaktormodellen	91
7.3.3	Stoffübergangskinetik an Phasengrenzflächen in Kugelschüttungen	93
7.3.3.1	Transportkontrollierter Stoffübergang	93
7.3.3.2	Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten aus dem Strömungszustand	94
7.3.3.3	Schätzung der molekularen Diffusionskoeffizienten	97
7.3.3.4	Transportkontrollierte Reaktionen an der Korngrenzfläche	97
7.4	Verweilzeit- und Transportmodelle	99
7.4.1	Dispersion und Verweilzeit	99
7.4.2	Reaktorgrundtypen	99
7.4.3	Rückvermischung im Strömungsrohr	101
7.4.4	Rührstufenmodell (<i>mixed cells</i>)	103
7.4.5	Einsatz von Tracern zur Verweilzeitmessung	104
7.5	Reaktionssystem <i>Porengel</i> als gesonderte Phase	105
7.5.1	Definition	105
7.5.2	Veranschaulichung der Kondensation von Kolloiden im Sol-Zustand zum Porengel	106
7.5.3	Erweiterung von Vorstellungen über Biofilme zur Erklärung von Eigenschaften des Porengels	107
7.5.4	Bindung und Stabilität von Porengelen	109
7.5.5	Makroskopische Beschreibung	111

7.6	Anwendung auf empirische Bemessungsformeln für die Grundwasserfiltration	111
7.6.1	Bemessungsgrundlagen der Enteisungs- und Entmanganungsfiltration	111
7.6.2	Umformung der Bemessungsformeln	112
7.6.3	Zusammenfassung der in den Bemessungsformeln enthaltenen Informationen	115
7.7	Anwendung auf Testfiltersysteme	116
7.7.1	Erfahrungen mit Testfilteranordnungen	116
7.7.2	Reaktionstechnische Beschreibung von Testfiltersystemen	118
8	Siebeffekte bei der Filtration	120
8.1	Halbempirischer Ansatz zur Übertragung von Siebeffekten	120
8.1.1	Einsatzgrenzen	120
8.1.2	Partikeldurchgang	121
8.1.3	Allgemeine hydraulische Beschreibung	122
8.1.4	Invasionsphase	123
8.1.5	Kolmationsphase	124
8.1.6	Geschlossene Beschreibung	125
8.2	Experimentelle Erfassung	127
8.2.1	Grundsätze	127
8.2.2	Vor-Ort-Filtertest	128
8.2.2.1	Versuchsanordnung	128
8.2.2.2	Versuchsdurchführung	128
8.2.3	Aufbereitungsversuche und kleintechnische Testanlagen	130
8.2.3.1	Versuchsanordnungen	130
8.2.3.2	Auswertung des Filtertests bei konstantem Filterwiderstand	131
8.2.3.3	Auswertung der Kolmation bei absinkendem Wasserstand im Messrohr	132
8.3	Anwendung zur hydraulischen Bemessung	132
9	Interpretation von UV/VIS-Spektren als Summenparameter	133
9.1	Stoffbezug der Messung	133
9.1.1	Extinktion als Maß für Lichtabsorption eines Stoffes	133
9.1.2	Interpretation kontinuierlicher Spektrenverläufe der DOM	136
9.2	Kombination von UV/VIS-Spektren aus Elementarbanden	137
9.2.1	Modellierung von Absorptionsbanden	137
9.2.2	Zerlegung von gemessenen Spektren in <i>Elementarbanden</i>	140
9.2.3	Effekte bei der Überlagerung von Elementarbanden	141
9.2.3.1	Überlagerung gleicher Elementarbanden	141
9.2.3.2	Lineare Spektrenverläufe	143
9.3	Auswertung von UV-Spektren über Elementarbandenzerlegung	144
10	Anwendung auf Stoffverteilungen in Wässern	148
10.1	Stoffverteilungen nach Polarität und Molmasse	148
10.1.1	Erweiterung der LC-OCD-Chromatografie durch UV-Spektrometrie	148

10.1.2	Kombination von LC-OCD-Chromatografie und Adstests	149
10.1.3	UV-absorbierende potenziell bioakkumulierbare Stoffe	150
10.1.3.1	Definition	150
10.1.3.2	Natürliche Wässer	150
10.1.3.3	Ab- und Prozesswässer	154
10.1.4	Molmasseverteilungen	155
10.1.5	Schätzung integraler molarer Extinktionskoeffizienten	156
10.2	Aufbereitungsorientierte Pseudokomponenten	158
10.2.1	Bewertungsmaßstab: Flockbarkeit	158
10.2.2	Bewertungsmaßstab: Aktivkohlebehandlung (Adsorptionsanalyse)	158
10.2.3	Wasserwerksrelevante und trinkwasserrelevante Stoffe	159
10.2.4	Stoffliche Interpretation aufbereitungsorientierter Pseudokomponenten	159
11	Anwendung auf biochemische Effekte bei der Filtration und Bodenpassage	162
11.1	Grundwasseranreicherungsversuche Neu Zittau	162
11.1.1	Anwendung der Grundwasseranreicherung	162
11.1.2	Versuche in der Spreeniederung Neu Zittau	162
11.1.3	Kolmation der Infiltrationsbecken	163
11.1.4	Infiltratbeschaffenheit	164
11.1.5	Bildung hochbelasteter Wasserkörper (<i>Huminwolken</i>)	165
11.2	Erfahrungen mit Porengelen in biologisch aktiven Filtern	167
11.2.1	Problembeschreibung	167
11.2.2	Sauerstoffzehrung des Porengels	167
11.2.3	Huminstoffe in aeroben Porengelen	168
11.2.4	Mobilisierbarkeit organischer Stoffe aus Porengelen	169
11.3	Modellierung von Porengel-Porenwasser-Wechselwirkungen bei der Langsamfiltration	169
11.3.1	Allgemeine Modellvorstellungen	169
11.3.2	Prozessmodell zur Biomassebildung und Sauerstoffzehrung	170
11.3.3	Modellierung einer Langsamfilterschicht	172
11.3.4	Modellierung der Stoffrückhaltung in Abhängigkeit vom Redoxzustand im Porengel	173
11.3.5	Folgerungen	174
12	Anwendung auf die Reaktivität von Huminstoffen mit Porengelen	175
12.1	Anaerobe Behandlung bergbauversauerter Wässer	175
12.1.1	Versuchsanlagen zur Sulfatreduktion	175
12.1.2	Einfluss der anorganischen Fraktion des Porengels auf die Behandlung im Untergrund	176
12.1.3	Veränderungen im organischen Stoffkomplex durch die Untergrundbehandlung	178
12.1.4	Mobilisierung von Huminstoffen im Untergrund nach pH-Anhebung durch Sulfatreduktion	181

12.1.5	Veränderungen bei einer aeroben biochemische Stabilisierung sulfat-reduzierter Wässer	184
12.2	Modellierung pH-abhängiger Wechselwirkungen zwischen Huminstoffen im Porengel und in der Porenlösung	186
12.2.1	Allgemeine Problemstellung	186
12.2.2	Modellansatz zur Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Porengel	186
12.2.2.1	Löslichkeitsmodell	186
12.2.2.2	Beschreibung der Huminstofflösung über Pseudokomponenten	188
12.2.2.3	Anwendung der Modellvorstellungen	189
12.3	Humifizierungsprozesse	190
12.3.1	Bildung von Huminstoffen	190
12.3.2	Technische Nutzung von Humifizierungsprozessen	191
12.3.3	Humifizierungsversuche	192
13	Zusammenfassung	195
14	Danksagung	198
15	Literaturverzeichnis	198
16	Abkürzungen und Symbole	208
17	Abbildungen	212
18	Tabellen	220

Anlagen

Anlage 1

Gleichgewichtskonstanten

1	Säurekonstanten aus der Beschreibung von Titrationskurven	1
2	Adsorptionskonstanten	2
3	Sorptionsparameter an Biomasse	4

Anlage 2

Oberflächenreaktionen

1	Reaktionskontrollierte Lösungsvorgänge	1
2	Kinetik bei Stoffabtrag von kugelförmigen Partikeln (Schrumpfkornansatz)	3
3	Stofftransportvorgänge mit sorptiver Wechselwirkung an der Feststoffmatrix (Retardation)	6

Anlage 3

Biochemische Reaktionssysteme

1 Anaerobe Reaktionsmechanismen zur Sulfatreduktion	1
2 Aerobe Reaktionssysteme	9
3 Humifizierungsreaktion nach COLARIETI et al. (2002)	11

Anlage 4

Zusammenstellung aufbereitungsorientierter Pseudokomponenten

1 Flockbarkeit	1
2 Wasserwerksrelevante und trinkwasserrelevante Stoffe	1
3 Kinetische Daten zum Schadstoffabbau aus Testfilteruntersuchungen	3

Anlage 5

Ermittlung von Parametern des Untergrundreaktors Neu Zittau

1. Bestimmung des Fließverhaltens im GWL über jahresperiodische Temperaturganglinien	1
2. Transportmodell für die Wärmemigration im Grundwasserleiter	3
3. Auswertung der Wärmemigration zur Ermittlung von Parametern des Transportmodelles	5
4. Anwendung auf den Untergrundreaktor der GWA-Versuchsanlage Neu Zittau	6

Anlage 6

Methoden zu UV-Spektren

1 Zusammenführen von Verdünnungsspektren (Methodenbeschreibung)	1
2 Hilfsmittel zur Nutzung älterer Spektrendaten	3

Anlage 7

Bemessung der Betriebszeiten von Langsamfiltern und künstlichen Grundwasseranreicherungsanlagen über Siebeffekte

Anlage 8

Bestimmung von pH-abhängigen Phasengleichgewichten mit Feststoffen (Lockergesteine, Böden)

1 Versuchsmethodik	1
2 Ergebnisse (Auswahl)	2

Anlage 9

Berechnungen mit PhreeqC

1. Überprüfung der Huminsäureacidität nach RITCHIE et al. (2003) in Pkt.4.2.1	1
2. Titrationskurve nach dem Modell V (Pkt.4.3.3)	2
3. Adsorptionsmodell für organische Oberflächenkomplexe	6
4. Modellierung der Wasserbeschaffenheit bei der Versickerung und Bodenpassage	10
5. Modellierung der Sulfatreduktion im Untergrundreaktor	14

1 Einleitung

Die Bemessung von Anlagen zur Wasserbehandlung erfordert eine interdisziplinäre Zusammenarbeit verschiedener ingenieurtechnischer und naturwissenschaftlicher Fachgebiete. Je höher die Anforderungen an Effektivität und Leistungsfähigkeit gestellt werden, desto komplexer werden die zu betrachtenden Systeme und deren Wechselwirkungen. Mit verbesserten analytischen Möglichkeiten gelang es, die Zusammensetzung von Roh- und Reinwässern detailliert durch eine Vielzahl einzelner Komponenten zu erfassen. Das Verhalten vieler dieser einzelnen Stoffe bei speziellen Behandlungsprozessen ist nur unzureichend bekannt und deren Beschreibung stützt sich auf Summenparameter oder Erfahrungsgrößen. Mit der problemspezifischen Definition und Anwendung von stoff- und prozessbeschreibenden Parametern wurden Erfahrungen gesammelt, die nicht ohne weiteres auf andere Situationen angewendet werden können. Bei genauerer Betrachtung der naturwissenschaftlichen Hintergründe lassen sich zwischen verschiedenen Betrachtungsweisen und Problemstellungen oft Zusammenhänge herstellen, die eine Verallgemeinerung spezifischer Ergebnisse zulassen und damit auch eine breitere Anwendung erlauben.

Ein kontinuierlicher Reaktor zur Wasserbehandlung besteht aus einer Reaktionsstrecke auf der die Behandlung der zufließenden Rohwassers abläuft (Abb. 1-1). Die wesentlichen Behandlungseffekte der hier behandelten Verfahren laufen beim Durchströmen poröser Medien ab. Die Behandlungsreaktionen werden durch Eingriffe ins biochemische Milieu ausgelöst.

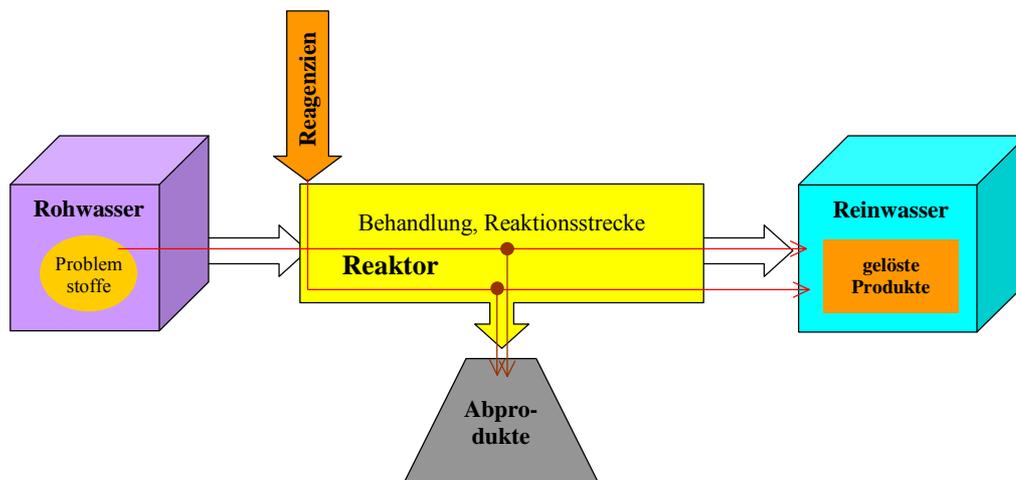


Abb. 1-1: Blockschema eines kontinuierlich durchströmten Reaktors

Ziel der Behandlung ist eine Veränderung der Wasserbeschaffenheit. Im Ergebnis der Reaktionen verbleiben Produkte im Reaktor und im Reinwasser sind Reaktionsprodukte enthalten, die aus restlichen Problemstoffen des Rohwassers und zugegebenen Reagenzien sowie Metaboliten bestehen.

Die hier im Mittelpunkt stehenden Behandlungsprozesse können sowohl in technischen Anlagen (Filter) als auch in der Umwelt ablaufen. Damit lassen sich mit den gleichen theoretischen Grundlagen Versorgungs-, Entsorgungs- und Altlastensanierungsprobleme (ITVA Fachausschuss 2003, BMBF 2003) beschreiben. Die Anforderungen an das

behandelte Wasser richten sich dementsprechend nach der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2000) oder Umweltstandards (z.B. KOM 2003).

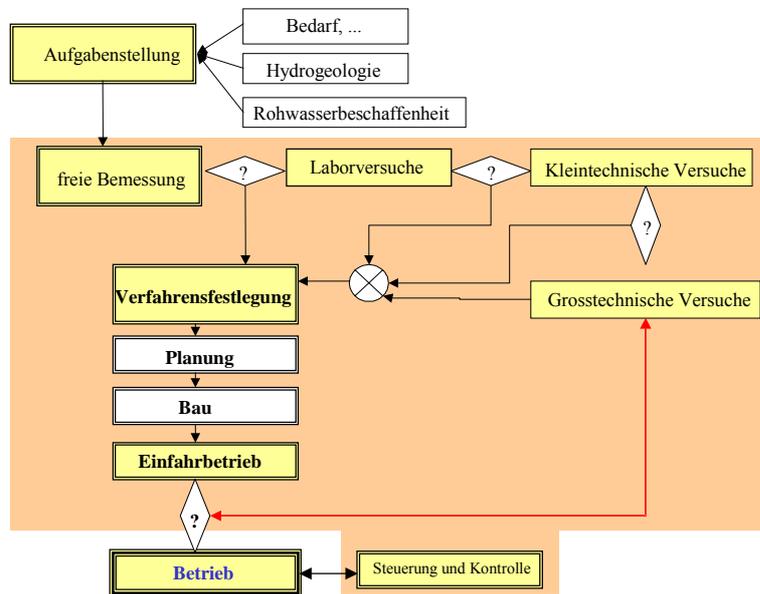


Abb. 1-2: Blockschema für die Errichtung einer Wasserbehandlungsanlage

Die Komplexität hängt von der Aufgabenstellung im Kontext mit den jeweiligen Randbedingungen ab. In den meisten Fällen lässt sich das Problem nicht mit einer hohen Auflösung (d.h. hohe Parameteranzahl) mit vertretbarem Aufwand lösen. Dazu ist eine Parameterreduktion notwendig, die bereits bei der Konzeption der Prozessbeschreibung vorgenommen werden sollte. Die Parameterreduktion sollte soweit reversibel durchgeführt werden, dass zwischen verschiedenen Komplexitätsebenen eine Mindestkompatibilität aufrechterhalten wird. Dabei ist zu beachten:

- Die moderne Analytik kann mehr Informationen liefern als meistens zur Problemlösung gebraucht werden.
- Die Bewertung der Informationsflut ist nicht immer beherrschbar.
- Es werden meist aus Unkenntnis oder Kostenzwängen nicht die für die jeweilige Problematik adäquaten Parameter ausgewählt.
- Archivierte Analysendaten sind oft nicht kompatibel mit neueren Daten oder geänderten Aufgabenstellungen.

Diese Arbeit sollte dem Anwender Auswege aus diesem Dilemma weisen, indem gezeigt wird, wie sich für komplexe Stoff- und Reaktionssysteme problemorientiert adäquate Parameter zur Beschreibung formulieren lassen, mit denen funktionelle Zusammenhänge erkannt und beeinflusst werden können. Es werden Methoden vorgestellt, mit denen unterschiedlich erhobene verfahrenstechnische Daten zu untereinander kompatiblen Bemessungsgrundlagen zusammengeführt werden können. Zahlreiche recherchierte und umgeformte Parameter sind tabelliert und in den Anlagen dokumentiert.

2 Komplexität der Wasserinhaltsstoffe

2.1 Problematik der stofflichen Vielfalt

2.1.1 Größen- und Stoffdiversität von Wasserinhaltsstoffen

Die Größe der im Wasser vorkommenden Teilchen umfasst ein Spektrum von über 10 Größenordnungen, vom gelösten Ion über Moleküle und Aggregate bis zu makroskopischen Partikeln. Neben der stofflichen Vielfalt auf molekularer Ebene spielt auch das Größenspektrum von Aggregaten und Teilchen eine wichtige Rolle. Abb. 2.1-1 stellt diese Komplexität im Zusammenhang mit den jeweils geeigneten Aufbereitungsverfahren dar.

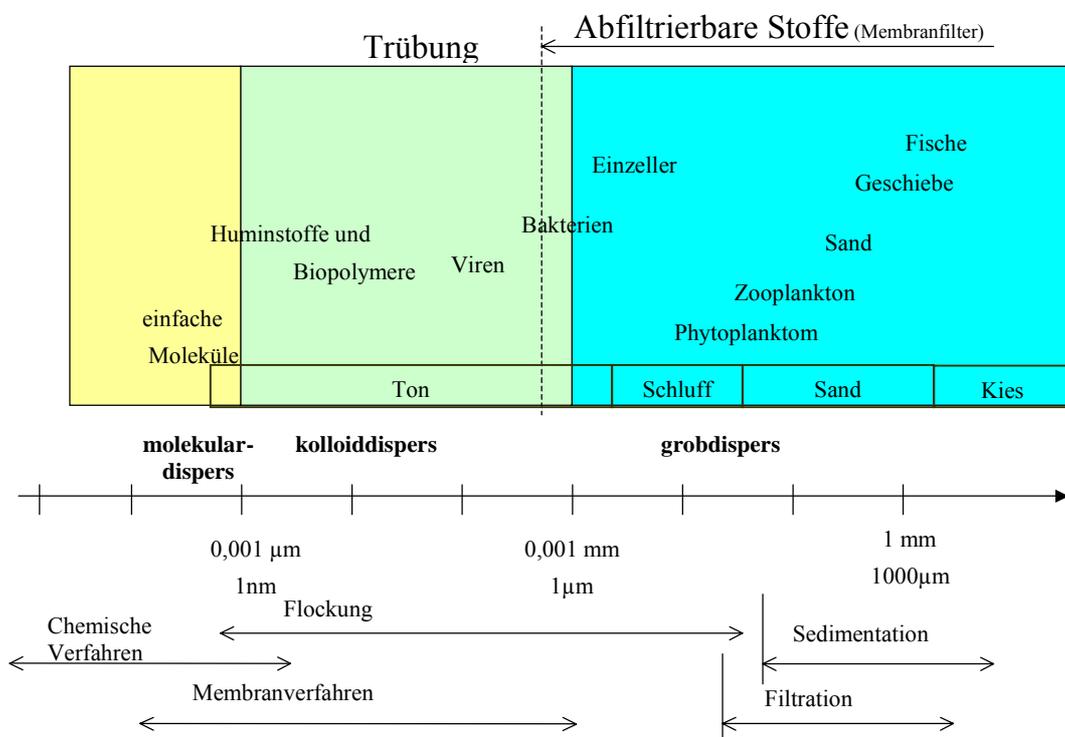


Abb. 2.1-1: Größenspektrum von Wasserinhaltsstoffen mit Verweisen auf Analytik und Aufbereitungstechnologien (in Anlehnung an HOFMANN et al. 2003)

Jede Aggregatkategorie in dem Größenspektrum ist wieder nach stofflichen und strukturellen Kriterien zu charakterisieren. Diese Parameter ändern sich bereits bei kleinen Eingriffen, wie Probenahme und Analysenvorbehandlung. Stoffliche Vielfalt ist auch mit unterschiedlichen Teilchengrößen verbunden.

Die Anzahl im Wasser gefundener gelöster Inhaltsstoffe steigt allgemein auch mit der Nachweisempfindlichkeit von Analyseverfahren. Der gegenwärtige Stand der Analytik erlaubt sehr detaillierte Einblicke in den Wasserchemismus, wobei im Mittelpunkt des analytischen Interesses ausgewählte Stoffgruppen stehen, wie Chlororganika (Lösungsmittel und polychlorierte Dioxine), Kohlenwasserstoffe (Alkane, Aromaten), Pflanzenschutzmittel, Metallorganika u.s.w. In den vergangenen Jahren hinzuge-

kommen sind u. a. endokrin wirksame Substanzen, Arzneimittelrückstände (SCHIEWER et al. 2001, Industriechemikalien und Metabolite (u.a. SCHÖNBERGER 1990, WERRES et al. 2001, DSIKOWITZKY 2002) und auch Algentoxine (PIETSCH et al. 2002, BORNMANN & SCHMIDT 2004).

Allein die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die u.a. bei unvollständigen Verbrennungsvorgängen entstehen, bilden eine kaum überschaubare Stoffgruppe, die vom Naphthen bis zu wasserunlöslichen, aus vielen Ringen kondensierten rußähnlichen Stoffen, reicht (PREUSS & KLÄSCHEN 1994). Zu diesem Komplex sollten aber auch deren alkylsubstituierte Vertreter mitgezählt werden. Die Bildung von Phenolen u. ä., z.B. beim biochemischen Abbau, erhöhen die mögliche Anzahl zu betrachtender Stoffe. Von den einigen hundert bisher beschriebenen Verbindungen werden standardmäßig nur die 16 Prioritätskontaminanten der US-amerikanischen Umweltbehörde analysiert und daraus die summarische Belastung angegeben. Ähnlich hohe Vielfalt weisen polychlorierte, bzw. polysubstituierte Biphenyle (PCB), Dioxine und Dibenzofurane auf.

2.1.2 *Natural Organic Matter (NOM) und Huminstoffe*

Besonders vielfältig sind die an natürlichen Prozessen beteiligten organischen Stoffe. Diese werden auch als **Natural Organic Matter (NOM)** zusammengefasst. Den höhermolekularen Hauptanteil der NOM bilden Huminstoffe, die ausgehend von der traditionellen Fraktionierung von Bodenhuminstoffen (s. Pkt. 2.3.1) mit steigender Molekülgröße in Fulvinsäuren, Huminsäuren und Humine eingeteilt werden. Im erweiterten Sinne zählen auch die niedermolekularen Huminsäurevorstufen (building blocks, Polyphenole, ...) dazu.

Eine allgemeine Strukturformel der NOM, einschließlich der Huminstoffe, lässt sich nicht angeben. Es lassen sich jedoch bestimmte Strukturelemente beschreiben. Zusammenfassende Darlegungen über das Verhalten von Huminstoffen enthalten ZIECHMANN (1980), ZIECHMANN (1996) und STEINBERG (2002) speziell zu ihrer Rolle in Oberflächengewässern. Alle Untersuchungen, die sich mit dem Verhalten natürlicher organischer Stoffe (NOM) befassen, beschreiben praktisch auch bestimmte Eigenschaften der Huminstoffe.

Tab. 2.1-1: Zusammensetzung von Huminstoffen, getrennt nach Fulvin-(FA) und Huminsäuren (HA) in Masse-%, nach Zusammenstellung von STEINBERG (2002)

Element	HA	FA
C	53,6–58,7	40,7–50,6
davon aromatischer C	30–40	
H	3,2–6,2	3,8–7,0
N	0,8–5,5	0,9–3,3
O	32,8–38,3	39,7–49,8
S	0,1–1,5	0,1–3,6
Cl	0,01–0,5	
P	0,03–0,2	

Die Molmasse liegt zwischen wenigen Hundert bis zu einigen Tausend g/mol mit der orientierenden Summenformel $\{C_{14}H_{12}O_7\}$. Größe und Gestalt werden unterschiedlich angegeben. Die Unterscheidung zwischen gelöst und partikulär erfolgt meist über Membranfiltration mit einer Porenweite von 0,45 μm . SIRIPINYANOND et al. (2005) bestimmten die hydrodynamischen Partikeldurchmesser-Verteilungen von Huminsäure-Metall-Komplexen mit im Mittel 3 bis 6 nm und maximal 20 nm.

Tab. 2.1-2: Anteil funktioneller Gruppen in Huminstoffen, getrennt nach Fulvin- und Huminsäuren [mmol/kg] nach Recherchen von STEINBERG (2002)

Funktionelle Gruppen		HA	FA
saure Gruppen gesamt		5,6–8,9	6,4–14,2
Carboxyl	R-COOH	1,5–5,7	5,2–11,2
Phenol	Ar-OH	2,1–5,7	0,3–5,7
Alkohol	R-OH	0,2–4,9	2,6–9,5
Quinoid/Keto	(Ar) / R ₂ C=O	0,1–5,6	0,3–3,1
Methoxy	R-O-CH ₃	0,3–0,8	0,3–1,2

Häufig wird auch nur der Kohlenstoffanteil als Bezugsgröße verwendet. Ursprünglich wurden die NOM mit den Huminstoffen als refraktärer makromolekularer Teil des organischen Kohlenstoffes definiert. Mit verbesserter Analytik zeigte sich jedoch, dass sie äußerst reaktiv sind und als stofflich vielfältige Matrix Reaktionen in der Umwelt und bei Wasserbehandlungsprozessen beeinflussen (s. Pkt.12.3).

Mit Chlor neigen sie zur Bildung von Brom-Chlor-Trihalomethanen und chlororganischen Stoffen, den Desinfektionsnebenprodukten (HAMBSCH et al. 1993, WICHMANN 1998). Mit dem hohen Aromatenanteil und ihrer Polyfunktionalität sind sie u.a. an Komplexierungs-, Sorptions- und Redoxreaktionen (LOVLEY et al. 1998) beteiligt.

2.1.3 Summen- und gruppenspezifische Bestimmungsmethoden

Die genannten Beispiele zeigen bereits, dass für eine Einzelerfassung gelöster und ungelöster Stoffe im Wasser die analytischen Möglichkeiten meist überfordert sind. Bei der quantitativen Bewertung organischer Stoffe in Wässern bedient man sich deshalb meist Summenparametern, wie dem organischen Kohlenstoff OC (**o**rganic **c**arbon) als Gesamtkonzentration (**t**otal) oder gelöst (**d**issolved). Analoge Parameter sind auch für andere Elemente, wie N, P usw. definiert. (Tab. 2.1-3).

Tab. 2.1-3: Summenparameter für organische Stoffe mit direktem stofflichen Bezug

Parameter	Beschreibung	Einheit
als Kohlenstoffkonzentration		
TOC	gesamter organischer gebundener Kohlenstoff	mg/L C
DOC	gelöster organischer gebundener Kohlenstoff	mg/L C
als Konzentration von Heteroatomen		
TOX	Totale Organisch Halogene (X=Cl, Br, J)	mg/L Cl
AOX	Aktivkohleadsorbierbare Organische Halogene	mg/L Cl
EOX	Extrahierbare Organische Halogene (X=Cl, Br, J)	mg/L Cl
AOS	Aktivkohleadsorbierbarer Organischer Schwefel	mg/L S

Die Bestimmung von organischen Heteroatomen ist meist nur nach einer Stofftrennung bzw. Aufkonzentrierung dieser Stoffe möglich. Damit geben z.B. AOX, EOX und AOS nur verschiedene unpolare Fraktionen der Gesamtelementkonzentration an.

Die Summe organischer Stoffe lässt sich auch über die vorgegebenen gemeinsamen Eigenschaften angeben (Tab. 2.1-4). Da diese Eigenschaften in unterschiedlicher Stöchiometrie mit den jeweiligen organischen Stoffen verknüpft sind, ist kein direkter stofflicher Bezug mehr gegeben. Diese Summenparameter erfassen unterschiedliche Bereiche des organischen Stoffkomplexes.

Tab. 2.1-4: Auswahl von Summenparametern die nur bestimmte Eigenschaften organischer Stoffe erfassen.

Parameter	Beschreibung	Einheit
Oxidationsmittelbedarf		
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (Oxidation mit Dichromat)	mg/L O ₂
Oxidierbarkeit (CSV-Mn)	Oxidierbarkeit (unvollständige Oxidation mit Permanganat)	mg/L O ₂
BSB _t	Biochemischer Sauerstoffbedarf nach t Tagen (meist t= 5)	mg/L O ₂
Säure-Base und Komplexbildungseigenschaften (siehe auch Pkt.4)		
KAK	Kationenaustauschkapazität	mmol/kg
c _{B/S}	zugegebene Base-/Säurekonzentration	mmol/L
K _{B/S,pH}	Base-/ Säurekapazität bis zum Ziel- pH	mmol/L
Absorption von Lichtquanten (siehe auch Pkt. 9)		
SAK ₂₅₄	Spektraler Absorptionskoeffizient bei $\lambda = 254 \text{ nm}$	m ⁻¹
E _{λ}	= Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ	m ⁻¹
E (λ)	Spektrum (E als Funktion der Wellenlänge)	m ⁻¹

2.2 Systematik organischer Wasserinhaltsstoffe

2.2.1 Ordnungskriterien

Eine systematische Darstellung der organischen Stoffe findet man in jedem klassischen Lehrbuch der organischen Chemie. Struktur und charakteristische funktionelle Gruppen bilden hier die Kriterien. Die Index- Nummer dient als ein Ordnungs- und Kennzeichnungskriterium und wird Stoffen in der Gesetzgebung (Richtlinie 67/548/EWG und Listenstoffe nach GefStoffV, ROTH 2005) zugeordnet. Darin wird die Zugehörigkeit zu chemisch definierten Stoffgruppen verschlüsselt angegeben (z.B. 601 für Kohlenwasserstoffe, 602 für Halogen- Kohlenwasserstoffe, u.s.w.). Der Registrierung dienen die ELINCS/EINECS (EG- Nummer) und CAS (Identifizierungsnummer nach Chemical Abstracts Service). Innerhalb dieser Kategorien variieren die praxisrelevanten Eigenschaften der Stoffe so stark, dass chemisch unterschiedliche Species jeweils in problemorientierte Kategorien, wie z.B. *Pflanzenschutzmittel*, *Tenside* oder *Umweltgifte* neu eingeordnet werden. Diese Stofflisten enthalten allerdings nur die für die menschliche Zivilisation in irgendeiner Form bedeutenden Stoffe, während alle anderen Stoffe höchstens als Summenkonzentrationen angegeben werden.

2.2.2 Einfache physikochemische Klassifizierung

Zur Charakterisierung, vor allem von niedermolekularen Stoffen, eignen sich verschiedene physikochemische Parameter, wie

- Molekül-/Aggregatgröße, -volumen, Molmasse
- Dipolmoment
- Flüchtigkeit, Dampfdruck, Siedepunkt
- Löslichkeit in Wasser, Lösungsmitteln und anderen Medien
- Reaktivität, z.B. als Säure (pK_S) Elektronenanregbarkeit, Redoxverhalten (E_H)

Die Molekülgröße beeinflusst die Diffusion, Flüchtigkeit bis hin zu kolloidalen Effekten. Für Stoffgemische lassen sich auch Molmassenverteilungen analytisch bestimmen.

Bezüglich des Akkumulationsverhaltens organischer Stoffe wird n-Octanol ($n-C_8H_{18}$) als Modellsubstanz herangezogen. Der Verteilungskoeffizient $\log K_{OW}$ (n-Octanol/Wasser) entspricht etwa dem an Zellmembranen.

$$\log K_{OW} = \frac{\text{Konzentration (Octanol)}}{\text{Konzentration (Wasser)}} \quad (2.2-1)$$

Hohe Verteilungskoeffizienten $\log K_{OW}$ entsprechen einer hohen Bioakkumulation bei der diese unpolaren Stoffe bevorzugt von der Zellmembran aufgenommen, in Fettzellen gespeichert und in der Nahrungskette akkumuliert werden.

In natürlichen Wässern stellen die unpolaren Stoffe meist einen kleinen Anteil des gelösten Kohlenstoffes dar. Dennoch sind sie wegen ihres Vermögens, sich im Fettgewebe und damit in der Nahrungskette anzureichern, von hoher ökotoxikologischer Bedeutung.

Der $\log K_{OW}$ ist in einfachen Fällen über verschiedene Berechnungsverfahren (z.B. Inkrementmethoden, BIENERT et al. 1993) aus der Molekülstruktur und physikalischen Daten ableitbar. Bei Aliphaten wächst der $\log K_{OW}$ mit zunehmender Kettenlänge. In der homologen Reihe der Alkane erhöht z.B. jede eingefügte CH_2 -Gruppe $\log K_{OW}$ um 0,54. Substitution von Wasserstoff durch Chlor führt zunächst bei linearen und cyclischen Alkanen zu einer Absenkung des $\log K_{OW}$ (-0,29). Mehrfachchlorierungen führen dann jedoch, positionsabhängig, z.T. zum überproportionalen Anstieg des $\log K_{OW}$. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe haben gegenüber Alkanen einen reduzierten $\log K_{OW}$. Jede Chlorierung führt zu einer Erhöhung gegenüber der unchlorierten Verbindung. Polare Substituenten senken den $\log K_{OW}$, unpolare erhöhen ihn. Dabei hängt das Ergebnis von der jeweiligen Stellung und gegenseitigen Wechselwirkungen ab. Bei Aromaten führt jede Chlorsubstitution zur Erhöhung von $\log K_{OW}$.

2.2.3 Umwelttoxizität

Bei der umfassenden Evaluierung der Gefährlichkeit von Umweltchemikalien sind unter anderem die vier Grundsäulen der Gefahrenbewertung zu beachten:

- o Toxizität
- o Persistenz
- o Bioakkumulation
- o Mobilität

Mittels Toxizitätstests lassen sich biologische Wirkungen von Stoffen und Stoffgemischen auf Organismen ermitteln. Allerdings ist die Dosis-Wirkungs-Beziehung nicht immer linearisierbar. Viele toxische Wirkungen beruhen darauf, dass diese Stoffe vom Organismus mit spezifischen Wirkstoffen verwechselt werden, aber nicht die eigentliche Wirkung entfalten. Arsenat kann z.B., wie Phosphat, in körpereigene Stoffe eingesetzt werden (DIETER 1991), versagt aber dann funktionell. Auch können Vertreter sehr unterschiedlicher Stoffgruppen ähnliche toxische Eigenschaften entwickeln. Dioxine aktivieren den sogenannten Aryl-Hydrocarbon-Rezeptor (AhR) in Zellen, z.B. der Leber von Wirbeltieren (SCHIRMER et al. 2004). Die gleiche Wirkung können auch einige Vertreter polyhalogenierten Biphenyle und auch nicht-halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzofuran, Indan und Inden) auslösen. Diese Substanzen zählen im weiteren Sinne zu den *Dioxin-ähnlichen*. Das Toxizitäts-Äquivalenz-Konzept basiert auf den so genannten Toxic Equivalency Factors (TEFs). Dieser bewertet die Potenz einer einzelnen Substanz, dioxinähnlich zu wirken, relativ zu TCDD, wobei TCDD den Faktor „1“ (bzw. 100 %) erhält. Mit Hilfe der TEFs ist es möglich, die Wirkung einer Substanz derjenigen Konzentration an TCDD zuzuordnen, welche die gleiche Wirkung hervorrufen würde. Für eine komplexe Mischung können die TECs für die einzelnen bekannten Substanzen addiert werden, um so eine TEC für die gesamte Mischung zu erhalten.

Da sich aber zeigt, dass unterschiedliche Stoffgruppen mitunter gleiche oder ähnliche biologische Wirkungen auslösen können, sind diese z.T. auch sehr aufwendigen Verfahren zu einer allgemeinen Stoffklassifizierung nicht geeignet.

2.2.4 Bioakkumulationsvermögen

Unter *Bioakkumulation* versteht man die Fähigkeit von Organismen, Substanzen im Körper über die Konzentration hinaus anzureichern, in der diese in der Umgebung vorliegen. Ionisch vorliegende Stoffe lösen sich fast ausschließlich in Wasser. Stoffe ohne Ladungsverteilungen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, können sich im Wasser nur in Spuren lösen. Mit diesem Löslichkeitsverhalten korrelieren eine Reihe weiterer ökochemisch relevante Größen.

Der Biokonzentrationsfaktor BCF ist das Verhältnis der Konzentration der Verbindung im Organismus zur Konzentration des gelösten Stoffes in der Matrix nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Die \log BCF- und $\log K_{OW}$ -Werte von Stoffen lassen sich in weiten Bereichen linear korrelieren (BIENERT et al. 1993) nach Gl.(2.2-2).

$$-\log \text{BCF} = \log K_{OW} + \text{const} \quad (2.2-2)$$

Die Aufnahme ins Fettgewebe erfolgt nur bei $\log K_{OW} = 3 - 6$, darüber und darunter weniger bis nicht (STENZ 2001)). Der Transport mit dem Sickerwasser aus der Bodenzone in das Grundwasser ist nach SKARK & ZULLEI-SEIBERT (2004) sogar nur bis $\log K_{OW} < 5$ möglich.

Hinweise auf eine potenzielle Bioakkumulierbarkeit geben zusammenfassend folgende Eigenschaften:

- o $\log K_{OW} \geq 3$ (bzw. $BCF \geq 100$) und/oder
- o hohe Adsorptionskapazität und/oder
- o Zugehörigkeit zu einer Stoffklasse, bei der eine Anreicherung in lebenden Organismen nachgewiesen wurde und/oder
- o strukturelle Eigenschaften, die auf ein Anreicherungsvermögen schließen lassen, und dass der Stoff keine Eigenschaften (wie Hydrolysierbarkeit) besitzt, die zu einer Reduktion des Bioakkumulationspotenzials führt.

(STENZ 2001) schlägt vor, dass auch Verbindungen, bei denen keine akute Toxizität beobachtet wurde, einem Test auf Langzeiteffekte (z.B. Daphnientest) unterzogen werden sollten, wenn der $\log K_{OW} \geq 3$.

Da der für viele Substanzen bekannte $\log K_{OW}$ mit einer Reihe physikochemischer Eigenschaften korreliert und darüber hinaus auch toxische Relevanz hat, ist dieser Parameter für die Klassifizierung organischer Stoffe besonders geeignet. Auf Grund der abnehmenden Wasserlöslichkeit brauchen in der Wasseranalytik nur die Stoffe bis $\log K_{OW} < 8$ berücksichtigt werden.

2.2.5 Zweidimensionales Ordnungsschema für organische Wasserinhaltsstoffe

Für die systematische Einordnung der NOM und der Xenobiotika im Wasser werden möglichst einfache universelle Kriterien herangezogen. Die potenzielle toxikologische Relevanz organischer Stoffe lässt sich über deren Bioakkumulierbarkeit bewerten. Es wird deshalb eine zweidimensionale Darstellung der Stoffe und Stoffverteilung nach deren $\log K_{OW}$ und deren Molmasse als eine Art Basissystem nach KOCH et al. (2002) vorgeschlagen. Die Detektion erfolgt bevorzugt über den DOC. Es können aber auch zusätzlich spezifische Detektionsverfahren (UV/VIS, ...) eingesetzt werden. Eine derartige Darstellung bekannter Stoffe zeigt Abb. 2.2-1.

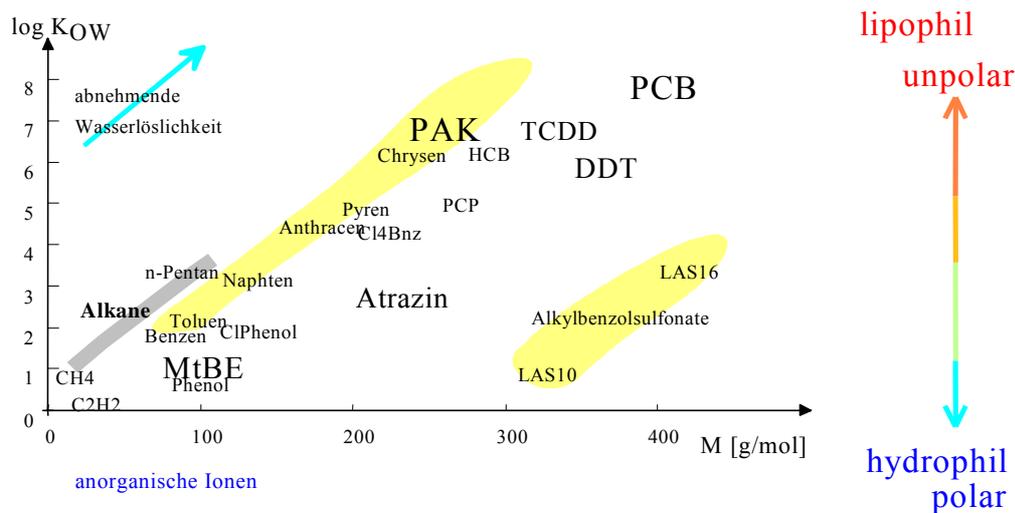


Abb. 2.2-1: Charakterisierung niedermolekularer unpolarer organischer Stoffe durch Darstellung in der $\log K_{OW}$ -Molmasse-Ebene, mit PAK=Polycyclische Aromaten, PCB=Polychlorierte Biphenyle, HCB= Hexachlorbenzol, TCDD=Dioxinrepräsentant

Das ökotoxikologisch relevante Lipophiliefenster ist in Abb. 2.2-2 eingezeichnet.

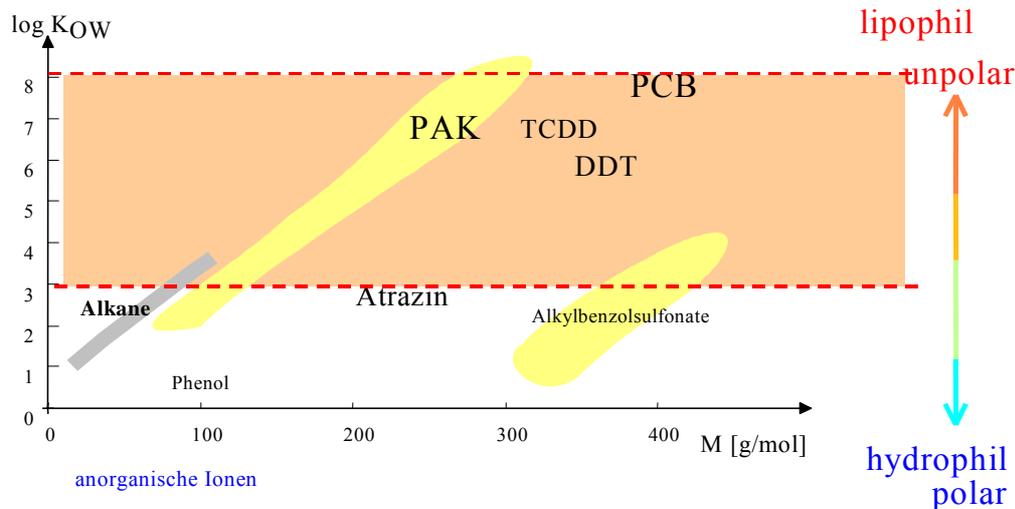


Abb. 2.2-2: Stoffschema mit dem Lipophiliefenster für ökotoxikologische Relevanz

Die Adsorbierbarkeit an Aktivkohle korreliert mit dem $\log K_{OW}$. Damit lässt sich auch die Trinkwasserrelevanz bekannter Stoffe einschätzen. Prinzipiell kann diese Betrachtungsweise auch auf hochmolekulare Wasserinhaltsstoffe Abb. 2.2-3 übertragen werden.

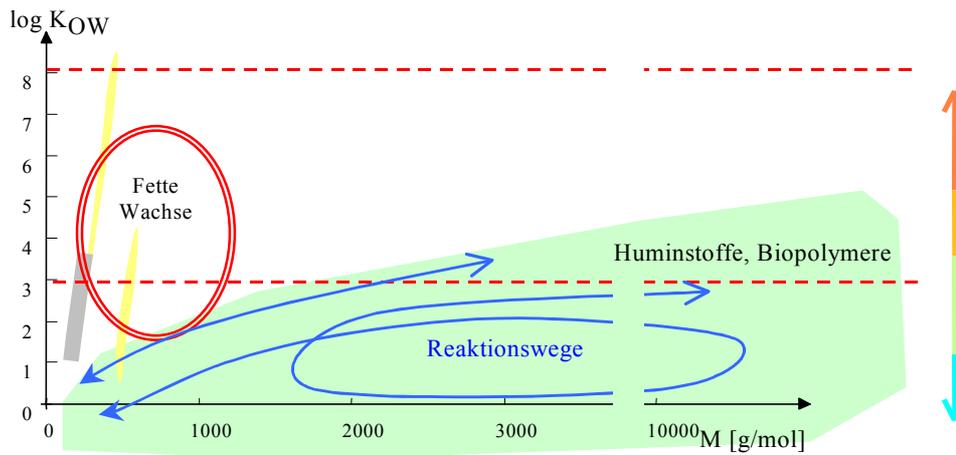


Abb. 2.2-3: Erweiterung der Stoffsystematisierung auf hochmolekulare Stoffe

Zu den natürlichen unpolaren Stoffen gehören Fette und Wachse (feste Ester langkettiger Fettsäuren mit höheren Alkoholen), die, z.B. in Klärschlämmen um 2,5 % der Trockensubstanz bilden (KROGMANN 1994) und die lipophile Spurenstoffe anreichern können.

2.3 Fraktionierungsmethoden für den organischen Stoffkomplex

2.3.1 Angewandte analytischen Stofftrennungen

In der analytischen Praxis werden vielfältige Methoden zur Stofftrennung angewandt. Diese sind meist speziell auf die zu bestimmenden Einzelstoffe, bzw. Stoffgruppen, zugeschnitten. Bereits die Filtration der Probe stellt einen ersten Trennschritt nach der Aggregatgröße (gelöst / ungelöst) dar.

Durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln lassen sich selektiv unpolare Stoffe abtrennen und anreichern. Das Eindampfen des Eluates ermöglicht eine weitere Anreicherung der nichtflüchtigen extrahierten Stoffe, die anschließend gravimetrisch bestimmt werden können. Die Extrahierbaren Stoffe (z.B. nach AMW 1981) wurden auch zur Charakterisierung von Trinkwässern eingesetzt. Die Flüssig/Flüssig-Extraktion wird zunehmend von der Festphasenextraktion und chromatografischen Verfahren abgelöst.

Bei der klassischen Fraktionierung der ungelösten Huminstoffe wurde das Material mit verdünnten Basen behandelt, die die Fulvin- und Huminsäuren herauslösen und die unlöslichen Humine als Rest zurück belässt. Säuert man den alkalischen Extrakt an, fallen die Huminsäuren aus und es bleiben die niedermolekularen Fulvinsäuren in Lösung. Die Huminsäuren lassen sich durch Extraktion mit Alkohol oder erneutem Lösen in Alkalien unter Zufügung von Elektrolyten weiter auftrennen.

Die Fraktionierung der gelösten NOM, speziell der Huminstoffe, nutzt das unterschiedliche Lösungs- und Adsorptionsverhalten bei verschiedenen pH-Werten aus. Unter sauren Bedingungen sind die Carboxyl-Gruppen von organischen Säuren nicht mehr dissoziiert und können nun auf einer hydrophoben Festphase sorbieren. Als Adsorber dienen hydrophobe Harze, beispielsweise Harze der XAD-Reihe. Die organischen Basen kön-

nen unter sauren Bedingungen an der Oberfläche des Adsorbens nicht adsorbiert werden. Strenggenommen gehören nur die adsorbierbaren Stoffe zu den Huminstoffen (STEINBERG 2002). Daneben werden je nach Aufgabenstellung unterschiedliche mehrstufige Fraktionierungsverfahren (ABBT-BRAUN et al. 1990, HUBER et al. 1992, CHEFETZ et al. 1998, WAGONER & CHRISTMAN 1998) und Detektionsverfahren eingesetzt.

Die Bestimmungsmethoden für summarische Konzentrationsmessungen, wie DOC, AOX, ... sind weitgehend standardisiert. Die für die Fraktionierung gelöster Stoffe erforderlichen Technologien sind im wesentlichen bereits entwickelt. Die bestehende Methodenvielfalt geht auf Kosten der Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Für die Charakterisierung der Stoffverteilungen in natürlichen und anthropogen beeinflussten Wässern gibt es kein universell anwendbares Standardverfahren.

2.3.2 Die Eliminierungsanalyse

Für die Charakterisierung organischer Stoffe in natürlichen, sowie Trink- und Abwässern führten VOBACH et al. (1977) in den 1970-iger Jahren das Konzept des *Stoffkontinuums* in die Wasseranalytik ein. Zur summarischen Beschreibung gelöster organischer Stoffe in Wasserproben entwickelten sie die Eliminierungsanalyse, aber auch um vorhandene Defizite in der organischen Spurenanalytik der DDR damit kompensieren zu können.

Die Eliminierungsanalyse (EA), ein Spezialfall des frontalen Verfahrens der Säulenchromatografie, ermöglicht die Trennung des im Wasser vorliegenden organischen Stoffgemisches pro Trennoperation in zwei Fraktionen. Im Gegensatz zur klassischen Chromatografie ist die EA eine Methode der Grobtrennung. Durch mehrere Zweifachtrennungen an verschiedenen stationären Phasen, die durch gemeinsame Detektionsreaktionen analytisch in Zusammenhang stehen, sind Aussagen über die Hauptstoffgruppen möglich (AMW 1981).

Die Eliminierungsanalyse kann auch als ein Versuch gelten, stationäre Reagenzien mit reaktionsfähigen Wasserinhaltsstoffen so umzusetzen, dass diese Stoffe selektiv und quantitativ aus der Wasserprobe entfernt (eliminiert) werden. Die Kenntnis der Reaktionsmechanismen zwischen stationärem Reagens und in Wasser gelösten organischen Verbindungen ermöglicht über die Stofftrennung hinaus Aussagen über bestimmte funktionelle Gruppen und Strukturmerkmale (AMW 1981). Die ursprünglich konzipierten stationären Phasen enthält Tab. 2.3-1.

Tab. 2.3-1: Zur Eliminierungsanalyse konzipierte stationäre Phasen

Adsorbens		adsorbiert	im Ablauf
Modifizierte Aluminiumoxide	sauer	polare Stoffe	Unpolare Stoffe uS (Neutralstoffe, Phenole, Amine)
	neutral		
	basisch		
Graphit		lipophil	hydrophil
Polyamid		niedermolekular	hochmolekular

In den unterschiedlichen pH-Bereichen der Aluminiumoxid-Trennung sollte die Trennung in polar/unpolar spezifiziert werden.

Zur Detektion wurde der CSB für niedrige Konzentrationen modifiziert. Sämtliche anderen Analyseergebnisse wurden mit diesem in Beziehung gesetzt. Zusätzlich wurde die Messung der

- Oxidierbarkeit, der
- UV-Absorption E_{254} (π und n-Elektronen) und der
- Farbabsorption, sowie wenn möglich der
- DOC

empfohlen. Speziell für die Eliminierungsanalyse wurde die Messung der

- Kuppelbaren Stoffe (phenolische, Carbanionenstrukturen) und der
- Ninhydrinpositiven Stoffe (Aminofunktionen)

entwickelt. Weitere Untersuchungen, wie biochemische Tests (Fermenthemmung) oder Toxizitätstests, waren möglich. Die Durchführung der Trennungen entsprach einer Festphasenextraktion mit größeren Säulenvolumen und deren manueller Befüllung.

Die Auswertung erfolgte über sogenannte *Beschaffenheitsquotienten*, die den Anteil der nichteliminierten Stoffe am Messwert vor der Trennung angab. Das in AMW (1981) vorgestellte Auswertungssystem kann zu einer größeren Anzahl von Stofffraktionen führen, denen sich mitunter bekannte Stoffgruppen zuordnen lassen.

Mit jedem weiteren Trennschritt (parallel oder nachfolgend) wurde die Interpretation undurchsichtiger und weniger reproduzierbar. Der Ausgangspunkt, die Betrachtung als Stoffkontinuum, trat dabei leider wieder in den Hintergrund.

In der Praxis reduzierte sich die Eliminierungsanalyse hauptsächlich auf die Trennung an sauer modifiziertem Aluminiumoxid in eine polare und eine unpolare Fraktion. Die im Ablauf der sauren Aluminiumoxid-Säule vorhandenen unpolaren Stoffe wurde eine Indikatorfunktion für bedenkliche organische Spurenstoffe zugeordnet, vor allem dann, wenn diese nicht mit Kaliumpermanganat (Oxidierbarkeit) oxidierbar waren. Diese schweroxidierbare unpolare Stoffe (*souS*) dienten in der DDR u.a. als Kriterium für die Notwendigkeit zur Aktivkohleanwendung in der Trinkwasseraufbereitung.

2.3.3 Anreicherung an Festphasen und selektive Elution (*Adstest*)

Zur Beschreibung natürlicher Vielstoffsysteme wurde in Anlehnung an die Eliminierungsanalyse ein Verfahren (KOCH et al. 2002) entwickelt, mit dem die Verteilung der gelösten unpolaren Stoffe ermittelt werden kann. Diese werden an C_{18} -Festphasen angereichert. Durch selektive Elution einer beladenen Festphase mit Lösungsmitteln, deren Polarität schrittweise verändert wird und die zur UV-Detektion geeignet sind, lassen sich die an der Festphase adsorbierten Stoffe in der Reihenfolge ihrer Affinität von dieser eluieren. Mit diesem Verfahren werden unpolare Wasserinhaltsstoffe nach ihrer (un)Polarität summarisch klassifiziert und als Stoffverteilung nach Pkt. 3.2.2 dargestellt. Die Detektion erfolgt über UV-Spektrometrie.

Als quantifizierbarer Trennungsparemeter dient der Polaritätsindex p' , der für die reinen Lösungsmittel angegeben wird. Dieser umfasst den Bereich von $p'=0,06$ für n-Hexan bis zu $p'=10,2$ für Wasser mit $p'=4,3$ für Ethanol im mittleren Bereich. Die Polaritätsindices

der Lösungsmittelgemische wurden entsprechend ihrer molaren Zusammensetzung interpoliert. Durch diesen Parameter wird der Übergang zwischen wasserlöslich und fettlöslich durch eine skalierbare Größe beschrieben. Für die Mobilisierung von Stoffen aus Festphasen durch eines dieser Lösungsmittel ist die Lage des jeweiligen Phasengleichgewichtes entscheidend. Diese Gleichgewichtslage wird insbesondere von der Feststoffmatrix mitbestimmt. Die mit unterschiedlichen Festphasen als Adsorbens erhaltenen Verteilungsfunktionen sind deshalb nicht direkt vergleichbar. Da die unpolaren Stoffe in wässrigen Lösungen, durch ihre begrenzte Wasserlöslichkeit bedingt, nur in Spuren vorkommen, werden sie zunächst an einer standardisierten unpolaren Festphase aufkonzentriert (extrahiert). Dazu stehen die für analytische Festphasenextraktionen eingesetzten modifizierten Kieselgele zur Verfügung, speziell mit

- Phenyloberflächen oder
- Octadecyloberflächen (C₁₈),

die sich in ihren Desorptionseigenschaften gegenüber den eingesetzten Lösungsmittelgemischen (Tab. 2.3-2) nur wenig voneinander unterscheiden.

Tab. 2.3-2: Lösungsmittelgemische (WEH) zur schrittweisen Elution von an unpolaren Oberflächen angereicherten organischen Stoffen (nach KOCH et al. 2002).

Bez.	p'	Lipophiliefenster	Mischung mol %			
			Wasser	Ethanol	Hexan	
Ablauf	10,5		Säulenablauf			
WEH 0	10,2		100,0	0,0	0,0	
WEH 1	9,5		88,0	12,0		
WEH 2	8,5	lg K _{OW} >3	71,0	29,0		
WEH 3	7,5		54,0	46,0		
WEH 4	6,5		37,0	63,0		
WEH 5	4,3		0,0	100,0	0,0	
WEH 6	3,2			74,0	26,0	
WEH 7	2,1			48,0	52,0	
WEH 8	1,0			22,0	78,0	
WEH 9	0,06			0,0	0,0	100,0

Die Auswertung erfolgt nach Pkt.3.2.2.

2.3.4 Chromatografische Bestimmung bioakkumulierbarer Stoffe

STENZ (2001) entwickelte einen Summenparameter für potenziell bioakkumulierbare Stoffe (PBS) im Abwasser als Ergänzung und Vervollständigung etablierter Summenparameter. Die Abwasserinhaltsstoffe werden über eine semipräparative HPLC-Säule nach der Größe ihrer log K_{OW}-Werte aufgetrennt und dabei die potenziell bioakkumulierbaren Stoffe als Fraktion innerhalb eines definierten log K_{OW} -Bereichs (*Lipophiliefenster*: 3 < lg K_{OW} < 8) aufgefangen und nach entsprechender präparativer Nachbehandlung gravimetrisch bestimmt.

Gelöste und partikuläre PBS werden getrennt erfasst. Dieses mit Standardverbindungen kalibrierte Verfahren wurde für die Bestimmung von PBS in Abwasserproben von Kläranlagenabläufen angewendet. Die Analysenergebnisse zeigten, dass der Summenpara-

meter PBS eine sinnvolle Ergänzung zu den Summenparametern für organische Wasserinhaltsstoffe darstellen kann. Die Übertragung der Methode in den Routinebetrieb wurde empfohlen.

Abwasserproben aus Abläufen von kommunalen bzw. industriellen Kläranlagen zeigen meist stark variierende HPLC-UV-Chromatogramme ($\lambda = 235 \text{ nm}$), die darauf hindeuten, dass auch der Anteil an PBS sehr unterschiedlich sein kann. Die PBS-Konzentrationen der Abwasserproben kommunaler Kläranlagen lagen für die flüssige Phase fast immer unter $0,5 \text{ mg/L}$. Es war kein direkter Zusammenhang zwischen dem PBS und dem TOC bzw. AOX erkennbar. Die Interpretation der Ergebnisse, insbesondere die Formulierung von Grenz- oder Alarmwerten, ist noch weitgehend ungeklärt.

2.3.5 Bestimmung der Molmassenverteilung über Gelchromatografie (LC-OCD -Verfahren nach Huber)

Das von HUBER (1996) und HUBER & FRIMMEL (1996) vorgestellte LC-OCD – Verfahren (LC-OCD: *Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection*) ist eine Gelchromatografie in Kombination mit hochsensibler nachgeschalteter Detektion des organischen Kohlenstoffes und des spektralen Absorptionskoeffizienten SAK_{254} (E_{254}). Auch lassen sich zusätzliche Untersuchungen, wie UV/VIS-Spektren der einzelnen Fraktionen, durchführen. In der Chromatographiesäule werden die organischen Inhaltsstoffe nach ihrer Molekülgröße aufgetrennt. In das, im molekularen Maßstab, poröse Gel diffundieren die organischen Inhaltsstoffe, abhängig von ihrer Molekülgröße, unterschiedlich tief ein. Niedermolekularen Bestandteilen steht damit ein größerer Fließquerschnitt zur Verfügung als höhermolekularen, die als erste im Säulenablauf erscheinen. Diese Wechselwirkung wird von ionischen, hydrophoben Wechselwirkungen überlagert. Die Retentionszeit ist mit Dextranstandards, die sich auch am Konzept standardisierter Fraktionen (MÜLLER & FRIMMEL 2002) für Fraktionierungssysteme orientiert, kalibriert worden. Damit können die Molmassen abgeschätzt und die Konzentrationen vieler natürlich vorkommender organischer Substanzen angegeben werden.

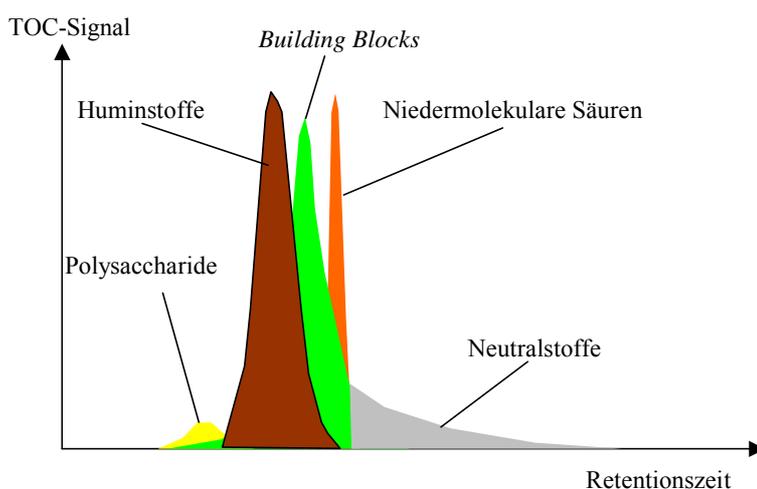


Abb. 2.3-1: Interpretation eines LC-OCD -Chromatogrammes (nach HUBER 2003)

Eine zusätzliche Hilfe bieten die gleichzeitigen Messwerte der UV-Absorption. Dadurch lassen sich speziell Gruppen aus dem Huminkomplex identifizieren und näher charakterisieren. Abb. 2.3-1 zeigt schematisch die zu identifizierenden Elemente.

Tab. 2.3-3: Pseudokomponenten des LC-OCD -Chromatogrammes

Parameter	Beschreibung	Einheit
HOC	nicht chromatographisch erfassbarer organischer gebundener Kohlenstoff (hydrophober Anteil am DOC)	mg/L C
CDOC	chromatographisch erfassbarer organischer gebundener Kohlenstoff (hydrophiler Anteil am DOC)	mg/L C
POC	partikulärer org. gebundener Kohlenstoff	mg/L C
Huminstoffe	Polycarboxylsäuren und substituierte Phenole, M = 500-1500 g/mol	μg/L C, m ⁻¹
Building Blocks	niedermolekulare Huminsäurevorstufen, Polycarboxylsäuren, M= 350- 500 g/mol l	
Polysaccharide (einschließlich Aminosucker, Polypeptide und Proteine)	hochmolekular, M > 20 000 g/mol	
Neutralstoffe	Aminosäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone, M < 350 g/mol	
Säuren	einbasische Säuren, M <350 g/mol	

Die hydrophoben Stoffe (HOC) werden aus der Differenz zwischen Probe-DOC und detektiertem C berechnet. Sie haben meist ein hohes C:O-Verhältnis. Zu den natürlichen Vertretern gehören Fettsäuren und Ester aus Zellmembranen.

Die Polysaccharide können alternativ nach Hydrolyse über Ionenchromatographie bestimmt werden. Sie stammen aus der bakteriellen Zellwand oder aus abgestorbenen Bakterien und Algen, sowie Biofilmen.

Huminstoffe (-säuren) und Building Blocks stellen Polycarboxylsäuren and substituierte Phenole unterschiedlicher Molmassenbereiche dar. Die Molmassenangaben wurden mit Standardhuminsäuren und Fulvosäuren kalibriert.

Zu den niedermolekularen Neutralstoffen (Amphiphile) zählen Aminosäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone, ..., die auch aus Bakterienzellmembranen stammen können

2.3.6 Fraktionierung nach der Aufbereitbarkeit

SONTHEIMER et al. (1989) teilte die organischen Stoffe nach ihrem Aufbereitungsverhalten in häufig angewendeten Oberflächenwasserwerken ein, die aus Bodenpassage, Grundwasseraufbereitung und Aktivkohlefiltration bestanden. Damit wurden Oberflächen- und Abwässer, speziell aus der Industrie auf ihre Aufbereitbarkeit hin überprüft. Zur Bewertung wurden der DOC und andere Summenparameter, wie UV-Extinktionskoeffizienten SAK_{λ} , AOX, AOS, ..., Tab. 2.1-3 und Tab. 2.1-4) eingesetzt.

Nach ihrer Bedeutung für das Trinkwasser unterschied SONTHEIMER (1988) folgende Pseudokomponenten Abb. 2.3-2:

- Biologisch abbaubare Stoffe
- Wasserwerksrelevante Stoffe (WWR), die nach dem biologischen Abbau verbleiben (biologisch resistent.). Metabolite des biochemischen Abbaus erhöhen die Konzentration, werden aber nicht von den eliminierten Stoffen unterschieden (GIMBEL et al. 1996).
- Trinkwasserrelevante Stoffe (TWR), sind biologisch resistente Stoffe, die als nicht- oder schlecht adsorbierbar an Aktivkohle und gelangen damit unter den vorgegebenen Aufbereitungsbedingungen in das Trinkwasser (GIMBEL & SONTHEIMER 1987).

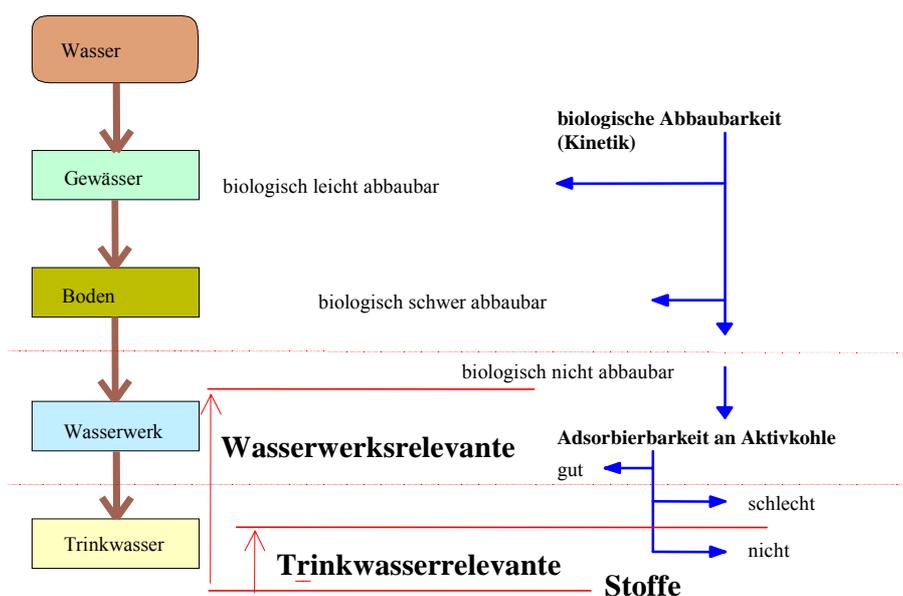


Abb. 2.3-2: Einteilung von Rohwässern in wasserwerksrelevante und trinkwasserrelevante Stoffe (nach VÖLKER & SONTHEIMER 1988)

Im Zusammenhang mit der Trinkwasserversorgung wird diese Klassifizierung gegenwärtig häufig angewandt. Für die Prüfung von Wässern auf biologische Abbaubarkeit wurde die Testfiltermethodik (Pkt.7.7) entwickelt, die eine modellhafte Abbildung einer Bodenpassage darstellt. Die Einschätzung der Aktivkohleadsorbierbarkeit erfolgt mittels der Adsorptionsanalyse (s.Pkt.10.2.2).

3 Modellierung komplexer Stoffsysteme

3.1 Thermodynamische Grundlagen

3.1.1 Zustandsbeschreibung von Mischphasen

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

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

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

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

Eine Zustandsgröße y in einer Phase wird als Funktion von Zustandsvariablen beschrieben:

$$y = f(T, p, n_A, \dots) \quad (3.1-1)$$

Die Änderungen beschreibt das totale Differenzial der Funktion

$$d y = \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_{p, n_i} \cdot d T + \left(\frac{\partial y}{\partial p} \right)_{T, n_i} \cdot d p + \sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \cdot d n_i \quad (3.1-2)$$

Die partiellen Differenziale von den Stoffmengen stellen die partiellen molaren Größen der jeweiligen Komponenten dar.

Gl.(3.1-1) beschreibt den Zustand des Systems nur, wenn alle zweiten gemischten Ableitungen nach den Zustandsvariablen Null sind (mathematische Bedingung für eine Zustandsfunktion). Unter isotherm-isobaren Bedingungen gilt Gl.(3.1-3).

$$d y = \sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \cdot d n_i \quad \text{mit} \quad \left(\frac{\partial^2 y}{\partial n_i \cdot \partial n_j} \right)_{T, p, i \neq j} = 0 \quad (3.1-3)$$

Zu den thermodynamischen Zustandsfunktionen zählen die Enthalpie (h), die Entropie (s) und die freie Enthalpie (g), sowie stoffmengen- oder reaktionsbezogen die molare Enthalpie (H), die molare Entropie (S) und die molare freie Enthalpie (G). Die absolute Größe der Energie eines Objektes lässt sich nicht angeben, weil nicht alle Komponenten einschließlich Masse und dunkler Energie quantifizierbar oder nicht bekannt sind. Enthalpie, und die daraus nach Gl.(3.1-4) abgeleitete freie Enthalpie, werden nur als Differenzen bezüglich gewählter Standardzustände angegeben:

$$\begin{aligned} G &= H - T \cdot S \\ \partial G &= \partial H - T \cdot \partial S \end{aligned} \quad (3.1-4)$$

Die Ableitungen von Zustandsgrößen nach der Stoffmenge ergeben die partiellen molaren Größen Y . (Gl.(3.1-5))

$$Y = \left(\frac{\partial y_j}{\partial n_i} \right)_{p,T,\dots} = f(c_i, c_j, p, T, \dots) \quad (3.1-5)$$

Als partielle molare freie Enthalpie einer Komponente ist das chemische Potenzial nach Gl.(3.1-6) definiert:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \cdot \ln(a_i) \quad (3.1-6)$$

Jede Reaktion der Ausgangsstoffe A und B zu den Reaktionsprodukten C und D lässt sich in der Form von Gl. (3.1-7) oder als Gl. (3.1-8) schreiben (Autorenkollektiv 1971),



wobei die Stöchiometrieoeffizienten v_A , v_B der Ausgangsstoffe negativ definiert werden und somit deren Summe nach Gl. (3.1-8) Null ergibt:

$$v_A A + v_B B + v_C C + v_D D = 0 \quad (3.1-8)$$

Aus den chemischen Potenzialen der Reaktanden setzt sich die freie Reaktionsenthalpie zusammen:

$$\Delta_R G = v_A \cdot \mu_A + v_B \cdot \mu_B + v_C \cdot \mu_C + v_D \cdot \mu_D \quad (3.1-9)$$

Durch Einsetzen von Gl.(3.1-6) leitet sich die Definition des Massenwirkungsgesetzes ab:

$$\Delta_R G = v_A \cdot \mu_A^* + v_B \cdot \mu_B^* + v_C \cdot \mu_C^* + v_D \cdot \mu_D^* + RT(v_A \ln(a_A) + v_B \ln(a_B) + v_C \ln(a_C) + v_D \ln(a_D)) \quad (3.1-10)$$

Die Summe der chemischen Standardpotenziale bildet die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\circ$ und die Zusammenfassung der Logarithmen führt zum Aktivitätenbruch, da die Stöchiometrieoeffizienten der Ausgangsstoffe negativ sind:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^* + 2,303 \cdot RT \lg(K) = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad (3.1-11)$$

Der Aktivitätenbruch entspricht im chemischen Gleichgewicht der allgemeinen Formulierung des Massenwirkungsgesetzes. Dabei ist die freie Reaktionsenthalpie gleich Null. Irreversible Reaktionen laufen nur in Richtung negativer freier Reaktionsenthalpien ab. Dabei ist zu beachten, dass sich die freie Reaktionsenthalpie aus der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und dem Entropieterm ($-T \cdot \Delta_R S$) zusammensetzt.

3.1.2 Kontinuierliche Thermodynamik

Komplex bezeichneten RÄTZSCH & KEHLEN (1983) Vielstoffmischungen, die eine sehr große Zahl chemisch ähnlicher Komponenten enthalten. Wegen der großen Zahl ähnlicher Molekülspecies ist es schwierig bzw. praktisch unmöglich, sie analytisch qualitativ oder quantitativ zu bestimmen. Die Zusammensetzung derartiger Stoffkontinuen lässt sich besser durch *Verteilungsfunktionen* als durch die Angabe der Mengen der einzelnen enthaltenen Stoffe beschreiben.

Die theoretische Grundlage für die Beschreibung unübersichtlicher komplexer Stoffsysteme, die kontinuierliche Thermodynamik, wurde z.B. zur Modellierung der fraktionierten Destillation von Erdöl entwickelt. Dabei handelt es sich um Gemische von Kohlenwasserstoffen, meist Alkanen mit unterschiedlichen Kettenlängen und ihren Isomeren. Verteilungsfunktionen können auf verschiedene Weise definiert werden. Zunächst muss eine Variable gewählt werden, mit der sich die verschiedenen Molekulararten charakterisieren lassen. Beim Erdöl bietet sich hierfür die Siedetemperatur an. Bei Polymeren, die ja meist aus einer sehr großen Zahl von Species mit unterschiedlichen Polymerisationsgrad bestehen, kann dieser zur Charakterisierung dienen. Häufig existieren auch semiempirische quantitative Beziehungen zwischen diesen Größen und dem Polymerisationsgrad. Bei definierten physiokochemischen Veränderungen (z.B. Destillation) lässt sich die Veränderung der Verteilungsfunktion (Pkt.3.2) vorherberechnen (RÄTZSCH & KEHLEN 1983a).

Wenn man mit diesem Konzept natürliche Wässer beschreiben möchte, werden die Verteilungsfunktionen vieldimensional und unstetig. Die Unstetigkeiten beruhen auf den unterschiedlichen enthaltenen Stoffklassen (Huminstoffe, Biopolymere, u.s.w.) und Einzelstoffen. Die Anwendung von Verteilungsfunktionen ist dann eher auf Teilbereiche des Stoffsystems sinnvoll. Alternativ lassen sich diese Vielstoffsysteme auch mit Pseudo-Komponenten (Pkt.3.3) beschreiben. Diese repräsentieren summarisch einen definierten Bereich der Verteilung. Gemessen werden deren integrale Eigenschaften. Da diese Pseudokomponenten nur Teilbereiche der komplexen Stoffverteilung darstellen, lassen sie sich ggf. auch wieder zu anderen Pseudokomponenten umordnen. Die Wahl der Teilbereiche, die Pseudokomponenten repräsentieren sollen, hängt von der jeweiligen Betrachtungsweise ab. Analytisch lassen sie sich am einfachsten durch Stofftrennung und Detektion (s.Pkt.2.3) erfassen.

3.1.3 Fractale Beschreibungsansätze

Die Verbindung kleiner Teilchen zu größeren Aggregaten erfolgt nach jeweils definierten Gesetzmäßigkeiten oder Vorschriften. Auf atomarer oder molekularer Ebene bilden z.B. chemische Bindungen Strukturen, also Moleküle, Ionen oder Koordinationsverbindungen. Werden kompliziertere Aggregationsvorschriften mehrfach nacheinander angewandt, entstehen ggf. große Aggregate mit fractalen Eigenschaften. Das sind statistisch hierarchisch organisierte, selbstähnliche Objekte, deren Eigenschaften durch gebrochene (fractale) Dimensionen beschrieben werden.

Bei der Aggregation von Teilchen zu Clustern, mit Poren und Oberflächen im Inneren, können davon abweichende gebrochene Potenzen, die Dimensionen, auftreten. Diese fractalen Dimensionen hängen von den jeweiligen konkreten Bedingungen ab. Zum Beispiel lassen sich Größen-Dichte-Verhältnisse von Aggregaten mit Hilfe von fractalen Modellen erklären. Diese fractalen Aggregate werden durch Koagulation kleinerer *ähnlicher* Aggregate gebildet. Die kleineren fractalen Cluster sind dichter und haben engere Poren.

Für die Porosität n_p eines Aggregates in Abhängigkeit von deren fractalen Dimension D_{frac} geben LI & LOGAN (2001) an:

$$n_p = 1 - \gamma_{\text{frac}} \cdot \left(\frac{d_a}{d_K} \right)^{D_{\text{frac}} - 3} \quad (3.1-12)$$

mit

d_a = Aggregatdurchmesser (Kugel)

d_K = Partikeldurchmesser der Aggregatbildner

γ_{frac} = Packungskoeffizient, (bei der Anwendung von LI & LOGAN 2001) = 0,25

n = Anzahl der Aggregatbildner

Die gewöhnliche *Euklidischen Clustern*, haben die Dimension $D_{\text{frac}} = 3$. Ihre Porosität ist nach Gl.(3.1-12) größenunabhängig. Dieses Verhalten entspricht geordneten Kristallgittern oder homogenen Kugelschüttungen. Das Gleiche gilt für die Anzahl der Aggregatbildner n nach Gl.(3.1-13):

$$n = \gamma_{\text{frac}} \cdot \left(\frac{d_a}{d_K} \right)^{D_{\text{frac}}} \quad (3.1-13)$$

oder

$$n_p = 1 - \gamma_{\text{frac}} \cdot \left(\frac{n}{\gamma_{\text{frac}}} \right)^{(D_{\text{frac}} - 3) / D_{\text{frac}}} \quad (3.1-14)$$

Dieses Verhalten lässt sich auch für andere Größen bestimmen. Bei der Polymerisation von Huminsäurevorstufen (building blocs) zu Fulvin-, Huminsäuren bis zu den Huminen wirken ebenfalls Prozesse, die sich mit unterschiedlichen gebrochenen Dimensionen beschreiben lassen. Diese bestimmen implizit die Eigenschaften der gebildeten Stoffverteilungen. Fractale Betrachtungsweisen erfordern aber einen detaillierten Einblick in die Einzelprozesse. Deshalb werden fractale Beschreibungen nur in diesen Fällen einsetzbar sein. LEE et al. (2000) und LEE et al. (2002) entwickelten und testeten beispielsweise Modelle zur Flockungskinetik auf der Grundlage definierter fractaler Beschreibung des Aggregationsverhaltens der Mikroflocken.

3.2 Beschreibung durch Verteilungsfunktionen

3.2.1 Stoffverteilung, Stofftrennung und Detektion

Die Beschreibung von Stoffverteilungen wird an einem beliebig gewählten zweidimensional verteilten komplexen Gemisch, bestehend aus zwei Verteilungen und mehreren Einzelstoffen (Singularitäten als Punkte), in Abb. 3.2-1 veranschaulicht. Die Achsen repräsentieren je eine intensive Stoffeigenschaft (z.B. Molmasse und Säurestärke, o.ä.). Die Häufigkeit, bzw. Konzentration oder eine ihr proportionale Größe werden in die Bildebene als Isolinien oder Flächen projiziert.

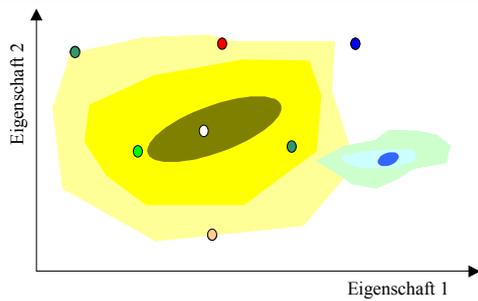


Abb. 3.2-1: Beispiel eines Stoffkontinuums mit Einzelstoffen

Diese Stoffverteilung ist dem Analytiker meist nicht bekannt. Durch Stofftrennung lässt sich das Gemisch in Fraktionen einteilen (Abb. 3.2-2). Die Trennung erfolgt im Idealfall entlang einer physikochemisch definierten Schnittlinie, die das Trennkriterium darstellt.

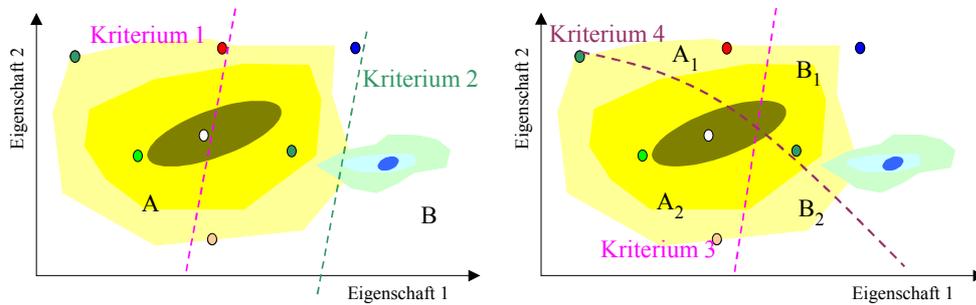


Abb. 3.2-2: Einfache Stofftrennungen in Kontinuen (links) und zweifache Stofftrennung (rechts).

Der Verlauf des Trennkriteriums durch das Stoffkontinuum entscheidet über die Brauchbarkeit der Ergebnisse (Abb. 3.2-2, links). Verläuft das Trennkriterium durch ein Maximum der Verteilungsfunktion (Kriterium 1), dann ist der Trennfehler hoch. Bereits eine geringe Verschiebung des Trennkriteriums verändert das Ergebnis und die verfahrensbedingte Unschärfe der Trennung kann bereits nichtreproduzierbare Ergebnisse bedingen. Verläuft das Trennkriterium dagegen durch ein Minimum der Verteilungsfunktion (Kriterium 2), dann beeinflussen kleine Lageveränderungen des Kriteriums die beiden Teilkontinuen A und B nur wenig.

Durch eine nochmalige Stofftrennung der Fraktionen A und B (nach Kriterium 3) durch ein physikochemisch entgegengesetzt verlaufendes Trennkriterium 4 (Abb. 3.2-2, rechts) erhält man die vier Teilkontinuen A_1 , A_2 , B_1 und B_2 .

Stoffverteilungen nach thermodynamischer Definition (Pkt.3.1.2) lassen sich als Mengen mit Molekülen und Aggregaten als Elementen darstellen. Die Auftrennung des komplexen Stoffgemisches in Fraktionen (Abb. 3.2-2) genügt der Beschreibung nach Gl.(3.2-1):

$$A_1 \cup A_2 \cup B_1 \cup B_2 = A \cup B$$

$$A_1 \cap A_2 \cap B_1 \cap B_2 = \emptyset$$

$$A_1 \subset A$$

$$A_1 \not\subset B$$

(3.2-1)

Die Vereinigung aller Teilmengen entspricht dem Ausgangsgemisch. Bei den vorausgesetzten idealen Trennungen sind die Schnittmengen zwischen allen Fraktionen leer (leere Mengen). Diese Teilfraktionen können als Pseudokomponenten nach Pkt.3.3 eingesetzt werden.

Die *mengentheoretische Abbildung* (SCHADACH 1971) des Gemisches, bzw. dessen Fraktionen, auf die Menge der natürlichen Zahlen ergibt deren extensive Verteilungsfunktion, d.h. jedem Punkt im mehrdimensionalen Eigenschaftsraum wird die Anzahl zugehöriger Elemente zugeordnet. Auf eine Stichprobe bezogen, erfolgt die Abbildung auf die Menge der rationalen Zahlen und führt zur intensiven Verteilungsfunktion, bei der die Häufigkeit als Konzentration angegeben wird.

In der Praxis beeinflusst das angewandte Detektionsverfahren die Konzentrationsangabe. Unspezifische Detektionsverfahren messen nur Eigenschaften der Elemente, selten ihre molare Konzentration. Dadurch liefert jedes Detektionsverfahren ein anderes Verteilungsmuster. Spezifische Detektionsverfahren erfassen nur bestimmte Teilbereiche der Verteilung, bzw. Einzelstoffe. Die Stoffverteilung kann deshalb nur über verschiedene kombinierte Detektionsverfahren konstruiert werden. Dabei ist zu beachten, dass sich die unspezifischen Verfahren in ihren Detektionsbereichen überlappen können, wie Abb. 3.2-3 demonstriert.

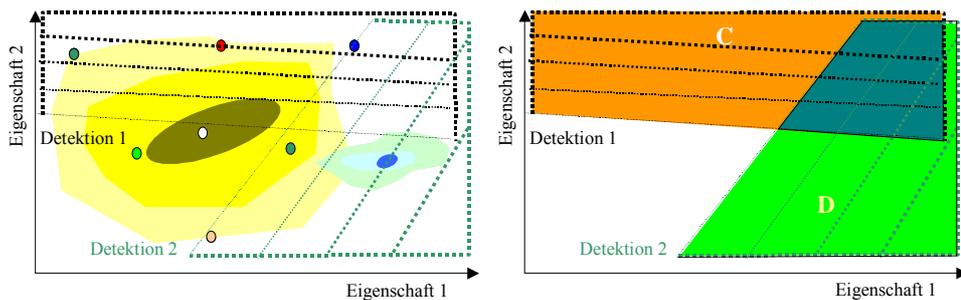


Abb. 3.2-3: Überlappende Wirkungsbereiche zweier unspezifischer Detektionen 1 und Detektion 2. Die veränderliche Nachweisintensität ist durch die Linienstärke markiert (links) und die nachweisbaren Bereiche C und D zeigt das rechte Bild.

Mit zwei Detektionsverfahren werden die sich überlappenden Stoffbereiche C und D erfasst. Mengentheoretisch lassen sich die einzelnen Bereiche der Stoffverteilung nach Gl.(3.2-2) beschreiben:

$$\begin{aligned} C \cap D &= \text{mit beiden Detektionen erfassbar} \\ (C \cup D) \cap \text{Gesamtgemisch} &= \text{nicht erfassbar} \end{aligned} \quad (3.2-2)$$

Wegen ihrer unterschiedlichen Spezifität ist eine eindeutige (molare) Konzentrationsangabe nicht mehr möglich. Wenn man die Teilfraktionen als Pseudokomponenten betrachten will, müssen die Gln.(3.2-1) erfüllt sein, was nicht mehr als die Vermeidung von *Doppelzählungen* heißt. Dieses Problem tritt meist dann auf, wenn verschiedene parallel durchgeführte Trennungsgänge miteinander verglichen werden sollen.

3.2.2 Eindimensionale Stoffverteilungen

Eindimensionale Stoffverteilungen sind nur durch einen Eigenschaftsparameter (x) verteilt, z. B. Gl.(3.2-3):

$$\partial c(x) = c_{\text{Sum}} \cdot f(x) \cdot \partial x \quad (3.2-3)$$

mit

x = Verteilungsparameter (-eigenschaft) mit $-\infty < x < +\infty$

c_{Sum} = Summenkonzentration der Komponente

Die Konzentration $c(x)$ wird als partielle integrale Größe im Intervall

$-\infty \dots x$

definiert.

Für die Verteilungsfunktion muss Gl.(3.2-4) gelten.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot \partial x = 1 \quad (3.2-4)$$

Diese Bedingung erfüllt u.a. die Gaußverteilung (Summenfunktion).

Partielle molare Größen einer Stoffverteilung können ebenfalls funktionelle Zusammenhänge widerspiegeln. Die Ableitungen von Zustandsgrößen nach der Stoffmenge stellen nach Gl.(3.1-5) deren partielle molaren Größen dar:

$$Y = \left(\frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{p,T,\dots} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial y}{\partial c_i} \right)_{p,T,\dots} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial y}{c_{\text{Sum}} \cdot f(x) \cdot \partial x} \right)_{p,T,\dots} \quad (3.2-5)$$

Durch Erweiterung mit dem Volumen V lässt sich die Stoffmenge n auf die Konzentration zurückführen und dabei die jeweilige Zustandsgröße y als eine volumenspezifische Größe darstellen. Prinzipiell können auch von mehrdimensionalen Stoffverteilungen die partiellen molaren Größen bestimmt werden.

Reaktionen mit Stoffverteilungen sind mathematisch sehr aufwendig zu beschreiben. Eine analytische Lösung für Säure-Base-Prozesse ist in Pkt.4.2.2 beschrieben. Alternativ zu Verteilungsfunktionen eignen sich die aus ihrer Diskretisierung hervorgegangenen Pseudokomponenten besser für verfahrenstechnische Berechnungen.

3.3 Beschreibung durch Pseudokomponenten

3.3.1 Definition von Pseudokomponenten durch Fraktionierung

Durch Diskretisierung eindimensionaler Stoffverteilungen nach Gl.(3.2-4) werden diese in Pseudokomponenten einteilt, die sich wie Einzelstoffe weiterbehandeln lassen:

$$c(i, i+1) = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \partial c(x) = c_{\text{Sum}} \cdot \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) \cdot \partial x \quad (3.3-1)$$

Die mengentheoretischen Voraussetzungen nach Gl.(3.2-1) sind erfüllt, wenn der gesamte Definitionsbereich einer Eigenschaft in nichtüberlappende Abschnitte eingeteilt wird, zwischen denen jeweils eine Pseudokomponente durch Integration entsteht. Das Beispiel in Abb. 3.3-1 zeigt die Diskretisierung einer zweigipfeligen Verteilung durch mehrfache Fraktionierung mittels gestaffelter Trennkriterien.

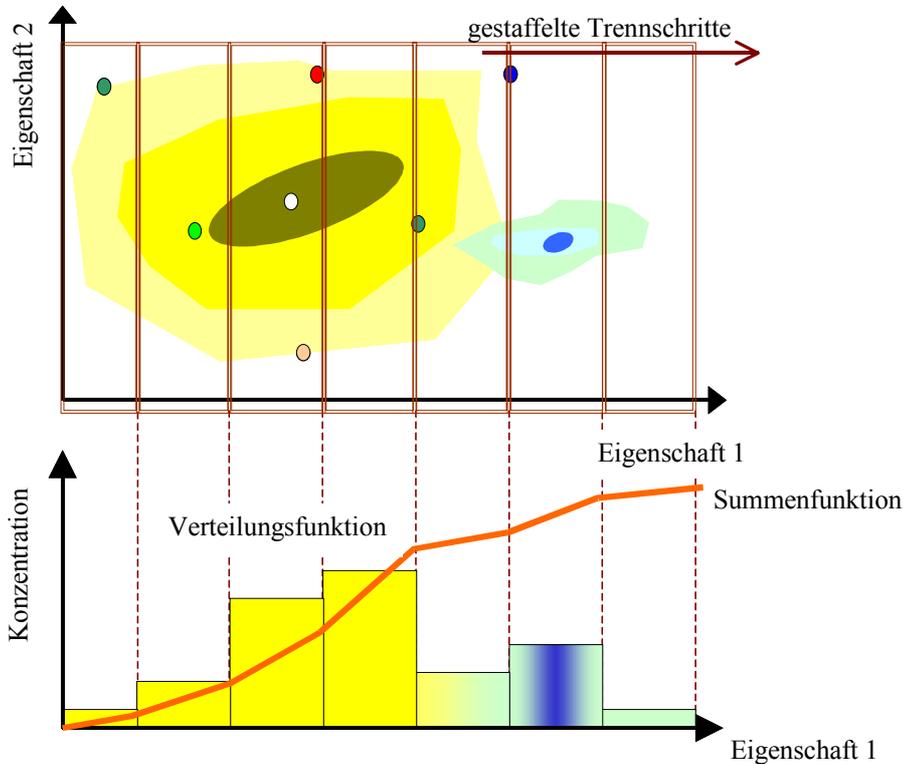


Abb. 3.3-1: Gestaffelte Fraktionierung einer zweidimensionalen Stoffverteilung und Projektion auf eine eindimensionale Dichte- und Summenfunktion der Eigenschaft 1

Die erste Ableitung der Summenfunktion beschreibt die entsprechende Dichteverteilung der Stoffe in Abhängigkeit des gewählten Parameters. Die Dichtefunktion wird aus den Differenzkoeffizienten der Summenfunktion berechnet:

$$\rho = \frac{\Delta c}{\Delta \text{Eigenschaft}} \quad (3.3-2)$$

Für die Dichtefunktion ergibt sich meist eine ungewöhnliche Maßeinheit. Da auch die Auftrennungparameter nur näherungsweise quantifizierbar sind, können aus dem Kurvenverlauf nur die Lage des Maximums u.s.w. interpretiert werden. Aus der diskretisierten Verteilung lassen sich Pseudokomponenten zusammenfassen, die wichtige Eigenschaften des Gemisches oder darin enthaltene Stoffklassen repräsentieren. Eine Verschiebung der Trennkriterien oder eine andere Zusammenfassung der Fraktionen verändert die den Pseudokomponenten zugeschriebenen Eigenschaften derart, dass sie in chemischen Berechnungen ähnliches Verhalten zeigen. Eine hohe Anzahl von Pseudokomponenten entspricht einer hohen qualitativen Auflösung des betrachteten

Gemisches. Anwendung findet diese Fraktionierung bei Korngrößenanalysen oder bei der Interpretation von Chromatogrammen.

3.3.2 Charakteristische Eigenschaften von zu Pseudokomponenten zusammengefassten Stoffen

Die Pseudokomponenten werden wie homogene Stoffe behandelt. Dadurch geben die Messwerte einer Fraktion, auf einen Basissummenparameter bezogen, die jeweiligen mittleren Eigenschaften (Tab. 3.3-1) an. Für die (Pseudo-) Komponente i mit deren Messwert y_i und deren wahren (molaren) Konzentration folgt aus Gl.(3.2-5) der Zusammenhang nach Gl.(3.3-3) mit dem partiellen molaren Größe Y_i :

$$\partial y_i = \left(\frac{\partial y_i}{\partial n_i} \right) \cdot \frac{\partial n_i}{V} = Y_i \cdot \partial c_i \quad (3.3-3)$$

Anstelle der molaren Konzentration können auch andere stoffmengenspezifische Parameter y_j nach Tab. 2.1-3 eingesetzt werden.

Tab. 3.3-1: Charakteristische Eigenschaften (Y) von Komponenten und Pseudokomponenten

Parameter	Beschreibung	Einheit
M	Molmasse	g/mol
v_c	Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Äquivalent der Komponente	1
M_{eq}	Molmasse eines Äquivalentes bezogen auf deren organischen Kohlenstoff (Pkt.4)	g C / mol
ϵ_λ	spezifischer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ (Pkt.9)	m ² /mol
$\epsilon(\lambda)$	spezifisches UV/VIS Spektrum für $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$ (Pkt.9)	m ² /mol
ϵ_{254}	spezifischer Extinktionskoeffizient bei $\lambda=254\text{nm}$ oder Aromatizität (Pkt.9)	m ² /mol m ² /g C
$\epsilon_{int}(i)$	Integraler spezifischer Extinktionskoeffizient der Absorptionsbande i (Pkt.9.2)	m ² /(mol·nm)

Die partiellen molaren, bzw. auf andere Größen bezogenen Ableitungen entsprechen den charakteristischen Eigenschaften der jeweiligen Pseudokomponente.

3.3.3 Definition von Pseudokomponenten über Dosis-Wirkungs-Beziehungen

Das in Pkt. 3.3.2 vorgestellte Verfahren erfordert eine mehrstufige Fraktionierung, die nicht immer möglich ist. Gleichgewichtskonstanten werden häufig in parallelen Batch-Ansätzen bestimmt, in denen verschiedene Systemzustände eingestellt werden. Adsorptionsisothermen und Titrationskurven entsprechen in diesem Sinne einer Dosis-Wirkungs-Beziehung. Aus diesen Funktionen lassen sich deren Gleichgewichtskonstanten ableiten. Liegen Mischungen von Stoffen mit unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten vor, ist dieses in den Dosis-Wirkungs-Beziehungen erst ab einem bestimmten Unterschied zu erkennen. Bei Kenntnis dieses prinzipiellen Einflusses lassen sich ggf. aus Dosis-Wirkungs-Beziehungen Pseudokomponenten mit ähnlichen Eigenschaften zusammenfassen. Das wird nachfolgend über Modellrechnungen veranschaulicht:

Zwischen einem Stoff A und einem Produkt AX beschreibt Gl.(3.3-4) eine Gleichgewichtsreaktion:



mit dem Massenwirkungsgesetz:

$$K^\circ \cdot f_R = K = \frac{c_{AX}}{c_A \cdot c_X} \quad (3.3-5)$$

Bei bekannter Gesamtkonzentration c_S

$$c_S = c_A + c_{AX} \quad (3.3-6)$$

soll der Anteil des Reaktionsproduktes c_{AX} an der Gesamtkonzentration c_S berechnet werden,

$$K = \frac{c_{AX}}{c_X \cdot (c_S - c_{AX})} \quad (3.3-7)$$

und umgeformt

$$\frac{c_{AX}}{c_S} = \frac{K \cdot c_X}{(1 + K \cdot c_X)} = \frac{c_X}{\left(\frac{1}{K} + c_X\right)} \quad (3.3-8)$$

Der Ausdruck nach Gl.(3.3-8) tritt formal bei verschiedenen Problemen auf, u.a.:

- o Säure-Base- und Komplexbildungsgleichgewichte (Pkt.4)
- o Sorptionsgleichgewichte an definierten Bindungsplätzen, entsprechen formal der Langmuir-Isotherme (s.Pkt.5)
- o Enzymkinetik (formal wie Monod, Michaelis-Menten, s. Pkt.6.2)

Die reziproke Gleichgewichtskonstante gibt die Konzentration von c_A an, bei der genau die Hälfte des Stoffes A als Produkt AX vorliegt (Halbwertskonzentration). Liegen Gemische unterschiedlich stark bindender Stoffe vor, dann staffeln sich die Konzentrationen ihrer Produkte entsprechend der Gleichgewichtskonzentrationen. Gl.(3.3-8) erscheint gegen den Logarithmus der Konzentration c_X aufgetragen als eine sigmoide Kurve mit einem, der Gaußschen Integralfunktion ähnlichen, Verlauf. Zur Veranschaulichung der Überlagerung von Gleichgewichten wird ein Vierstoffgemisch (A, B, C, D) mit Reaktionen analog Gl.(3.3-4) betrachtet. Die Gesamtkonzentrationen der einzelnen Reaktionspartner sind für jeden Stoff gleich Eins. Die Summe der gebildeten Komplexe ergibt den Messwert y:

$$y = \frac{(c_{AX} + c_{BX} + c_{CX} + c_{DX})}{c_S} \quad \text{mit} \quad c_S(A) = c_S(B) = c_S(C) = c_S(D) = c_S = 1 \quad (3.3-9)$$

Die Gleichgewichtskonstanten werden in geometrischer Folge gestaffelt. Für den Faktor 10 ergibt sich die Konzentrationsabhängigkeit der einzelnen Komponenten und deren Summe y ein Verlauf nach Abb. 3.3-2.

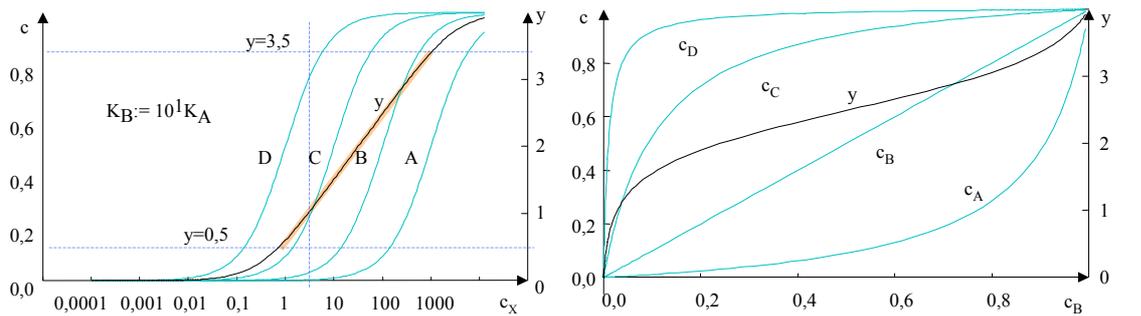


Abb. 3.3-2: Geometrische Reihenfolge der Gleichgewichtskonstanten (Faktor 10^1)

Wenn sich die Gleichgewichtskonstanten nur um den Faktor 10 unterscheiden, ergibt deren Summe y eine ähnliche sigmoide Kurve, die allerdings flacher über 4 Größenordnungen verläuft, während jede einzelne Verbindung innerhalb des Konzentrations-sprungs von 10^2 von den Ausgangsstoffen in die Produkte übergeht. Zwischen $y=0,5$ und $y=3,5$ verläuft $y(\log c_x)$ annähernd linear. Stellt man die Einzelkonzentrationen und deren Summe y gegen die c_B dar (Abb. 3.3-2, rechts), erkennt man noch die Überlagerung der einzelnen Produktkonzentrationen.

Auch bei einer geometrischen Reihe der Gleichgewichtskonstanten mit dem Faktor 10^2 verläuft die Summe $y(c_x)$ noch über 8 Größenordnungen, leicht gewellt aber fast linear (Abb. 3.3-3).

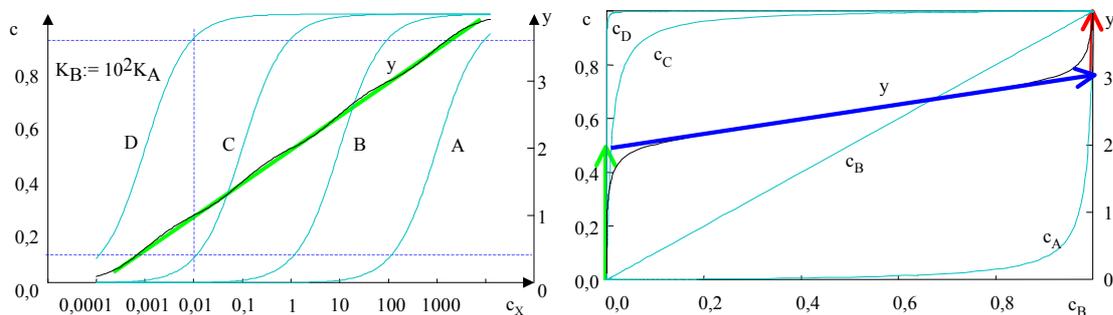


Abb. 3.3-3: Geometrische Reihenfolge der Gleichgewichtskonstanten (Faktor 10^2)

Dabei überlagern sich aber die einzelnen Reaktionen nur noch sehr wenig. Betrachtet man nur den Konzentrationsbereich von c_x , in dem B reagiert, dann lassen sich bereits aus dem Verlauf der Summenkurve drei Pseudokomponenten ableiten:

- o sehr gut reagierende Pseudokomponenten, die sich im letzten Beispiel aus C und D zusammensetzen,
- o reagierende Pseudokomponente, hauptsächlich B und
- o nicht reagierende Pseudokomponente, hauptsächlich A

Mit noch größeren geometrischen Faktoren geht y in eine Stufenfunktion (Abb. 3.3-4) über.

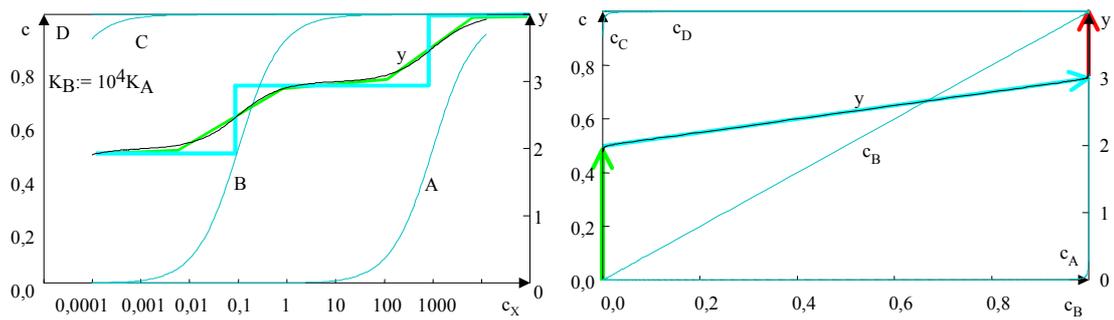


Abb. 3.3-4: Geometrische Reihenfolge der Gleichgewichtskonstanten (Faktor 10^4)

Die Einteilung in nicht-, sofort und im Bereich reagierend, ist noch schärfer ausgeprägt. Innerhalb der großen Variationsbreite von Parametern ist oft nur ein kleiner Bereich für die zu betrachtende Situation relevant. Damit lassen sich drei Wirkbereiche definieren:

- vernachlässigbar
- prozeß(mit)bestimmend
- in Prozesskonstanten enthalten (unabhängig von der exakten Größe, maßgebend bei Analogiebetrachtungen)

Diese Einteilung muss nicht zwangsläufig mit der numerischen Größe korreliert sein. Die aus den Gleichgewichtsversuchen ableitbaren Pseudokomponenten lassen sich grafisch nach Abb. 3.3-3 oder Abb. 3.3-4 ermitteln oder durch die nachfolgend im Pkt.3.3.4 beschriebene Anpassungsrechnung bestimmen.

3.3.4 Definition von Pseudokomponenten durch Anpassung an Reaktionsmodelle

Wenn Stoffgemische bezüglich interessierender Eigenschaften Dosis-Wirkungsbeziehungen nach Gl.(3.3-8) enthalten, lassen sich Pseudokomponenten nach logarithmisch gestaffelten Gleichgewichtskonstanten definieren. Die Gesamtkonzentrationen der Pseudokomponenten sind allgemein nicht gleich, wie im Beispiel nach Gl.(3.3-9) angenommen. Sie lassen sich über Regressionsrechnung aus zugehörigen Messwerten ermitteln. Die zunächst vorgegebenen Gleichgewichtskonstanten müssen iterativ angepasst werden.

Für die Pseudokomponenten $c_{0,i}$ werden deren Beiträge zum Gesamtmesswert als Funktionen definiert. Diese beschreiben den partiellen Anteil der Pseudokomponente am Messwert entsprechend Gl.(3.1-5) als Proportionalitätsfaktor. Jeder Messwert y setzt sich somit aus der Summe von n Produkten aus Pseudokomponenten(anfangs)konzentration $c_{0,i}$ und der Ansatzfunktion $f_i(x)$ zusammen. Die Ansatzfunktion beschreibt den Anteil der ursprünglichen Pseudokomponente, der unter dem Parameter x entweder umgesetzt wird oder noch vorhanden ist (Gl.(3.3-10)). Eine mögliche Ansatzfunktion stellt Gl.(3.3-8) mit einer noch anzupassenden Gleichgewichtskonstante dar:

$$0 \leq f_i(x) \leq 1 \quad (3.3-10)$$

In Gl.(3.3-8) entspricht der Parameter x der Konzentration eines Reaktionspartners (c_x), der variiert werden kann:

$$y = \sum_{i=1}^n c_{0,i} \cdot f_i(x) \quad (3.3-11)$$

Zur Auswertung liegen meist $m > n$ Datensätze für den Messwert y und dem Parameter x vor. Das daraus ableitbare Gleichungssystem ist überbestimmt und wird über die Minimierung der Fehlerquadrate gelöst, was einer linearen Mehrfachregression entspricht.

Der Messwertvektor \vec{y} und die Matrix der Ansatzfunktionen $\overline{f(c_i)}$ sind bekannt, bzw. lassen sich berechnen. Die Ausgangskonzentrationen der Pseudokomponenten \vec{c} sind unbekannt und stellen die Koeffizienten der Regressionsanalyse dar:

$$\begin{aligned} \text{Spaltenvektor der Pseudokomponenten } \vec{c} &= (c_1, \dots, c_i, \dots, c_n)^T \\ \text{Spaltenvektor der Messwerte } \vec{y} &= (y_1, \dots, y_j, \dots, y_m)^T \\ \text{Matrix der Ansatzfunktionen } &\underline{G} \end{aligned} \quad (3.3-12)$$

Die Matrix der Ansatzfunktionen setzt sich aus den einzelnen Ansatzfunktionen für jede Messung (Stützstellen) zusammen. Die Matrix \underline{G} enthält m Zeilen mit den jeweils n Ansatzfunktionen für jede Pseudokomponente. Der Spaltenvektor der zu den Stützstellen gehörenden Messwerte berechnet sich aus dem Vektorprodukt der Matrix \underline{G} und dem Spaltenvektor der Konzentrationen:

$$\vec{y} = \underline{G} \times \vec{c} \quad (3.3-13)$$

Nach Lösen von Gl.(3.3-13) als Regression lässt sich statistisch prüfen ob, der Ansatz die Versuche hinreichend genau beschreibt. Die Regressionsrechnung stellt den linearen Anpassungsschritt dar.

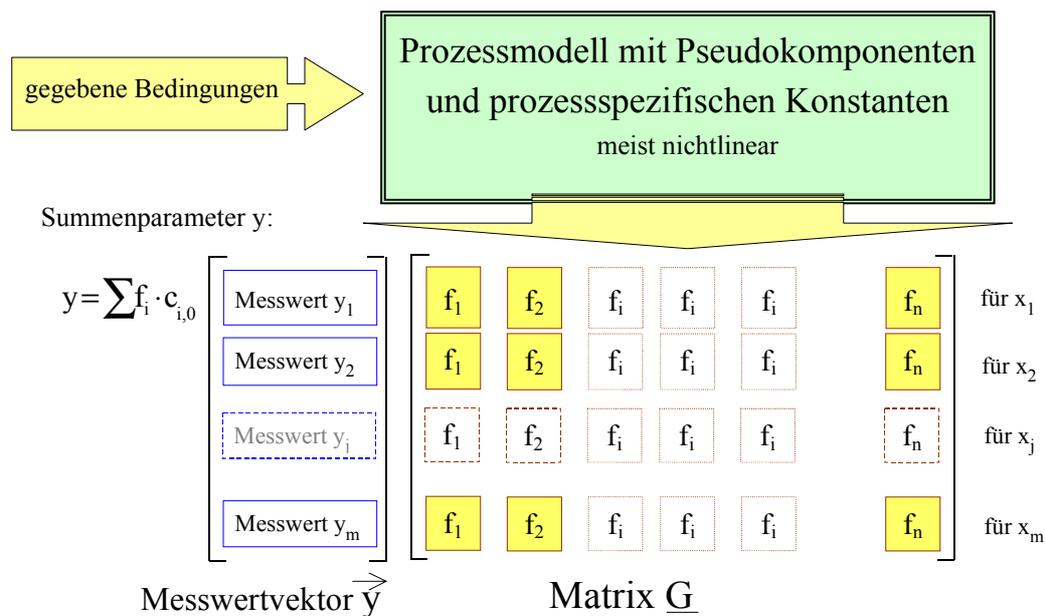


Abb. 3.3-5: Lineares Prozessmodell mit nichtlinearen Ansatzfunktionen

Die Berechnung und Invertierung der Matrizen übernimmt das Regressionsunterprogramm, z.B. in gängigen Tabellenkalkulationen, so dass nur Eingangs- und Ergebnisdaten eindeutig definiert werden müssen, d.h.

- der x-Eingabebereich enthält die berechneten Ansatzfunktionen für jede Stützstelle (jede Spalte enthält die Ansatzfunktionen für eine Pseudokomponente und jede Zeile repräsentiert eine Messung),
- der y-Eingabebereich enthält in einer gleichlangen Spalte die anzupassenden Messwerte y .
- Die Regression wird ohne zusätzliches absolutes Glied bestimmt.

Der Ergebnisbereich enthält:

- die berechneten Konzentrationen als Vektor der Pseudokomponenten,
- die zugehörigen Standardabweichungen (σ_k) als Vektor,
- sowie den Regressionskoeffizienten R^2 , der bei guter Anpassung nahe 1 liegt.

Mit einem derartigen Regressionsschritt erhält man die Konzentrationen nur für den jeweils vorgegebenen nichtlinear dimensionierten Ansatz.

Mit dem linearen Anpassungsschritt wird für die eingesetzten Parameter in den Ansatzfunktionen der Vektor der Pseudokonzentrationen berechnet. Wenn die verwendeten Ansatzfunktionen den Prozess nicht richtig beschreiben, ist die Übereinstimmung nur gering.

In nichtlinearen Anpassungsschritten sind die eingesetzten Parameter der Ansatzfunktionen so lange zu variieren und der Konzentrationsvektor erneut zu bestimmen, bis eine möglichst hohe Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den korrespondierenden berechneten Daten erreicht wird. Dabei müssen formulierte Anpassungskriterien die Übereinstimmung quantifizieren:

- Der Regressionskoeffizient R^2 allein ist nur eingeschränkt als Anpassungskriterium einsetzbar, weil er nur wenig auf Änderungen der nichtlinearen Funktionskonstanten reagiert.
- Die berechneten relativen Fehler der Pseudokomponentenkonzentrationen reagieren wesentlich empfindlicher auf Variationen der Konstanten in den Ansatzfunktionen. Daraus leitet sich das Anpassungskriterium KRT ab, das den Mittelwert der relativen Fehler angibt. Das Anpassungskriterium KRT nach Gl.(3.3-14) ist in den nichtlinearen Anpassungsschritten zu minimieren:

$$\text{KRT} = \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{\sigma_j}{c_j} \right) \rightarrow \min \quad (3.3-14)$$

- Es sind meist nur positive Konzentrationen von Pseudokomponenten plausibel. Werden negative Konzentrationen berechnet, ist möglicherweise die Anzahl n der Pseudokomponenten zu hoch und muss reduziert werden, auch wenn dadurch R^2 dadurch kleiner wird.

Ein allgemeingültiger Anpassungsalgorithmus kann jedoch noch nicht explizit angegeben oder empfohlen werden. Deshalb wird die nichtlineare Anpassung meist noch per Hand durchgeführt.

Folgende Anwendungen werden beschrieben:

- Interpretation von Titrationskurven als Gemisch unterschiedlich starker Säuren (Pkt. 4.1.5)
- Beschreibung von Adsorptionsprozessen an heterogenen Oberflächen (Pkt.5.2)
- Interpretation von Parallelreaktionen (Pkt.6)
- Auswertung von Siebttests (Pkt.8.1.6)
- Zerlegung von UV/VIS-Spektren in *Elementarbanden* (Pkt.9.2.2)

Bei der Anpassung von grafisch darstellbaren Zusammenhängen sollten gemessene und berechnete Kurve nach jedem Anpassungsschritt miteinander verglichen werden, um die Plausibilität der Ergebnisse ständig überprüfen zu können. Der Aussagewert der angepassten Gleichgewichtskonstanten ist kritisch zu überprüfen.

3.4 Modellierung von Reaktionen in Stoffverteilungen

Die zu einer Stoffverteilung gehörenden Pseudokomponenten bilden in ihrer Summe deren Gesamtkonzentration. Für diese werden Reaktionen definiert, die sich in bestimmten Konstanten, entsprechend der vorgegebenen Verteilung, unterscheiden. Einfache Modellrechnungen lassen sich in Tabellenkalkulationsblättern durchführen. Wenn Einflüsse der Ionenstärke, Temperatur oder Oberflächenladungen die Reaktionen wesentlich bestimmen, sollten geochemische Berechnungsmodelle eingesetzt werden.

Für die Modellierungen wird das über das Internet als *freeware* zu beziehende geochemische Rechenprogramm PHREEQC2 (PARKHURST & APPELO 1999) mit seinem umfangreichen Basisdatensatz *Wateq4f.dat* empfohlen. Es ermöglicht folgende Berechnungen chemischer Gleichgewichte für die im Wasser gelösten An- und Kationen:

- Komplexbildung
- Lösung und Fällung von Mineralien und festen Lösungen
- Gasaustausch
- Redoxreaktionen
- Ionenaustausch
- Sorptionsreaktionen definierter Oberflächenkomplexe als Zweischichtmodell nach DZOMBAK & MOREL (1990)

und außerdem

- definierte chemische Reaktionen, ggf. mit Kinetik
- Gleichgewichte mit *festen Lösungen*
- Mischung
- Transport durch eine Rührstufenkaskade (*mixed cells*) unter Berücksichtigung longitudinaler Dispersion
- Toträume
- Transport durch Diffusion

Die im Basisdatensatz zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten und Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit u.s.w. lassen sich beliebig erweitern. Es können Pseudokomponenten und Reaktionen in das System eingefügt werden. Alle weiteren Randbedingungen, wie z.B. pH-Veränderungen, werden berücksichtigt.

Die Formulierung der Aufgabenstellung in den sog. Input-files erfordert allerdings besondere Sorgfalt. Die programmeigene Syntax (*manual*) ist dabei zu beachten. Hilfreich ist auch die von MERKEL et al. (2002) in deutscher Sprache vorliegende Einführung in die Modellierung geochemischer Probleme mit PhreeqC. Vorteilhaft hat sich bei spezifischen Problemstellungen die Erstellung des input-files und die Auswertung des selected_output-files über Tabellenkalkulation erwiesen.

4 Säure-Base-Gleichgewichte und Komplexbildung in Stoffverteilungen

4.1 Beschreibung von Säure-Base-Gleichgewichten über das Massenwirkungsgesetz

4.1.1 Titrationskurven

In komplexen Stoffgemischen können auch die Konstanten chemischer Gleichgewichte kontinuierlich verteilt sein. Deren analytische Erfassung, Modellierung und Interpretation wird nachfolgend beschrieben. Für Protolysegleichgewichte von Brønstedt-Säuren gilt nach allgemein nach STUMM & MORGAN (1996) Gl.(4.1-1):



Deren Massenwirkungsgesetz lautet jeweils einzeln:

$$K_s = f_R \cdot \frac{c_A \cdot a_{\text{H}^+}}{c_{\text{HA}}} \quad (4.1-2)$$

Der Übergang vom Einkomponenten- zum Vielkomponentensystem lässt sich zur Untersuchung der dabei auftretenden Effekte modellieren. Die Gesamtkonzentration der Säure wird mit c_{ges} bezeichnet. Das Problem ist vergleichbar mit dem in Pkt.3.3.2, wobei Gl.(4.1-2) formal Gl.(3.3-5) entspricht:

$$c_{\text{ges}} = c_{\text{HA}} + c_{\text{A}} \quad (4.1-3)$$

woraus sich der Dissoziationsgrad α nach Gl.(4.1-4) ergibt:

$$\alpha = \frac{c_{A^-}}{c_{\text{ges}}} \quad (4.1-4)$$

Bei der Beschreibung von Titrationskurven ist die Elektroneutralitätsbedingung zu beachten (STUMM & MORGAN 1996). Bei der Titration einer Säure HA mit z.B. der starken Base Natronlauge NaOH (c_B) muss gelten:

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-} + c_{\text{OH}^-} \quad (4.1-5)$$

oder mit dem pH-abhängigen Dissoziationsgrad α :

$$c_B = c_{\text{A}^-} + c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+} = \alpha \cdot c + c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+} \quad (4.1-6)$$

bzw.

$$c_A - c_B = \alpha \cdot c + c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} \quad (4.1-7)$$

Gl.(4.1-6) wird auf die Gesamtkonzentration der Säure normiert:

$$\frac{c_B}{c_{\text{ges}}} = \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{ges}}} + \frac{c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+}}{c_{\text{ges}}} = \alpha + \frac{c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+}}{c_{\text{ges}}} \quad (4.1-8)$$

Im Neutralbereich wird der zweite Term sehr klein und die Protonen- und Hydroxylionenkonzentrationen können vernachlässigt werden.

Die Funktion $c_B(\text{pH})$ nach Verdünnungskorrektur stellt eine einfache Titrationskurve dar. Alternativ wird auch häufig die inverse Funktion $\text{pH}(c_B)$ dargestellt.

Die Pufferung eines Wassers ist durch den Umsatz pro pH-Änderung definiert:

$$\beta = \frac{\partial c_B}{\partial \text{pH}} = - \frac{\partial c_{\text{A}^-}}{\partial \text{pH}} \quad (4.1-9)$$

Bei starker Pufferung ändert sich der pH-Wert bei Zugabe von Säure oder Lauge nur wenig.

4.1.2 Diskussion einfacher Titrationskurven

Für das einfache korrespondierende Säure-Base-Paar nach Gl.(4.1-1) zeigt Abb. 4.1-1 die zugehörige inverse Titrationskurve $\text{pH}(\alpha)$. Dabei wurde der Einfluss von ($c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-}$) bereits nach Gl.(4.1-8) berücksichtigt. Die (inverse) Titrationskurve beschreibt den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der umgesetzten Säure:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pH}(\alpha) = \text{pK}_S + \lg\left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) \\ \alpha &= \alpha(\text{pH}) = \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_S}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_S}} \end{aligned} \quad (4.1-10)$$

Bei $\text{pH} = \text{pK}_S$ liegen Säure (HA) und korrespondierendes Anion (A^-) in gleichen Konzentrationen vor.

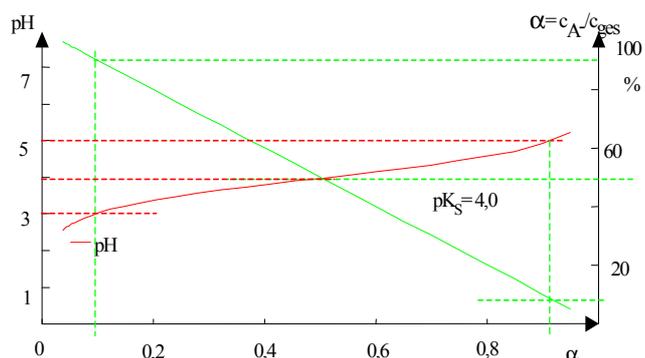


Abb. 4.1-1: Inverse Titrationskurve eines einbasischen Säureanions mit Säure und Darstellung des Konzentrationsverhältnisses Säureanion/Gesamtsäure

Über die Zusammenhänge nach Gl.(4.1-14) lässt sich die Gesamtkonzentration angeben. Für den Wendepunkt gilt dementsprechend Gl.(4.1-11):

$$\text{pK}_S = \text{pH}(\alpha = 0,5) \quad (4.1-11)$$

oder

$$\beta \rightarrow \min \quad (4.1-12)$$

Die Umsetzung der Säure zu ihrem Säureanion erfolgt zu etwa $\approx 80\%$ im pH-Intervall nach Gl.(4.1-9),

$$\text{pH}_{\text{o/u}} = \left\{ \begin{array}{l} \text{pK}_S + 1 \\ \text{pK}_S - 1 \end{array} \right\} \quad (4.1-13)$$

dem Pufferbereich. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für die freie Säure HA:

$$c_{\text{HA}} = \frac{10^{(\text{pK}_S - \text{pH})}}{1 + 10^{(\text{pK}_S - \text{pH})}} = \left\{ \begin{array}{l} 0,091 \\ 0,909 \end{array} \right\} \quad (4.1-14)$$

Und umgekehrt gilt Gl.(4.1-14) auch für das Säureanion. Bei $\alpha=1$ steigt c_{OH^-} nach Gl.(4.1-6) entsprechender Basenzugabe. Das heißt, es erfolgt ein pH-Sprung - der Umschlag ($\beta=\max$). Die zwischen den Umschlagspunkten $\alpha \approx 0$ und $\alpha \approx 1$ zugegebene Base entspricht nach Korrektur von Verdünnung und Protonen/Hydroxyionen der gesamten Säurekonzentration c_{ges} . Damit lässt sich die Säurekonzentration und die Säurekonstante pK_S durch Kurvendiskussion aus der (inversen) Titrationskurve ableiten.

Im einfachsten Fall genügt es für vorgegebene pH-Werte die zu deren Einstellung erforderliche Base-/Säurekonzentrationen als Base-/Säurekapazität $K_{\text{B/S,pH}}$ [mmol/L, mol/kg] anzugeben. Wenn die gewählten pH-Werte in den Umschlagsbereichen (Titrationsendpunkte) der puffernden Säuren liegen, dann lassen sich die Messwerte als Stoffkonzentrationen interpretieren. Bei ausschließlich hydrogencarbonatgepufferten Wässern entspricht z.B. im Bereich $4,3 < \text{pH} < 8,2$ die Säurekapazität $K_{\text{S4,3}}$ der Hydrogencarbonat- und die Basenkapazität $K_{\text{B8,2}}$ der Kohlenstoffdioxidkonzentration. Außerhalb des angegebenen pH-Bereiches gelten Zuordnungsvorschriften u.a. nach HANCKE (1991).

4.1.3 Titrationskurven komplexer Stoffsysteme

Liegen anstelle einer Säure zwei mit geringem Unterschied in ihrer Säurestärke vor, überlagern sich deren Einzeltitrationskurven. Unterschiede von $\Delta pK_S < 1$ lassen sich aus dem Verlauf der Titrationskurve nicht erkennen. $c_B(\text{pH})$ wird dabei aus der Summe der $\alpha_i(\text{pH})$ nach Gl.(4.1-10) als Linearkombination gebildet. Dabei sind die Gesamtkonzentrationen der einzelnen Komponenten mit zu berücksichtigen:

$$\begin{aligned} c_B(\text{pH}) &= -c_{\text{H}^+} + c_{\text{OH}^-} + c_1 \alpha_1(\text{pH}) + c_2 \alpha_2(\text{pH}) + \dots \\ &= -c_{\text{H}^+} + c_{\text{OH}^-} + \sum c_i \alpha_i(\text{pH}) \end{aligned} \quad (4.1-15)$$

Häufig wird c_B auf messbare Größen, wie der Gesamtkonzentration der Säure, als relativer Titer Q_{TOT} bezogen. Der Proportionalitätsfaktor c_{ges} lässt sich im gegebenen einfachen Fall, zusammen mit dem pK_S , durch Kurvendiskussion ermitteln.

Bei $\Delta pK_S > 2$ dissoziieren beide Säuren in getrennten pH-Bereichen und werden nacheinander titriert, wie z.B. bei der Kohlensäure. Zwischen beiden Pufferbereichen erscheint ein *Umschlag*.

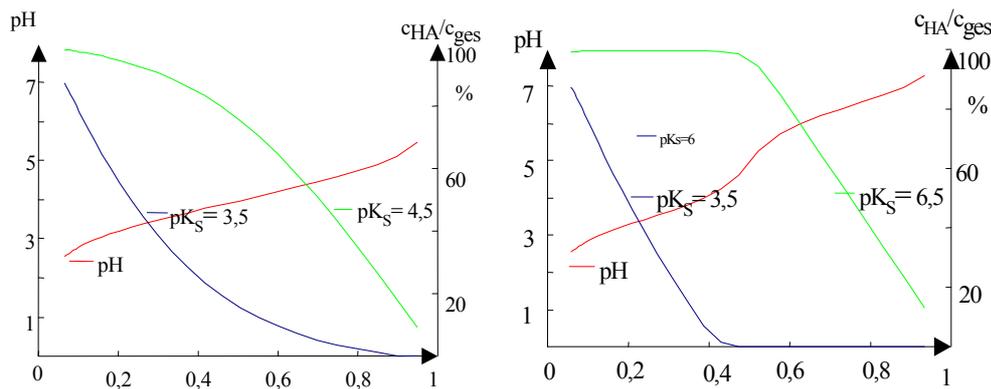


Abb. 4.1-2: Inverse Titrationskurven von äquimolaren Säuregemischen mit $\Delta pK_S=1$ (links) und $\Delta pK_S=3$ (rechts)

Für die Kohlensäure gilt Q_{TOT} nach Gl.(4.1-16)t:

$$Q_{\text{TOT}} = \frac{c_{\text{HCO}_3} + 2 \cdot c_{\text{CO}_3}}{\text{DIC}} = 0 \dots 2 \quad (4.1-16)$$

Der graphisch dargestellte inverse Zusammenhang $\text{pH}(Q_{\text{TOT}}, \text{Temp}, \text{Ionenstärke})$ wird zur Schätzung von pH-Veränderungen bei Wasserbehandlungsprozessen eingesetzt.

Überlagern sich Säure-Base-Systeme mit $\Delta pK_{S_i} \approx 1$ verbreitert sich der Pufferbereich auf mehrere Einheiten. Aus diesen Titrationskurven von Vielstoffgemischen lassen sich durch Kurvendiskussion die zu Grunde liegenden Systeme nicht mehr rekonstruieren. Umgekehrt lassen sich gemessene Titrationskurven ersatzweise durch Pseudokomponenten analog Pkt.3.3.2 darstellen.

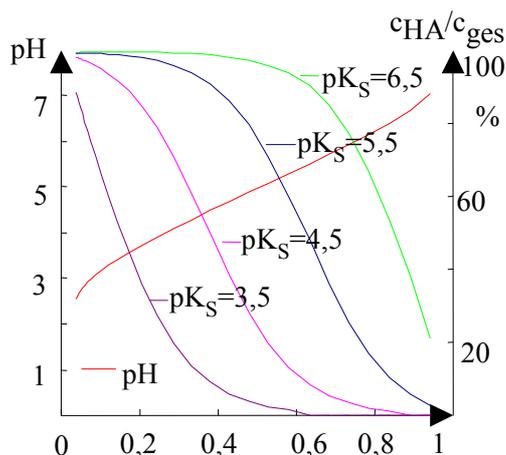


Abb. 4.1-3: Darstellung einer Titrationskurve mit verbreitertem Pufferbereich aus 4 Pseudokomponenten

Diese in Abb. 4.1-3 dargestellte Titrationskurve verläuft zwischen $pH=3$ und $pH=7$ nahezu linear. Wenn man eine unbekannte Titrationskurve durch zwei oder mehrere einbasische Säuren beschreiben will, genügt für deren Abstand $\Delta pK_{Si} \geq 1$. Abb. 4.1-2 und Abb. 4.1-3 entsprechen den Darstellungen der Abb. 3.3-2 bis Abb. 3.3-4 und können zur Ermittlung von Pseudokomponenten herangezogen werden.

4.1.4 Elektrostatische Effekte an den Oberflächen von Festphasen und Kolloiden

Oberflächen mit Säurefunktionen verhalten sich wie zweidimensionale Polyelektrolyte. Je nach Dissoziationsgrad und Art der funktionellen Gruppen laden sich diese Oberflächen elektrostatisch auf. Darüber hinaus beeinflussen adsorbierte Kat- und Anionen die Oberflächenladung. Diese sorptiven Prozesse bestimmen damit auch das Säure-Base-Verhalten der Oberfläche (s. Pkt. 5.1).

Die Oberflächenladung berechnet sich aus der Ladungsbilanz, bezogen auf die spezifische Sorptionsoberfläche. Das elektrische Potenzial gegenüber der freien Lösung beeinflusst die chemischen Gleichgewichte an der Oberfläche.

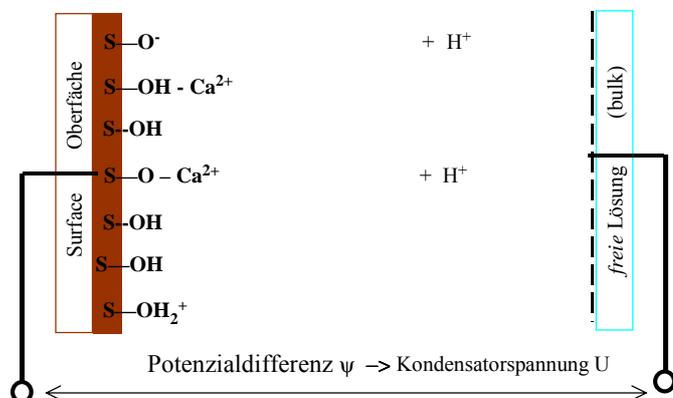


Abb. 4.1-4: Zweischichtmodell mit Analogie zu einem aufgeladenen Kondensator

Die freie Reaktionsenthalpie der Protolyse- oder Adsorptionsreaktion wird in einen chemischen und einen elektrostatischen Term aufgespalten. Die scheinbaren (oder apparent, app) Gleichgewichtskonstanten enthalten beide Terme, aus denen der chemische Term (intrinsic, int) abgeleitet wird (DZOMBAK & MOREL 1990). Der elektrostatische Term wird aus der Potenzialdifferenz zwischen Oberfläche und freier Lösung und der Ladungszahl des Ions an der Oberfläche gebildet. Im einfachsten Fall, dem Zweischichtmodell, wird eine elektrische Doppelschicht mit konstanter Kapazität, mit der Oberflächenladung σ und der Kapazität $\kappa\epsilon$ (sowie Faradaykonstante F , Gaskonstante R , absolute Temperatur T) angenommen.

$$K_{S,app} = K_{S,int} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT \cdot \kappa\epsilon} \sigma\right) \quad (4.1-17)$$

Zur Kalkulation von Oberflächenreaktionen nach diesem Modell werden folgende Parameter benötigt (im Programm PHREEQC, PARKHURST & APPELO 1999 auf 1 kg Sorbensmaterial bezogen):

1. Anzahl bzw. Konzentration der aktiven Zentren (vergleichbar mit 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.

Die planare Doppelschicht nach Abb. 4.1-4 gilt für Oberflächen von Festphasen. Für Kolloide, z.B. Huminstoffe wurden, für den elektrostatischen Term sphärische Ansätze entwickelt (s.Pkt.4.3).

4.1.5 Zerlegung von Titrationskurven komplexer Stoffsysteme in Pseudokomponenten

Bei der Interpretation gemessener Titrationskurven unbekannter Gemische wird anstelle des dimensionslosen Dissoziationsgrades α die umgesetzte Säure/Base auf eine Stoffkonzentration [mg/L] oder den DOC als relativer Titer Q_{TOT} bezogen:

$$Q_{TOT} = \frac{c_A}{DOC} = \frac{c_A}{M_{eq} \cdot (c_A + c_{HA})} - \frac{c_{OH^-} - c_{H^+}}{DOC} \quad (4.1-18)$$

mit

M_{eq} Molmasse eines Säureäquivalentes bezogen auf deren organischen Kohlenstoff [g C / mol]

Die Säure- und Säureanionenkonzentrationen sind mit dem DOC verknüpft. Q_{TOT} leitet sich aus der Ionenbilanz der Titration abgeleitet ab und stellt eine Zustandsfunktion dar. Gl.(4.1-1) ergibt umgeformt:

$$Q_{\text{TOT}} = \frac{1}{M_{\text{eq}} \cdot \left(1 + \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}}}\right)} \quad (4.1-19)$$

Der Säurebruch wird durch das Massenwirkungsgesetz substituiert und weiter umgeformt:

$$Q_{\text{TOT}} = \frac{1/M_{\text{eq}}}{1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{\text{S}}}} = \frac{1/M_{\text{eq}}}{1 + (K_{\text{S}}^{-1} \cdot a_{\text{H}^+})} \quad (4.1-20)$$

Nun wird postuliert, dass sich Q_{TOT} aus der Summe verschiedener Säuren mit den Konzentrationen c_i zusammensetzt. Gl.(4.1-20) in Gl.(4.1-15) eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{c_{\text{B}}}{\text{DOC}} &= \frac{c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+}}{\text{DOC}} + \sum_i \left(c_i \cdot \frac{1/M_{\text{eq}i}}{1 + \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{K_{\text{S}i}}\right)} \right) \\ &= \frac{c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+}}{\text{DOC}} + \sum_i \left(c_i \cdot \frac{1/M_{\text{eq}i}}{1 + 10^{\text{p}K_{\text{S}i} - \text{pH}}} \right) \end{aligned} \quad (4.1-21)$$

Die Titrationskurve $c_{\text{B}}(\text{pH})$ lässt durch eine Linearkombination einbasischer Säuren nach Gl.(4.1-21) beschreiben. Nach Verdünnungskorrektur und Berücksichtigung der Protonen-/Hydroxylionenkonzentrationen können für ein vorgegebenes Säuregemisch dessen einzelnen (Pseudo)komponenten mit ihren Säurekonstanten über den Anpassungsalgorithmus nach Pkt.3.3.4 bestimmt werden.

Da die meisten zur Titration eingesetzten Proben bereits aus Mischungen verschiedener Säuren und ihrer korrespondierender Anionen bestehen, werden sie jeweils mit einer Säure und einer Base titriert. Der Säure- und der Laugeast werden unter Beachtung von Gl.(4.1-22) zu einer Titrationskurve zusammengefasst:

$$c_{\text{B}} = -c_{\text{S}} \quad (4.1-22)$$

Da nicht von der undissoziierten Säure aus titriert wird erhält Gl.(4.1-21) ein absolutes Glied $c_{\text{B}0}$ und nimmt die Form von Gl.(4.1-23) an. Das negative absolute Glied $-c_{\text{B}0}$ entspricht der bereits in der Probe vorliegenden Anionenkonzentration.

$$c_{\text{B}} = c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+} + c_{\text{B}0} + \sum_i \left(\frac{\text{DOC}_i}{M_{\text{eq}i}} \cdot \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_{\text{S}i} - \text{pH}}} \right) \quad (4.1-23)$$

Nach diesem Ansatz mit einem absoluten Glied lassen sich Titrationskurven in Pseudokomponenten mit dem Algorithmus in 3.3.4 zerlegen. Die durch Anpassungsrechnung ermittelten scheinbaren (apparenten) Säurekonstanten von Oberflächen und Kolloiden enthalten die zugehörigen elektrischen Terme nach Pkt.4.1.4.

4.2 Interpretation komplexer Säure-Base-Systeme in natürlichen Wässern

4.2.1 Huminstoffe mit abweichender Protolysestöchiometrie nach RITCHIE et al. (2003)

Das Säure-Base-Verhalten natürlicher Vielstoffgemische (NOM), denen meist Humincharakter zugeordnet wird, steht im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen. Deren Komplexbildungseigenschaften stehen in engem Zusammenhang mit ihren verschiedenen Säuregruppen. Eine einfache Möglichkeit das Säure-Base-Verhalten zu studieren, besteht in der Interpretation ihrer Titrationskurven. Dazu wurden häufig standardisierte Humin- und Fulvinsäureisolate eingesetzt.

Bei der Betrachtung von Protolysereaktionen wird je Dissoziationsstufe jeweils genau ein Proton abgegeben. Formal sind aber auch andere Stöchiometrien möglich. RITCHIE et al. (2003) übernahmen ein derartiges Modell zur Beschreibung der Aciditätseigenschaften von Huminstoffen, ohne deren Herleitung anzugeben. Die Modellgrundlagen werden nachfolgend rekonstruiert.

Der Ansatz wird auf die Dissoziation mehrbasischer Säuren zurückgeführt:



Aus Gl.(4.2-1) leitet sich das Massenwirkungsgesetz Gl.(4.2-2) ab:

$$K_s = \frac{c_A^v \cdot a_{H^+}}{c_{HA}} \quad (4.2-2)$$

Bei der Berechnung von Q_{TOT} ist in Gl.(4.1-18) die Stöchiometrie zu berücksichtigen:

$$Q_{TOT} = \frac{v \cdot c_A}{DOC} = \frac{v \cdot c_A}{M_{eq} \cdot v \cdot (c_A + c_{HA})} \quad (4.2-3)$$

Die Säure- und Säureanionenkonzentrationen sind weiterhin über den Stöchiometriekoeffizienten v , als Proportionalitätsfaktor, mit dem DOC verknüpft. Q_{TOT} wird auch aus der Ionenbilanz der Titration abgeleitet. Gl.(4.2-4) ergibt umgeformt Gl.(4.2-5). Der Säurebruch wird durch das Massenwirkungsgesetz substituiert und unterscheidet sich nach weiterer Umformung von Gl.(4.1-20) nur durch die Potenz v :

$$Q_{TOT} = \frac{1/M_{eq}}{1 + \frac{a_{H^+}^v}{K_s}} = \frac{1/M_{eq}}{1 + \left(K_s^{-1/v} \cdot a_{H^+} \right)^v} \quad (4.2-4)$$

RITCHIE et al. (2003) geben für die mit zwei funktionellen Typen (1=R-COOH und 2=Ar-OH, die sich nicht gegenseitig überlagern) ausgerüsteten Huminstoffe (4.2-5) an, analog zu Gl.(4.1-21):

$$Q_{TOT} = \left(\frac{Q_1}{1 + (K_1 \cdot c_{H^+})^{1/n_1}} \right) + \left(\frac{Q_2}{1 + (K_2 \cdot c_{H^+})^{1/n_2}} \right) \quad (4.2-5)$$

Gl.(4.1-20) auf dieses System angewendet ergibt:

$$Q_{\text{TOT}} = \left(\frac{1/M_{\text{eq1}}}{1 + \left(K_{\text{S1}}^{-1/v_1} \cdot a_{\text{H}^+} \right)^{v_1}} \right) + \left(\frac{1/M_{\text{eq2}}}{1 + \left(K_{\text{S2}}^{-1/v_2} \cdot a_{\text{H}^+} \right)^{v_2}} \right) \quad (4.2-6)$$

Durch Koeffizientenvergleich mit $i=1$ oder $i=2$ für carboxylische und phenolische Säurefunktionen erhält man Gl.(4.2-7) und Gl.(4.2-8):

$$Q_i = \frac{1}{M_{\text{eq},i}} \quad (4.2-7)$$

$$v_i = \frac{1}{n_i} \quad (4.2-8)$$

Daraus werden die Säurekonstanten berechnet, wobei von Wasserstoffionenkonzentrationen auf deren Aktivitäten übergegangen wird:

$$K_i = \left(\frac{1}{K_{\text{Si}}} \right)^{1/v_i} \text{ und logarithmiert:} \quad (4.2-9)$$

$$\lg K_i = \frac{\text{p}K_{\text{Si}}}{v_i} \text{ bzw.} \quad (4.2-10)$$

$$\text{p}K_{\text{S},i} = \frac{\lg K_i}{n_i} \quad (4.2-11)$$

Die Titrations führten RITCHIE et al. (2003) unter konstanter Ionenstärke von 0,1 mol/L mit Standardhuminsäuren durch. Die Titrationskurven wurden nach Verdünnungskorrektur auf den Parameter Q_{TOT} bezogen und sind in Anlage 1, Tab. 1 und die nach dem Ansatz von Gl.(4.2-4) abgeleiteten thermodynamischen Daten in Anlage 1, Tab. 2 zusammengestellt.

Für die funktionellen Gruppen R-COOH ergab sich:

$$\text{p}K_1 \approx 1,19 \quad (0,96 \dots 1,43)$$

$$v_1 \approx 0,29 \quad (0,25 \dots 0,32)$$

$$M_{\text{eq1}} \approx (\text{C}) \quad 93 \quad (62 \dots 133)$$

Für die funktionellen Gruppen Ar-OH wurde erhalten:

$$\text{p}K_2 \approx 9,1 \quad (7,4 \dots 10,7)$$

$$v_2 \approx 0,93 \quad (0,76 \dots 1,00)$$

$$M_{\text{eq2}} \approx (\text{C}) \quad 837 \quad (383 \dots 1351)$$

Die Kontrollrechnungen (Abb. 4.2-1) wurden mit dem geochemischen Berechnungsmodell PhreeQC (Anlage 9.1) mit den übertragenen Mittelwerten der Anlage 1, Tab. 1

durchgeführt. Dabei wurde die Huminsäure als Oberfläche mit zwei Säuregruppen definiert, damit auch elektrostatische Effekte mit einbezogen werden können.

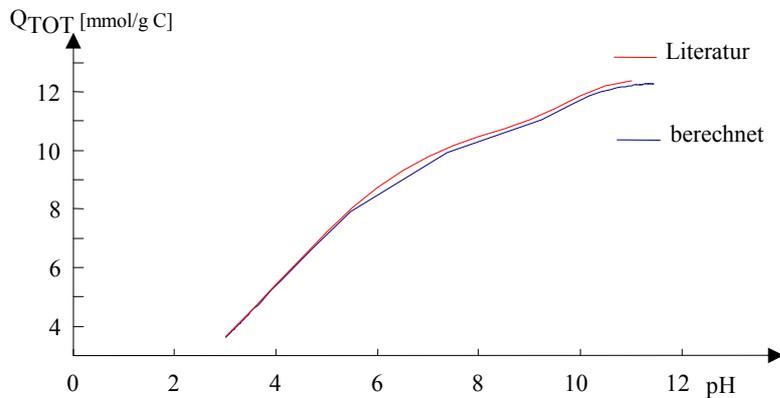


Abb. 4.2-1: Vergleich von nachgerechneten Daten aus der Literatur (RITCHIE et al. 2003) mit den auf ein chemisches Modell übertragenen Daten (PhreeqC)

Das chemische Modell Gl.(4.1-1) lässt sich mit guter Übereinstimmung auf die von RITCHIE et al. (2003) genutzte Beziehung nach Gl.(4.2-5) übertragen. Wenn dabei die Oberflächenladung der Huminsäureaggregate berücksichtigt wird, ergeben sich jedoch erhebliche Veränderungen in der berechneten Titrationskurve.

Die angewandte Beschreibung mit von Eins abweichender Protolysestöchiometrie hat Nachteile:

- Der Kurvenverlauf ist zusätzlich von der Gesamtkonzentration der Huminsäure (DOC) abhängig.
- Puffer- und Umschlagsbereiche lassen sich nicht generell mit den Stoffkonstanten verknüpfen.

Die Beschreibung der Titrationskurven durch mehrere einbasische Säuren wurde anschließend nach dem in Pkt.4.1.5 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dabei wurde $Q_{TOT}(\text{pH})$ nach Gl.(4.1-21) an eine Linearkombination einbasischer Säuren angepasst (Abb. 4.2-2).

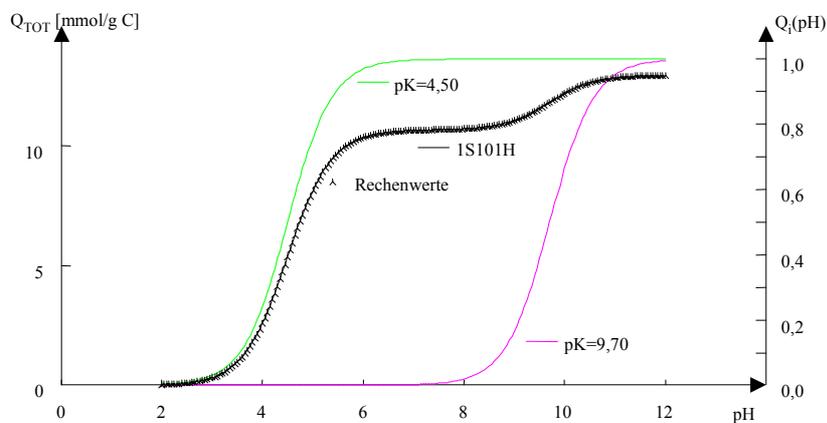


Abb. 4.2-2: Anpassungsergebnis für die Darstellung einer Titrationskurve durch zwei Säuren (Ansatzfunktionen)

Es stellte sich nach einigen Versuchen heraus, dass meist zwei Säuren, je eine für die carboxyl- und eine für die phenolische Säuregruppe, ausreichen. Die einzelnen Ergebnisse enthält Anlage 1, Tab. 3. Die pK_i wurden in 0,05-Schritten optimiert. Die Anpassungsfehler waren sehr gering.

Der verwendete Anpassungsalgorithmus ist zur Interpretation von Versuchsdaten geeignet. Da die Titrationskurven auf den DOC normiert sind, beziehen sich die angepassten Konzentrationsgrößen c_1 und c_2 auf den organischen Kohlenstoff der Huminstoffe.

Für die funktionellen Gruppen R-COOH ergab sich:

$$pK_1 \approx 4 \quad (3,6 \dots 4,6)$$

$$M_{c_{q1}} \approx (C) \quad 100 \quad (62 \dots 132)$$

Für die funktionellen Gruppen Ar-OH wurde erhalten:

$$pK_2 \approx 9,7 \quad (8,5 \dots 10,7)$$

$$M_{c_{q2}} \approx (C) \quad 1000 \quad (380 \dots 1350)$$

Es fällt auf, dass etwa zehnmal mehr carboxylische Säuregruppen als phenolische Gruppen ermittelt wurden. Daraus lässt sich ableiten, dass jedes 8. Kohlenstoffatom zu einer Carboxylgruppe gehört und dass auf je 80 Kohlenstoffatome eine protolysierbare phenolische Hydroxylgruppe entfällt.

4.2.2 Beschreibung durch Verteilungsfunktionen

PERDUE & REUTER (1984) werteten tabellierte Säurekonstanten von organischen Säuren statistisch aus. Das Spektrum der Säurekonstanten lag zwischen monoprotischen und hexaprotischen. Säuren mit Carboxylgruppen, Phenolen, Alkoholen und β -Dicarbonyl-Carbonsäuren. Eine ähnliche statistische Verteilung der pK_S übertrugen sie auf Huminstoffe. Diese wurden als eine Mischung von zwei monoprotischer Säuren beschrieben. Die Säurekonstanten ($\lg K_S$) sind jeweils um deren Mittelwert $\lg K_S = \lg K_M$ Gl.(4.2-13) normalverteilt:

$$f(\lg K_S, \lg K_M, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\lg K_S - \lg K_M}{\sigma}\right)^2\right) \quad (4.2-12)$$

$$\partial \left(\frac{c_i}{c_L} \right) = f(\lg K_S, \lg K_M, \sigma^2) \partial \lg K_S \quad (4.2-13)$$

mit

$$c_i/c_L = \text{Molfraktion von Liganden im Bereich von } d \lg K$$

$$\lg K_M = \text{Mittelwert der Verteilung}$$

$$\sigma = \text{Standardabweichung der Verteilung}$$

und

$$c_{LF} = \text{Konzentration der Säureanionen}$$

Für die Carboxyl- und Hydroxylsäuregruppen wurden je eine Verteilungsfunktion kombiniert eingesetzt Gl.(4.2-14):

$$f(\lg K_S, \mu, \sigma^2) := \theta \cdot f_1(\lg K_S, \lg K_{M_1}, \sigma_1^2) + (1 - \theta) \cdot f_2(\lg K_S, \lg K_{M_2}, \sigma_2^2) \quad (4.2-14)$$

wobei θ den Anteil der saureren Gruppe von Anionen charakterisiert. Damit entsteht ein zweiteiliger Term hinter dem Integral.

Entsprechend dem Massenwirkungsgesetz dissoziiert jede Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert. Über die Integration der Anionenspecies, entsprechend Gl.(4.2-15), erhält man die gesamte Anionenkonzentration:

$$c_{LF} = c_L \int \frac{f(\lg K, \lg K_M, \sigma^2)}{(1 + K \cdot 0,8 \cdot c_{H^+})} \cdot \partial \lg K_S \quad (4.2-15)$$

Dabei enthält der Faktor 0,8 die Aktivitätskoeffizienten.

Für eine aquatische Huminsäure aus dem Satilla River (Südost Georgia/USA) bestimmen sie über Anpassung die Daten für die Gauss-Verteilung Gl.(4.2-12) in Tab. 4.2-1.

Tab. 4.2-1: Daten für die Verteilungen einer aquatischen Huminsäure aus dem Satilla River (Südost Georgia/USA)

Parameter		R-COOH	Ar-OH, R-OH
KAK [mol/kg]		10,4	
Mittlerer $\lg K_S$	$\lg K_M$	3,7	12,5
Streuung von $\lg K_S$	σ	3,7	1,8
Anteil	θ	0,49	0,51

Die saure Gruppe kann weitgehend den Carboxylgruppen zugeordnet werden. Der Anteil phenolischer Gruppen bildet nicht allein die Gruppe mit $pK_S=12,5$. Die Zuordnung dieses Anteils allein auf phenolische Gruppen führt zu deren Überschätzung, weil dazu auch die alkoholische Gruppen von Sacchariden zählen.

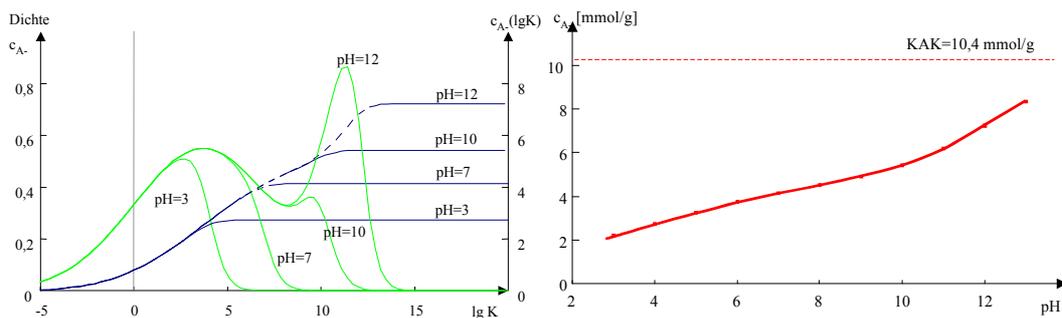


Abb. 4.2-3: Verteilung der Säureanionen in Abhängigkeit von $\lg K$ und bei verschiedenen pH-Werten (links) und die daraus berechnete Titrationskurve (rechts)

Die Beschreibung der Säuregruppen über Verteilungsfunktionen lässt sich analytisch nicht mehr anwenden. Mit der Anwendung verschiedener Komplexbildungsgleichgewichte wird die Beschreibung der Verteilungsfunktionen über Pseudokomponenten vorteilhafter.

4.3 Interpretation der *Vereinheitlichten Modelle der Kationenbindung* von Huminstoffen und NOM

4.3.1 Erweiterung einfacher Protolysemodelle (Modell IV)

Zur Beschreibung von Protolyse und Komplexbildung von Huminstoffen wurden die durchnummerierten Modelle entwickelt, die TIPPING et al. (1991) diskutieren. Ausgehend von Beschreibungen der Protolyse (bis Modell III) wurden Komplexbildung und elektrostatische Effekte in der Weiterentwicklung in dieser Modellreihe bis zum Modell VI mit berücksichtigt. Dieses Modell geht von einem organischen Polyelektrolyten aus, der aus n identischen funktionellen Säuregruppen besteht. Die Ladungsdichte des Moleküls bestimmt den elektrischen Term. Die Beschreibung entspricht dem Zweischichtmodell für Oberflächen, jedoch ohne Protonierungsreaktion. Die Protolysegleichgewichtskonstante wird ebenfalls in den *intrinsic* und den elektrischen Term aufgespalten. Die Heterogenität der Bindungsstärke beschreiben Verteilungsfunktionen.

Die wesentlichen Säurefunktionen in Huminstoffen sind in dieser Modellreihe:

- o Carboxylgruppen: $R-COOH$
- o phenolische Hydroxylgruppen: $Ar-OH$

Modell IV (TIPPING et al. 1991) berücksichtigt noch schwache Säuregruppen, die bei $pH < 7$ nur unter Bindung eines Metallions in der Lage sind, ein Proton abzuspalten.

Metallionen können sich auch an zweizählige Liganden binden. Für Aluminium wurde im Modell IV postuliert:

- o $[Al (R_1COO^-) (R_2COO^-)]^+$
- o $[Al (R_1COO^-) (WA^-)]^+$
- o $[Al (WA^-) (R_2COO^-)]^+$

Tab. 4.3-1: *intrinsic* – Konstanten aus TIPPING et al. (1991)

Komplexierung		log K
Protolyse Carboxyl	K_1	-2,31
Protolyse WA	K_2	-4,16
Al-Proton -Austausch	K_{Al}	-3,18
Hydrolyse von komplexiertem Al	$K_{Al,H}$	-5,26
Ca-Proton-Austausch	K_{Ca}	-6,84

Das Verhalten von Calcium und Magnesium, sowie Natrium, Kalium und Ammonium wurde im Modell IV ähnlich definiert.

4.3.2 Modelle V und VI

Die Modelle V (TIPPING & HURLEY 1992) und VI (TIPPING 1998) beschreiben die Huminstoffe als sphärische Moleküle mit einer ionenbindenden Oberfläche, die eine elektrische Doppelschicht ausbilden kann. Die Verteilung der Gleichgewichtskonstanten wird durch diskrete Bindungsstellen (Pseudokomponenten), die nach einem vorge-

gebenen Algorithmus aus wenigen Ausgangsgrößen generiert werden, ausgedrückt. In die Modelle fließen die bis dahin bekannten strukturchemischen Erkenntnisse über Huminstoffe ein.

Modell V und VI definieren Carbonsäure- ($pK_S < 7$) und phenolische Hydroxylgruppen ($pK_S > 12$) durch je 4 Pseudokomponenten.

Im Modell V werden die mittleren $pK_{A,B}$ für diese Bindungsstellen definiert und dazu jeweils die Verteilung der Säurekonstanten durch insgesamt 8 Pseudokomponenten annähernd dargestellt. Dazu dienen die Spreizungsparameter $\Delta pK_{A,B}$ in Gl.(4.3-1):

$$\begin{aligned}
 pK_a &= pK_A - \frac{\Delta pK_A}{2} & pK_e &= pK_B - \frac{\Delta pK_B}{2} \\
 pK_b &= pK_A - \frac{\Delta pK_A}{6} & pK_f &= pK_B - \frac{\Delta pK_B}{6} \\
 pK_c &= pK_A + \frac{\Delta pK_A}{6} & pK_g &= pK_B + \frac{\Delta pK_B}{6} \\
 pK_d &= pK_A + \frac{\Delta pK_A}{2} & pK_h &= pK_B + \frac{\Delta pK_B}{2}
 \end{aligned} \tag{4.3-1}$$

Modell VI fasst die Definition der Säurekonstanten als Reihenentwicklung nach Gl.(4.3-2) zusammen:

$$\begin{aligned}
 pK_i &= pK_A + \frac{2i-5}{6} \Delta pK_A \quad \text{für } i = 1..4 \\
 pK_i &= pK_B + \frac{2i-13}{6} \Delta pK_B \quad \text{für } i = 5..8
 \end{aligned} \tag{4.3-2}$$

Beide Bildungsvorschriften sind identisch. Die gebildeten Konstanten können als ein Linienspektrum (Abb. 4.3-1) veranschaulicht werden.

Die pK_S beider Modelle sind nicht gaußverteilt, liegen aber in einem sehr breiten Bereich, entsprechend der an experimentelle Daten angepassten ΔpK . Das Carboxyl/Hydroxyl-Verhältnis ist mit 2:1 definiert, im Gegensatz zu 10:1 nach RITCHIE et al. (2003) in Pkt.4.2.1.

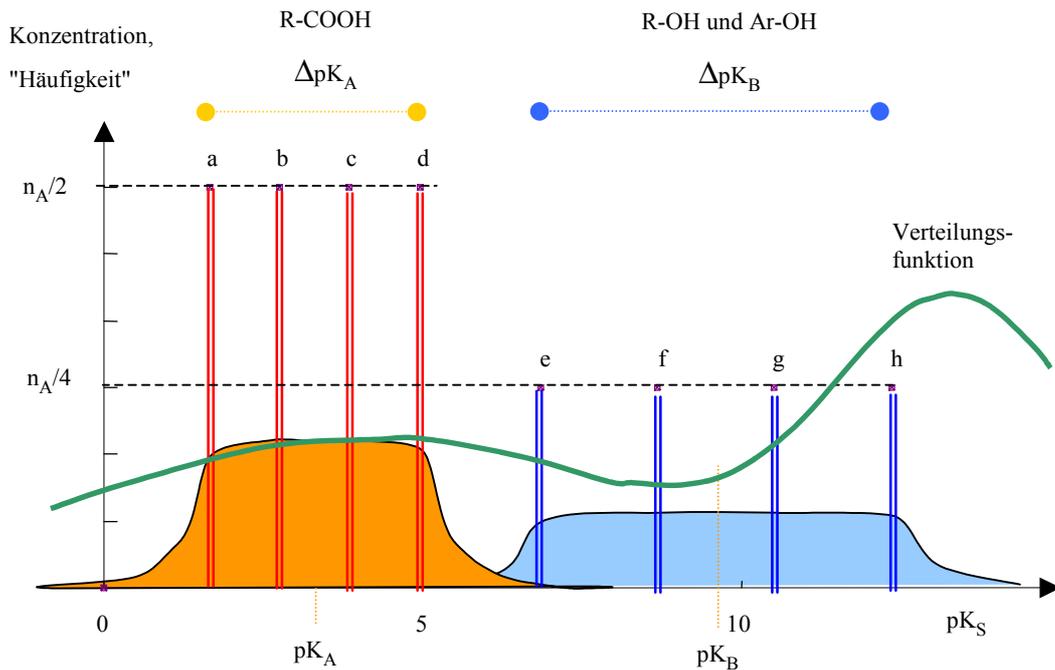
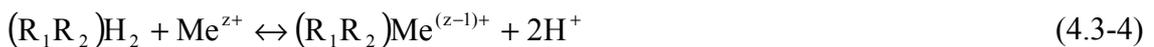


Abb. 4.3-1: Linienspektrum der pK_S in den Modellen V und VI mit den zugeordneten Verteilungsfunktionen und der nach Pkt.4.2.1 berechneten Verteilung

Für die Metallbindung wird im Modell V ein einzähniger und ein zweizähniger Komplex typ postuliert. Für jeweils alle Bindungsplätze A bzw. B gelten die Konstanten pK_{MHA} bzw. pK_{MHB} aus denen die Gleichgewichtskonstanten unter Einbeziehung ihrer Säurekonstanten berechnet werden:



bzw.



Die zweizähnigen Bindungstypen werden auf 12 begrenzt. Zwischen beiden Bindungsstärken ließ sich näherungsweise Gl.(4.3-5) ermitteln.

$$pK_{MHB} = 1,38 \cdot pK_{MHA} + 2,57 \quad (4.3-5)$$

Die Bindung an die carboxylischen Gruppen A korreliert mit denen an Lactat (Milchsäure). Daraus wurden eine Reihe von Konstanten abgeleitet. Die zweizähnigen Komplexbildungskonstanten werden als Produkte der jeweiligen zugehörigen einzähnigen Konstanten formuliert. Die Häufigkeit von zweizähnigen Bindungsplätzen wird durch einen weiteren Näherungsfaktor f_{pr} (*proximity faktor*, $f_{pr} < 1$) angegeben.

Die Metallkomplexbindung im Modell VI wurde auf 3-zähnige Liganden erweitert. Im Gegensatz zu Modell V ist die Metallbindung mit dem Säurerest definiert.

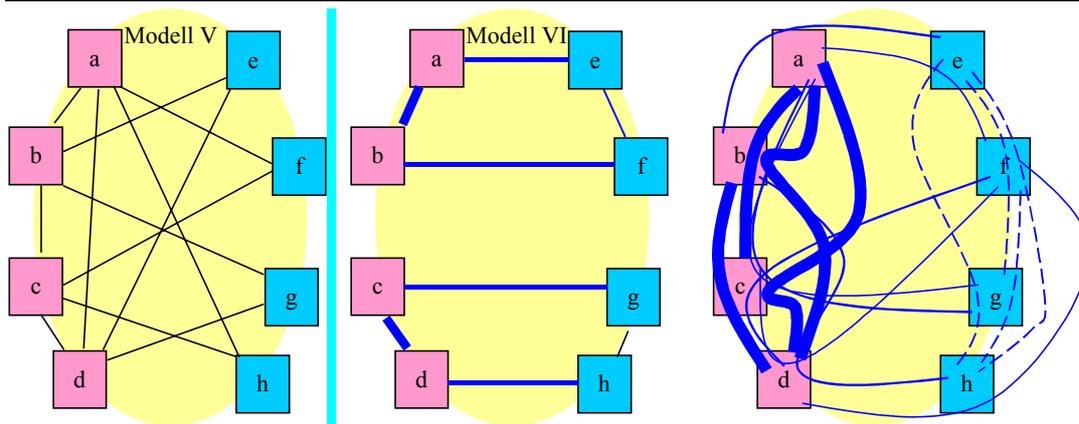
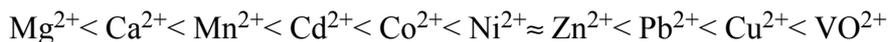


Abb. 4.3-2: Kombination der zweizähligen Kationenbindungsplätze im Modell V (links) TIPPING (1998) und Kombinationen zu zweizähligen (mitte) und dreizähligen (rechts) Bindungsplätzen. Die unterschiedliche Häufigkeit im Modell VI ist durch Strichstärken angedeutet. (TIPPING 1998)

Die Komplexbildungskonstanten werden im Modell VI wieder über Reihenentwicklung berechnet. Für die Kationen gilt folgende Reihenfolge ihrer Bindungsstärke:



Unterschiedliche Häufigkeiten werden durch Korrekturgrößen berücksichtigt.

Der elektrische Term basiert auf der Theorie von Debye-Hückel und Gouy-Chapman unter Annahme kugelförmiger Gestalt. Die elektrostatische Term ist in beiden Modellen ionenstärkeabhängig. Beide Modelle gehen von kolloiden Teilchen aus.

Tab. 4.3-2: Sterische Parameter von Huminsäuren

Parameter			Modell V	Modell VI	
				Fulvinsäuren	Huminsäuren
Molmasse	M	g/mol	1500		
Dichte	ρ	g/cm ³	1,5		
Molekülradius	r_M	nm	0,8	0,8	1,72
Oberfläche	O_{sp}	m ² /g	2500	2500	1200
Bindungsplätze	n_A	mol/g	$7,05 \cdot 10^{-3}$		

Über die Ladungsbilanzierung an der Moleküloberfläche wird unter Beachtung der Dicke der elektrischen Doppelschicht (Ionenstärke) und der sphärischen Gestalt der elektrische Term berechnet. Die zu Grunde gelegte Kugelsymmetrie unterscheidet die Berechnung von den üblichen planaren Zweischichtmodellen.

Zur Beschreibung der Acidität benötigt das Modell V die Konzentration der Bindungsplätze (n_A), die Säurekonstanten (pK_A , pK_B) und deren Spreizungsparameter (ΔpK_A , ΔpK_B) sowie einen elektrischen Term (P). Für jedes bindende Kation werden weiterhin zwei Bindungskonstanten (pK_{MeHA} , pK_{MeHB}) benötigt.

4 Säure-Base-Gleichgewichte und Komplexbildung in Stoffverteilungen

Kombinatorisch sind im Modell VI 36 zweizählige und 120 dreizählige Bindungsplätze möglich. Deren Anzahl wurde durch repräsentative Auswahl auf 24 Bindungsplätze reduziert, die aus relativ wenigen Ausgangsdaten (Tab. 4.3-3) generiert werden. Durch die differenzierte Metallkationbindung verdreifacht sich deren Zahl bei der Betrachtung von Komplexbildungsreaktionen und ergibt zusammen mit den einzähligen Liganden 80 verschiedene Bindungsstellen.

Tab. 4.3-3: Parameter für das Modell VI nach TIPPING (1998)

Parameter	Beschreibung	Erfassung
n_A	Häufigkeit der Bindungsplätze A	Anpassung
n_B	Häufigkeit der Bindungsplätze B	$0,5 n_A$
pK_A	Säurekonstante der Carboxylgruppen (A)	Anpassung und Übertragung von experimentellen Daten
pK_B	Säurekonstante der schwachen Säuregruppen (B)	
ΔpK_A	Streuungsparameter für pK_A	
ΔpK_B	Streuungsparameter für pK_B	
$\lg K_{MA}$	intrinsic Gleichgewichtskonstante für die Metallbindung an A	
$\lg K_{MB}$	intrinsic Gleichgewichtskonstante für die Metallbindung an B	
ΔLKA_1	Streuungsparameter für $\lg K_{MA}$ (einzählige)	
ΔLKA_2	Streuungsparameter für zwei- und dreizählige Liganden	geometrische Überlegungen
P	elektrostatischer Parameter	
K_{sel}	Selektivitätskoeffizienten für die Gegenionen...	
$f_{Pr,B}$	Anteil der zweizähligen Plätze an den Protonenbindungsplätzen	Literatúrauswertung
$f_{Pr,T}$	Anteil der dreizähligen Plätze an den Protonenbindungsplätzen	
M	Molmasse	Literatúrauswertung
r_M	Molekülradius	

Die Komplexbildung wurde als Analogie zur der mit Milchsäure (lactic acid = LA) betrachtet. Tab. 4.3-4 enthält für einige Standardhuminstoffe die Parameter für das Modell V.

Tab. 4.3-4: Zusammenstellung von Parametern der Titrationskurven (nach TIPPING & HURLEY 1992, Tab.4)

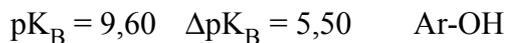
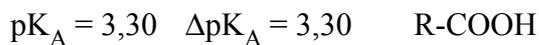
Code	mean	DA2H	DA3H	PAH	PEAH	PLAH
n_A [mmol/g]	4,7	5,7	5,1	5	4,8	3,3
pK_A	3,3	3,1	3,2	3,5	3,2	3,3
pK_B	9,6	9,9	9,9	10,3	9,9	8,1
ΔpK_A	3,3	3,9	3,1	2,9	4,4	2,5
ΔpK_B	5,5	4,4	6,1	8,5	3,7	4,9
-P	103	99	107	73		

Die vielfach zitierten (z.B. in STEINBERG 2002, s. Tab. 4.3-9) Komplexstabilitätskonstanten mit Schwermetallen sind, ohne den Modellhintergrund zu beachten, nicht übertragbar. Deshalb wurden entsprechende Modellrechnungen durchgeführt.

4.3.3 Umsetzung auf PhreeqC

Das Modell V wurde mit PhreeqC (s. Anlage 9.2) als System von Oberflächenkomplexen dargestellt, da die Originalsoftware nicht zur Verfügung stand. Einzige Abweichung bildet der elektrische Term, der im verwendeten Modell von einer planaren Oberfläche ausgeht. Der Ionenstärkeeinfluss ist dabei ebenfalls impliziert. Da das Modell VI eine Erweiterung des Modell V darstellt, genügt es für Vergleichsrechnungen das Modell V nachzubilden. Der Verzicht auf dreizählige Liganden ermöglicht einen noch vertretbaren Aufwand.

Die Modellrechnungen wurden mit den mittleren Parametern von TIPPING & HURLEY (1992) für Huminstoffe durchgeführt. Im Gegensatz zum sphärischen Modell wird das planare Zweischichtmodell in PhreeqC nach Pkt.4.1.4 verwendet:



Die pK_S -Verteilung der sauren Pseudokomponenten entspricht dem Linienspektrum in Abb. 4.3-1. Die Komplexbildung wurde nur für Calcium berücksichtigt.

Tab. 4.3-5: Definierte Pseudokomponenten und deren berechnete pK_S

Pseudokomponente		pK_S	pK_{Ca}
R-COOH	Hs_aOH	1,65	0,76
	Hs_bOH	2,75	-0,34
	Hs_cOH	3,85	-1,44
	Hs_dOH	4,95	-2,54
Ar-OH	Hs_eOH	6,85	0,49
	Hs_fOH	8,68	-1,34
	Hs_gOH	10,52	-3,18
	Hs_hOH	12,35	-5,01

Alle zweizähligen Bindungsstellen mussten als neue Oberflächenspecies neu definiert werden. Jeder dieser Species wurden Protolyse und Komplexbildungsreaktionen (Tab. 4.3-6) zugeordnet.

Tab. 4.3-6: Zweizählige Pseudokomponenten und deren pK_{Ca} und Beispiele für die Reaktionsdefinitionen

Pseudokomponente	pK_{Ca}	Reaktionsdefinition für den Bindungsplatz a und ab
Hs_abOH2	5,35	Hs_aOH \rightleftharpoons Hs_aO- + H+ \log_k -1,65
Hs_adOH2	3,15	Hs_abOH2 \rightleftharpoons Hs_abOH- + H+ \log_k -1,65
Hs_afOH2	-0,58	Hs_aOH + Ca+2 \rightleftharpoons Hs_aOCa+ + H+ \log_k -0,76
Hs_ahOH2	-4,25	Hs_abOH2 + Ca+2 \rightleftharpoons Hs_abOCa + 2H+ \log_k -5,35
Hs_bcOH2	3,15	u.s.w.
Hs_beOH2	0,15	s. Anlage 9.2
Hs_bgOH2	-3,52	
Hs_cdOH2	0,95	
Hs_cfOH2	-2,78	
Hs_chOH2	-6,45	
Hs_deOH2	-2,05	
Hs_dgOH2	-5,72	

Die Oberflächenladung berechnet sich aus der Ladungsbilanz bezogen auf die spezifische Sorptionsoberfläche. Die scheinbare (app) Gleichgewichtskonstante setzt sich aus der intrinsic-Konstante und dem elektrischen Term zusammen:

$$K_{S,app} = K_{S,int} \cdot \exp\left(\frac{F \cdot \Psi_s}{RT}\right) \quad \text{mit} \quad (4.3-6)$$

F Faradaykonstante (96493,5 J/(V·mol))

Ψ Potential and der Oberfläche [Volt] aus der Ladungsbilanz

R Gaskonstante (8,3147 J/(mol·K))

Der elektrostatische Term wird aus der Potentialdifferenz zwischen Oberfläche und freier Lösung und der Ladungszahl des Ions an der Oberfläche gebildet. Die Anwendung der in PhreeqC implementierten planaren Oberfläche, anstelle der im Modell V und VI angewendeten sphärischen Oberfläche, führt zu konstanten Abweichungen, die durch Anpassung ausgeglichen werden könnten. Das *input-file* enthält Anlage 9.2.

4.3.4 Formulierung der Randbedingungen

Als Ausgangslösung wurde eine Natriumchloridlösung mit der gewünschten Ionenstärke gewählt, bei der die Chloridkonzentration die Ionenbilanz vervollständigte.

Tab. 4.3-7: Ausgangswasser für die Titrations mit dem Datenset für "mean"

Parameter		Testwasser	Optionen
Temp	°C	10	
pH		3,50	
redox		O(-2)/O(0)	entsprechend O ₂ (g)
Huminstoff-DOC	mg/L	1,0	
Na	mg/L	230	Einstellung der Ionenstärke
Cl	mg/L	charge	Ausgleich der Ionenbilanz
DIC	mg/L	1,2	Puffervergleich
O(0)	lg Partialdruck	O2(g) -0.699	luftgesättigt

Die sterischen Daten des Huminstoffes wurde für $r_M = 0,80$ nm Tab. 4.3-2 entnommen und $n_A = 4$ mmol/g definiert.

Die Titration wurde durch Zugabe von NaOH ohne Wasseranteil simuliert. Dadurch erhöhte sich die Ionenstärke bei jeder Titration um etwa 5 mmol/L. Die Titration wurde nur im Intervall pH= 3,5 bis <11,0 ausgewertet. Der Anteil an Anionen wird mit Hilfe des Parameters Q_{TOT} entsprechend Gl.(4.1-18) angegeben.

4.3.5 Titrationskurven und Vergleich mit einem Ersatzsystem

Die berechnete Titrationskurve zeigt Abb. 4.3-3. Für diese Titrationskurve wurde ein Ersatzsystem nach Pkt.4.1.5 angepasst.

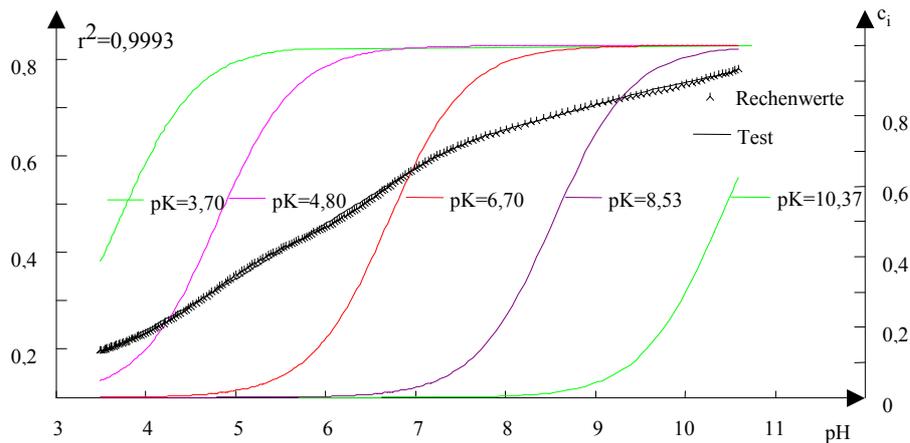


Abb. 4.3-3: Berechnete Titrationskurve und Anpassung an ein Ersatzsystem

Im Linienspektrum der pK_S wurden variable Konzentrationen der Pseudokomponenten zugelassen. Im eingeschränkten Intervall brauchten nur 5 von den 8 Säuregruppen berücksichtigt werden.

Da bereits der erste Schritt eine sehr gute Anpassung erreichte, wurden die Abstände zwischen den pK_S konstant gelassen und das Ausgangsspektrum auf der pH-Achse um $\Delta pK_S \approx 2,5 \dots 3,0$ verschoben. Dabei wurde noch eine geringfügige Verbesserung erreicht.

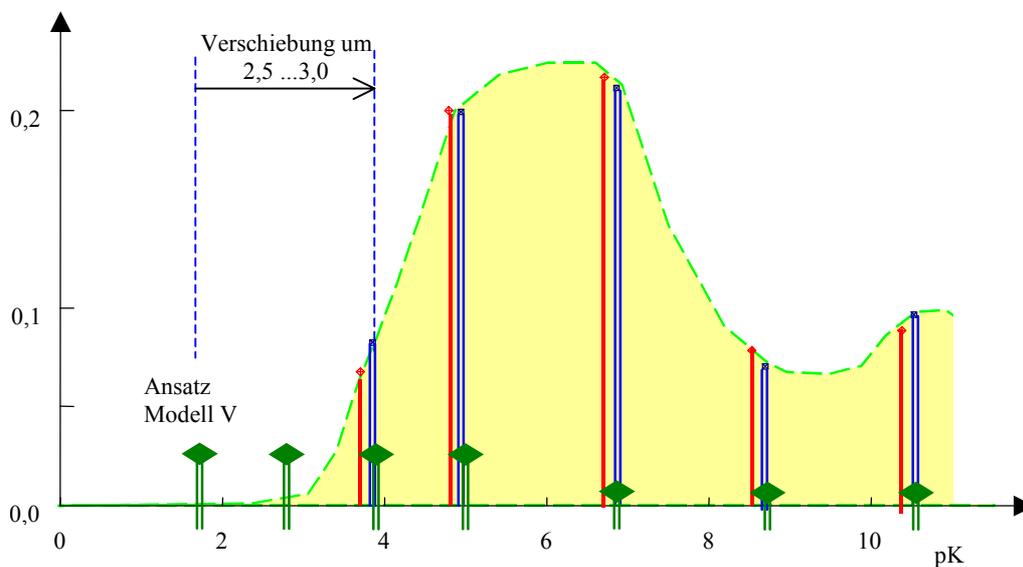


Abb. 4.3-4: Linienspektrum der angepassten Beispielsrechnung (blau) und Ergebnis des 2. Anpassungsschrittes (rot). Die zugehörige hypothetische Verteilungsfunktion ist als Hintergrundfläche skizziert.

- Das Linienspektrum vom Ersatzsystem unterscheidet sich von dem Ausgangsspektrum durch eine Konzentrationsverteilung und einer Verschiebung der pK_S (Abb. 4.3-4).
- Die Verschiebung der pK_S resultiert aus der modellierten Oberflächenladung.

- Bei Erhöhung der Ionenstärke und Beibehaltung der einzelnen pK_S verändern sich deren Konzentrationen der Pseudokomponenten nur wenig.
- Auch durch Verdoppelung des hypothetischen Molekülradius verändert die Konzentrationsverteilung kaum.

Es liegt nahe, statt, der sich aus dem jeweiligen Datensatz berechneten pK_S , eine Reihe standardisierter pK_S für die Anpassung einzusetzen. Dabei wird nur die Dichte der funktionellen Gruppen n_A bei allen Modellrechnungen beibehalten. Die repräsentativen pK_S werden entsprechend Abb. 4.3-4 gerundet und an den Beispieldatensatz *mean* angepasst. Mit diesen Vorgaben lassen sich die für die anderen Datensätze berechneten Titrationskurven in das Ersatzsystem überführen.

Tab. 4.3-8: Anpassungsergebnisse an das Ersatzsystem von Datensätzen des Modells V aus TIPPING & HURLEY (1992)

pK_S	mean	DA2H	DA3H	PAH	PEAH	PLAH	
const	0,174	0,194	0,179	0,142	0,207	0,149	0,149
4,35	0,192	0,192	0,197	0,203	0,169	0,219	0,220
5,85	0,128	0,141	0,150	0,130	0,077	0,171	0,167
6,85	0,155	0,130	0,130	0,192	0,167	0,156	0,163
8,85	0,093	0,030	0,051	0,120	0,063	0,154	0,112
10,35	0,053	0,100	0,086	-0,056	0,088	-0,387	
Summe	0,795	0,787	0,793	0,732	0,771	0,463	0,811
R^2	0,9997	0,9998	0,9998	0,9992	0,9989	0,9997	0,9996
KRT	0,0238	0,0187	0,0167	0,0549	0,0395	0,0468	0,0151

Die Ergebnisse sind hochsignifikant. Die negativ berechnete Pseudokomponente des Datensatzes PLAH konnte durch Weglassen dieser basischen Pseudokomponente entfernt werden.

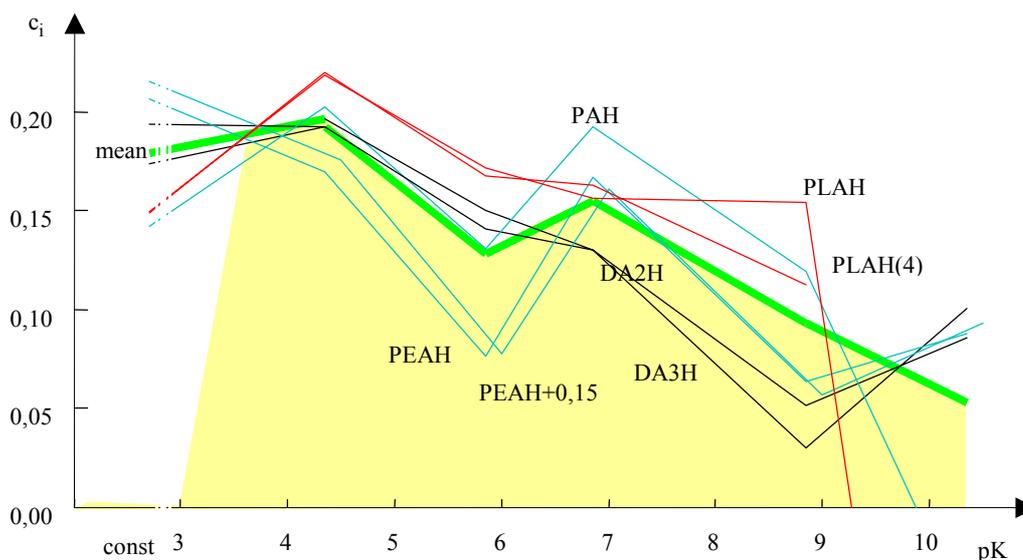


Abb. 4.3-5: Vergleich verschiedener Datensätze für das Modell V nach Anpassung an das vereinfachte Modell

Die Verteilung von Abb. 4.3-4 lässt sich nicht wiedererkennen, d.h., die durch verschiedene Anpassungsansätze bestimmten Verteilungen werden vom Anpassungsansatz mit beeinflusst und können nicht als Stoffcharakteristik verallgemeinert werden.

4.3.6 Berechnung von Metallkomplexen

Aus TIPPING & HURLEY (1992) wurden die Komplexbildungsdaten zusammengestellt (Tab. 4.3-9). Nach den Bildungsvorschriften im Modell V für Bindungsplätze und deren Gleichgewichtskonstanten mit Kationen stehen z.B. für Calcium 8 einzählige und 12 zweizählige Bindungsplätze mit jeweils unterschiedlichen pK_{Ca} und Anteilen an der Gesamtaustauschkapazität zur Verfügung.

Tab. 4.3-9: Mittlere repräsentative Komplexbildungskonstanten.

Kation	pK_{HMA}		pK_{HMB}	
	Tab. 9	Tab. 8	Tab. 9	Tab. 8
Ca	2,41	2,1	7,34	5,5
Mg		2,5		6,0
Fe(II)		0,6		3,4
Mn		1,7		4,9
Co		1,4		4,5
Ni		1,1		4,1
Cu	0,67	0,5	3,98	3,3
Pb	0,91	0,9	3,29	3,8
Cd	1,51		5,54	
Zn		1,5		4,6

Die ein- und zweizähligen Bindungsplätze nach deren pK_{Ca} sortiert, ergeben die Summenkurve in Abb. 4.3-6, die der einer Gauss-Verteilung ähnelt.

Die im Hintergrund skizzierten Verteilungen entsprechen denen in Pkt.4.2.1 diskutierten Verteilungen, die auch Abb. 4.2-3 zeigt. Die Bindungsplätze mit negativen pK_{Ca} werden zuerst besetzt. Die Titrationskurven wurden für verschiedene Calciumkonzentrationen modelliert (Abb. 4.3-7). Dabei wurden bereits bei niedrigen pH-Werten etwa die Hälfte der Bindungsplätze fest besetzt, so dass für die Titration weniger Säuregruppen übrig blieben.

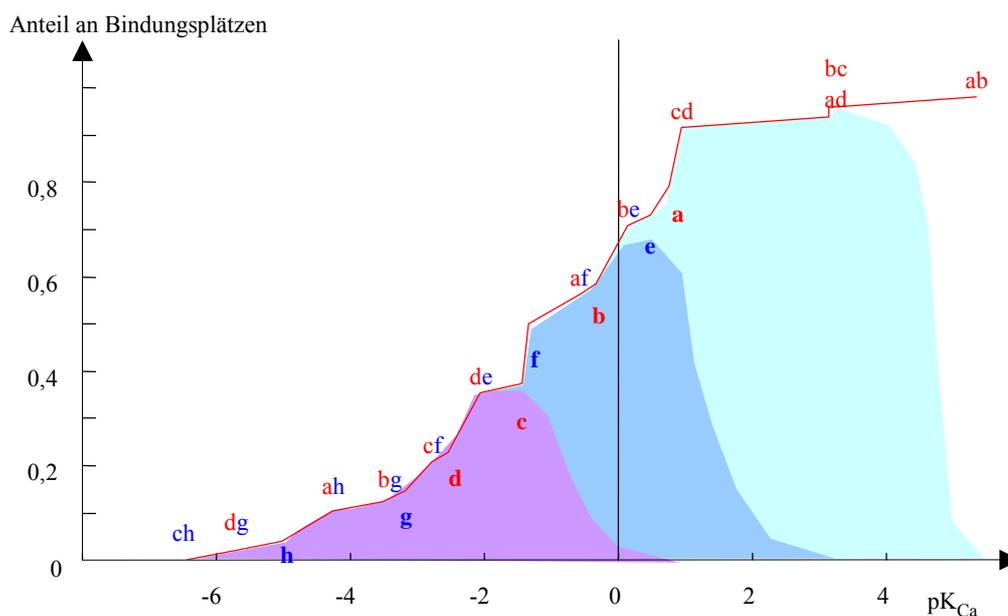


Abb. 4.3-6: Summenkurve der calciumbindenden sauren Oberflächengruppen (einzählig fett unter der Kurve, zweizählig über der Kurve). Die Verteilung von Calciumkomplexen ist für drei verschiedene Bedingungen als Fläche skizziert.

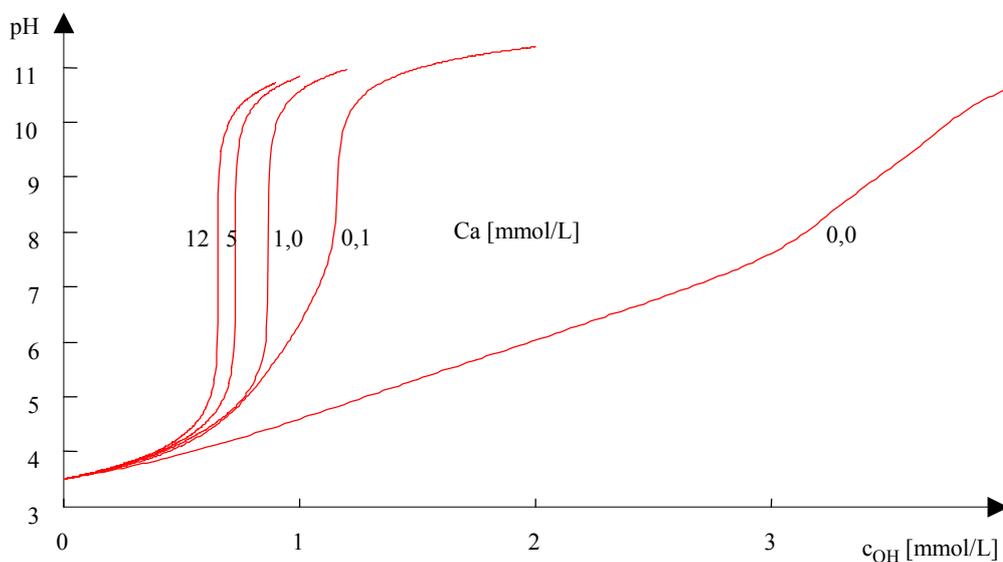


Abb. 4.3-7: Titrationskurven von 4 mmol/L Huminsäure im Gleichgewicht mit unterschiedlichen Calciumkonzentrationen

Der überwiegende Teil der sauren Gruppen ist bei der betrachteten Beispielhuminsäure *mean* bereits bei niedrigen Kationenkonzentrationen weit unter der gewöhnlichen Wasserhärte an diese fest gebunden. Dabei bilden Calcium und Magnesium im Verhältnis zu Übergangsmetallen weniger stabile Komplexe.

4.3.7 Interpretation mittels Termschema

Die energetischen Verhältnisse der zahlreichen Bindungsplätze lassen sich in einem Energieniveauschema verdeutlichen. Dazu ist aber eine einheitliche Betrachtungsweise der typischen Reaktionsabläufe notwendig. Zur Bewertung wird das Modell V nach Pkt.4.3.6 herangezogen.

Grundlage für die vergleichende Betrachtung ist die freie Standardreaktionsenthalpie, die sowohl für die Protolyse als auch die Komplexbindung einheitlich definiert werden muss.

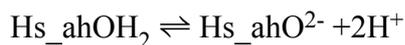
Für die Protolyse gilt:



für alle einzähnigen Bindungsplätze



für alle zweizähnigen Bindungsplätze, 1. Protolysestufe



für alle zweizähnigen Bindungsplätze, 2. Protolysestufe

Calcium bindet an ein- und zweizähnige Plätze.



Alle Reaktionen werden in Richtung Dissoziation definiert:



Es lässt sich ein Energieausdruck formulieren, der für die Protolyse einzähniger Liganden nach Gl.(4.3-12) pH-unabhängig ist:

$$\Delta\bar{G} = \text{pK}_x = \frac{RT}{\ln(10)} \cdot \Delta G^\circ \quad (4.3-13)$$

mit

$$\text{pK}_x = \text{pH} + \lg \left(\frac{c_{\text{Hs_XOH}}}{c_{\text{Hs_XO}^-}} \right) \quad (4.3-14)$$

entsprechend ergibt sich für die Protolyse des zweizähnigen Ligandentyps:

$$\text{pK}_1 + \text{pK}_2 = 2\text{pH} + \lg \left(\frac{c_{\text{Hs_XOH}}}{c_{\text{Hs_XO}_2^-}} \right) = \text{pH} + \text{pK}_x \quad (4.3-15)$$

oder

$$\text{pK}_x = \text{pK}_1 + \text{pK}_2 - \text{pH} \quad (4.3-16)$$

Für die Calciumbindung an einzählige Liganden nach Gl.(4.3-10) folgt analog:

$$pK_X = pK_{Ca} - \lg(c_{Ca}) \quad (4.3-17)$$

und mit zweizähligen Liganden nach Gl.(4.3-11) folgt:

$$pK_X = pK_{Ca2} - \lg(c_{Ca}) - pH \quad (4.3-18)$$

Die pK_X wurden für den Datensatz *mean* aus dem Modell V berechnet und in Abb. 4.3-8 dargestellt. Die energetischen Abstände zwischen den Bindungsplätzen sind durch die Modellparameter festgelegt. Der jeweilige Komplex von Bindungsplätzen eines Typs werden durch die sich einstellende Oberflächenladung (elektrischer Term) verschoben. Die Lage der zweizähligen Bindungsplätze und die der Calciumkomplexe hängt darüber hinaus auch vom pH und der Calciumkonzentration, entsprechend Gl.(4.3-16) bis (4.3-18), ab.

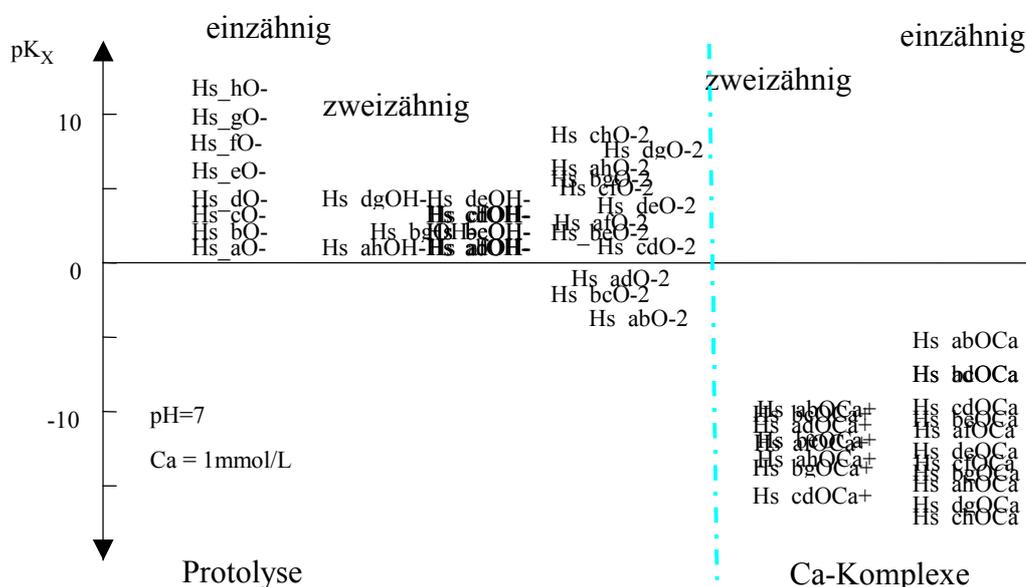


Abb. 4.3-8: Termschema der Liganden und Liganden-Calciumkomplexe für den Datensatz *mean* (Modell V)

Die energetisch günstigsten (tiefsten im Diagramm) Oberflächengruppen werden zuerst gebildet. Bereits bei niedrigen Calciumkonzentrationen bilden sich bevorzugt Calciumkomplexe, wie Abb. 4.3-6 zeigt. Konkurrierende Komplexbildung verschiedener Metallionen untereinander dürfte in diesen Bereichen wie eine Austauschreaktion ablaufen.

4.4 Folgerungen aus den komplexen Modellen für NOM

Die sehr komplex gestalteten Modelle V und VI versuchen Stoffkontinuen durch eine Vielzahl von Pseudokomponenten zu beschreiben. In die Bildungsvorschriften für die durch Pseudokomponenten repräsentierten Bindungsplätze wurde der Wissensstand über Huminstoffe eingearbeitet. Zu deren Generierung genügen relativ wenige Ausgangsdaten. Die untersuchten Standardisolate unterscheiden sich in diesen Ausgangsdaten. Die Übertragung auf NOM erscheint dadurch nicht zweckmäßig. Die alternative

Beschreibung durch wenige angepasste Pseudokomponenten sollte im Anwendungsfall vorgezogen werden.

Das Modell VI behandelt Protonen- und Metallbindung formal gleich. Das vereinfacht den Vergleich von Konstanten. Darüber hinaus gilt es für Konzentrations-(Aktivitäts-)bereiche von mehreren Größenordnungen. In der Praxis sind diese meistens durch die Milieuverhältnisse eingegrenzt:

- pH-Bereich
- Makrokomponenten (Ionenstärke, Härte, ...)
- Spurenkomponenten

Bezüglich der Bindung mit einem Partner ergeben sich daraus vier Bereiche (s. auch Pkt. 3.3.3):

0: keine Wechselwirkung

aq: aktive Lösungs- Bindungs-Wechselwirkung

s: fest gebunden aber Wechselwirkung durch Verdrängung (\approx Ionenaustausch)

i: fest gebunden, dieser gebundene Anteil des Huminstoffes verhält sich inert.

Ein großer Teil der Bindungsplätze braucht bei praktischen Berechnungen gar nicht berücksichtigt zu werden. Jedoch kann deren Auswahl von Fall zu Fall sehr unterschiedlich sein. Die für isolierte Fulvin- und Huminsäuren bestimmten Modellparameter sind nicht generell übertragbar. Für angewandte Probleme lassen sich die aufwendigen Versuche zur Parameteranpassung der Modelle V und VI praktisch kaum rechtfertigen. Die Einteilung in die vier Wechselwirkungsgruppen erlaubt jedoch für diese Fälle Ersatzfunktionen zu ermitteln, die die jeweiligen Verhältnisse angemessen beschreiben.

5 Sorptions- und Verteilungsgleichgewichte in Stoffverteilungen

5.1 Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten über Isothermen

5.1.1 Sorption an Oberflächen und empirische Adsorptionsisothermen

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). Das Ausmaß der Adsorption hängt von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der adsorbierenden Oberfläche (spezifischen Oberfläche, Oberflächengruppen, aktive Zentren) und des Adsorptivs (Wasserlöslichkeit, Polarität, funktionelle Gruppen, Ionisationszustand) ab.

Der sich nach hinreichend langer Zeit einstellende stabile Zustand zwischen der Sorptivkonzentration in der flüssigen Phase und der Beladung an dessen inneren Oberfläche, wird im allgemeinen durch die Adsorptionsisotherme beschrieben. Jede Isotherme gilt definitionsgemäß für eine konstante Temperatur (SONTHEIMER et al. (1985).

Aus der Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten zwischen zwei Phasen (Adsorption) leitet sich das Nernstsche Verteilungsgesetz ab (z.B. Gl.(2.2-1) für Wasser/n-Octanol). Es besagt, dass das Verhältnis der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes bei gegebener Temperatur konstant ist (KOB 1997). Die Konzentration an einer Oberflächenphase wird durch die Beladung q beschrieben:

$$K_d = \frac{q}{c_1} \quad (5.1-1)$$

mit	K_d	=	Verteilungskoeffizient	$[L/kg]$
	c_1	=	Lösungskonzentration	$[mol/L]$
	q	=	Konzentration des Adsorbates	$[mol/kg]$

Aus Gl.(5.1-1) folgt die lineare Isotherme Gl.(5.1-2), auch Henry-Verteilung genannt.

$$q = K_d \cdot c_1 \quad (5.1-2)$$

Die maximale Beladung des Adsorptionsmittels ist begrenzt. Dadurch ist diese lineare Beziehung jeweils nur in engen Bereichen gültig. Da vor allem umweltrelevante Sorptionsprozesse mit Spurenkomponenten im niedrigen Konzentrationsbereich ablaufen, ist das auf der Henry-Verteilung beruhende K_d -Konzept weit verbreitet.

Auf empirischer Grundlage wurde daraus die Freundlich-Isotherme, Gl. (5.1-3) entwickelt.

$$q = K_F \cdot c^n \quad (5.1-3)$$

Bei der Freundlich-Isotherme ergibt sich kein Übergang zu einer linearen Isotherme bei niedriger Konzentration und ebenso wenig existiert eine maximale Beladung bei hohen Konzentrationen. Sie hat sich bei der Beschreibung technischer Adsorptionsprozesse, vor allem der Aktivkohleanwendung, bewährt.

5.1.2 Thermodynamisch begründete Isothermen

Die Bindung eines gelösten Stoffes an einen Bindungsplatz an einer Oberfläche (Surface S) beschreibt Gl.(5.1-4).



Für eine ideale Oberfläche mit

- energetisch gleichwertigen,
- diskreten Bindungsplätzen

gilt das Massenwirkungsgesetz Gl.(5.1-5).

$$K_A = \frac{c_{SA}}{c_S \cdot c_A} = \frac{c_{SA}}{(c_{Smax} - c_{SA}) \cdot c_A} \quad (5.1-5)$$

Die Konzentration des Adsorbates an der Oberfläche lässt sich als Quotient aus der Beladung und der maximalen Beladung beschreiben. Somit ergibt sich die als Langmuir-Isotherme bekannte Gl.(5.1-6):

$$\frac{q_A}{q_{\max}} = \frac{K_A c_A}{(1 + K_A c_A)} = \frac{c_{SA}}{c_{S\max}} \quad (5.1-6)$$

mit

q_A = Beladung mit Stoff A [mol/kg]

q_{\max} = Maximalbeladung [mol/kg]

c_A, c_B = Lösungskonzentrationen der Stoffe A, B [mol/L]

K_A, K_B = Gleichgewichtskonstanten der Adsorptionsgleichgewichte [L/mol]

Betrachtet man zwei oder mehrere adsorbierende Komponenten, erhält man auf gleiche Weise die Erweiterung für konkurrierende Stoffe (STUMM & MORGAN 1996) nach Gl.(5.1-7):

$$q_A = q_{\max} \frac{K_A \cdot c_A}{1 + K_A \cdot c_A + K_B \cdot c_B} \quad (5.1-7)$$

Bei $K \cdot c \ll 1$ geht Gl.(5.1-6) in eine lineare Isotherme über (Henry-Bereich) mit dem Verteilungskoeffizienten K_d nach Gl.(5.1-8):

$$K_d \approx q_{\max} \cdot K_A \quad (5.1-8)$$

Die Adsorptionsplätze sind in der Realität selten energetisch gleichwertig, so dass meist die Freundlich-Isotherme die Verhältnisse besser beschreibt.

Die Gleichgewichtskonstante K ist nach Gl.(5.1-9) über die freie Standardreaktionsenthalpie des Adsorptionsprozesses ΔG° definiert:

$$\Delta G^\circ = - \frac{\ln K}{RT} \quad \text{oder} \quad (5.1-9)$$

$$K = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Bei energetisch inhomogenen Sorptionsplätzen werden die günstigsten zuerst besetzt. Die Standardreaktionsenthalpie ist von der Beladung abhängig.

Insbesondere für die technischen Sorptionen an Aktivkohle diskutieren SONTHEIMER et al. (1985) verschiedene Adsorptionsisothermen, die jeweils stoffspezifische Heterogenitäten der Oberfläche approximieren. Während die Langmuirisotherme von energetisch homogenen Bindungsverhältnissen ausgeht, sinkt die freie Bindungsenthalpie bei der Freundlich-Isotherme. Eine von THOTH zitierte Dreiparametergleichung kombiniert eine heterogene Oberfläche mit einer maximalen Sorptionskapazität, u.s.w.

Für die Berechnung von Gemischisothermen aus verschiedenen Einzelstoffisothermen nutzen SONTHEIMER et al. (1985) die IAS-Theorie (Ideal Adsorbed Solution Theory), die von der Änderung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Feststoff/reines Lösungsmittel bzw. Feststoff/Sorptivlösung ausgeht.

Alternativ lässt sich die in empirischen Isothermengleichungen als Kontinuum beschriebene Oberfläche durch unterschiedlich definierte Bindungsstellen auf der Sorbensoberfläche diskretisieren. Damit besteht die Möglichkeit, auch spezifische Bindungsmechanismen mit Modellen nach Pkt.3.4 zu beschreiben. Bei der Adsorption von Ionen wird dabei der Einfluss der Oberflächenladung auf das Verteilungsgleichgewicht nach Pkt. 4.1.4 berücksichtigt.

5.2 Beschreibung über Pseudokomponenten der Bindungsplätze

5.2.1 Sorptionsmodell

Die Adsorption wird in geochemischen Berechnungsmodellen analog Gl.(5.1-4) als Gleichgewicht mit definierten Oberflächenkomplexen beschrieben. Darin wird implizit die konkurrierende Adsorption verschiedener Stoffe mit berücksichtigt.

Alternativ zu Pkt.5.1 werden unterschiedliche Bindungsplätze mit den Sorptionskapazitäten q_{mi} und Gleichgewichtskonstanten K_{Li} für einfache Sorptionsreaktionen nach Gl.(5.1-4) vorgegeben. Die Sorptionskapazitäten q_{mi} geben dabei die Bindungsstellenkonzentration bezüglich des Adsorptionsmittels an. Die Massenwirkungsgesetze der Sorptionsgleichgewichte nehmen die Form von Langmuir-Ausdrücken nach Gl.(5.1-6) an, die als Linearkombination zusammengefasst die Gesamtbeladung nach Gl (5.2-1) bilden:

$$q(c) = \frac{q_{m,1} \cdot K_{L1} \cdot c}{(1 + K_{L1} \cdot c)} + \frac{q_{m,2} \cdot K_{L2} \cdot c}{(1 + K_{L2} \cdot c)} + \frac{q_{m,3} \cdot K_{L3} \cdot c}{(1 + K_{L3} \cdot c)} + \dots = \sum_i q_{m,i} \frac{K_{Li} \cdot c}{(1 + K_{Li} \cdot c)} \quad (5.2-1)$$

Die Konstanten q_{mi} und K_{Li} in Gl.(5.2-1) lassen sich somit in den Basisdatensatz von chemischen Berechnungsmodellen für jede definierte neue Oberfläche i als *apparente* Konstanten einfügen. Die Bindungsplatzkonzentrationen q_{mi} lassen sich aus Isothermendaten über Regressionsrechnung nach dem Algorithmus in Pkt.3.3.4 berechnen. Die zugehörigen apparenten Gleichgewichtskonstanten K_{Li} werden im Ergebnis der nichtlinearen Anpassung erhalten.

5.2.2 Übertragung von Isothermendaten

Die Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten nach Gl.(5.2-1) hat den Nachteil, dass praktisch nur sehr wenige spezielle Daten verfügbar sind. Zur Übertragung tabellierter Freundlich-Isothermenparameter wurde ein Anpassungsalgorithmus über diskrete Stützstellen entwickelt. SONTHEIMER et al. (1985) enthält u.a. eine Sammlung von Freundlich-Isothermen, die jeweils für bestimmte Konzentrationsbereiche gültig sind.

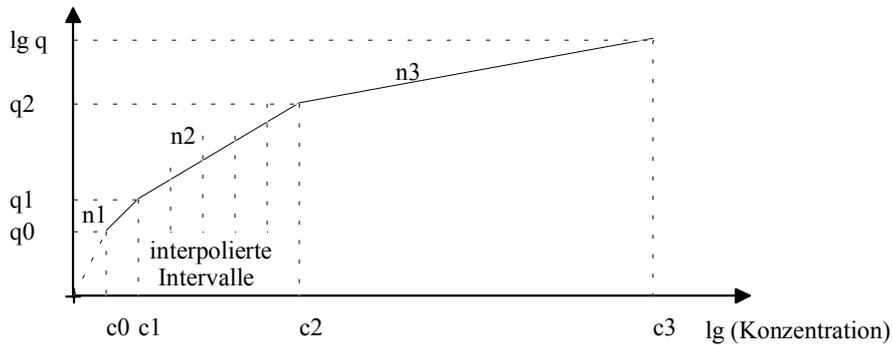


Abb. 5.2-1: Interpolation einer Isotherme durch mehrere Freundlich-Isothermen

Die Logarithmen von Beladung und Konzentration wurden für den größeren Konzentrationsbereich entsprechend Abb. 5.2-1 abschnittsweise linear interpoliert (KOCH et al. 2002). Das wird nachfolgend am Beispiel der Sorption von methyl-tert-butylether (MTBE) und tert-butylalkohol (TBA als Verunreinigung/Begleiter von MtBE) an dem Adsorberharz Amberlite XAD4 (styrene-divinyl-benzene polymer) demonstriert. ANNESINI et al. (2000) ermittelten für 20°C die verwendeten Sorptionsisothermendaten.

Tab. 5.2-1: Aus den Freundlich-Isothermenparametern übertragene Langmuirdaten

Probe	K_{Fr}	$1/n$	KRT	q_m	q_1	q_2	$\lg K_1$	$\lg K_2$
	{L/kg}		%	mmol/kg				
Einzelanpassung								
MtBe	8,47	0,48	1,94	23,2	21,05	2,10	-0,30	1,75
TBA	5,70	0,77	0,64	15,5	15,17	0,31	-0,30	1,60
Anpassung beider Isothermen an ein System								
MtBe	8,47	0,48	2,63	22,95	21,40	1,55	-0,20	2,05
TBA	5,70	0,77					-0,70	0,85

Die Freundlich-Isothermen wurden mit der vorgestellten Methodik an zwei Sorptionsplatzspecies angepasst.

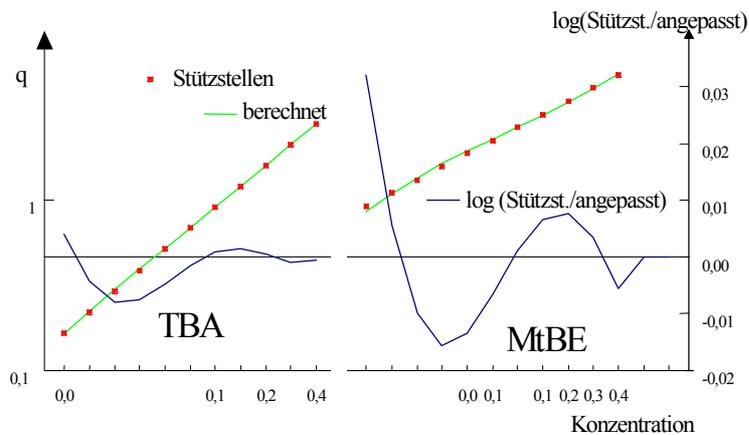


Abb. 5.2-2: Beispielanpassung TBA und MtBE an Adsorberharz in doppeltlogarithmischer Darstellung mit logarithmischer Fehlerangabe

Die Übertragung auf das alternative Adsorptionsmodell ist recht genau. Die Bindungsplätze mit höherer Affinität liegen in geringerer Konzentration vor.

Für die Einschätzung konkurrierender Sorption konnten beide Stoffe auch parallel an ein System angepasst werden (Tab. 5.2-1). Dabei wurde für beide Komponenten die gleiche Sorptionskapazität verwendet. Diese Anpassung hatte einen geringfügig höheren Fehler. Die größten Abweichungen zwischen Stützstellen und angepassten Daten treten meist an den Definitionsbereichsgrenzen auf.

Weitere Anpassungsergebnisse enthält Anlage 1. Die Adsorptionskonstanten zwischen einzelnen Substanzen an unterschiedlichen Adsorptionsmitteln korrelieren teilweise. Die maximalen Beladungen unterscheiden sich um Größenordnungen.

KOCH et al. (2002) entwickelten darauf aufbauend ein Adsorptionsmodell (PhreeqC, Anlage 9.3) für organische Oberflächenkomplexe, mit denen auf dieser Datenbasis der sorptive Transport von organischen Stoffen beschrieben werden kann. Die konventionelle Beschreibung von sorptiven Wechselwirkungen als Retardation enthält Anlage 2.

5.3 Beschreibung der Absorption als Verteilungsgleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen

5.3.1 Thermodynamische Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten

Die amorphen Matrixbestandteile des Porensystems, einschließlich Biofilmen lassen sich möglicherweise wie gesonderte homogene Phasen behandeln. Die Wechselwirkung von Stoffen mit kolloiden Phasen oder die Bildung fester Lösungen liegt im Übergangsbereich zur Absorption, Kondensation und Komplexbildung. Bereits MATTHIESSEN (1994) beschrieb den Einfluss gelöster Huminstoffe auf den Transport von PAK. Auch manche wasserunlöslichen Pestizide vermögen Assoziat mit Boden- und aquatischen Huminstoffen zu bilden und damit eine höhere Mobilität im Grundwasser zu erreichen (HUBER et al. 1992). Für die Beschreibung werden zunächst einfache Verteilungsmodelle eingesetzt.

Das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen wird nach Gl.(5.1-1) durch den Verteilungskoeffizienten K_d beschrieben. Analog der Anreicherung von Stoffen in Biomasse (Pkt.2.2.4) wird das Sorptionsverhalten im Boden und Grundwasserleiter häufig auf deren organischen Kohlenstoffgehalt bezogen. Der entsprechende Verteilungskoeffizient ist der K_{OC} nach Gl.(5.3-1):

$$K_{OC} = \frac{c_{x,OC}}{c_{x,W}} \quad (5.3-1)$$

Zwischen dem K_{OC} und dem $\log K_{OW}$ lassen sich ebenfalls lineare Regressionsbeziehungen analog Gl.(2.2-2) ermitteln. APPELO & POSTMA (1993) stellten diese für verschiedene Stoffgruppen zusammen.

Analog lässt sich auch die Masse organischer Substanz (OM, K_{OM}) als Bezugsbasis verwenden. Als Summenparameter der Lösung dient dann der DOC für den K_{DOC} oder die

gelöste organische Substanz DOM für den K_{DOM} . Thermodynamische Zusammenhänge zwischen gelösten und kondensierten Huminstoffen stellte GEORGI (1998) zusammen.

Im Verteilungsgleichgewicht sind die chemischen Potenziale des Stoffes in beiden Phasen gleich. Das chemische Potenzial des Stoffes X im Wasser berechnet sich nach Gl.(5.3-2):

$$\mu_{X,W} = \mu_X^* + RT \cdot \ln(f_{X,W} \cdot x_{X,W}) \quad (5.3-2)$$

mit

$$\begin{aligned} x_{X,W} &= \text{Molenbruch des Stoffes X im Wasser} \\ f_{X,W} &= \text{Aktivitätskoeffizient für den Stoff X im Wasser} \\ \mu_X^* &= \text{Standardpotenzial des Stoffes X} \end{aligned}$$

GEORGI (1998) betrachtet die organische Substanz als Polymerphase und verwendet für die Definition des chemischen Potentials nach Gl.(5.3-3) des Stoffes X dessen Volumenanteil Φ_X :

$$\mu_{X,OM} = \mu_X^* + RT \cdot \ln(f_{X,OM} \cdot \Phi_{X,OM}) \quad (5.3-3)$$

Für das Verteilungsgleichgewicht (flüssig/flüssig) erhielt sie Gl.(5.3-4):

$$f_{X,W} \cdot x_{X,W} = f_{X,OM} \cdot \Phi_{X,OM} \quad (5.3-4)$$

Für sehr kleine Konzentrationen nähert sich der Molenbruch dem Volumenbruch (ideale Gastheorie). Die Konzentrationsgrößen in Gl.(5.3-4) lassen sich folglich durch die üblichen Konzentrationsmaße substituieren, in dem das Bezugsvolumen durch das Molvolumen $V_{M,i}$ des jeweiligen Mediums i ($i = W, OM$) dividiert wird. Definitionsgemäß ist (Massenbezug) die Dichte der organischen Phase zu berücksichtigen:

$$\begin{aligned} x_{X,W} &= c_{X,W} \cdot V_{M,W} \\ \Phi_{X,OM} &= c_{X,OM} \cdot V_{M,OM} \cdot \rho_{OM} \end{aligned} \quad (5.3-5)$$

und daraus folgt

$$K_{X,OM} = \frac{c_{X,OM}}{c_{X,W}} = \frac{f_{X,W} \cdot V_{M,W}}{f_{X,OM} \cdot V_{OM} \cdot \rho_{OM}} \quad (5.3-6)$$

Für die Aktivitätskoeffizienten in der wässrigen Phase besteht annähernd ein Zusammenhang mit deren Löslichkeit:

$$f_{X,W} = \frac{1}{WL_X \cdot V_{M,W}} \quad (5.3-7)$$

Daraus lässt sich ein Zusammenhang mit der Wasserlöslichkeit herstellen:

$$K_{X,OM} = \frac{1}{f_{X,OM} \cdot V_{OM} \cdot \rho_{OM}} \cdot \frac{1}{WL_X} \quad (5.3-8)$$

Für den Verteilungskoeffizienten mit n-Octanol gilt analog (5.3-9):

$$K_{X,OW} = \frac{c_{X,Oct}}{c_{X,W}} = \frac{f_{X,W} \cdot V_{M,W}}{f_{X,Oct} \cdot V_{Oct} \cdot \rho_{Oct}} \quad (5.3-9)$$

Damit lässt sich eine Beziehung zum $\log K_{OW}$ herleiten. Nur wenn das Verhältnis zwischen den Aktivitätskoeffizienten in Octanol und der organischen Phase gleich bleiben, kann eine allgemeingültige Beziehung angegeben werden:

$$K_{X,OM} = \frac{f_{X,Oct} \cdot V_{M,Oct}}{f_{X,OM} \cdot V_{OM} \cdot \rho_{OM}} \cdot K_{X,OM} \quad (5.3-10)$$

Über die Flory-Huggins-Theorie, die Grundlagen für die thermodynamische Beschreibung der Lösung niedermolekularer Verbindungen in amorphen Polymeren enthält, ergibt sich für den Aktivitätskoeffizienten Gl.(5.3-11),

$$\ln f_{X,OM} = (1 - \Phi_{X,OM}) \cdot \left(1 - \frac{V_{M,X}}{V_{M,OM}} \right) + \chi \cdot (1 - \Phi_{X,OM})^2 \quad (5.3-11)$$

mit dem Flory-Parameter χ :

$$\ln a_{X,OM} = \ln \Phi_{X,OM} + \ln f_{X,OM} \quad (5.3-12)$$

Das Molvolumen des Sorptives ist vernachlässigbar kleiner als das der organischen Matrixpolymere (OM). Bei eingeschränkter Löslichkeit in der organischen Phase ist auch der quadratische Ausdruck etwa Eins. Somit ergibt sich Gl.(5.3-13):

$$\ln f_{X,OM} \approx 1 + \chi \quad (5.3-13)$$

Der Flory-Parameter χ setzt sich aus einem enthalpischen und einem entropischem Term zusammen:

$$\lg K_{X,OM} = -\lg(WL_X \cdot V_{M,X}) - \lg \rho_{OM} - (1 - \chi)/2,303 \quad (5.3-14)$$

Dabei wurde der Aktivitätskoeffizient von X in Wasser durch die Wasserlöslichkeit ersetzt. Damit gibt Gl.(5.3-15) den Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten in organischen Polymerphasen und dem $\log K_{OW}$ an:

$$\ln \frac{K_{X,OM}}{K_{X,OW}} = \chi_{x,Oct} - \chi_{x,OM} \quad (5.3-15)$$

Die meist als Huminstoffe vorliegenden organischen Bodensubstanzen enthalten hydrophobe und aromatische Strukturen, die ähnliche Bindungseigenschaften aufweisen wie organische Lösungsmittel, z.B. n-Octanol.

Analog Gl.(2.2-2) für den Bioakkumulationsfaktor (BCF) folgen lineare Beziehungen auch zum $\log K_{OC}$ nach Gl.(5.3-16):

$$\log K_{OC} = a \cdot \log K_{OW} + b \quad (5.3-16)$$

Die Substanzklassenunterschiede entstehen durch die verschiedenen Flory-Parameter.

Tab. 5.3-1: Von GEORGI (1998) recherchierte Konstanten der Gl.(5.3-16)

	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

5.3.2 Feste Lösungen (solid solutions)

Lösungs- und Fällungsgleichgewichte werden durch das Löslichkeitsgleichgewicht beschrieben:



Handelt es sich dabei um eine reine Festphase, so wird die Aktivität dieser Festphase gleich 1 gesetzt (SIGG & STUMM 1994), und aus dem Massenwirkungsgesetz folgt das Löslichkeitsprodukt Gleichung (5.3-18):

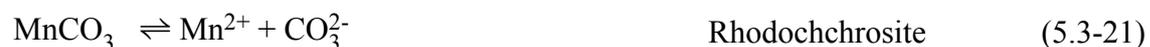
$$K_L = a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \quad (5.3-18)$$

Der Sättigungsindex (SI) beschreibt den Sättigungszustand einer Lösung gegenüber einer Festphase:

$$SI = \lg \frac{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}{K_L} \quad (5.3-19)$$

Beim Übergang zu Konzentrationsgrößen werden die Aktivitätskoeffizienten in einem Reaktionsaktivitätskoeffizienten zusammengefasst.

Bei Mineralphasen mit variabler Zusammensetzung, den festen Lösungen, hängt die Aktivität der Festphasenkomponenten von deren Zusammensetzung ab. APPELO & POSTMA (1993) erläutern diese Verhältnisse am System Calcite/Rhodochrosite:



Es gibt keine allgemeingültige Beziehung für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in festen Lösungen, was deren Modellierung auf Einzelfälle beschränkt.

Für beide Löslichkeitsgleichgewichte lässt sich das Massenwirkungsgesetz formulieren:

$$K_{L,\text{Ca}} = \frac{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{CO}_3}}{a_{\text{Calcite}}} \quad (5.3-22)$$

$$K_{L,Mn} = \frac{a_{Mn} \cdot a_{CO_3}}{a_{Rhodochrosite}} \quad (5.3-23)$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{a_{Mn}}{a_{Ca}} = \frac{a_{Rhodochrosite}}{a_{Calcite}} = \frac{K_{L,Mn}}{K_{L,Ca}} \quad (5.3-24)$$

Die Aktivitäten der Phasenkomponenten berechnen sich aus deren Molenbruch x_i :

$$a_i = f_i \cdot x_i \quad \text{mit } i = Ca^{2+}, Mn^{2+} \quad (5.3-25)$$

$$\text{mit } \sum_i x_i = 1$$

Eingesetzt und umgestellt ergibt sich Gl.(5.3-26):

$$\frac{K_{L,Mn}}{K_{L,Ca}} \cdot \frac{f_{Ca} \cdot f_{Rhodochrosite}}{f_{Mn} \cdot f_{Calcite}} = K_{soso} = \frac{c_{Mn}}{c_{Ca}} \cdot \frac{X_{Calcite}}{X_{Rhodochrosite}} \quad (5.3-26)$$

Im einfachsten Fall werden die Konstanten und Aktivitätskoeffizienten im Verteilungskoeffizienten K_{soso} zusammengefasst. Analog lassen sich auch Mehrphasensysteme definieren.

In vielen Fällen sind die Aktivitätskoeffizienten der Mischphasenkomponenten nicht konstant. PARKHURST & APPELO (1999) enthält für nichtideale binäre Mischphasen für die Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten die Guggenheim-Ausdrücke nach Gl.(5.3-27) und Gl.(5.3-28):

$$f_1 = \exp(a_0 - a_1(4x_1 - 1)x_1^2) \quad (5.3-27)$$

$$f_2 = \exp(a_0 + a_1(4x_2 - 1)x_1^2) \quad (5.3-28)$$

Die dimensionslosen Guggenheim-Parameter berechnen sich aus sogenannten freien Exzessenthalpien.

Die Definition von Mischphasen bildet eine weitere Möglichkeit das Verhalten von Stoffverteilungen zu beschreiben. Wenn gut und weniger gut lösliche Komponenten eine Mischphase bilden, dann verändert sich deren Zusammensetzung entsprechend der jeweiligen Randbedingungen, d.h. bei einfacher Lösung verarmt die Mischphase zuerst an den gut löslichen Pseudokomponenten. Solange die Mischphase existiert, enthält sie jedoch alle Bestandteile.

5.3.3 Phasenstabilisierte Beschaffenheitsbereiche

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die konventionellen Phasen mit veränderten Gleichgewichtskonstanten einzusetzen. Diese sind dann allerdings nur für den jeweiligen betrachteten Fall gültig.

Die Ionen bilden im Wasser lösliche, oft nicht bekannte Komplexe mit gelösten und oberflächenfixierten Liganden.

Bei der Aufklärung dieser Prozesse werden meist nur deren Gesamt-(Total)-konzentrationen $c_{T,X}$ (mit $X= A, B$) messtechnisch erfasst. Die Konzentration der freien Ionenspecies ist, milieuhabhängig, über einen Korrekturfaktor $f_{K,X}$ und dem Aktivitätskoeffizienten f_X mit der Aktivität a_X verknüpft. Damit berechnet sich die Aktivität nach Gl.(5.3-29):

$$a_X = f_X \cdot f_{K,X} \cdot c_{T,X} \quad (5.3-29)$$

Die in Gl.(5.3-18) das Löslichkeitsprodukt bildenden Konzentrationen werden in Gl.(5.3-30) zum Ionenprodukt IP zusammengefasst:

$$IP_{AB} = c_{T,A}^{v_A} \cdot c_{T,B}^{v_B} = \frac{K_L}{(f_A \cdot f_{K,A})^{v_A} \cdot (f_B \cdot f_{K,B})^{v_B}} \quad (5.3-30)$$

Die Korrekturfaktoren und Aktivitätskoeffizienten lassen sich für bekannte Lösungen über geochemische Modelle berechnen. Wenn im betrachteten System dieser Gleichgewichtszustand eingestellt ist, nimmt das Ionenprodukt IP nach Gl.(5.3-30) einen konstanten Wert an, der vom thermodynamisch berechneten abweichen kann. Diese Abweichung charakterisiert den spezifischen Milieueinfluss und es gilt Gl.(5.3-31):

$$K_{AB}^{app} = IP_{AB} \quad (5.3-31)$$

Die Häufigkeitsverteilung von Analysendaten von einem System im Sättigungsbereich bricht bei $IP \approx K^{app}$ ab. Ein Anwendungsbeispiel enthält Pkt.12.1.2.

5.3.4 Reaktive Tracer zur Aufklärung des Sorptionsverhaltens

Für die Aufklärung reaktiver Transportprozesse werden häufig Tracer eingesetzt, die auf dem Fließweg bestimmte Reaktionen eingehen. Aus dem Unterschied zwischen dem Antwortsignal eines konservativen Tracers und des reaktiven Tracers lassen sich Reaktionsparameter der Fließstrecke ermitteln. Die eingesetzten Tracer repräsentieren dabei das Verhalten bestimmter Stoffgruppen. Im Batch-Versuch kann man durch Zusatz adsorptiver Tracer zu einem Gemisch auch besser und schlechter adsorbierende Stoffe voneinander abgrenzen. WORCH (2000) untersuchte damit das Adsorptionsverhalten von Elbwasser an Aktivkohle in Kombination mit der Adsorptionsanalyse (Pkt.10.2.1).

KOCH et al. (2002) schlugen vier unterschiedlich adsorbierende Farbstoffe als reaktive Tracer vor, die in der $\log K_{OW}$ -Molmasse-Ebene in Abb. 5.3-1 skizziert sind.

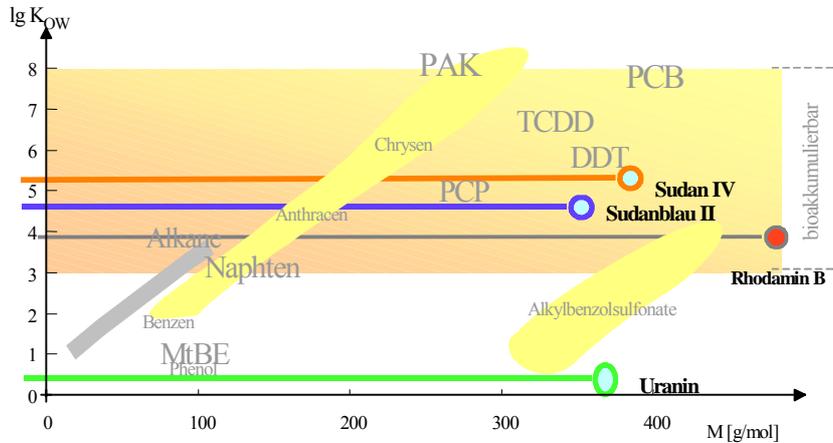


Abb. 5.3-1: Lage der Testsubstanzen in der $\lg K_{OW}$ -Molmassen-Ebene (nach Abb. 2.2-2, bioakkumulierbarer Bereich hervorgehoben)

Die Spektren der ausgewählten Farbstoffe unterscheiden sich im Intervall zwischen 400 und 700 nm und lassen eine Berechnung der Farbstoffkonzentrationen aus gemessenen Spektren nach Pkt. 3.3.4 zu.

- Uranin (sehr gut wasserlöslich)
- Rhodamin B (sehr gut wasserlöslich)
- Sudanblau II (ethanollöslich)
- Sudan IV (ethanol- und hexanlöslich)

Die Strukturformeln zeigt Abb. 5.3-2.

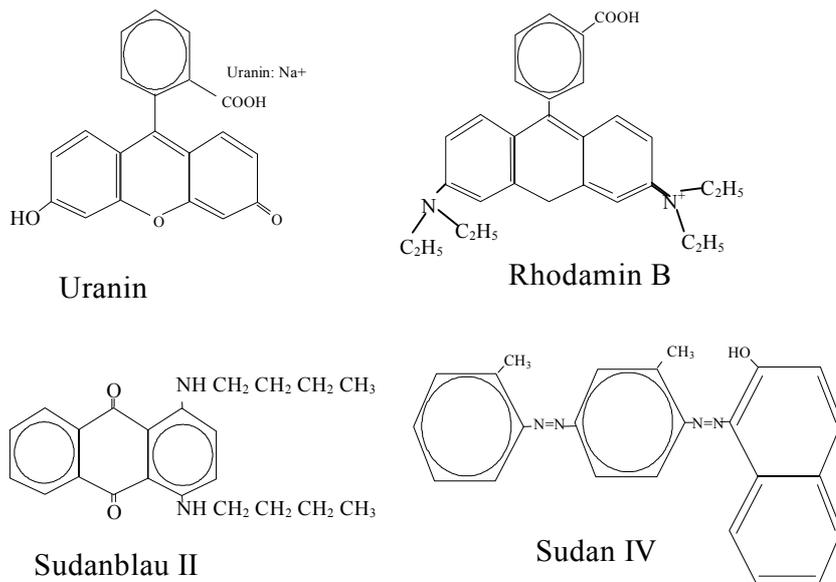


Abb. 5.3-2: Strukturformeln der als reaktive Tracer ausgewählten Farbstoffe

Die Auswahl der Farbstoffe erfolgte nach ihren Sorptionseigenschaften an der Octadecylsäule (C_{18}), die mittels Adstests (s. Pkt. 2.3.3) ermittelt wurden.

Tab. 5.3-2: Auswahl der Testsubstanzen nach ihren Eigenschaften an C_{18} -Säulen

Testsubstanz		M	Hauptfraktion an C_{18}	p'	Bemerkung
		g/mol			
Uranin	Fluorescein Natriumsalz	376,3	Durchlauf	>10	nicht
Rhodamin B	N,N,N',N'-Tetraethylrhodamin Hydrochlorid	479,0	WEH2	8,5	adsorbierbar
Sudanblau II	Solvent Blue, Fettblau	350,5	WEH3	7,3	gut adsorbierbar
Sudan IV	Solvent Read 24, Scharlachrot	380,5	WEH4	6,8	sehr gut adsorbierbar

Von den *nichtadsorbierbaren Farbstoffen* (Uranin, Eosin B und Eosin G) wird das Uranin häufig als nichtreaktiver Tracer eingesetzt.

Rhodamin B repräsentiert die *adsorbierbare Gruppe*. Es ist gegenüber dem auch getesteten Sudan I sehr gut wasserlöslich und eignet sich deshalb besser für Sorptionsversuche aus wässriger Lösung. Ein unerwünschter Kationenaustausch des Rhodamins an Tonmineralien konnte bisher nicht bemerkt werden. Mit einer relativ schmalen Absorptionsbande (Anlage 6, Abb. 2) lässt es sich gut aus den VIS-Spektren von Farbstoffmischungen herausrechnen.

Die *gut adsorbierbare Gruppe* repräsentiert Sudanblau II, das in wässrigen Lösungen nicht mehr eingesetzt werden kann. Dieser Farbstoff kann aber zum Markieren unpolarer Partikel und zur Charakterisierung ihrer Phasengleichgewichte mit wässrigen Lösungen verwendet werden.

Farbstoffe mit sehr hoher Affinität zur C_{18} -Oberfläche, die sich nur mit Ethanol/Hexan-Gemischen mobilisieren lassen, standen nicht zur Verfügung. Der Farbstoff Sudan IV hatte die höchste Affinität und repräsentiert die *sehr gut adsorbierbare Gruppe*.

KOCH et al. (2002) ermittelten, dass Neutralsalz (NaCl) bis 1,5 mol/L die spezifischen Extinktionskoeffizienten von Rhodamin B (RhbCl) nicht beeinflusst, dieses jedoch bei hohen Konzentrationen mit Chlorid als Niederschlag ausfällt ($\lg K \approx -3,66$). Auch in Kombination mit Uranin bildet sich über einer Konzentration von jeweils 0,8 mmol/L ein weißer alkohollöslicher Niederschlag ($\lg K_L \approx -6,2$).

6 Kinetik biochemischer Reaktionen

6.1 Kinetik einfacher Reaktionen

6.1.1 Aktivierungsenergie

Biochemische Reaktionen laufen meist vom chemischen Gleichgewicht weit entfernt ab. Komplexe Reaktionssysteme lassen sich ebenfalls über Definition von Pseudokomponenten nach Pkt.3 näherungsweise beschreiben. Dabei sind einige kinetische Grundlagen zu beachten.

Die Lage des chemischen Gleichgewichtes chemischer Reaktionen, z.B. nach Gl.(3.1-7) bestimmt die Differenz der chemischen Potentiale (molare freie Enthalpien) der Reaktanden. Die Reaktion verläuft über einen energetisch höheren aktivierten Komplex. Je höher diese Energiebarriere ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktanden beim Zusammenstoß diese Energiebarriere mit der Aktivierungsenergie E_A überwinden. Die energetische Barriere der Rückreaktion im Beispiel nach Abb. 6.1-1 ist wesentlich höher. Damit ist die Rückreaktion gehemmt und das chemische Gleichgewicht verzögert oder gar nicht einzustellen.

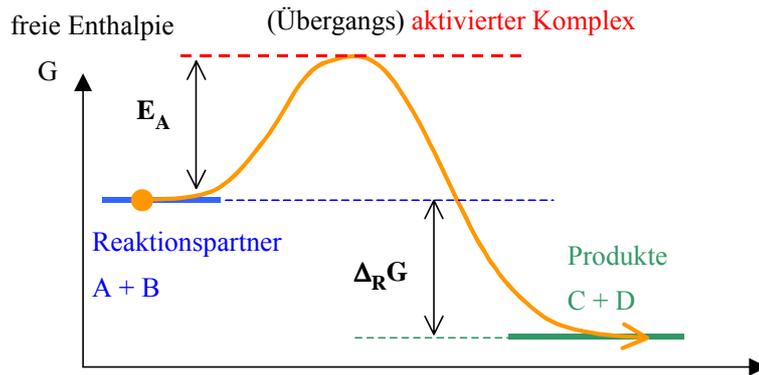


Abb. 6.1-1: Energieschema einer chemischen Reaktion ($v_i=1$) mit Übergangskomplex und der molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$

Die Reaktionsgeschwindigkeit beschreiben Zeitgesetze. Aus der Wahrscheinlichkeit eines energetisch ausreichenden Zusammenstoßes lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit r einfacher Reaktionen nach Gl.(6.1-1) ableiten:

$$r = k \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B} = k_{\text{Temp}0} \cdot \zeta_{\text{Temp}} \cdot c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B} \quad (6.1-1)$$

Reaktionen mit mehreren Reaktanden verlaufen meist über einzelne Zwischenstufen.

6.1.2 Einfache Reaktionsmechanismen mit Stoffverteilungen

Die Reaktionsordnung bestimmt entsprechend Gl.(6.1-2), in welcher Potenz die Konzentration eines Ausgangsstoffes die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

$$\begin{aligned} r_0 &= k_{(0)} \cdot c^0 = \text{const} && \text{Reaktion nullter Ordnung} \\ r_1 &= k_{(1)} \cdot c^1 && \text{Reaktion erster Ordnung} \\ r_2 &= k_{(2)} \cdot c^2 && \text{Reaktion zweiter Ordnung} \end{aligned} \quad (6.1-2)$$

Es sind auch gebrochene Reaktionsordnungen möglich. Am häufigsten treten Reaktionen erster und nullter Ordnung auf.

Abb. 6.1-2 zeigt eine Folge von Reaktionen mit einem Gleichgewicht.

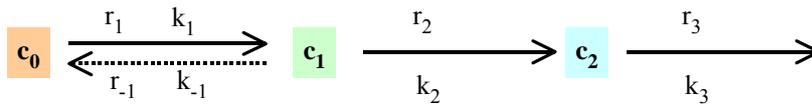


Abb. 6.1-2: Folge von Reaktionen, ggf. auch mit Gleichgewichten

Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit genügt manchmal bereits die Betrachtung eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes, wenn eine der Geschwindigkeitskonstanten wesentlich kleiner als die übrigen ist. Für einfache Systeme lassen sich noch analytisch beherrschbare Lösungen angeben.

Läuft eine Gesamtreaktion in zwei Teilreaktionen erster Ordnung entsprechend Gl. (6.1-2) und Abb. 6.1-2 ab, dann ergibt sich wieder eine Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung, deren Geschwindigkeitskonstante aus dem harmonischen Mittel der Reaktionskonstanten k_i gebildet wird:

$$r = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}} \cdot c = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_2} \cdot c = k_{\text{ges}} \cdot c \quad (6.1-3)$$

Die Anwendung von Gl.(6.1-3) zur Berechnung von k_{ges} ist nur sinnvoll, wenn beide Konstanten in der gleichen Größenordnung liegen. Anderenfalls geht Gl..(6.1-3) in Gl.(6.1-4) über:

$$k_{\text{ges}} = \min \left\{ \begin{array}{l} k_1 \\ k_2 \\ \dots \end{array} \right\} \quad (6.1-4)$$

Bei Parallelreaktionen ergibt sich die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit aus der Summe der Einzelreaktionsgeschwindigkeiten. Sind diese Reaktionen erster Ordnung, genügt die Addition der Geschwindigkeitskonstanten. Handelt es sich dabei aber um ein heterogenes Mehrkompartimentensystem, bildet, sich die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit aus der Summe der Einzelgeschwindigkeiten, deren Konzentrationen in den Kompartimenten berücksichtigt werden müssen.

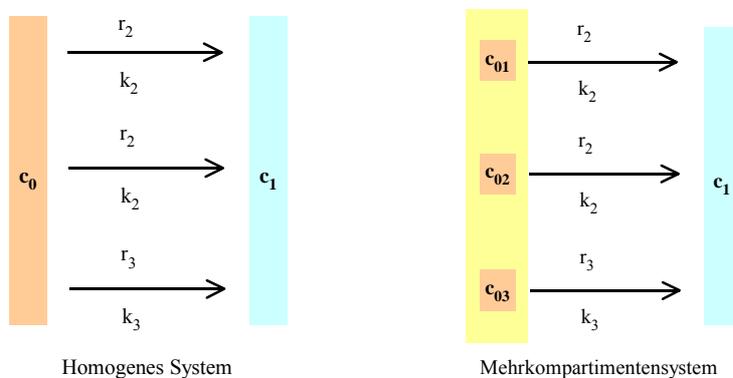


Abb. 6.1-3: Parallel verlaufende Reaktionen in einem homogenen und einem Mehrkompartimentensystem.

Wird die Lösungskonzentration (c_1) nahe Null gehalten, lassen sich die Kompartimente einzeln betrachten und deren Konzentrationsabnahme durch separate Integration berechnen. Zusammengefasst beschreibt Gl.(6.1-5) die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r_{\text{ges}} = \sum_i (c_{0i} \cdot k_i \cdot \exp(-k_i \cdot t)) \quad (6.1-5)$$

In den einzelnen Konstanten k_i sind jedoch noch die Volumen und Phasengrenzflächen der Kompartimente, sowie hydraulisch bedingte Parameter enthalten. Das entspricht einer Überlagerung (Linearkombination) von Ansatzfunktionen und lässt sich nach Pkt.3.3.4 behandeln. Stoffverteilungen, die als Pseudokomponenten beschrieben werden, können dementsprechend als parallel reagierende Systeme nach Gl.(6.1-5) behandelt werden.

Mit einem analogen Ansatz beschrieb z. B. DERMIETZEL (2003) die Freisetzungskinetik von flüchtigem organischen Kohlenstoff (VOC) aus Kohlepartikeln im Grundwasserleiter.

6.1.3 Vereinheitlichung der Temperaturabhängigkeit für Reaktionen

Die Reaktionsgeschwindigkeit einfacher Reaktionen hängt von der Überwindung der Energiebarriere nach Gl.(6.1-1), die temperaturabhängig ist. Daraus leitet sich eine gesonderte Temperaturfunktion ζ_{Temp} nach Gl.(6.1-6) ab:

$$\zeta_{\text{Temp}} = e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (6.1-6)$$

Abb. 6.1-4 veranschaulicht den Temperatureinfluss für verschiedene Aktivierungsenergien E_A .

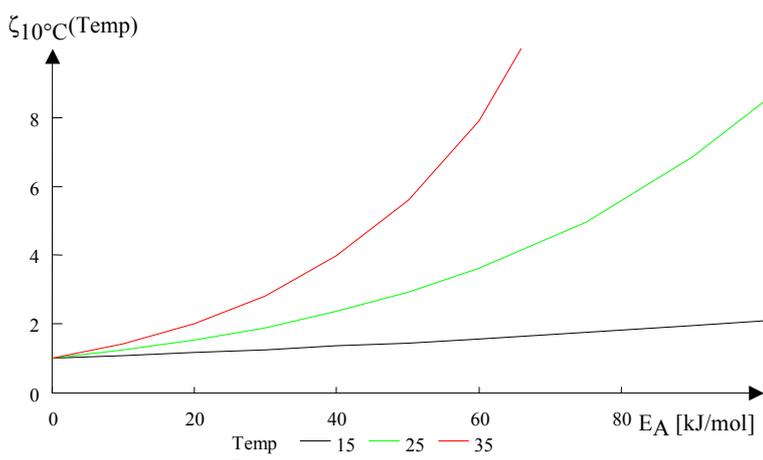


Abb. 6.1-4: Temperaturfunktionen ζ_{Temp} bezüglich $Temp_0=10^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie E_A

Von Gl.(6.1-6) abweichend, werden in der Praxis sehr verschiedene vereinfachte empirische Temperaturfunktionen angewendet. Diese lassen sich letztlich nur über die implizit enthaltenen Aktivierungsenergien miteinander vergleichen. Deshalb werden

nachfolgend verschiedene empirische Temperaturfunktionen auf die Aktivierungsenergie zurückgeführt. Dabei gibt $Temp$ die Celsiusstemperatur [°C] an. Die Temperaturfunktion Gl.(6.1-6) wird dazu auf eine Standardtemperatur $Temp_0$ entsprechend Gl.(6.1-7) bezogen:

$$\zeta_{Temp_0}(Temp) = e^{-\frac{E_A}{R(Temp+273,15)}} \cdot e^{\frac{E_A}{R(Temp_0+273,15)}} \quad (6.1-7)$$

Anschließend wird eine Näherungsgleichung für die Umgebung von $T=T_0$ über Taylorreihenentwicklung (BARTSCH 1972) formuliert und über Koeffizientenvergleich der Zusammenhang mit Gl.(6.1-6) hergestellt:

$$\zeta_{Temp}(T_0 + \Delta T) \approx \zeta_{Temp}(T_0) + \frac{\partial \zeta_{Temp}(T_0)}{\partial T} \cdot \Delta T + \frac{\partial^2 \zeta_{Temp}(T_0)}{\partial T^2} \cdot \frac{\Delta T^2}{2!} + \dots \quad (6.1.8)$$

Die Reihenentwicklung wird nach dem linearen Glied abgebrochen. Für Gl. (6.1-6) folgt:

$$\frac{\partial}{\partial T} \zeta_{Temp}(T_0 + \Delta T) \approx e^{-\frac{E_A}{RT_0}} \cdot \left(1 + \frac{E_A}{RT_0^2} \cdot \Delta T \right) \quad (6.1.9)$$

Die Temperaturkonstante $const$ ist in den jeweiligen Termen quantifiziert.

➤ linearer Ansatz nach Gl.(6.1-10):

$$\zeta_{Temp}(T - T_0) = 1 + const \cdot (T - T_0) \quad (6.1-10)$$

Über Konstantenvergleich lässt sich die Konstante $const$ in die Aktivierungsenergie umrechnen:

$$E_A \approx const \cdot R \cdot T_0^2 \quad (6.1-11)$$

➤ Potenzansatz nach Gl.(6.1-12):

$$\zeta_{Temp}(T - T_0) = (Temp)^{const} \quad \text{mit } Temp = T - 273,15 \quad (6.1-12)$$

Die Näherung wird an $Temp=10^\circ\text{C}=T_0=283,15\text{K}$ abgeleitet:

$$\zeta(Temp) \approx (Temp_0)^a + a \cdot (Temp_0)^{const-1} \cdot (Temp - Temp_0) \quad (6.1-13)$$

bzw.

$$\zeta(Temp) \approx (Temp_0)^{const} \left(1 + \frac{const}{(Temp_0)} \cdot (Temp - Temp_0) \right) \quad (6.1-14)$$

Und nach Koeffizientenvergleich mit Gl.(6.1.9) gilt:

$$E_A = \frac{const \cdot RT_0^2}{(Temp_0)} \cdot \frac{(Temp - Temp_0)}{(T - T_0)} = \frac{const \cdot RT_0^2}{(Temp_0)} \quad (6.1-15)$$

➤ Exponentialansatz nach Gl.(6.1-16):

$$\zeta_{\text{Temp}}(T - T_0) = e^{\text{const} \cdot \text{Temp}} \quad (6.1-16)$$

Die Näherung wird an $T_0=273,15\text{K}$ abgeleitet:

$$\zeta(\text{Temp}) \approx e^{\text{const} \cdot 0} \cdot (1 + \text{const} \cdot \text{Temp}_0) \quad (6.1-17)$$

Daraus ergibt sich:

$$E_A \approx \text{const} \cdot RT_0^2 \quad (6.1-18)$$

Mit diesen funktionalen Zusammenhängen lassen sich aus den meisten in der Literatur beschriebenen Temperaturfunktionen die zugehörigen Aktivierungsenergien ermitteln.

6.2 Biochemische Reaktionen

6.2.1 Enzymkinetik als kinetischer Ansatz

Das Wachstum der Zellen ist unter optimalen Bedingungen (d.h. in der exponentielle Phase) nur durch interne Faktoren (zellinterne Enzymkonzentrationen bzw. deren Aktivitäten, EINSELE et al. 1985) bestimmt. Solange die spezifische Wachstumsgeschwindigkeit μ konstant ist, wächst die Zellzahl N exponentiell entsprechend der integrierten Form von Gl.(6.2-1) an:

$$r = \frac{\partial N}{\partial t} = \mu \cdot N \quad (6.2-1)$$

Die Substratabhängigkeit der spezifischen Wachstumsgeschwindigkeit wird meist in erster Näherung durch die Enzymkinetik nach Michaelis-Menten bestimmt. Alle anderen Teilschritte sollen danach so schnell verlaufen, dass ein Gleichgewicht vorausgesetzt werden kann (Gl.(6.2-2)). Der Umsatz eines Substrates oder Ausgangsstoffes A mit einem Enzym oder Bakterium X zu einem Produkt P erfolgt danach über einen Übergangskomplex AX:



Die Folgereaktion des Komplexes zu den Reaktionsprodukten lässt sich formalkinetisch nach LANGMUIR-HINSHELWOOD behandeln. Diese mathematische Modellierung der kinetischen Gesetzmäßigkeiten von heterogenen Reaktionen basiert auf der theoretischen Vorstellung, dass die Reaktionspartner in adsorbierter Phase miteinander reagieren.

Daraus resultiert

$$r = k_2 c_{E0} \frac{c_s}{k_m + c_s} = r_{\text{max}} \frac{c_s}{k_m + c_s} \quad (6.2-3)$$

mit der MICHAELIS-Konstanten

$$k_m = (k_{-1} + k_2) / k_1 \quad (6.2-4)$$

der Enzymkonzentration c_{E0} , die proportional der Biomasse- oder Zellkonzentration ist,

und der Sättigungs- oder auch Mondkonstante $K_S = k_m$.

Bei trägerfixierten Enzymen müssen gegebenenfalls Phänomene des inneren und äußeren Stofftransportes sowie der elektrischen Ladung in der Mikroumgebung, sowie der pH-Gradient im Träger berücksichtigt werden.

Die Biomasseproduktion ist gegeben durch:

$$r_{\text{cells}} = (\mu - b) \cdot c_{\text{cells}} \quad (6.2-5)$$

Die Wachstumsreaktion und der Zerfall sind Reaktionen erster Ordnung bezüglich der Bakterienkonzentration. Dabei gibt b die spezifische Zerfalls-(Absterbe)rate an. Für die Substrataufnahmegeschwindigkeit (r_S) gilt:

$$r_S = -v \cdot \mu \cdot c_{\text{cells}} \quad (6.2-6)$$

Der Ertragskoeffizient Y entspricht häufig dem reziproken herkömmlichen Stöchiometriekoeffizienten v :

$$v = \frac{1}{Y} \quad (6.2-7)$$

Durch Erweiterung lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch ein Produkt parameterspezifischer Terme beschreiben, wie z.B. Gl.(6.2-8) für die Wachstumsgeschwindigkeit μ der mikrobielle Sulfatreduktion zeigt:

$$\mu = \mu_{\text{max}} \cdot \zeta_{\text{pH}}(\text{pH}) \cdot \zeta_{\text{Temp}}(\text{Temp}) \cdot f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) \cdot f_{\text{SO}_4}(c_{\text{SO}_4}) \cdot f_{\text{nc}}(c_{\text{I}}) \quad (6.2-8)$$

Die Substrat- (f_{Su}), Sulfat- (f_{SO_4}) und Inhibitorkonzentrationen sind in weiteren Termen enthalten.

Der einfache Substratterm lautet abgeleitet aus Gl.(5.1-3):

$$f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) = \frac{c_{\text{Su}}}{K_{\text{Su}} + c_{\text{Su}}} \quad \text{Substratterm} \quad (6.2-9)$$

6.2.2 Inhibition

Bei der kompetitiven Hemmung (c) tritt meist ein Inhibitor I in Konkurrenz zum Substrat. Dadurch nimmt scheinbar die Konstante K_{Su} zu (EINSELE et al. 1985). Der inhibierende Effekt ergibt sich formal über die Langmuirisothe in der Schreibweise nach Gl.(6.2-9):

$$f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}, c_{\text{I}}) = \frac{c_{\text{Su}}}{c_{\text{Su}} + K_{\text{Su}} \cdot \left(1 + \frac{c_{\text{I}}}{K_{\text{I}}}\right)} \quad \text{competitive Hemmung } c \quad (6.2-10)$$

Die Produkthemmung ist meist kompetitiv.

Bei der nichtkompetitiven Hemmung (nc) greift der Inhibitor direkt das Enzym bzw. den Enzym-Substrat-Komplex an:

$$f_{nc}(c_I) = \frac{K_I}{K_I + c_I} = \frac{1}{1 + \frac{c_I}{K_I}} \quad \begin{array}{l} \text{Inhibitorterm nicht competitive} \\ \text{Hemmung (nc)} \end{array} \quad (6.2-11)$$

Spezielle Formen der Substrathemmung bei anaeroben Prozessen können auch nach dem Ansatz von Haldane beschrieben werden:

$$f_{Su}(c_{Su}, H1/2) = \frac{c_{Su}}{K_{Su} + c_{Su} + c_{Su} \left(\frac{c_{Su}}{K_I} \right)^n} = \frac{c_{Su}}{K_{Su} + c_{Su} + \frac{c_{Su}^{n+1}}{K_I^*}} \quad (6.2-12)$$

Der Exponent n kann die Werte n=1 und n=2 annehmen. Dementsprechend unterscheidet man zwischen Haldane 1 (H1) und Haldane 2 (H2).

6.2.3 Temperaturabhängigkeit

Die allgemeine Temperaturabhängigkeit von Reaktionen nach Arrhenius geht von der Aktivierungsenergie E_A nach Gl.(6.1-6) aus (OKABE et al. 1992). Neben der Geschwindigkeitskonstante μ_{max} sind auch die Monod-Konstanten temperaturabhängig. Wenn man davon ausgeht, dass diese implizit eine Gleichgewichtskonstante enthalten, lässt sich formal die gleiche Beziehung annehmen, nur dass die freie Bindungsenthalpie des Enzymkomplexes dabei eingesetzt wird. Mit steigender Temperatur nimmt μ_{max} zu und K_{Sub} ab. Tab. 6.2-1 enthält recherchierte Aktivierungsenergien für biochemische Reaktionen.

Tab. 6.2-1: Zusammenstellung von Aktivierungsenergien verschiedener Bakteriengruppen

Bakteriengruppe	E_a	Quelle
	kJ/mol	
Nitrosomonas/Nitratation in der Abwasserbehandlung	61	zit. aus LOPP (2004)
Lyse	41	
chemische Eisenoxidation nach Gl.(6.2-2)	93	MODGLUE nach MÜLLER (2003)
biologische Eisenoxidation	59	
Abbau organischer Abwasserinhaltsstoffe	24	HIDAKA & TSUNO (2004)
Nitrifikation	58	
endogene Atmung mit NO_3^- , leichtabbaubares Substrat	111	LOPP (2004)
endogene Atmung mit NO_3^- , Abwasserbehandlung	42	
Anaerobier		
FER und einige ACE, MPB	50 – 100	ASPE' et al. (1997)
ACE, MPB, div. anaerobe Schlämme	30 – 50	
SRB im marinen Sediment	23	
E. coli, u.a. Anaerobier	14 – 20	

Aus LOPP (2004) wurden Temperaturfunktionen der Abwasserbehandlung nach Gl.(6.1-18) übertragen.

6.2.4 pH-Einfluss

Der pH-Wert kann sich bereits über die Dissoziationsgleichgewichte inhibierender Komponenten auswirken, wie z.B. bei anaeroben Prozessen, bei denen Schwefelwasserstoff und undissoziierte Substratsäuren stärker inhibieren als deren Anionen. Empirisch ermittelte pH-Terme charakterisieren mehr oder weniger die Abnahme der Aktivität mit zunehmendem Abstand von einem Optimalwert.

Die pH-Abhängigkeit autotropher Bakterien bei der Filtration gereinigten Abwassers geben HIDAKA & TSUNO (2004) Gl.(6.2-13) an:

$$f_{\text{pH}} = \begin{cases} 0 & \text{pH} \leq 6 \\ 1 - 0,833(7,2 - \text{pH}) & 6 < \text{pH} \leq 7,2 \\ 1 & \text{pH} > 7,2 \end{cases} \quad (6.2-13)$$

Die pH-Abhängigkeit anaerober Prozesse wurde von verschiedenen Autoren nur für $\text{pH} > 6,8$ bestimmt. Die Funktionen sind nicht vollständig symmetrisch, sondern verlaufen im Säuren etwas steiler. Für die Daten von O'FLAHERTY et al. (1998) wurde eine quadratische Funktion mit Nullstellen an pH_o und pH_u angepasst. An diesen Punkten sollte der Einflussfaktor die Hälfte des Optimums bei

$$\text{pH}_m = (\text{pH}_o + \text{pH}_u) / 2 \quad \text{bzw.}$$

$$\xi_{\text{pH}}(\text{pH}_m) = 1$$

betragen. Aus diesen Normierungsanforderungen ergibt sich Gl.(6.2-14):

$$\xi_{\text{pH}} = 2 \left(\frac{4(\text{pH} - \text{pH}_o)(\text{pH} - \text{pH}_u) - 1}{(\text{pH}_o - \text{pH}_u)^2} \right) \quad (6.2-14)$$

Abb. 6.2-1 zeigt drei Beispielfunktionen.

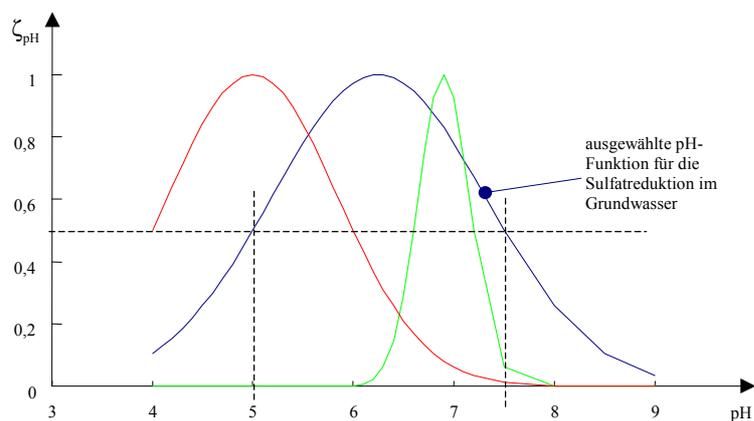


Abb. 6.2-1: Verschiedene pH-Funktionen und die von DGFZ/BTUC (2003) zur Modellierung der Sulfatreduktion im Grundwasser ausgewählte Funktion

Da allerdings kein funktioneller Zusammenhang zwischen pH und Stoffwechselaktivität bekannt ist, lassen sich die Literaturwerte nur mit Einschränkungen auf andere Situationen übertragen.

6.2.5 Einfluss des RedOx-Milieus

Das Redoxpotenzial ist pH-abhängig. Zur Charakterisierung der Redoxbedingungen eines Habitats von Mikroorganismen schlagen KÖHLER & VÖLSGEN (1998) die Verwendung des rH_2 -Wertes vor.

$$rH_2 = \frac{E_h}{0,029V} + 2pH = 2p\varepsilon + 2pH \quad (6.2-15)$$

rH_2 liegt in wässrigen Lösungen zwischen 0 (sauerstofffrei) und 42,6 (sauerstoffgesättigt).

Tab. 6.2-2: rH_2 -Bereiche anaerober Prozesse nach KÖHLER & VÖLSGEN (1998).

Prozess	Vertreter	rH_2 Bereich
Desulfurikation	<i>Desulfovibrio</i>	6 - 20
Denitrifikation	<i>Pseudomonas</i>	10 - 30
Fe-/Mn-Reduktion	<i>Pseudomonas, Alteromonas</i>	15 - 25
Fäulnis (Proteine)	<i>Clostridium</i>	0 - 5
Gärung (Kohlehydrate)	<i>Saccharomyces</i>	10 - 15

Biochemische Redoxprozesse laufen jeweils in bestimmten rH_2 -Bereichen ab

6.2.6 Reaktionsmechanismen mit mehreren Substraten

Mikroorganismen können auch unter Verwertung verschiedener Kohlenstoffquellen wachsen. BRANDT et al. (2003) entwickelten Modellvorstellungen zur Beschreibung des Abbau vieler Substrate gleichzeitig. Sie definierten dazu eine Enzymeinheit SU (synthesizing unit), das mit verschiedenen Substraten Komplexe bildet und abbaut. Erläutert wird ein -Komponenten-Substrat aus A und B die zu C reagieren. Dabei kann die Enzymeinheit sowohl mit jedem Substrat als auch mit beiden gleichzeitig reaktive Komplexe bilden. In diesem Falle treten vier Species von SU auf, deren Anteile θ_i angibt.

Der Abbau lässt sich in vier Typen einteilen:

- Die Substrate gelten als substituierbar, wenn sie unabhängig voneinander zu C umgesetzt werden können und
- komplementär, wenn beide in einem stöchiometrischen Verhältnis reagieren.

Diese Prozesse können

- parallel oder
- sequenziell ablaufen.

Diese Varianten zeigt Abb. 6.2-2.

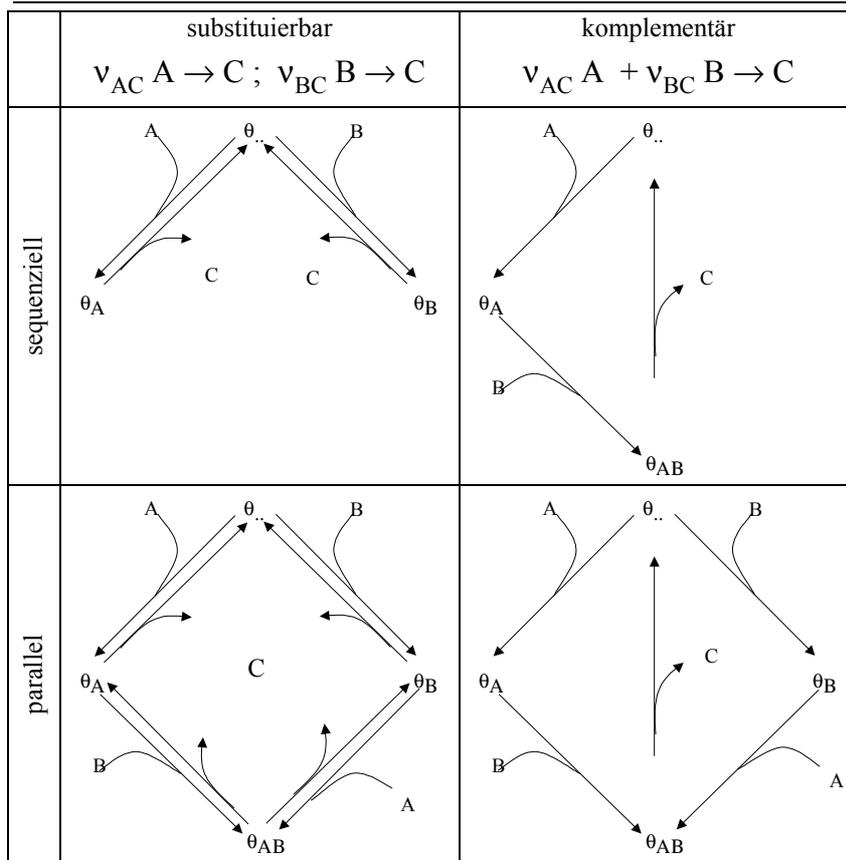


Abb. 6.2-2: Transformation von zwei Substraten A und B zum Biomasseprodukt C

Entsprechend des Reaktionsmechanismus ist das Differenzialgleichungssystem für die Reaktionsgeschwindigkeiten zu formulieren.

6.2.7 Instationäre Wachstumskinetik

In der Biotechnik wurde beobachtet, dass bei Änderungen der Wachstumsbedingungen deren Einfluss auf die Wachstumsrate mit zeitlicher Verzögerung erfolgen kann. Der instationäre kinetische Ansatz ist zweiter Ordnung (HEKMAT 2002):

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial t^2} + 2 \frac{D_\mu}{T_\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{1}{t^2} \cdot (\mu_s - \mu) \quad (6.2-16)$$

Der aktuelle Wert von $\mu(t)$ läuft dem stationären Wert μ_s hinterher, wobei T_μ eine charakteristische Verzugszeitkonstante und D_μ eine Dämpfungskonstante darstellen. Die Parameter der Gl.(6.2-16) sind aus Versuchsdaten anzupassen. Bei industriellen biotechnischen Reaktoren lagen T_μ im Bereich von 2 bis 6 Tagen und D_μ unter 0,5. Bis zur Einstellung des neuen stationären Zustandes konnten dabei mehrere Tage vergehen. Prozesse mit Produkthemmung konnten durch eine pulsierende Betriebsweise effektiver gestaltet werden.

HEKMAT (2002) weist in diesem Zusammenhang auf die Deborah-Zahl Gl.(6.2-17) hin,

$$De = \frac{t_{\text{relax}}}{t_{\text{Extern}}} \quad (6.2-17)$$

als Quotienten aus der charakteristischen Relaxationszeit und der Zeitkonstante für die Änderung der Umgebungsbedingungen.

Anlage 3 enthält eine Zusammenstellung recherchierter kinetischer Daten für biochemische Prozesse.

7 Durchströmte körnigen Medien

7.1 Modellreaktoren als Raumfilter

7.1.1 Analogien zwischen technischer und naturnaher Prozessführung der Filtration über körnige Medien

Unter Filtration wird vielfach hauptsächlich nur die Partikelentfernung aus Suspensionen verstanden. HANCKE (1991) bemerkte zur Beschreibung von Filtrationsprozessen:

... Auch in der Theorie ist man seit den Anfängen der Darcyschen Filtrationsgleichung weitergekommen. Allerdings fehlt bis heute die Brücke von der Theorie zur praktischen Anwendung. Die verbesserten theoretischen Erkenntnisse tragen heute weder zur sicheren Dimensionierung noch zu besseren Filtrationsergebnissen bei...

Für die Betrachtung (bio)chemischer Reaktionen in körnigen Medien trifft diese Aussage heute nur eingeschränkt zu.

Nachfolgend wird versucht eine Schnittstelle zwischen Prozessen im Grundwasserstrom, technischen Wasseraufbereitungsprozessen und chemischer Verfahrenstechnik zu formulieren. Dabei konnten nicht alle Aspekte jedes Fachbereiches berücksichtigt werden. Weiterführende Modellansätze sind u.a. zu finden:

- *Grundwasserhydraulik*: BUSCH et al. (1993), DAVID (1998)
- *Chemische Verfahrenstechnik*: HAGEN (1993)
- *Geochemische Verfahrenstechnik*: APPELO (1999), PARKHURST & APPELO (1999), MERKEL et al. (2002)
- *Verfahrenstechnik der Wasseraufbereitung* KITTNER et al. (1975), SONTHEIMER et al. (1985), HANCKE (1991)

Technische Filter bestehen in der Regel aus einem mit den Filtermaterialien (Filtermedium) gefüllten Behälter durch den das zu behandelnde Wasser geleitet wird. Analog lässt sich ein von Infiltrat oder Grundwasser durchströmter Bereich des Grundwasserleiters betrachten.

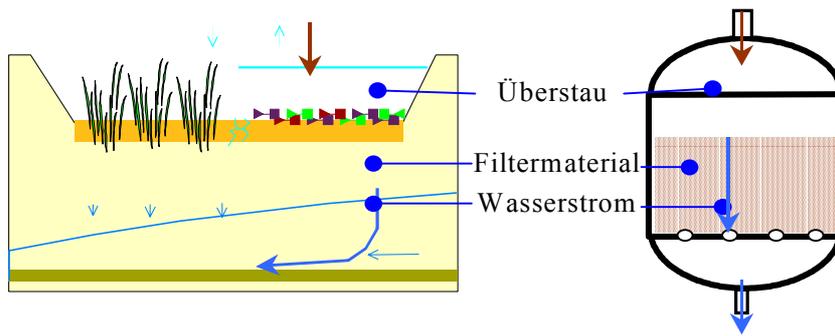


Abb. 7.1-1: Vergleich eines Infiltrationsbeckens (gesättigte Strömung) mit einem Druckfilter

Die sich im Porensystem der Filtermaterialien abspielenden Prozesse können in natürlichen wie auch in technischen Reaktoren mit einheitlichen Methoden beschrieben werden. Technische Anlagen sind im Vergleich zu natürlichen Reaktoren in Aufbau und Betriebsweise meist einfacher gestaltet.

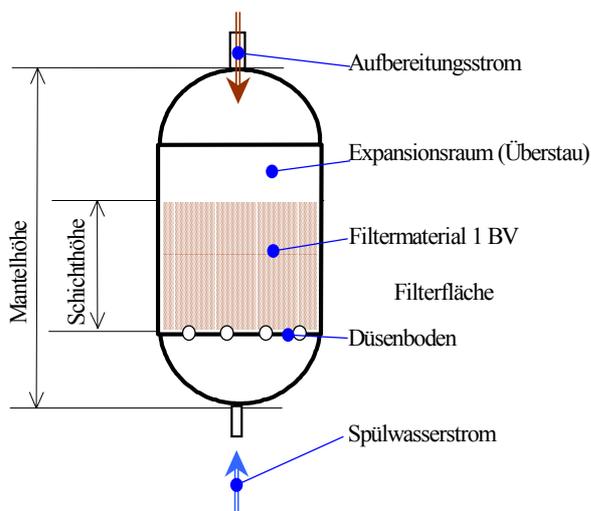


Abb. 7.1-2: Schema eines abwärts betriebenen (Druck-) Filters

Die Begriffe zur makroskopischen Beschreibung werden aus der Technik übernommen. Sie lassen sich auf Grundwasserleiter übertragen. Das Reaktorvolumen nach Gl.(7.1-3) berechnet sich aus dem durchströmten Querschnitt (Gl.(7.1-2)) und dem betrachteten Fließweg (Gl.(7.1-1)).

- Schichtlänge, -höhe Fließstrecke L m (7.1-1)
- Filterfläche Strömungsquerschnitt A_F m^2 (7.1-2)
- Reaktorvolumen V_R m^3 (7.1-3)

Das Reaktorvolumen wird auch Filterbettvolumen BV genannt:

- Bettvolumen $BV = A_F \cdot L$ m^3 (7.1-4)

Der Porenvolumenanteil n_p hängt von der jeweiligen Lagerungsdichte des Filtermaterials ab und ist selten exakt bekannt.

- Porenvolumen, Porosität effektives Porenvolumen n_p 1, % (7.1-5)

Strömung:

- Durchfluss Q_F m³/h (7.1-6)

Die Filtergeschwindigkeit v_f bezieht dabei sich auf den leeren Filter:

- Filtergeschwindigkeit $v_f = \frac{Q_F}{A_F}$ m/h (7.1-7)

Bei der Berechnung der Abstandsgeschwindigkeit wird dagegen das Porenvolumen berücksichtigt:

- Abstandsgeschwindigkeit $v_A = \frac{n_p \cdot L}{v_F}$ m/h (7.1-8)

Die effektive Kontaktzeit berücksichtigt das Porenvolumen und gibt damit die wahre mittlere Aufenthaltszeit im Filterbett an. Die Raumzeit (Gl.(7.1-9)) bezieht sich dagegen auf das Reaktorvolumen:

- fiktive Verweilzeit, Raumzeit $t_F = \frac{BV}{Q_F} = \frac{L}{v_f}$ h (7.1-9)

Die markantesten Unterschiede zwischen natürlichen und technischen Filtrationen liegen vor allem in deren räumlichen und zeitlichen Dimensionen. Tab. 7.1-1 zeigt am Beispiel der Trinkwassergewinnung den Übergang von natürlichen Filtrationsprozessen zur technischen Filtration über körnige Materialien.

Tab. 7.1-1: Übergang zwischen natürlichen und technischen Filtrationen über körnige Medien

Infiltrationsverfahren	v_f	Sättigung ¹	Evaporation/ Niederschlag	Kolmation	Infiltrationsflächen, wenn vorhanden
	Richtwerte				
natürliche Grundwasserneubildung	250 mm/a	u	groß	unbedeutend	natürliche Böden und Biotope
Bodenfilter zur Regenwasserbehandlung	40 m/a	u / g	abnehmend	zunehmend	natürliche gut durchlässige Böden, aufgebrauchte
Grundwasseranreicherung mit niedriger Leistung	0,5 m/d	u / g			
Grundwasserstrom	1 m/d	g	keine	<i>innere K.</i>	Filtersandschichten, bewachsen und unbewachsen
(schnelle) Langsamsandfilter mit Oberflächenregenerierung	10 m/d	g	unbedeutend	verfahrensbestimmend	
Schnellfilter in der Wasseraufbereitung	15 m/h	g	keine	<i>Raumfilter</i>	Filtersande, u.a.

u-ungesättigte, g-gesättigte Vertikalströmung

Die verschiedenen Filtrationsarten unterscheiden sich vor allem in der Größenordnung der Filtergeschwindigkeit bzw. Beaufschlagung und deren Relation zu Nebeneffekten.

Die komplexen Vorgänge lassen sich auf eine eindimensionale Betrachtung des reaktiven Stofftransportes reduzieren, wenn ein weitgehend stationäres Strömungsfeld vorliegt, in das repräsentative Stromröhren eingeordnet werden können. WasserbehandlungsfILTER werden normalerweise homogen durchströmt, so dass auch hier eine Reduktion auf den eindimensionalen Fall sinnvoll ist.

Das durchflossene poröse Medium, in dem die Aufbereitungsreaktionen ablaufen, besteht primär aus einer gerüstbildenden stationären Feststoffphase und die den Porenraum ausfüllenden mobilen und stationären Phasen. Das gesamte System kann aus verschiedenen Phasen aufgebaut sein.

Naturnahe Verfahren nutzen meist die am jeweiligen Standort vorhandenen Materialien. Die erkundeten Bedingungen entscheiden meist über die Eignung des Standortes. In der Wasseraufbereitung werden als Filtermaterialien engklassierte chemisch inerte Körnungen wie Quarzsand / -kies, Hydroanthrazit, Granatsand, Ilmenit, Blähton, Bims und Kunststoffgranulate eingesetzt. Deren Aufbereitungswirkung wird durch ihr Porensystem oder sich bildende aktive Kornbeläge hervorgerufen. Daneben werden auch chemisch aktive Materialien wie Calcit, halbgebrannter Dolomit, Aktivkohle und Ionenaustauscher eingesetzt. (Anforderungen siehe auch BRUMMEL et al. 1990).

7.1.2 Reaktionsräume Phasen und Reaktionen

Abb. 7.1-3 zeigt den Schnitt durch ein gesättigtes Porensystem mit wesentlichen Reaktionsräumen, Phasen und Prozessen:

- Porenkanalströmung mit Stofftransport und Dispersion (Pkt.7.3.2)
- homogenen Reaktionen in der Lösung
- heterogenen Reaktionen mit stationären Phasen (Pkt.7.5)

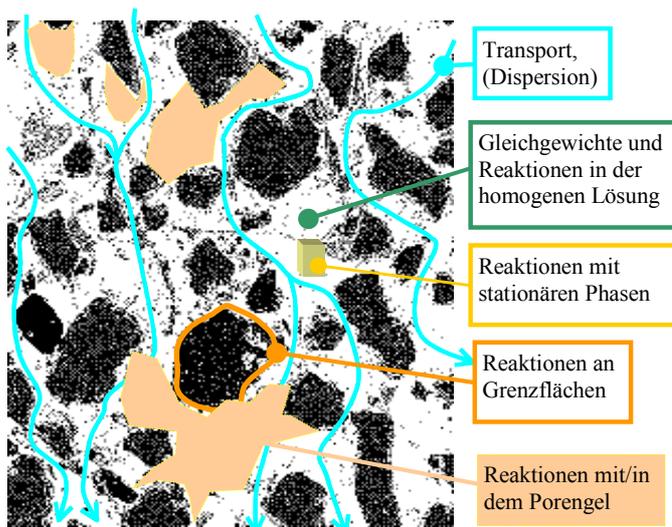


Abb. 7.1-3: Prozesse bei der gesättigten Strömung durch ein Porensystem

Das reale Filtermedium besteht aus:

- gerüstbildenden Feststoffen mit ihren Oberflächen, die das Porensystem bilden und primär den Träger darstellen für:
 - adsorbierte Phasen,
 - Beläge auf der Trägeroberfläche:
 - o Biofilme
 - o Schichten z.B. aus Hydroxiden, Carbonaten, Sulfiden, Tonmineralen und organischen Stoffen, u.a. Huminstoffe
- und den Porenhohlräumen, die teilweise mit den genannten Bestandteilen gefüllt sein können.

Das Porensystem der Filter mit körnigen Materialien und der Porengrundwasserleiter stellt ein komplexes Mehrphasensystem dar. Diese wird gewöhnlich auch als Kontinuum behandelt. Da aber Poren, Korngrößen vor allem in Inhomogenitäten nahe der Maßstabebene des Betrachters liegen, lassen sich keine beliebig kleine Volumen- und Zeitelemente angeben. Die untere Schranke des räumlichen und zeitlichen Auflösungsvermögens stellen das repräsentative Elementarvolumen REV dar. Das REV muss groß im Vergleich zu den charakteristischen Abmessungen der Heterogenitäten (einschließlich Poren- und Korngrößen), und andererseits klein gegenüber dem zu dem Betrachtungsgebiet sein. Daraus leitet sich die repräsentative Elementarzeit REZ ab, wobei die Einstellung lokaler Gleichgewichte mit zu beachten ist. Die Wahl richtet sich nach der Problemstellung, ob z.B. bekannte Heterogenitäten über den Betrachtungsraum gemittelt werden sollen.

Die Phasengrenzflächen müssen nach ihrer Wirkungsspezifität bewertet werden. In biologisch aktiven Sandfiltern /-schichten wirkt die Kornoberfläche als Träger für Biofilme. Die verfügbare Oberfläche entspricht der Kornoberfläche ohne Berücksichtigung des Feinstkorns. Ähnlich verhält es sich mit katalytisch wirkenden Belägen, wie z.B. bei der Enteisung und Entmanganung. In diesen Fällen ist die zu betrachtenden Phasengrenzfläche mit der gerüstbildenden Kornoberfläche weitgehend identisch.

Diese verschiedenen Phasen mit ihren Grenzflächen, die im engsten Porenraum über die Lösungsphase aggregiert sind und miteinander wechselwirken, werden zum *Porenengel* als eine gesonderte Phase zusammengefasst. Es ist als ein Kolloid im Gelzustand, vergleichbar mit Bodenkolloiden, zu verstehen.

Gasphasen im Filtermedium liegen z.B. in der Sickerzone von Infiltrationsanlagen oder bei der sogenannten technischen Trockenfiltration vor. Porenverstopfende Reaktionsprodukte können auf der Oberfläche der Filterschicht abgelagert werden (Kolmation). Porenverstopfende Ablagerungen im Filtermedium werden im Grundwasserleiter als innere Kolmation oder als Raumfilterwirkung bei technischen Prozessen bezeichnet. Je nach Prozessführung kann eine Regenerierung des verstopften Porensystems durch mechanische bzw. hydraulische Maßnahmen (Spülung) vorgenommen werden oder nicht erforderlich sein.

7.1.3 Randbedingungen und Einschränkungen für die zu betrachtenden Modellreaktoren

Werden alle biochemischen Prozesse, einschließlich der reaktiven Komponenten, Phasen und Oberflächen, in einem nulldimensionalen Prozessmodell implementiert, beschreibt dieses Modell einen Batch-Ansatz. Die sich entlang des Fließweges ausbildenden Reaktions- und Vermischungszonen beschreibt ein Transportmodell.

Viele Praxisfälle lassen sich auf eine eindimensionale Stromröhrenbetrachtung reduzieren. Rechentechnisch wird dabei die Stromröhre, in eine der geforderten Auflösung adäquaten Anzahl von Raumelementen, diskretisiert. Jedes Raumelement enthält das Prozessmodell.

Für das Transportmodell werden zunächst folgende Einschränkungen festgelegt:

- Betrachtung eines eindimensionalen Strömungsvorganges (Stromröhre),
- gesättigte annähernd laminare Einphasenströmung.

Aus eindimensionalen Betrachtungen lassen sich zwei- und dreidimensionale Modelle aus den Raumelementen ableiten. Auch die Beschränkung auf nur eine mobile Phase lässt sich durch entsprechende Erweiterungen aufheben (Mehrphasenströmung BUSCH et al. 1993). Mit zunehmender Komplexität erhöht sich der erforderliche Rechenaufwand, so dass mitunter das hier im Mittelpunkt stehende Prozessmodell vereinfacht werden muss.

7.2 Das Korngerüst als ideale Kugelschüttung

7.2.1 Ideale Kugelschüttungen oder Rohrbündel als Prozessmodell für das Filtermaterial

Die Gerüstbildner lassen sich nach Modellen der idealen Kugelschüttung beschreiben. Das Porenkanalsystem kann auf eine ideale Kugelschüttung und/oder ein Rohrbündel übertragen (Abb. 7.2-1) werden, die ein gleiches Porenoberflächen-Volumen-Verhältnis zwischen den Systemen aufweisen (Äquivalenzkriterium). Dadurch ist der Kugeldurchmesser der idealen Kugelschüttung oder der Rohrdurchmesser des Rohrbündels festgelegt. Beide Betrachtungsweisen sind untereinander austauschbar. Gut durchlässige Grundwasserleiter und technische Filtermaterialien lassen sich relativ einfach auf diese Modellsysteme übertragen. In idealen Kugelschüttungen kann das REV nicht kleiner als deren Elementarzelle sein.

Die mikroskopische Modellierung des Fluidflusses und des Transportes in der Dimension des Porenraumes ist über generierte Kugelpackungen grundsätzlich möglich (ENZMANN 2000). Diese Untersuchungen laufen aber noch in der Grundlagenforschung.

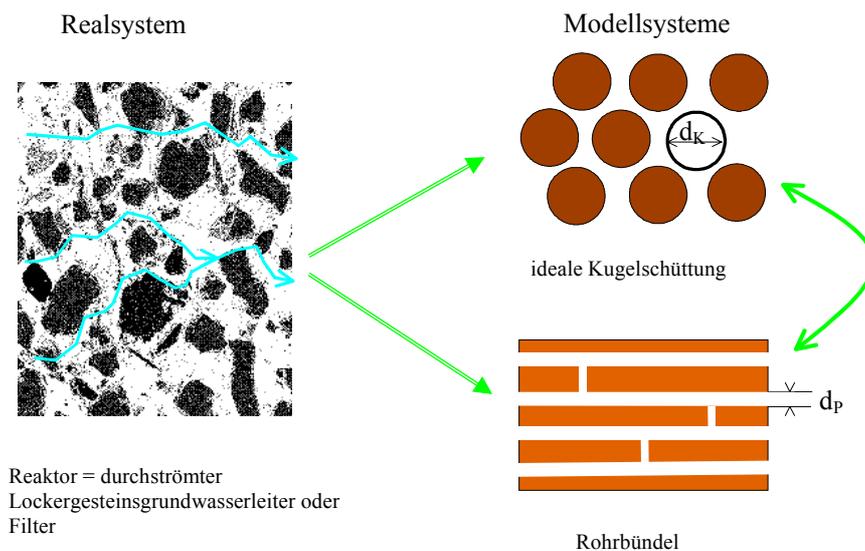


Abb. 7.2-1: Übertragung eines gesättigt durchströmten Reaktors auf die Prozessmodelle einer idealen Kugelschüttung und eines Rohrbündels

Die ideale Kugelschüttung charakterisiert der für alle Kugeln gleiche Durchmesser, in der Verfahrenstechnik auch als Sauter-Durchmesser bezeichnet. Dieser äquivalente Kugeldurchmesser ist derjenige Kugeldurchmesser des Teilchenkollektivs, bei dem eine homogene Kugelschüttung gleicher Volumensumme die gleiche Teilchenoberfläche besitzt. Für eine Probemasse m_{pr} aus n kugelförmigen Teilchen mit dem Durchmesser d_K berechnet sich die spezifische massebezogene Phasengrenzfläche O_{ges} der idealen Kugelschüttung nach Gl.(7.2-1) aus der Summe der Kugeloberflächen,

$$O_{ges} = m_{pr} \cdot O_{sp} = n \cdot \pi \cdot d_K^2 \quad (7.2-1)$$

wobei sich die Anzahl der Teilchen n aus deren Gesamtmasse einer Probe m_{pr} , deren Korn-(Feststoff-)dichte ρ_{SS} und dem Kugelvolumen eines Teilchens nach Gl.(7.2-3) berechnet:

$$n = \frac{6 \cdot m_{pr}}{\rho_{SS} \cdot \pi \cdot d_K^3} \quad (7.2-2)$$

Die spezifische Oberfläche der Teilchen ist nach Gl.(7.2-3) umgekehrt proportional zu ihrem Durchmesser und ihrer Korndichte:

$$O_{sp} = \frac{6}{d \cdot \rho_{SS}} \quad (7.2-3)$$

Die gleiche Relation gilt zwischen spezifischer Oberfläche von Würfeln und deren Kantenlänge.

Die gesamte innere Oberfläche O_{ges} [m^2] eines Filters mit dem Volumen V_R berechnet sich nach Gl.(7.2-4) aus dem Kugeldurchmesser d_K unter Berücksichtigung des spezifischen Porenvolumens n_p (MAECKELBURG 1978):

$$O_{\text{ges}} = \rho_{\text{SS}} \cdot O_{\text{Sp}} \cdot A_{\text{F}} \cdot L = \frac{6 \cdot (1 - n_{\text{p}}) \cdot L}{d_{\text{K}} \cdot n_{\text{p}}} \cdot A_{\text{F}} \quad (7.2-4)$$

Auf die Filterfläche A_{F} normiert ergibt sich O_{F} [m^2/m^2] Gl.(7.2-5):

$$O_{\text{F}} = \frac{6 \cdot (1 - n_{\text{p}}) \cdot L}{d_{\text{K}}} \quad (7.2-5)$$

Für das Rohrbündelmodell mit zylindrischen Porenkanälen (Abb. 7.2-1) wird deren Porendurchmesser nach Gl.(7.2-6) berechnet:

$$d_{\text{p}} = \frac{n_{\text{p}} \cdot \text{BV}}{O_{\text{ges}} \cdot A_{\text{F}}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{n_{\text{p}}}{(1 - n_{\text{p}})} \cdot d_{\text{K}} \quad (7.2-6)$$

Analog der idealen Kugelschüttung stimmen Porenvolumen und innere Oberfläche mit dem Originalsystem überein.

Je mehr bindige und feinkörnige Komponenten die Lockergesteine und Erdstoffe enthalten, desto schwieriger wird die Formulierung eines entsprechenden Modellsystems.

Die Korngrößenverteilung von technischen Filtermaterialien wird durch Trockensiebung bestimmt. Die grafische Darstellung der Siebanalyse erfolgt als Sieb(summen)linie indem der kumulierte relative Siebdurchgang gegen den Logarithmus der jeweiligen Maschenweite aufgetragen wird (z.B. nach DVGW Arbeitsblatt W113, DVGW Regelwerk 1983).

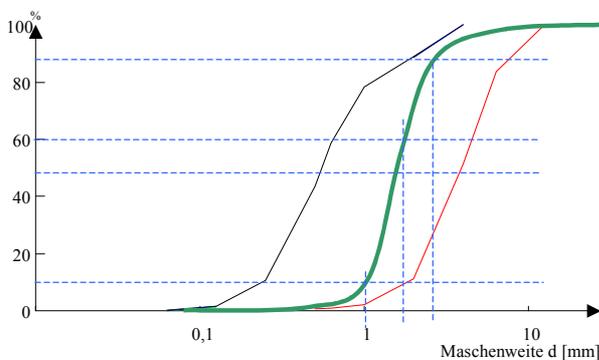


Abb. 7.2-2: Siebkurven von körnigen Materialien, (Filtermaterial 1/2 mm grün)

Die Kornverteilungskurve lässt sich über statistische Größen beschreiben, bei denen Perzentile $d_{x\%}$ der Kornverteilung zur Berechnung der Kenngrößen nach Gl. (7.2-7) bis Gl.(7.2-11) eingesetzt werden:

Mediane Korngröße d_{50} (7.2-7)

mittlerer Korndurchmesser $d_w = \frac{d_{10} + d_{90}}{2}$ (7.2-8)

$$\text{Ungleichförmigkeit } U \quad U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (7.2-9)$$

$$\text{Sortierung } S \quad S = \sqrt{\frac{d_{75}}{d_{25}}} \quad (7.2-10)$$

$$\text{Schiefe } S_K \quad S_K = \frac{d_{25} + d_{75}}{d_{50}^2} \quad (7.2-11)$$

Für engklassierte Schüttungen berechnet sich der wirksame Korndurchmesser als arithmetisches Mittel der Korngrenzen (d_{10} und d_{90}) nach Gleichung (7.2-8) unter Voraussetzung von $U < 1,5$. Das entspricht in der Regel Ober- und Unterkornanteilen $< 5 \dots 10\%$. In diesem Fall weicht diese Größe nur wenig von der medianen Korngröße ab. Als hydraulisch wirksamer Korndurchmesser von natürlichen Materialien wurden von BUSCH et al. (1993) der d_{10} in Verbindung mit ungleichförmigkeitsabhängigen Korrekturfaktoren beschrieben.

7.2.2 Schätzung des äquivalenten Kugeldurchmessers aus Siebanalysen

Über die Berechnung dieses wirksamen Korndurchmessers wird für die reale Kornverteilung der Korndurchmesser eines idealen Kugelschüttungsmodells erhalten. Einheitliche Korndichte vorausgesetzt, beschreibt die Kornverteilung als Funktion des Durchmessers den jeweiligen Massenanteil einer Körnung bis zum angegebenen Durchmesser:

$$\frac{m(d)}{m_{pr}} = F(d) = \int_0^d f(d) \cdot \partial d \quad (7.2-12)$$

Die Sieblinie stellt die integrierte Verteilungsfunktion dar:

$$f(d) = \frac{\partial}{\partial d} \left(\frac{m(d)}{m_{pr}} \right) \quad (7.2-13)$$

Analog lässt sich die spezifische Oberfläche eines Kornbereiches berechnen:

$$O_{sp} = \int_{m=0}^{m_{pr}} \frac{6}{d \cdot \rho_{ss}} \cdot \frac{\partial m}{m_{pr}} = \int_{d=0}^{\infty} \frac{6}{d \cdot \rho_{ss}} \cdot f(d) \cdot \partial d \quad (7.2-14)$$

Aus O_{sp} folgt nach Gl.(7.2-3) der Kugeldurchmesser.

Das DVGW-Arbeitsblatt W 210 empfiehlt für Filtermaterialien ein grafisches Auswerteverfahren der Siebkurve. KOCH et al. (2002) geben eine numerische Berechnung des Integrals in Gl.(7.2-3) (Gl.(7.2-15)) an:

$$\frac{6}{d_w} = \frac{0,4}{d_{95}} + \frac{0,5}{d_{90}} + \frac{1,6}{d_{70}} + \frac{0,8}{d_{50}} + \frac{1,6}{d_{30}} + \frac{0,44}{d_{10}} + \frac{0,16}{d_8} + \frac{0,09}{d_6} + \frac{0,2}{d_{3,5}} + \frac{0,05}{d_1} \quad (7.2-15)$$

Gl. (7.2-15) berücksichtigt besonders den Feinkornanteil mit hoher Körnungsoberfläche bis zu 1 % Siebdurchgang und wurde zur Bewertung von Filtermaterialien in Schnell-

und Langsamfiltern entwickelt. Diese Materialien enthielten wegen der technologisch bedingten Spülungen oder Sandwäschen keine zu berücksichtigenden bindigen Anteile.

Bei den engklassierten Schüttungen berechnet sich der wirksame Korndurchmesser d_w mit ausreichender Genauigkeit aus dem arithmetischen Mittel der Korngrenzen.

7.2.3 Porenvolumen

Die in natürlichen Medien enthaltenen Feinkorn-, Schluff- und Tonkomponenten sind meist im Porensystem eingelagert und verringern das freie Porenvolumen. Das Porenvolumen hängt auch von der Lagerungsdichte der Schüttung ab. Nach einer Filterspülung ist das Material aufgelockert. Das DVGW-Arbeitsblatt W 210 gibt für die Bestimmung des relativen Porenvolumens die Näherung nach Gleichung (7.2-16) an:

$$n_p = a + b \cdot U^c \quad (7.2-16)$$

mit den Konstanten in Tab. 7.2-1.

Tab. 7.2-1: Konstanten der Gleichung (7.2-16)

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

oder folgende Richtwerte $n_p \approx$

- 0,40 bei rückspülbaren Schnellfiltern (lockere Lagerung, engklassiert) und
- 0,30 bei Langsamfiltern (dichte Lagerung, ungleichförmig)
- 0,2 ...0,35 für Grundwasserleiter (Erkundung dringend empfohlen)

Diese Richtwerte liegen im Bereich von geometrischen Berechnungen (BUSCH et al. 1993) oder statistisch generierten Kugelpackungen (ENZMANN 2000).

7.3 Prozesse in Kugelschüttungen

7.3.1 Laminare Strömung durch ideale Kugelschüttungsreaktoren (Darcy-Bereich)

Bei laminarer Durchströmung eines Filters ist die Strömungsgeschwindigkeit dem Druckgefälle proportional (Darcy-Bereich, Gl.(7.3-1)) mit dem Durchlässigkeitsbeiwert k_f als Faktor. Die Druckverlusthöhe (Strömungswiderstand) wird in technischen Systemen Filterwiderstand h_f und in natürlichen Systemen Potenzialgefälle Δh bezeichnet:

$$v_f = k_f \cdot \frac{h_f}{L} \quad (7.3-1)$$

Der Filterwiderstand unverschmutzter Sandfilter berechnet sich unter Zugrundelegung laminarer Strömungsverhältnisse (Darcy-Bereich) nach MAECKELBURG (1978). Dabei

ist auch der als Tortuosität bezeichnete Umweg als Faktor f_L (in idealen Kugelschüttungen $f_L \approx 1,5$) mit zu berücksichtigen:

$$h_f = 72 \cdot \frac{v}{g} \cdot \frac{f_L^2 (1 - n_p)^2}{n_p^3} \frac{v_f \cdot L}{d_K^2} \quad (7.3-2)$$

Gl.(7.3-2) ist auch als Karmann-Kozeny-Gleichung bekannt. Durch Einsetzen der kinematischen Viskosität bei 10°C und der Erdbeschleunigung g wird die Arbeitsgleichung (7.3-3) erhalten:

$$h_f = 2,65 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}^2 \cdot \text{m}}{\text{m} \cdot \text{m} / \text{h}} \cdot \frac{v_T}{v_{10^\circ\text{C}}} \frac{f_L^2 (1 - n_p)^2}{n_p^3} \frac{v_f \cdot L}{d_K^2} \quad (7.3-3)$$

Die durchgeflossene Wassersäule H berechnet sich aus dem Integral der Filtergeschwindigkeit nach der Zeit nach Gl.(7.3-4):

$$H(t) = \int_0^t v_f dt \quad (7.3-4)$$

Im einfachsten Fall bei konstanter Filtergeschwindigkeit (technische Anwendungen) gilt Gl.(7.3-5):

$$H(t) = v_f \cdot t \quad (7.3-5)$$

Diese Größe gibt die behandelte Wassersäule, bezogen auf den Fließquerschnitt an.

7.3.2 Bilanzierung von homogenen und heterogenen Reaktionen in idealen Reaktormodellen

Bei der Bilanzierung von Reaktionen ist zunächst zwischen homogen in der Lösung ablaufenden Reaktionen und an Phasengrenzflächen ablaufenden Reaktionen zu unterscheiden. Für die zu betrachtenden eindimensional strömenden Systeme wird die allgemeine Bilanzgleichung (7.3-6) angewandt:

$$\text{Konzentrationsänderung} = \text{Konvektionsglied} + \text{Diffusionsglied} + \text{Reaktionsglied} \quad (7.3-6)$$

das entspricht

$$\dot{c} = \left(\frac{\partial}{\partial t} c \right)_L = -\text{div}(\vec{v} \cdot c) + \text{div}(D \cdot \text{grad}(c)) + r \quad (7.3-7)$$

mit

- \vec{v} = Geschwindigkeitsvektor
- D = Diffusionskoeffizient (auch als Vektor)
- r = Reaktionsgeschwindigkeit, Quellen, Senken

Im Porensystem gilt für das Konvektionsglied bei eindimensionaler Strömung:

$$-\operatorname{div}(\vec{v} \cdot \mathbf{c}) = \frac{v_f}{n_p} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (7.3-8)$$

Die Rückvermischung (Dispersion) wird im Prozessmodell nicht berücksichtigt. Es gilt damit für das Diffusionsglied Gl.(7.3-9):

$$\operatorname{div}(\mathbf{D} \cdot \operatorname{grad}(c)) = 0 \quad (7.3-9)$$

Das Reaktionsglied r setzt sich aus der homogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_h und heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_o an der Oberfläche zusammen. Der Einfluss der heterogenen Reaktionskomponente wird durch das Oberflächen/Lösungsvolumen-Verhältnis nach Gl.(7.3-10) bestimmt:

$$r = \frac{O_{\text{ges}}}{V_w} \cdot r_o + r_h \quad (7.3-10)$$

V_w = Volumen der flüssigen Phase (Wasser)

Damit nimmt die allgemeine Bilanzgleichung die Form von Gl.(7.3-11) für die mobile Phase an:

$$\dot{c} = \left(\frac{\partial}{\partial t} c \right)_L = -\frac{v_f}{n_p} \cdot \frac{\partial c}{\partial L} + 0 + \frac{O_{\text{ges}}}{V_w} r_o + r_h \quad (7.3-11)$$

Gl. (7.3-11) gilt zunächst für durchströmte poröse Materialien, lässt sich aber auch auf quasi-0-dimensionale Laborreaktoren (z.B. Batch- oder Kreislaufreaktoren) übertragen und es entfällt der Konvektionsterm:

$$\dot{c} = \left(\frac{\partial}{\partial t} c \right)_L = 0 + 0 + \frac{O_{\text{ges}}}{V_w} r_o + r_h \quad (7.3-12)$$

Im stationären Fall einer durchströmten Fließstrecke ohne Rückvermischung gilt andererseits Gl.(7.3-13):

$$\dot{c} = \left(\frac{\partial}{\partial t} c \right)_L = 0 \quad (7.3-13)$$

Das sich einstellende stationäre Konzentrationsprofil genügt Gl. (7.3-14):

$$\frac{\partial c}{\partial L} = -\frac{n_p}{v_f} \cdot \left(\frac{O_{\text{ges}}}{V_w} r_o + r_h \right) \quad (7.3-14)$$

Gl. (7.3-12) und Gl. (7.3-14) sind über die Substitution Gl. (7.3-15) ineinander überführbar:

$$\begin{aligned} v_f \cdot t &= n_p \cdot L \\ \partial t &= \frac{n_p}{v_f} \partial L \end{aligned} \quad (7.3-15)$$

Unter der Bedingung, dass die Reaktion in der homogenen Lösung vernachlässigbar ist, gilt:

$$\frac{O_{\text{ges}}}{V_w} r_o \gg r_h \quad (7.3-16)$$

Aus Gl. (7.3-12) folgt nach Integration (7.3-17):

$$\int_{c_0}^c \frac{\partial c}{r_o} = \int_0^t \frac{O_{\text{ges}}}{V_w} \cdot \partial t = \frac{O_{\text{ges}}}{V_w} \cdot t \quad (7.3-17)$$

Den linken Term bestimmen der Reaktionsverlauf einschließlich Stöchiometrie. Im rechten Term, dem Filtrationsparameter FP nach Gl.(7.3-18), sind die geometrischen Randbedingungen des Filters mit der Reaktionszeit zusammengefasst. Unter gleichen hydrochemischen Voraussetzungen gibt der Filtrationsparameter FP den Reaktionsfortschritt an. Damit können unterschiedliche Filtergeometrien in kontinuierlicher oder diskontinuierliche Betriebsweise miteinander verglichen werden. Über die Transformation nach Gl.(7.3-15) lässt sich FP auch auf stationäre Konzentrationsprofile strömender Medien (Gl.(7.3-18)) anwenden:

$$FP = \frac{O_{\text{ges}}}{V_w} t = \frac{O_{\text{ges}} \cdot n_p \cdot L}{V_w \cdot v_f} = \int_{c_0}^c \frac{\partial c}{r_o} \left[\frac{h}{m} \right] \quad (7.3-18)$$

Aus Gl. (7.3-12) und unter Beachtung von Gl. (7.3-16) wird für die Reaktionsgeschwindigkeit an der Kornoberfläche r_o abgeleitet:

$$\begin{aligned} \partial c &= r_o \cdot \partial FP \\ r_o &= \frac{\partial c}{\partial FP} \end{aligned} \quad (7.3-19)$$

In idealen Kugelschüttungen gilt für die spezifische Oberfläche Gl.(7.2-4). Das Lösungsvolumen entspricht dem Porenvolumen und daraus ergibt sich die Definitionsgl.(7.3-20) des Filtrationsparameters, für Oberflächenreaktionen in idealen durchströmten Kugelschüttungen:

$$FP = \frac{6 \cdot (1 - n_p)}{d_K \cdot v_f} \cdot L = \frac{6 \cdot (1 - n_p)}{d_K \cdot n_p} \cdot t \quad (7.3-20)$$

Gl. (7.3-20) ist für den Vergleich der Wirkungen verschiedener Aufbereitungsfilter untereinander und mit der Bodenpassage (s. Pkt.7.5 und Pkt.11) geeignet.

7.3.3 Stoffübergangskinetik an Phasengrenzflächen in Kugelschüttungen

7.3.3.1 Transportkontrollierter Stoffübergang

APPELO & POSTMA (1993) berechnen den Stoffstrom j bei der Lösung/Fällung eines Minerals mit der aktuellen Masse m in der Probe allgemein aus einem massen (F)- und konzentrationsspezifischen (g) Term Gl. (7.3-21), die sowohl Transport als auch Oberflächenreaktionen enthalten können. Diese Formulierung kann auf beliebige Oberflächenreaktionen erweitert werden:

$$j = \frac{\partial n}{\partial t} = F(m) \cdot g(c) \quad (7.3-21)$$

Bei einer transportkontrollierten Reaktion entsprechend Abb. 7.3-1 bestimmt die Diffusion durch einen Grenzfilm zwischen der Feststoffoberfläche mit eingestellter Konzentration c_s an der Phasengrenzfläche und der Konzentration in der freien Lösung c den Stoffstrom.

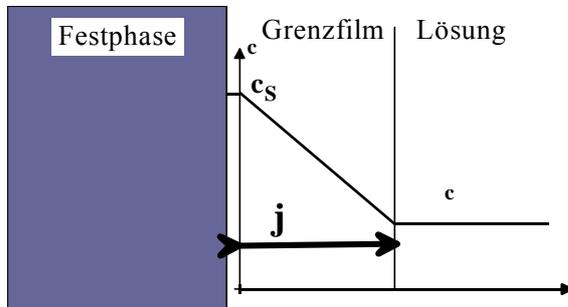


Abb. 7.3-1: Filmdiffusion an der Phasengrenzfläche eines sich lösenden Stoffes

Der konzentrationsspezifische Term $g(c)$ ergibt sich nach dem 1. FICKSchen Gesetz (SONTHEIMER et al. 1985) aus dem Produkt des molekularen Diffusionskoeffizienten D_f mit dem Konzentrationsgradienten (δ Diffusionsschicht) und bezieht sich auf die Oberfläche der reagierenden Festphase:

$$g(c) = D_f \frac{c_s - c}{\delta} \quad (7.3-22)$$

Der massenspezifische Term $F(m)$ beschreibt den Zusammenhang zwischen Masse und Festphasenoberfläche, welcher dem Produkt der spezifischen Oberfläche O_s und der Masse m_{pr} entspricht:

$$F(m) = O_s \cdot m_{pr} \quad (7.3-23)$$

Eingesetzt in Gl. (7.3-21) erhält man für den Stoffstrom Gl.(7.3-24):

$$j = O_s \cdot m_{pr} \cdot \frac{D_f}{\delta} (c_s - c) \quad (7.3-24)$$

Der molekulare Diffusionskoeffizient und die Filmdicke werden im Stoffübergangskoeffizienten β in Gl.(7.3-25) zusammengefasst:

$$\beta = \frac{D_f}{\delta} \quad (7.3-25)$$

Der Stoffübergangskoeffizient ist über die Filmdicke strömungsabhängig.

7.3.3.2 Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten aus dem Strömungszustand

SONTHEIMER et al. (1985) beschrieben den Stoffübergangskoeffizienten durch eine hydraulische Ähnlichkeitsbeziehung der Reynolds-(Re), Schmidt-(Sc) und Sherwood-Zahlen(Sh). Die Reynoldszahl Gl.(7.3-26) charakterisiert den Strömungszustand:

$$Re = \frac{d \cdot v_f}{\nu} \quad (7.3-26)$$

Mit

der charakteristischen Länge d und
der kinematischen Viskosität ν .

Die Definition der charakteristischen Länge d kann auf verschiedene Weise erfolgen. Für Filterschüttungen aus körnigen Materialien eignet sich die Definition der Reynoldszahl nach Gl. (7.3-27):

$$Re = \frac{d_k \cdot v_f}{(1 - n_p) \cdot \nu} \quad (7.3-27)$$

Dabei wird indirekt der mittlere Durchmesser der durchströmten Poren als charakteristische Länge analog Gl.(7.2-6) verwendet. Der streng laminare Strömungsbereich erstreckt sich bis $Re \leq 1-10$ (DAVID 1998). Darauf folgt der Übergang zu turbulenten Strömungsverhältnissen.

Die Schmidt-Zahl, Gl.(7.3-28), ist der Quotient aus kinematischer Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten:

$$Sc = \frac{\nu}{D_f} \quad (7.3-28)$$

In wässrigen Medien liegen die Diffusionskoeffizienten anorganischer Ionen in der Größenordnung um $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Die Schmidt-Zahl liegt zwischen 2000 (10°C) und 1400 (25°C).

Den Stoffübergang charakterisiert die Sherwood-Zahl, Gl.(7.3-29):

$$Sh = \frac{\beta \cdot d}{D_f} = \frac{d}{\delta} \quad (7.3-29)$$

Die in der Sherwood-Zahl enthaltene Grenzschichtdicke δ wird vom Strömungszustand bestimmt. SONTHEIMER et al. (1985) gibt von Williamson vorgeschlagene Beziehungen (7.3-30) auch für niedrige Reynoldszahlen an:

$$\begin{aligned} Sh(\text{Williamsa}) &= 0,442 \cdot n_p \cdot Re^{0,69} \cdot Sc^{0,42} & 125 < Re < 5000 \\ Sh(\text{Williamsb}) &= 2,4 \cdot n_p \cdot Re^{0,34} \cdot Sc^{0,42} & 0,08 < Re < 125 \end{aligned} \quad (7.3-30)$$

WORCH (1993) stellt eine Reihe von empirischen Beziehungen zur Berechnung der Sherwood-Zahl für die Berechnung von Aktivkohledurchbruchkurven zusammen. Im Bereich technischer Filtrationsvorgänge, zu der auch die Kornkohlefiltration gehört, liefern diese Beziehungen beinahe übereinstimmende Sherwod-Zahlen. Gl.(7.3-31). (Ohashi et al. zit. in WORCH 1993), Gl.(7.3-31)) begrenzen den Stoffübergang bei sehr niedrigen Strömungen auf $Sh \geq 2$:

$$\begin{aligned} Sh &= 2 + 1,58 \cdot Re^{0,4} \cdot Sc^{1/3} & 0,001 < Re < 5,8 \\ Sh &= 2 + 1,21 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{1/3} & 5,8 < Re < 500 \end{aligned} \quad (7.3-31)$$

Die Untersuchungen von PREUB (1999) ergaben dennoch niedrigere Werte.

$$\text{Sh} = 2,01 \cdot n_p \cdot \text{Re}^{0,68} \cdot \text{Sc}^{0,42} \quad 0,008 < \text{Re} < 0,05 \quad (7.3-32)$$

Für den Grenzbereich $\text{Re} \rightarrow 0$ führten PFEFFER & HAPPEL (1964) eine vom Porenvolumen abhängige Lückengradfunktion ein, die die untere Grenze für die Sherwoodzahl Sh_0 bestimmt. Im Bereich $0,25 < n_p < 0,75$ lassen sich deren Beziehungen noch weiter vereinfachen zu (7.3-33):

$$\text{Sh}_0 = 16,5 \cdot (0,12 + n_p) = 6 \dots 14 \quad (7.3-33)$$

Diese untere Grenze wurde bereits in den Untersuchungen von PREUB (1999) unterschritten. Für die Anwendung auf Filtervorgänge und Strömungen im Grundwasserleiter wird aus diesen empirischen Beziehungen eine effektive Sherwood-Zahl Sh_{eff} nach Gl.(7.3-34) ausgewählt. Damit werden Unstetigkeiten vermieden, auch wenn die Gültigkeitsgrenzen nicht immer exakt eingehalten werden:

$$\text{Sh}_{\text{eff}} = \min(\max(\text{Sh}_{\text{Ohashi}}, \text{Sh}_{\text{Preub}}), \text{Sh}_{\text{Preub}}(\text{Re} = 0,005)) \quad (7.3-34)$$

Die maximale Sherwood-Zahl nach den Gln.(7.3-31) entspricht dem gerade gültigen Bereich. Für kleine Re wird die Berechnung nach Gl. (7.3-32) vorgenommen, wobei $\text{Sh}_0(\text{Re}=0,005)$ als untere Grenze (willkürlich) nur knapp unter dem experimentell von PREUB (1999) untersuchten Strömungsbereich festgelegt wird.

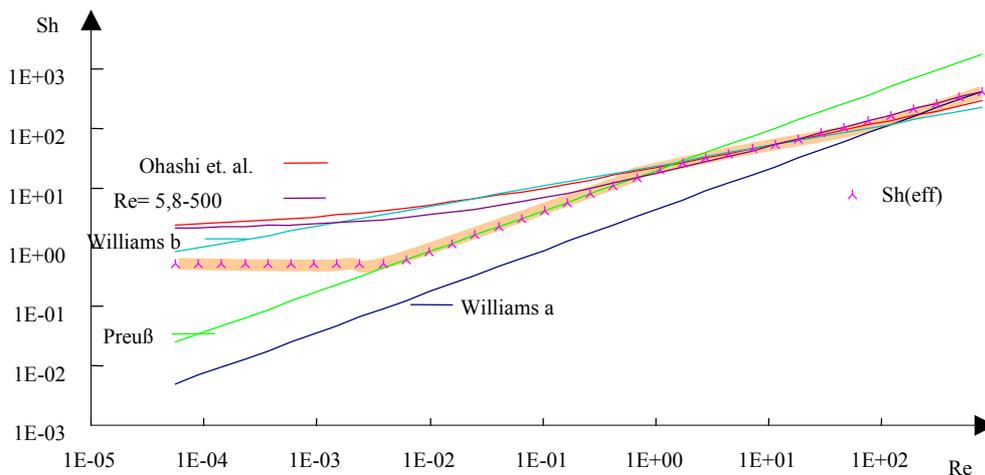


Abb. 7.3-2: Zusammenstellung von Berechnungsansätzen für die Sherwood-Zahl in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl und Auswahl von $\text{Sh}(\text{eff})$

Aus der Sherwood-Zahl berechnet sich der Stoffübergangskoeffizient β unter Berücksichtigung der charakteristischen Länge nach Gl.(7.3-35):

$$\beta = \frac{n_p}{1 - n_p} \cdot \frac{D_f}{d_k} \cdot \text{Sh} \quad (7.3-35)$$

7.3.3.3 Schätzung der molekularen Diffusionskoeffizienten

Für die Abschätzung des Stoffüberganges bei der Filmdiffusion ist die Kenntnis des molekularen Diffusionskoeffizienten notwendig. WORCH (1993) verglich einen Ansatz nach Wilke-Chang mit Datensätzen aus der Literatur und ermittelte die Korrelationsbeziehung Gl.(7.3-36) für niedermolekulare organische Stoffe ($56 \text{ g/mol} < M < 407 \text{ g/mol}$):

$$D_f = 3,595 \cdot 10^{-14} \frac{T}{\eta \cdot M^{0,53}} \left[\text{m}^2 \text{s}^{-1} \frac{\text{Pa} \cdot \text{s} (\text{g/mol})^{0,53}}{\text{K}} \right] \quad (7.3-36)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität η gab er Gl.(7.3-37) an:

$$\lg \left(\frac{\eta_{20}}{\eta} \right) = \frac{1,37023(\text{Temp} - 20^\circ\text{C}) + 8,36 \cdot 10^{-4} (\text{Temp} - 20^\circ\text{C})^2}{109^\circ\text{C} + \text{Temp}} \quad (7.3-37)$$

mit

$$\eta_{20} = 1,0019 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Gl.(7.3-36) lässt sich wahrscheinlich auch auf höhermolekulare Stoffe ($>2000 \text{ g/mol}$) anwenden.

SIRIPINYANOND et al. (2005) geben Gl.(7.3-38) zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten von Huminstoffaggregaten in Abhängigkeit ihres hydrodynamischen Partikeldurchmessers $d_K [\text{nm}]$ an.:

$$D = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_K} \quad (7.3-38)$$

Für 20°C ergibt sich die Arbeitsgleichung (7.3-39):

$$D_{20^\circ\text{C}} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{K}} \cdot 293,15\text{K}}{3 \cdot \pi \cdot 1,0019 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s} \cdot \text{m}} \cdot 10^{-9} \text{m} \frac{\text{d}_K}{\text{nm}}} = 4,286 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{1 \text{ nm}}{\text{d}_K} \quad (7.3-39)$$

7.3.3.4 Transportkontrollierte Reaktionen an der Korngrenzfläche

Die Definition des Filtrationsparameters FP beachtet nicht den diffusionskontrollierten Stoffübergang an der reaktiven Oberfläche. Dieser kann nur durch Spezifikation des Reaktionsterms in Gl.(7.3-17) berücksichtigt werden. Den Stoffübergang bestimmt die Diffusion durch eine Grenzschicht, die zwischen der Oberfläche mit der Konzentration c_s und der freien Lösung mit der Konzentration c liegt:

$$r_o = \beta(c_s - c) \quad (7.3-40)$$

Der Stoffübergangskoeffizient β berechnet sich nach Gl.(7.3-35). Unter Voraussetzung eines stationären Zustandes sind die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit und die Stoffübergangsgeschwindigkeit gleich groß. Dadurch stellt sich an der Phasenoberfläche eine konstante Konzentration c_s ein:

$$r_o = r_1(c_s) = \beta \cdot (c_s - c) \quad (7.3-41)$$

Für einfache Grenzfälle lässt sich nach Gl. (7.3-17) die Strömungsabhängigkeit der Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit berechnen. Bei

$$c_s = \text{const} \quad (7.3-42)$$

wird die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich vom Transport bestimmt. Dieser Fall entspricht der Lösung von Mineralphasen, bei der c_s die Sättigungskonzentration darstellt.

Wenn die Konzentration an der Kornoberfläche nicht konstant ist, sondern durch die Funktion $c_s(\dots)$ beschrieben wird, bleibt unter transportkontrollierten Bedingungen die Konzentrationsdifferenz zwischen Oberfläche und Porenlösung geschwindigkeitsbestimmend:

$$r = \frac{\partial c}{\partial \text{FP}} = \beta \cdot (c_s(\dots) - c) \quad (7.3-43)$$

Die Gleichgewichtsfunktion $c_s(\dots)$ wird in die Transformation X eingebunden,

$$X = (c_s(\dots) - c) \quad (7.3-44)$$

differenziert,

$$\frac{\partial X}{\partial \text{FP}} = -\frac{\partial c}{\partial \text{FP}} \quad (7.3-45)$$

und in Gl.(7.3-43) eingesetzt

$$\frac{\partial X}{\partial \text{FP}} = -\beta \cdot X \quad (7.3-46)$$

Die exponentielle Annäherung an den Gleichgewichtszustand beschreibt Gl.(7.3-47):

$$\partial \ln(X) = -\beta \cdot \partial \text{FP} = -\lambda_t \cdot \partial t = -\lambda_L \cdot \partial L \quad (7.3-47)$$

Nach Integration in den Grenzen 0 bis FP und Rücktransformation wird der Exponentialausdruck Gl.(7.3-48) erhalten, der die Annäherung an die variable Oberflächenfunktion beschreibt.

$$\ln\left(\frac{(c - c_s(\dots))}{(c_o - c_{s0}(\dots))}\right) = -\beta \cdot \text{FP} \quad (7.3-48)$$

Die Zeitkonstante λ_t und der Filterlängenkoeffizient λ_L lassen sich über Gl. (7.3-18) transformieren:

$$\begin{aligned} \lambda_t &= \frac{O_{\text{ges}}}{n_p \cdot V_R} \cdot \beta \\ \lambda_L &= \frac{O_{\text{ges}}}{V_R} \cdot \frac{\beta}{v_f} \end{aligned} \quad (7.3-49)$$

Daraus lassen sich Zeiten oder Längen berechnen ($\ln 2/\lambda$), in denen sich die Konzentrationsdifferenz zwischen der Oberflächenkonzentration c und der Lösungskonzentration jeweils halbiert.

7.4 Verweilzeit- und Transportmodelle

7.4.1 Dispersion und Verweilzeit

In durchströmten Filtern und im Porenkanalsystem finden Transport- und Mischungsprozesse (Dispersion) statt, die sich in unterschiedlichen Verweilzeiten des strömenden Mediums im Reaktor äußern. Die Aufenthaltszeiten aller Teilchen, die den Reaktor passieren, bilden ein Verweilzeitspektrum.

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

Beiden Darstellungen liegt dieselbe Information zugrunde:

$$F(t) = \int_0^t \rho(t) dt \quad \text{bzw.} \quad \rho(t) = \frac{\partial F}{\partial t} \quad (7.4-1)$$

Sie können durch Differenziation bzw. Integration ineinander entsprechend Gl.(7.4-1) umgewandelt werden.

Die Raumzeit t_F nach Gl.(7.1-9) ist eine fiktive Größe. Die effektive Kontakt- oder Verweilzeit t_{eff} berechnet sich nach Gl.(7.4-2) aus dem durchströmten Porenvolumen V_W und dem Volumenstrom (Durchfluss Q_R).

$$t_{\text{eff}} = \frac{V_W}{Q_R} \quad (7.4-2)$$

Zur Messung von Verweilzeitfunktionen dienen Tracer, die in einer bestimmten Weise in den Eintrittsstrom des Reaktors eingespeist werden (Eintrittssignal) und deren Konzentration am Reaktorausgang oder einer anderen Position des Reaktors gemessen wird (Austrittssignal). Die Tracerkonzentration als Antwortfunktion wird auf die Eingangskonzentration bezogen (GIMBEL et al. 1996). Nach Ablauf der effektiven Verweilzeit werden 50% der in einen Reaktor gegebenen Tracerlösung am Ablauf erwartet.

7.4.2 Reaktorgrundtypen

Die idealen Verweilzeitspektren lassen sich aus Reaktormodellen ableiten, wobei sich folgende drei Reaktorgrundtypen unterscheiden lassen (HAGEN 1993):

- diskontinuierlicher Rührkessel,
- kontinuierlicher Rührkessel und
- Strömungsrohr.

Der ideale kontinuierliche Rührkessel ist vollständig durchmischt. Das Verweilzeitverhalten ist charakterisiert durch ein sehr breites (exponentielles) Spektrum. Die Konzentration ist zeitlich und örtlich konstant und entspricht stets der Austrittskonzentration.

Das ideale Strömungsrohr ist durch Pfropfenströmung gekennzeichnet, d.h. es findet keine Vermischung in axialer Richtung statt. Dem gegenüber wird in radialer Richtung vollständige Vermischung angenommen. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit ändern sich über die Rohrlänge. Die Verweilzeit ist für alle Teilchen gleich der mittleren Verweilzeit.

Für reale, strömungstechnisch also nichtideale Reaktoren, treffen die für ideale Reaktorgrundtypen formulierten vereinfachenden Annahmen im allgemeinen nicht zu. Die einfachsten Möglichkeiten der Anpassung idealer Reaktortypen sind folgende Modifikationen:

➤ Rohrreaktor mit Rückvermischung (Abb. 7.4-1 oben)

Liegen in einem Strömungsrohr Konzentrationsgradienten in axialer Richtung vor, so bilden sich diffuse Stoffströme aus, welche Konzentrationsunterschiede ausgleichen.

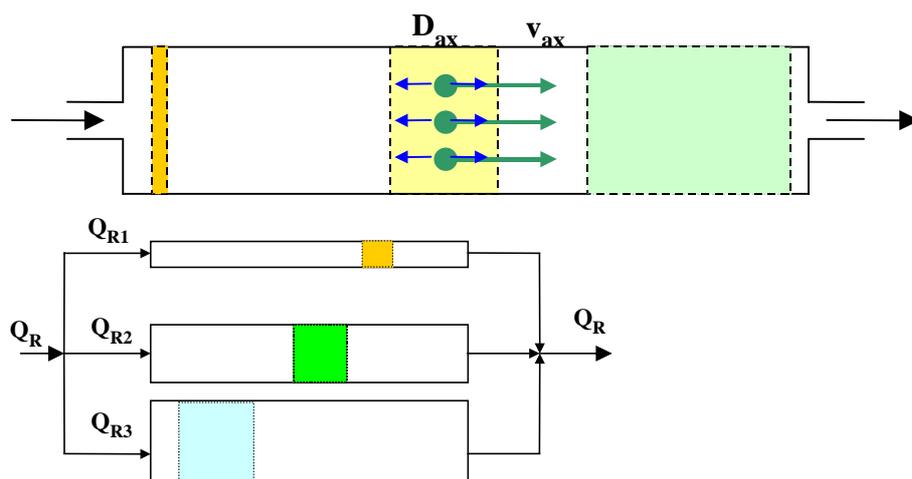


Abb. 7.4-1: Rohrreaktor (oben) und Rohrbündelreaktor aus drei idealen Strömungsröhren (unten)

➤ Rohrbündelreaktor (Modell idealer paralleler Strömungsreaktoren, Abb. 7.4-1 unten)

Es handelt sich hier um eine Parallelschaltung, die grundlegend dadurch gekennzeichnet ist, dass der in die Schaltung eintretende konvektive Volumenstrom über eine Verzweigung in mehrere Teilströme zerlegt wird, die jeweils durch einen Reaktionsapparat geleitet und in einem Vermischer wieder vereinigt werden.

➤ Rührstufenkaskade (Zellen- oder Kaskadenmodell, Abb. 7.4-2)

Der Stofftransport wird durch eine Rührstufenkaskade (*mixed cells*) beschrieben, die die zu modellierende Stromröhre in eine Kette von Mischreaktoren einteilt. Nach Gleichgewichtseinstellung und Ablauf weiterer definierter Reaktionen wird die mobile Phase in die nächste Zelle geschoben und die definierten Reaktionen laufen erneut ab.

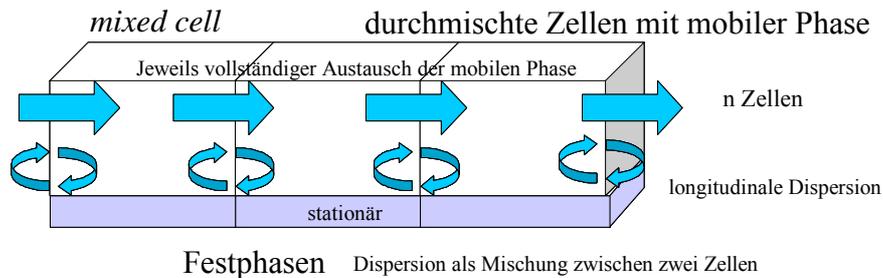


Abb. 7.4-2: Rührstufenmodell

Bei einer hohen Zahl Rührstufen nähert sich das Dispersions- und Verweilzeitverhalten dem des Rohrreaktors mit Rückvermischung an.

7.4.3 Rückvermischung im Strömungsrohr

Liegen in einem Strömungsrohr Konzentrationsgradienten in axialer Richtung vor, so bilden sich diffuse Stoffströme aus, welche Konzentrationsunterschiede ausgleichen. Als Verhältnis zwischen konvektivem Stofftransport und axialer Vermischung wird die dimensionslose Bodenstein-Zahl Bo , (HAGEN 1993) oder Peclet-Zahl Pe (RAUSCH et al. 2002) eingeführt. Diese beschreiben den Grad der Rückvermischung im Reaktor. Anschaulich können sie als Verhältnis zweier Ströme gedeutet werden:

$$Pe \cong Bo = \frac{\text{Konvektionsstrom}}{\text{axialer Diffusionsstrom}} \quad (7.4-3)$$

Eine große Bodensteinzahl entspricht einem kleinen axialen Diffusionskoeffizienten und somit engen Verweilzeitspektren,

$$Pe \cong Bo = \frac{v_A \cdot L}{D_L} \quad (7.4-4)$$

wobei D_L der axiale Diffusionskoeffizient (effektiver Mischkoeffizient) und L die typische Längenskala des Transportphänomens charakterisieren.

Nach der Grenzbetrachtung:

$Bo \rightarrow \infty, D_L \rightarrow 0$ ideales Strömungsrohr (keine axiale Vermischung)

$Bo \rightarrow 0, D_L \rightarrow \infty$ idealer Rührkessel (vollständige Rückvermischung)

lässt sich ein Realreaktor, zwischen diesen Grenzwerten liegend, so durch einen bestimmten Zahlenwert der Bodensteinzahl charakterisieren.

Die Rückvermischung im Porenkanalmaßstab erfolgt durch axiale Dispersion (Mikrodispersion). Heterogenitäten der Durchlässigkeit führen zu unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten paralleler Fließwege und verursacht die Makrodispersion. Als Größe zur Erfassung dieser Effekte wird ebenfalls der axiale (effektive) Mischkoeffizient D_L verwendet (HAGEN 1993). Über die Dispersivität α wird nach Gl.(7.4-5) die Makrodispersion berücksichtigt (f_L -Umwegfaktor oder Tortuosität):

$$D_L = \frac{D_f}{f_L^2} + \alpha_L v \quad (7.4-5)$$

Die *Peclet-Zahl* nach Gl.(7.4-4) definieren APPELO & POSTMA (1993) für Grundwasserströmungen entsprechend Gl. (7.4-6):

$$Pe = \frac{v_{\text{Pore}} d_K}{D_L} \quad (7.4-6)$$

Dabei ist v_{Pore} die Porenkanalgeschwindigkeit, d_K der mittlere Kugeldurchmesser.

Die Dispersion ist bei hohen Peclet-Zahlen für einen vorgegebenen Weg unabhängig von der Fließzeit (Geschwindigkeit) und damit ist in diesem Bereich die Dispersivität α eine charakteristische Eigenschaft des porösen Mediums. Bei $Pe < 0,5$ kontrolliert dagegen die molekulare Diffusion die axiale Dispersion:

$$\alpha_L = \frac{D_L}{v} \quad (7.4-7)$$

ENZMANN (2000) erhielt mit einem Modell generierter Kugelschüttungen Hinweise darauf, dass die hydrodynamische Dispersion nicht exakt linear mit der Abstandsgeschwindigkeit zusammenhängt. Die Mikrodispersivität liegt nach Gl.(7.4-8) und (7.4-9) im Größenbereich der Körnung. Die Makrodispersivität wird durch Inhomogenitäten auf dem Fließweg L bestimmt und ist dadurch wesentlich größer (Gl.(7.4-10)):

$$\alpha_L \approx 3,5 \cdot d_{10} \quad \text{Mikrodispersivität (APPELO \& POSTMA 1993)} \quad (7.4-8)$$

$$\alpha_L \approx d_{50} \quad \text{Mikrodispersivität (KOBUS 1992)} \quad (7.4-9)$$

$$\alpha_L \approx 0,1 \cdot L \quad \text{Makrodispersivität (APPELO \& POSTMA 1993)} \quad (7.4-10)$$

Weitere Schätzmethode für die Makrodispersivität gehen von der Streuung des k_f -Wertes aus. Bei der Erweiterung auf weitere Raumdimensionen ist in analoger Weise die transversale Dispersivität α_T (quer zur Strömungsrichtung) zu berücksichtigen, die in Relation zu α_L etwa nach Gl.(7.4-11) steht.

$$\alpha_T \approx \frac{1}{20} \alpha_L \quad \text{DAVID (1998)} \quad (7.4-11)$$

Die Verweilzeitverteilung idealer Strömungsröhre mit Rückvermischung zeigt Abb. 7.4-3.

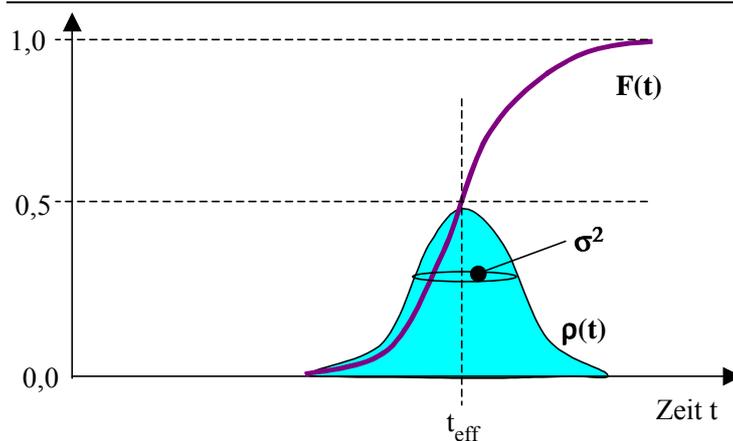


Abb. 7.4-3: Ideale Verweilzeitfunktion eines Rohrreaktors mit Rückvermischung

Die ideale Verweilzeitfunktion stellt eine Gauß-Funktion um t_f mit der Varianz σ^2 dar.

Die Bodensteinzahl steht im Zusammenhang mit der normierten Varianz σ_θ^2 der Verweilzeitfunktion, die auf das Quadrat des effektiven Verweilzeit nach Gl. (7.4-12) bezogen ist:

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma}{t_m} \quad (7.4-12)$$

Für den funktionelle Zusammenhang zwischen Bo und σ_θ^2 gilt annähernd Gl. (7.4-13),

$$\sigma_\theta^2 = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} \cdot (1 - e^{-Bo}) \quad (7.4-13)$$

oder für hohe Bodensteinzahlen ($Bo \geq 100$) Gl.(7.4-14).

$$Bo = \frac{2}{\sigma_\theta^2} \quad (7.4-14)$$

Damit ist der Zusammenhang zwischen der Dispersion und dem Verweilzeitverhalten hergestellt.

7.4.4 Rührstufenmodell (*mixed cells*)

Das Rührstufen- oder Zellenmodell weicht in seinen physikalischen Grundlagen vollständig vom Dispersionsmodell ab, da nach ersterem prinzipiell kein Stofftransport gegen den Konvektionsstrom möglich ist. Einziger Modellparameter ist die Anzahl n_{cell} der Zellen, deren Zusammenhang mit der Varianz durch Gl. (7.4-15) gegeben ist:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n_{\text{cell}}} \quad (7.4-15)$$

Jeder Transportschritt (*shift*) entspricht der Verschiebung eines Zelleninhaltes in die nächste Zelle. Für eine aus n_{cell} -Zellen bestehende Stromröhre werden genau n_{cell} Transportschritte zum vollständigen Lösungsaustausch benötigt.

Ist die Dispersion insgesamt gering ($Bo > 50$), ergibt sich zwischen den Modellparametern des Dispersions- und Zellenmodells die Äquivalenz nach Gl. (7.4-16) (GIMBEL et al. 1996):

$$n_{\text{cell}} = \frac{Bo}{2} \quad (7.4-16)$$

HAGEN (1993) bestätigt auch für $n_{\text{cell}} > 10$ (d.h. $Bo > 20$) eine gute Übereinstimmung, wogegen für niedrigere n_{cell} diese Äquivalenz nur näherungsweise erreicht wird. Wenn möglich, sollte dem Rührstufenmodell wegen der einfacheren Handhabung bei der Modellierung von Reaktoren den Vorzug gegeben werden.

7.4.5 Einsatz von Tracern zur Verweilzeitmessung

Die Reaktormodelle lassen sich über ihr Verweilzeitverhalten beschreiben und aus bekannten Verweilzeitspektren können deren Dimensionierungen abgeleitet werden. Zur Messung des Verweilzeitverhaltens werden konservative Tracer eingesetzt.

Folgende Anforderungen werden an diese Tracer gestellt:

- Tracer sollen die Hydrodynamik im Reaktor nicht beeinflussen,
- Tracer sollen analytisch leicht und genau nachweisbar sein,
- der Tracer darf die Reaktion nicht beeinflussen und nicht das Transportmedium unzulässig verunreinigen.

Um das Verweilzeitverhalten experimentell zu bestimmen, wird folgende Versuchsdurchführung angewendet:

1. Dem Zulaufstrom des Reaktors wird ein Tracer mit bekannter zeitabhängiger Eingangskonzentration $c_0(t)$ zugesetzt.
2. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf des Tracers $c(t)$ am Reaktorausgang wird gemessen.

Bei der Methode der Verdrängungsmarkierung (auch Sprungmarkierung oder permanenter Stoffeintrag) wird zum Zeitpunkt $t = 0$ der tracerfreie Zulaufstrom durch einen gleich großen Strom mit konstanter Tracerkonzentration c_0 ersetzt, der das im Reaktor vorhandene Material „verdrängt“. Diese Sprungfunktion kann dargestellt werden durch: Gl.(7.4-17)

$$c_0(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < t_0 \\ c_0 & \text{für } t \geq t_0 \end{cases} \quad (7.4-17)$$

und dient dazu, einen Sprung von 0 auf 1 zu beschreiben. Alternativ kann auch umgekehrt der tracerhaltige Strom durch einen tracerfreien Strom ausgetauscht werden.

RAUSCH et al. (2002) geben für die Konzentrationsfunktion nach der Fließstrecke L Gl.(7.4-18) an,

$$\frac{c(L, t)}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_a \cdot t}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (7.4-18)$$

mit dem Gauß'schen Fehlerintegral Gl.(7.4-19):

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi \quad (7.4-19)$$

Gl. (7.4-18) ist die analytische Lösung für die Transportprozesse im Strömungsrohr mit Rückvermischung.

Weitere Grundlagen zur Durchführung und Auswertung von Verweilzeitversuchen (z.B. pulsformige Zugabe) enthält u.a. RAUSCH et al. (2002).

7.5 Reaktionssystem *Porengel* als gesonderte Phase

7.5.1 Definition

Das in Pkt. 7.1.2 definierte Porengel besteht aus kolloidähnlichen, auf engstem Raum koexistierenden Phasen, die zusammen andere makroskopisch messbare Eigenschaften zeigen, als aus ihren einzelnen chemischen Zusammensetzungen zu erwarten wäre.

Primär bestimmen die das Porengerüst aufbauenden Materialien im Zusammenhang mit den durchfließenden mobilen Medien die sich entwickelnden Porengel. Meist sind es Sande mit hydratisierten Quarzoberflächen auf denen sich verschiedene anorganische oder organische Moleküle bzw. Aggregate abgelagert haben. Abb. 7.5-1 zeigt Sandkornoberflächen, an denen sich anorganische Phasen abgelagert haben.

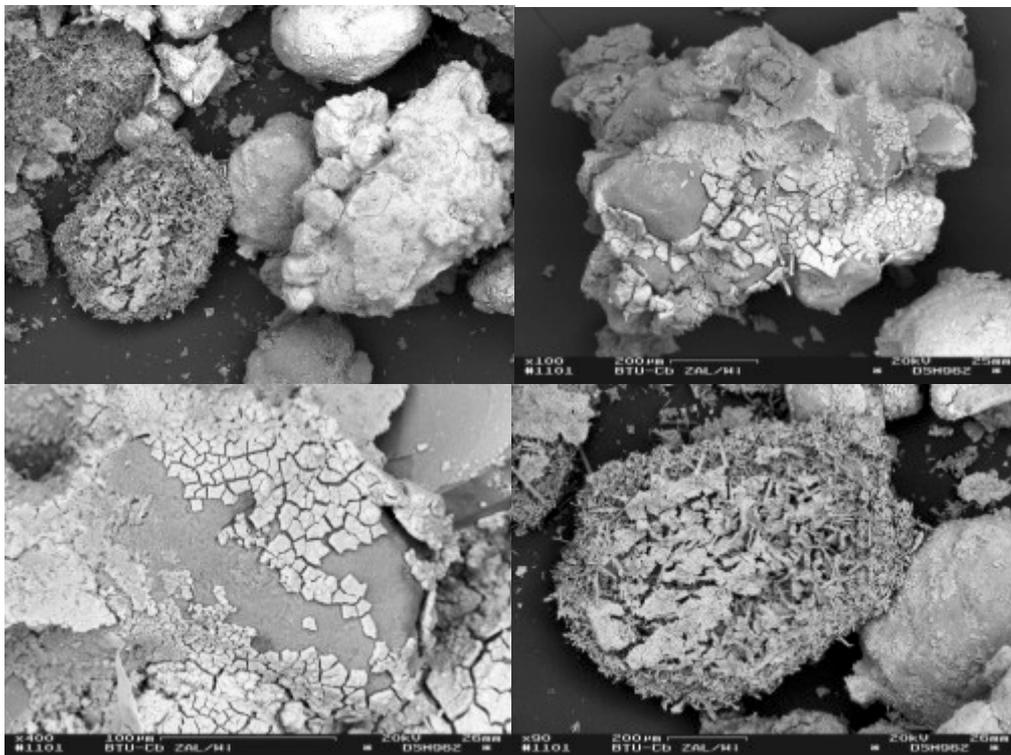


Abb. 7.5-1: Elektronenmikroskopische Einblicke in das Korngefüge von alkalisch reagierenden Sanden in die saures Tagebauseewasser eingeströmt ist, nach BTUC (2002a)

Die Rissstrukturen sind erst bei der Probenvorbehandlung entstanden. Die organischen Bestandteile dieses Porengels sind elektronenmikroskopisch schwer im Originalzustand darstellbar.

7.5.2 Veranschaulichung der Kondensation von Kolloiden im Sol-Zustand zum Porengel

Makromolekulare Polyanionen, wie Tonminerale, Huminstoffe, Polysaccharide (Alginat u.ä.) und bestimmte Polypeptide bzw. Proteine, können unter bestimmten Bedingungen sich zum kolloiden Gel-Zustand aggregieren. Den einfachen Fall, dass die Säureform eines Kolloids im aggregierten Gel-Zustand $\{\text{KollH}_v\}_{(s)}$ vorliegt und durch Protolyse in die Lösungsphase (Sol) übergeht $\text{Koll}^{v-}_{(aq)}$ beschreibt Gl.(7.5-1):



Mit dem Löslichkeitsgleichgewicht:

$$\lg K_s = \lg a(\text{Koll}^{v-}) - v \cdot \text{pH} \quad (7.5-2)$$

Die negative Ladung an den Oberflächen der Kolloide wird auch durch Komplexbildung mit (bevorzugt zweiwertigen) Kationen neutralisiert, d.h. stabilisiert:



Mit dem Löslichkeitsgleichgewicht für die neutrale Phase:

$$\lg K_{L,Me} = \lg a(\text{Koll}^{v-}) - 0,5 \cdot v \cdot \lg a_{\text{Me}^{2+}} \quad (7.5-4)$$

Das Stabilitätsdiagramm für dieses stark vereinfachte Modell zeigt Abb. 7.5-2.

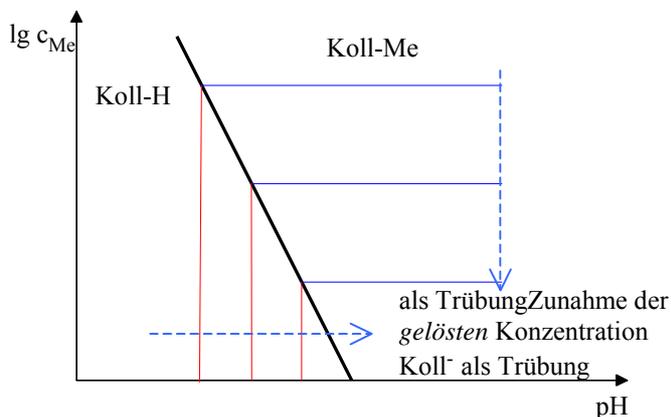


Abb. 7.5-2: Stabilitätsdiagramm der definierten Kolloidaggregate für eingezeichnete Isolinien der Kolloidkonzentration

Nach Gl.(7.5-2) und (7.5-4) koexistieren beide kondensierten Kolloidfestphasen nur an der eingezeichneten Linie. Als feste Lösung nach Pkt.5.3.2 betrachtet, entfällt diese Einschränkung.

Mit diesem stark vereinfachten Modell lassen sich bereits Eigenschaften von Porengelen qualitativ erklären. Bei Änderungen des chemischen Milieus in der Lösung, z.B.

bei der Aufschlammung von Bodenproben oder bei der Infiltration von Wässern über Schluckbrunnen, sind Mobilisierungseffekte von Feststoffen bereits länger bekannt.

Die Kolloidmobilisierung aus Bodenproben nimmt zu mit:

- steigendem pH-Wert und
- sinkender Neutralsalzkonzentration.

Das Expertensystem von KNOKE et al. (1997) berücksichtigt diese Effekte in stark vereinfachter Form bei der Bewertung der Gefahr innerer Kolmationserscheinungen in Infiltrationsbrunnen.

In KOCH et al. (2002) wurden Methoden zur Bestimmung der Randbedingungen für die Mobilisierung von Kolloiden aus körnigen Materialien entweder über einfache Batch-Versuche (qualitativ) oder durch kontinuierliche Elution beschrieben. Bei orientierenden Untersuchungen an pleistozänem Sand (*Bausand*) wurden beim Unterschreiten von etwa 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ massiv Trübstoffe aus diesem mobilisiert. Die unterschiedlichen hydraulischen Bedingungen (in der Bandbreite 1:2 bzgl. Reynoldszahl, Schergradient) zeigten noch keinen messbaren Einfluss auf deren Mobilisierung.

7.5.3 Erweiterung von Vorstellungen über Biofilme zur Erklärung von Eigenschaften des Porengels

Für den organischen Anteil des Porengels gibt es bereits umfangreiche Vorstellungen zum Aufbau und zu den Vorgängen in Biofilmen. Die Eigenschaften der anorganischen Bestandteile des Porengels, wie Tonmineralen, Kieselsäure-, Eisenhydroxid- u.a. Mineraloberflächen werden ausführlich in bodenkundlicher Literatur (z.B. Scheffer & Schachtschabel 1992) beschrieben. Bildungs- und Lösungsreaktion der wichtigsten Tonminerale sowie die Bildung von Oberflächenkomplexen auf Eisenhydroxidoberflächen enthält das Programm PhreeqC (PARKHURST & APPELO 1999). Diese lassen sich miteinander kombinieren.

Die Biofilme werden hauptsächlich von extrazellulären polymeren Substanzen (EPS in Tab. 7.5-1 Nr.1-5) gebildet in deren gelförmige Strukturen die Mikroorganismen anderen Komponenten (Nr.6-8) eingebettet sind. Die meisten EPS sind Makromoleküle, die sich aus wiederholenden, ähnlichen oder identischen Untereinheiten (*repeating units*) zusammensetzen. Im Porensystem natürlicher Grundwasserleiter befinden sich darüber hinaus feste Beläge oder Aggregate aus Tonmineralen (6), Huminstoffen (5) und weiteren reaktiven oder inerten Mineralphasen (7). Diese werden zusammen dem Porengel zugeordnet.

Tab. 7.5-1: Komponenten des Porengels (erweitert nach FLEMMING & WINGENDER 2000)

	Stoffgruppe	Komponenten	Hauptbindungstypen zw. Untereinheiten	Struktur des Polymerrückgrates
1	Polysaccharide	Monosaccharide	glycosidische Bindung	linear, verzweigt, Seitenketten
		Uronsäuren		
		Aminozucker		
2	Proteine	Aminosäuren	Peptidbindung	linear

Stoffgruppe	Komponenten	Hauptbindungstypen zw. Untereinheiten	Struktur des Polymerrückgrates
3 Nucleinsäuren	Nucleotide	Phosphodiesterbindung	linear
4 (Phospho)lipide	Fettsäuren	Esterbindung	Seitenketten
	Glycerin		
	Phosphat		
	Ethanolamin		
	Serin		
	Cholin		
	Zucker		
5 Huminstoffe	Phenolische Verbindungen	Etherbindungen C-C -Bindungen Peptidbindungen	Quervernetzungen
	einfache Zucker		
	Aminosäuren		
6 Tonminerale	Schichtsilicate	elektrostatisch, Ionenaustausch	Aggregatbildung
7 Mineralphasen	Hydroxide	pH-abhängige Anionen	amorph und kristallin, feste Lösungen
	Carbonate		
	Silicate		
	Sulfide		
	Sulfate		
8 Mikroorganismen	Archae, Eubakterien, Eukarioten		

Niedermolekulare Xenobiotika können ad-/absorbiert werden oder mit anderen Komponenten feste Lösungen (s.Pkt.5.3.2) bilden. Die in das Porennetz aufgenommenen Stoffe reagieren weiter und modifizieren dadurch dessen Eigenschaften. Der organische Anteil vom Porennetz lässt sich analog Abb. 2.2-3 darstellen (Abb. 7.5-3). Dabei müssen auch die anorganischen Komponenten berücksichtigt werden.

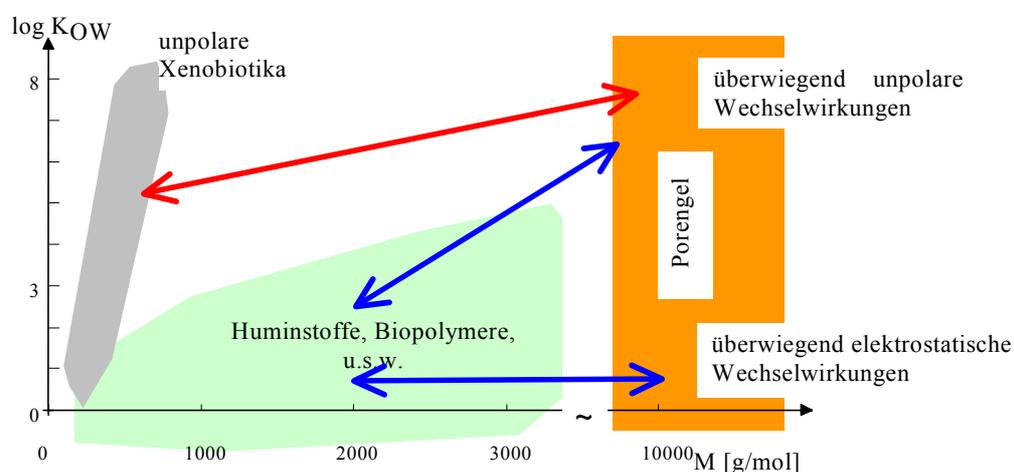


Abb. 7.5-3: Einordnung des organischen Anteils des Porennetzes in die Stoffsystematik nach Molekülgröße und Polarität

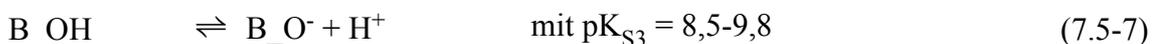
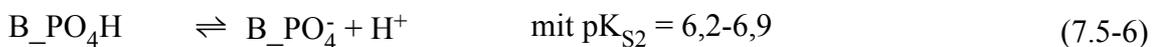
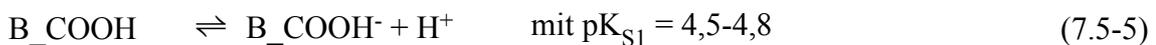
Grampositive Bakterienzellen enthalten nach NATHAN & FEIN (2001) außerhalb der Plasmamembran eine dicke Schicht aus Peptidoglycan sowie weitere Säuren. Das Peptidoglycan enthält zwei Komponenten:

- ein Polymer aus den Sacchariden (N-acetylglucosamin und N-acetylmuraminsäure)
- über Kreuz verbundene kurze Peptidketten (4-8 Aminosäuren)

An der Grenzfläche zur Lösung liegen verschiedene Kohlehydrate mit Säurefunktionen (Uronsäuren).

Die gramnegativen Zellwänden bilden eine poröse und gut durchlässige Struktur, die reich an Proteinen und Lipopolysacchariden ist, aus.

Die funktionellen Gruppen an den Bakterienzellwänden sind protonenaktiv (NATHAN & FEIN 2001). WIGHTMAN et al. (2001) beschreiben die Oberflächenacidität vom sauren bis alkalischen Bereich über drei Protolysegleichgewichte, denen sie Carboxyl-, Phosphat- und Hydroxylgruppen zuordneten.



NAJA et al. (2005) ermittelten mit einem dem in Pkt.4.1.5 beschriebenen analogen Verfahren zusätzlich starke Säuregruppen (strong acidities), die wahrscheinlich aus Phosphonat- und Sulfonatgruppen sowie aromatischen Carboxylgruppen mit $pK_S < 4$ bestehen. Die Sorptionskapazitäten der Carboxyl- und Phosphatgruppen erreichten bis zu 100 mmol/kg und die, der Hydroxylgruppen nach Gl.(7.5-7) erreichten etwa nur die Hälfte davon (s. Anlage 1.3). Die Untersuchungsergebnisse zur Komplexbildung einzelner Mikroorganismen mit Calcium und Schwermetallen lassen sich noch nicht verallgemeinern.

7.5.4 Bindung und Stabilität von Porengelen

Auf die Bindungskräfte zwischen einzelnen Makromolekülen (FLEMMING & WINGENDER 2000) lassen sich Beschreibungen für Alginate (LATTNER 2003) im Zusammenwirken mit anorganischen Kationen und niedermolekularen organischen Stoffen übertragen.

Die freien Reaktionsenthalpien liegen in folgenden Bereichen:

- 2,5kJ/mol: van-der-Waals-Kräfte in hydrophoben Bereichen
- 12-29 kJ/mol: elektrostatische Wechselwirkungen von Säurefunktionen mit komplexbildenden Kationen (Ca^{2+} , ...)
- 10-30 kJ/mol: Wasserstoffbrückenbindungen, vorwiegend zwischen Hydroxylgruppen
- Stabilitätskonstanten von Komplexen oder Assoziaten (pK) lassen sich über Gl.(3.1-11) in freie Standardbildungsenthalpien umrechnen. Die Konstanten sind in Gl. (7.5-8) zusammengefasst.

$$\Delta_R G^\ominus \approx 5,61 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot pK \quad (7.5-8)$$

Die hohe Anzahl von Einzelverbindungen zwischen den Makromolekülen und Aggregaten ergibt in der Summe eine wesentlich höhere effektive freie Bindungsenthalpie (Abb. 7.5-4). Die Stabilität der elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmen pH-Wert und Ionenzusammensetzung der Lösung. Tenside und chaotrope Substanzen (verändern die Wasserstruktur) beeinflussen die Stabilität der van-der-Waals- und Wasserstoffbrückenbindungen.

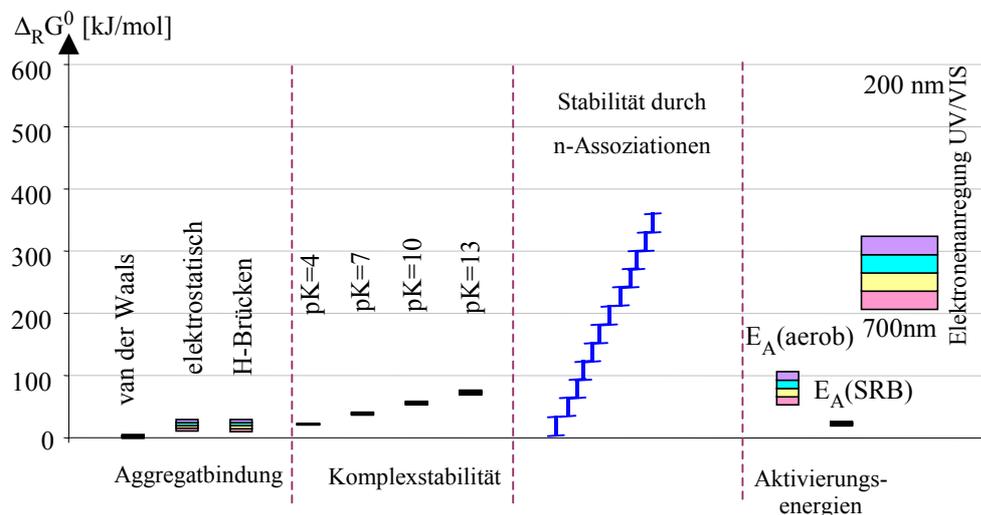


Abb. 7.5-4: Freie Standardenthalpien $\Delta_R G^0$ für verschiedene Wechselwirkungen im Vergleich zur Aktivierung mikrobiologischer Reaktionen und Elektronen

Die angegebenen Aktivierungsenergien beziehen sich auf die in Pkt.6.2.3 beschriebene Temperaturabhängigkeit von mikrobiologischen Prozessen (SRB=Sulfatreduzierer).

Die Stabilität des Gel-Zustandes wird durch Einzelassoziationen hergestellt, deren Anzahl u.a. von Protolysegleichgewichten, z.B. nach Gl.(7.5-5) bis Gl.(7.5-7) und deren nachgelagerten Komplexbildungsgleichgewichten abhängt. Die chemischen (intrinsic) Gleichgewichtskonstanten werden unter den jeweiligen Bedingungen vom elektrostatischen Term, entsprechend Gl.(4.1-17) oder Gl.(4.3-6), überlagert. Bei komplex zusammengesetzten Gelphasen lassen sich die elektrostatischen Effekte praktisch nicht mehr berechnen. Für die Aktivitäten der Polymere gilt nicht mehr die Debye-Hückel-Theorie, sondern es müssen Ansätze, z.B. nach Pkt.5.3.1 eingesetzt werden.

Durch Komplexbildungseigenschaften und elektrostatische Effekte verändern sich auch die Löslichkeiten benachbarter reiner Mineralphasen, so dass sie in die Phasendefinition mit einbezogen werden müssen. Diese Strukturen bilden sich meist langsam und enthalten hochgeordnete Bereiche mit niedriger Entropie. Bei einer erheblichen Milieuänderung werden die Bindungen in kurzer Zeit gelöst. Beim Übergang in den ungeordneteren Lösungszustand erhöht sich auch die Entropie. Bei der Umkehrreaktion werden die Bindungsenthalpien erst in Verbindung mit einer Entropieabnahme freigesetzt. Diese hohe Entropieabnahme, die für die Rückkondensation erforderlich ist, erscheint nach Gl.(3.1-4) als hohe Aktivierungsenergie und erklärt, warum die Mobilisierung von Porengelen meist hysteres erfolgt.

7.5.5 Makroskopische Beschreibung

Wegen der Vielzahl von Einflussgrößen, Komponenten und Wechselwirkungen im Porengel können Modellvorstellungen nur problemorientiert entwickelt werden. Dabei müssen dessen Eigenschaften experimentell bestimmt und in einem Prozessmodell beschrieben werden. Die Gelphase wird anschließend nach Pkt.3.3 in repräsentative Pseudokomponenten aufgeteilt. Im Ergebnis können die in Pkt.7.5.2 genannten relativ einfachen Modellvorstellungen zur Beschreibung der jeweiligen Problematik ausreichen. Dabei ist aber in jedem Fall die Methodik der Parameterbestimmung festzulegen.

7.6 Anwendung auf empirische Bemessungsformeln für die Grundwasserfiltration

7.6.1 Bemessungsgrundlagen der Enteisungs- und Entmanganungsfiltration

In der Grundwasseraufbereitung wird u.a. die Filtertechnologie zur Enteisung, Entmanganung und Entsäuerung eingesetzt. Die jeweiligen Aufbereitungsprozesse laufen an der Kornoberfläche ab. Damit müssen sich diese Prozesse auch mit den in Pkt.7.3 zusammengestellten Reaktionsmodellen beschreiben lassen. Für diese Prozesse wurden bereits empirische Bemessungsgleichungen entwickelt, in denen die chemischen und strömungsbedingten Einflüsse implizit enthalten sind.

Die chemische Entsäuerung über halbgebrannten Dolomit in Filtern stellt einen Minerallösungsprozess dar (WIEGLEB, zit. in KITTNER et al. 1975).



Parallel zur Entsäuerung lassen sich auch Eisen und Mangan in geringerer Konzentration entfernen, wobei die Entsäuerungsaktivität der Oberfläche durch Belagbildung gemindert wird.

Die autokatalytische Enteisung und Entmanganung im Filter erfolgt in zwei Schritten:

1. Adsorption des zweiwertigen Ions an der Oxidhydratoberfläche,
2. Oxydation zur höheren Oxydationsstufe und Hydrolyse, wobei das Reaktionsprodukt selbst katalytisch wirksam wird.

Für die Enteisung nach Reaktions-Gl.(7.6-2) wurden von KITTNER et al. (1975) und RATHSACK (1996) Bemessungsgleichungen vorgestellt.



Für die Entmanganung nach Reaktions-Gl.(7.6-3) beschrieben LAMM (zit. in KITTNER et al. 1975) und BOHM (1992).



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von der Sorption an der Filteroberfläche einschließlich aller Transportvorgänge bestimmt. In ausreichend gepufferten Wässern ergab sich für alle betrachteten Filtrationen eine Reaktionskinetik erster Ordnung. Bei der Ent-

wicklung der Bemessungsformeln wurde folglich auch eine exponentielle Konzentrationsabnahme mit der Schichtlänge nachgewiesen.

Tab. 7.6-1: Einsatzbereiche der Filtrationsverfahren zur Grundwasseraufbereitung

Entfernung von			Fe		Mn	CO ₂
Filtermaterial			Sand	Decarbolith	Sand	Decarbolith
zulässige Filtergeschwindigkeit	v _f	m/h	<30	<30	3... 20	<30
Schichtlänge	L	m	0,5 ... 3	0,5... 3	0,5... 3	0,5... 3
wirksamer Korndurchmesser	d _w	mm	1... 2	1... 3	1... 3	1... 3
Temperatur	Temp	°C	6 ... 18	3... 17	8... 14	3... 17
pH im Zulauf	pH	1	6,8 ... 7,3	5... 7,3	6,6 ... KKGl ^{*)}	>5,9
Zulaufkonzentration	c ₀	mg/L	0,5... 10	< 20	< 2	
Ablaufkonzentration	c _L	mg/L	0,1	0,1	0,05	KKGl.

^{*)} Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, bzw. Calcitsättigung

Der nach Pkt. 7.3.3 den Stofftransport an die Kornoberfläche bestimmende Strömungszustand hängt hauptsächlich von der Filtergeschwindigkeit ab. Die Korndurchmesser der eingesetzten Filtermaterialien liegen in einem zu engen Bereich um deren Einfluss auf den Stoffübergang sicher nachweisen zu können. Für die in Tab. 7.6-1 zusammengestellten Einsatzgrenzen der Filtrationsverfahren berechnet sich folgender Bereich für die Reynoldszahl:

- o $Re \approx 3$ für $d_w = 3$ mm, $v_f = 30$ m/h und
- o $Re \approx 90$ für $d_w = 1$ mm, $v_f = 3$ m/h.

In diesem Bereich gilt für die Sherwood-Zahl Gl.(7.3-31) und daraus ergibt sich eine Strömungsabhängigkeit für den Stoffübergangskoeffizienten nach Gl.(7.6-4).

$$\beta \sim v_f^{0,5} \quad (7.6-4)$$

7.6.2 Umformung der Bemessungsformeln

Mit den Bemessungsgleichungen wird eine für die jeweiligen Vorgaben zulässige Filtergeschwindigkeit v_f berechnet. Deren allgemeinen Form zeigt Gl.(7.6-5):

$$v_f = \left[\frac{f(\text{Temp, pH, ...}) \cdot L}{\ln\left(\frac{c_0}{c_L}\right) \cdot d_w} \right]^{\text{const}} \quad (7.6-5)$$

Im chemischen Term $f(\text{pH, Temp, ...})$ sind die reaktionsspezifischen Größen zusammengefasst. Der Logarithmus des Quotienten aus Zu- und Ablaufkonzentration charakterisiert den Reaktionsansatz erster Ordnung. Schichtlänge und Korndurchmesser stehen für die Kornoberfläche.

Für transportkontrollierte Reaktionen erster Ordnung an der Kornoberfläche, lassen sich die Schichtlänge, der Korndurchmesser und die Filtergeschwindigkeit im Filtrationsparameter FP nach Pkt.7.3.2 zusammenfassen. Die Bemessungsformel wird durch Substitution mit Gl.(7.6-7) in das zugehörige integrierte Zeitgesetz der Form von Gl.(7.6-6) überführt, das sich aus dem chemischen Term, dem Strömungsterm (v_f^{constl}) und dem Filtrationsparameter FP zusammensetzt:

$$\ln\left(\frac{c_X}{c_{X0}}\right) = f(\text{Temp, pH, ...}) \cdot v_f^{\text{constl}} \cdot \text{FP} \quad (7.6-6)$$

Dabei wird der durch Siebung ermittelte wirksame Korndurchmesser d_w durch den Formfaktor $f_0=0,85$ in den äquivalenten Kugeldurchmesser d_k übertragen. Das Porenvolumen wird mit $n_p \approx 0,35$ angenommen:

$$\frac{L}{d_w \cdot v_f} = \frac{f_0}{6 \cdot (1 - n_p)} \cdot \text{FP} \approx 0,2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{FP} \quad (7.6-7)$$

In die Bemessungsgleichungen sind die Größen mit vorgegebenen Dimensionen einzusetzen. Daraus folgt der Faktor 10^{-3} für den Korndurchmesser in Millimetern.

➤ Eisen(II)filtration über Sand:

Die Bemessungsgleichung von KITTNER et al. (1975) Gl.(7.6-8) wird nach diesem Schema umgeformt:

$$v_f = f_H \left[\frac{3 \cdot (\text{pH} - 6,2) \cdot \text{Temp}^{0,8}}{c_0^{0,1} \cdot \ln\left(\frac{c_0}{c_L}\right)} \cdot \frac{L}{d_w} \right]^{1,28} \quad (7.6-8)$$

Dabei ist f_H ein härteabhängiger Sicherheitsfaktor (0,8...1,8) der hier nicht weiter berücksichtigt wird. Durch die Substitution ergibt sich Gl.(7.6-9):

$$\ln\left(\frac{c_L}{c_0}\right) = -\frac{6 \cdot 10^{-4} (\text{pH} - 6,2) \cdot \text{Temp}^{0,8}}{c_0^{0,1}} v_f^{0,22} \cdot \text{FP} \quad (7.6-9)$$

Aus Gl.(7.6-10) nach RATHSACK (1996) folgt:

$$\ln\left(\frac{c_{\text{FeL}}}{c_{\text{Fe0}}}\right) = \frac{k_0 \cdot (\text{pH}_0 - 6,2)}{\exp\left(\frac{E_A}{RT} + 2,04 \cdot \sqrt{\frac{I}{1 \text{ mol/L}}}\right)} v_f^{0,7} \cdot d_w \quad (7.6-10)$$

Dabei wird die Temperaturabhängigkeit über die Aktivierungsenergie formuliert. In dem Term ist der Ionenstärkeeinfluss als additive Größe mit enthalten:

$$\ln\left(\frac{c_L}{c_0}\right) = -\frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot k_0 \cdot (\text{pH}_0 - 6,2)}{\exp\left(\frac{E_A}{RT} + 2,04 \cdot \sqrt{\frac{I}{1 \text{ mol/L}}}\right)} \cdot v_f^{0,3} \cdot \text{FP} \quad (7.6-11)$$

➤ autokatalytische Entmanganungsfiltration:

Die ältere Bemessungsgleichung (7.6-12) von LAMM (zit. in KITTNER et al. 1975) berücksichtigt die konkurrierende Adsorption des Mangans mit den anderen Kationen an der katalytischen Oberfläche:

$$v_f = \eta \cdot \left[\frac{A_{\text{Mn}} \cdot (\text{pH} - 6,2) \cdot (28 \cdot c_{\text{HCO}_3} + 50) \cdot (1 + 0,206 \cdot \text{Temp}) \cdot \frac{\text{L}}{d_w}}{10 \cdot \ln\left(\frac{c_0}{c_L}\right) \cdot c_0^{0,72} \cdot e^{\text{Kat}}} \right]^{0,91} \quad (7.6-12)$$

Mit dem die konkurrierend Adsorption beschreibenden Term Gl.(7.6-13):

$$\text{Kat} = 0,042(5,6 \cdot c_{\text{GH}} - 2,8 \cdot c_{\text{HCO}_3}) + 0,097 \cdot \frac{c_{\text{NH}_4}}{\text{mg/L}} + 0,0042 \frac{c_{\text{Na}}}{\text{mg/L}} \quad (7.6-13)$$

Übertragen ergibt sich Gl.(7.6-14):

$$\ln\left(\frac{c_L}{c_0}\right) = -\frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot A_{\text{Mn}} \cdot (\text{pH} - 6,2) \cdot (2,8 \cdot c_{\text{HCO}_3} + 5,0) \cdot (1 + 0,206 \cdot \text{Temp})}{c_0^{0,72} \cdot e^{\text{Kat}}} \cdot v_f^{-0,1} \cdot \text{FP} \quad (7.6-14)$$

Die Bemessungsgleichung für die Entmanganungsfiltration nach BOHM (1992) und BOHM (1992a) ist auch für halbgebrannte Dolomite gültig:

$$v_f = \eta \cdot \left[\frac{k_{\text{Mn}} \cdot n_p \cdot B \cdot (\text{pH} - 5,6) c_{\text{HCO}_3}^{0,2} \cdot (12,5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} - c_{\text{Ca}} - c_{\text{Mg}})^{0,3} \cdot \frac{\text{L}}{d_w}}{\exp\left(\frac{5280}{T}\right) \cdot \ln\left(\frac{c_0}{c_L}\right)} \right]^{1,6} \quad (7.6-15)$$

Die Aktivität der Oberfläche wird mit dem Bedeckungsgrad B beschrieben. Nach Substitution nimmt Gl.(7.6-15) die Form von Gl.(7.6-16) an:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_L}\right) = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot k_{\text{Mn}} \cdot n_p \cdot B \cdot (\text{pH} - 5,6) c_{\text{HCO}_3}^{0,2} \cdot (12,5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} - c_{\text{Ca}} - c_{\text{Mg}})^{0,3}}{\exp\left(\frac{5280}{T}\right)} \cdot v_f^{0,375} \cdot \text{FP} \quad (7.6-16)$$

➤ Entsäuerungs- und Enteisungsfiltration über halbgebrannte Dolomite

Analog wird mit der Gleichung (7.6-17) zur Entsäuerung mit halbgebrannten Dolomiten nach WIEGLEB (zit. in KITTNER et al. 1975) verfahren.:

$$c_L = c_0 \cdot \exp \left(- \frac{A_{CO_2} \cdot e^{0,05 \cdot \text{Temp}}}{(1 + 2,8 \cdot K_{S_{4,3}}) \cdot c_0^{0,5} \left(\frac{c_{Ca}}{c_{Mg}} \right)^{0,1} v_f \cdot d_w} L \right) \quad (7.6-17)$$

$$\ln \left(\frac{c_L}{c_0} \right) = - \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot A_{CO_2} \cdot e^{0,05 \cdot \text{Temp}}}{(1 + 2,8 \cdot K_{S_{4,3}}) \cdot c_{CO_2-0}^{0,5} \left(\frac{c_{Ca}}{c_{Mg}} \right)^{0,1}} \cdot FP \quad (7.6-18)$$

Die zulässige Enteisungsgeschwindigkeit über Decarbolith berechnet sich nach Gl.(7.6-19):

$$v_f = \left[A_{Fe} \frac{e^{0,04 \cdot \text{Temp}} \ln(0,22 \cdot \text{pH})}{(1 + 2,8 \cdot K_{S_{4,3}})^{0,3} c_0^{0,25} \cdot \ln \left(\frac{c_0}{c_L} \right)} d_w \right]^{1,5} \quad (7.6-19)$$

und daraus folgt Gl.(7.6-20).

$$\ln \left(\frac{c_L}{c_0} \right) = -2 \cdot 10^{-4} A_{Fe} \frac{e^{0,04 \cdot \text{Temp}} \ln(0,22 \cdot \text{pH})}{(1 + 2,8 \cdot K_{S_{4,3}})^{0,3} c_{Fe0}^{0,25}} \cdot v_E^{1/3} \cdot FP \quad (7.6-20)$$

Aus allen umgeformten Gleichungen lassen sich die chemischen Terme und die Exponenten für die Filtergeschwindigkeit entsprechend Gl.(7.6-6) entnehmen.

7.6.3 Zusammenfassung der in den Bemessungsformeln enthaltenen Informationen

Die in den chemischen Termen enthaltenen Temperaturfunktionen lassen sich nach Gln.(6.1-11), (6.1-15) und (6.1-18) in Aktivierungsenergien übertragen. In Tab. 7.6-2 sind diese mit den Strömungstermen zusammengestellt.

Weil sich Stofftransport und Oberflächenreaktion beeinflussen, sind davon abweichende Beziehungen auch möglich.

Tab. 7.6-2: Aktivierungsenergien und Strömungseinfluss der Filtrationsverfahren

Verfahren		Bemessung	E_A	Strömung
			kJ/mol	
Autokatalytische Enteisung	Sand	KITTNER et al. (1975)	49,6	$v_f^{0,22}$
		RATHSACK (1996)	11,6 ... <10	$v_f^{0,3}$
	halbg.Dol.	KITTNER et al. (1975)	24,8	$v_f^{0,333}$
Autokatalytische Entmanganung	Sand	Lamm zit. KITTNER et. al (1975)	127,8	$v_f^{-0,1}$
		BOHM (1992)	43,9	$v_f^{0,375}$
Entsäuerung	halbg.Dol.	zit. KITTNER et al. (1975)	31,0	v_f^0

Über den Strömungsterm lässt sich einschätzen, ob die Reaktion an der Kornoberfläche oder der Transport durch die Diffusionsschicht die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Für den Übergangsbereich gilt Gl.(6.1-3).

In den Bemessungsformeln geht bei der Enteisenung/Entmanganung der Einfluss der Filtergeschwindigkeit durch $v_f^{0,3}$ etwas niedriger ein als theoretisch nach Gl. (7.6-4) erwartet (überwiegend transportkontrolliert). Das bestätigen auch Ergebnisse von SCHÖPKE (1984), der während des Stillstands von Enteisenungsfiltern praktisch keine nutzbaren Aufbereitungswirkungen feststellen konnte.

Die Lösung halbgebrannten Dolomits ist im definierten Bereich nicht strömungsabhängig, d.h. die Lösungsreaktion an der Oberfläche kontrolliert die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die über die Temperaturterme berechneten Aktivierungsenergien schwanken erheblich, wie aus empirischen Ansätzen auch zu erwarten war. RATHSACK (1996) fasste die Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeit summarisch zusammen. Diese Aktivierungsenergie ist deshalb wenig repräsentativ. Bei transportkontrollierten Reaktionen ist in der berechneten (scheinbaren) Aktivierungsenergie auch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und der Diffusionskoeffizienten implizit enthalten.

Die umgeformten Bemessungsformeln lassen sich auch verfahrenstechnisch bei der Maßstabsübertragung von Versuchsergebnissen nutzen.

7.7 Anwendung auf Testfiltersysteme

7.7.1 Erfahrungen mit Testfilteranordnungen

Testfiltersysteme wurden entwickelt, um im Labor- oder kleintechnischem Maßstab die Aufbereitbarkeit von Rohwässern über Bodenpassage zu prüfen. In deren Ergebnis werden die organischen Stoffe in die biologisch abbaubaren und die wasserwerksrelevanten Stoffe eingeteilt (s. Pkt.2.3.6).

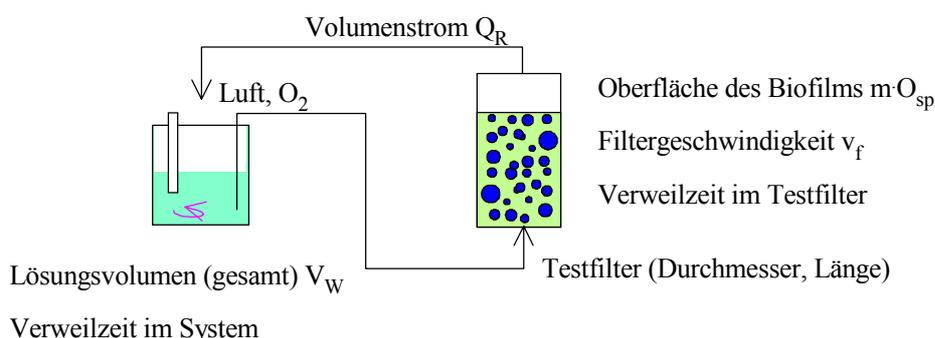


Abb. 7.7.1: Standardanordnung einer Testfilteranlage ohne technisches Zubehör (Kreislaufanlage)

Die Testfilteranlage (Abb. 7.7.1) stellt einen aeroben Kreislauffilter dar, auf dessen innerer Oberfläche sich Mikroorganismen ansiedeln (Biofilm als Porengel), die organische Inhaltsstoffe abbauen. Nach entsprechend langer Behandlungszeit bleiben die

wasserwerksrelevanten Stoffe im Kreislaufwasser übrig. Zum Zwecke der Einarbeitung der Biologie kann das Kreislaufwasser mehrfach durch frisches Probewasser ausgetauscht werden. Auch eine kontinuierliche Fahrweise als durchströmter Kreislaufreaktor wird angewendet.

Grundsätzlich sollten alle Apparaturen, mit denen die biologisch abbaubaren Stoffe aus einem Probewasser abgetrennt werden können, zur Bestimmung wasserwerksrelevanter Stoffe geeignet sein. Bei der Bewertung konkreter Wässer ist es angebracht, die Randbedingungen für den biologischen Abbau den vorliegenden Gegebenheiten anzupassen. GERLACH (1998) verwendete Bodensäulen zur Bestimmung der WWR aus Havelwasser unter Bedingungen der Uferfiltration. MÄLZER et al. (1992) beschreibt verschiedene Varianten von Testfilteranlagen (Abb. 7.7-2). Neben der Standardkreislaufanordnung (Abb. 7.7.1) mit etwa 14 Tagen Verweilzeit wurden offene Filteranlagen bis zu 10 m Länge und 24 Stunden Verweilzeit (Langsamfiltration) eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit stellen Kreislauffilterkaskaden dar.

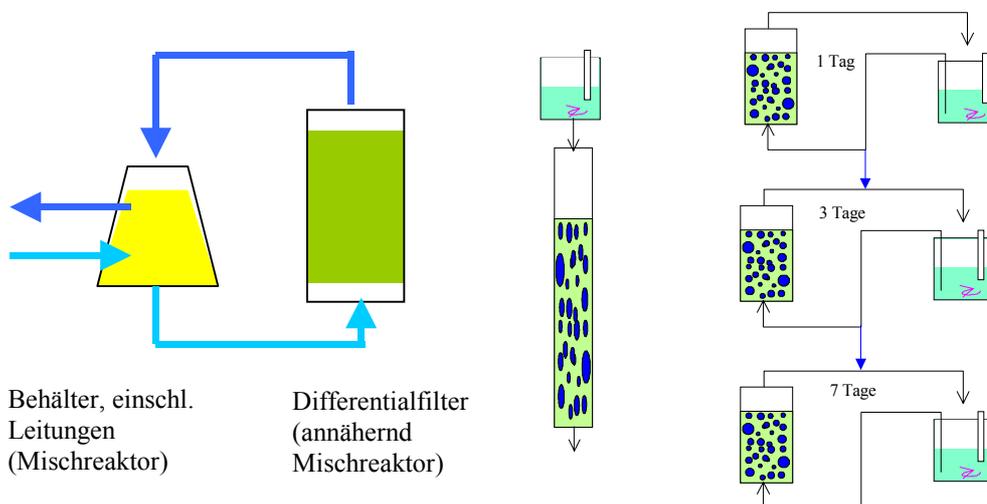


Abb. 7.7-2: Testfiltersystem als Differenzialreaktor, als offene Filteranlage und als Kreislauffilterkaskade nach MÄLZER et al. (1992)

LINDNER et al. (1996) untersuchten Testfilter von drei Industrieunternehmen (BASF AG, Bayer AG, Hoechst AG), die schon viele Jahre betrieben worden sind (Bayer AG seit 1979). Zur Wasserwerksrelevanz von Einzelstoffen konnten sie jedoch keine gesicherte Aussage treffen, da nicht nachvollziehbar war, ob die gegebenenfalls beobachtete Eliminierung des Einzelstoffs auf biologischen Abbau oder auf Adsorption beruhte.

KARRENBROCK et al. (1999) verglich Testfiltersysteme mit unterschiedlichen Filtermaterialien. Selbst nach jahrelangem Betrieb verhielt sich das Filtermaterial nicht als inerter Träger der biologischen Aktivität, sondern zeigte ausgeprägte Adsorptions- und Desorptionseffekte (LINDNER et al. (1996), Möglicherweise auch an der Biomasse. KARRENBROCK et al. (1999) erzielte darüber hinaus in leeren und mit unterschiedlichen Filtermaterialien gefüllten Testfiltersystemen sehr ähnliche Abbauergebnisse.

Die Systemdimensionierungen der genannten Testfiltersysteme sind in Tab. 7.7-1 zusammengefasst.

Tab. 7.7-1 Dimensionierung von Testfiltersystemen

Quelle	Testfiltersystem					Filtermaterial			
	V _w	Q _R	d _{Filt}	A _F	L _F		m	d _w	O _{sp}
	dm ³	dm ³ /h	dm	dm ²	dm		kg	mm	dm ² /kg
Sontheimer	23,00	50	0,75	0,44	5,00		1,21	2,05	456
Testf.	1,59	0,92	0,81	0,52	1,08		0,81	0,51	534
GERLACH (1998)-Testf.	21,88	235	1,00	0,79	6,00		5,18	2,30	203
Test-LF	362,77	7,80	3,15	7,79	133	Sand GWL	155	0,20	1444
PTAK (1999)	0,32	0,80	0,81	0,52	1,08		0,78	0,60	476
PIETSCH et al. (2001)	5,18	0,60	0,50	0,20	1,28		0,20	1,90	169
KARRENBROCK et al. (1999)	10,00	0,90	0,57	0,26	1,80	Siran	0,21	2,50	377
	10,00	0,90	0,57	0,26	1,80	HydrofiltBS	0,30	1,50	440
NEITZEL et al. (1999)	5,00	0,36				Bims			
SCHÖPKE et al. (2002)	0,60	0,80	0,81	0,52	1,10	Sand	0,50	0,60	149
	0,23	1,00	0,26	0,05	0,37	Sand	0,03	0,51	523
	1,22	0,80	0,81	0,52	1,08	Sand	0,78	0,10	2857

Einzelne Parameter wurden, wenn nicht eindeutig aus der Quelle zu entnehmen war, durch Schätzwerte ersetzt. Die spezifische Oberfläche wurde aus dem wirksamen Korn-durchmesser mit einem geschätzten Formfaktor berechnet.

7.7.2 Reaktionstechnische Beschreibung von Testfiltersystemen

Die im Kreislauf betriebenen Testfiltersysteme lassen sich als Mischreaktoren betrachten. In diesem Fall setzt sich die im Behälter gemessene Konzentrationsänderung nach Gl. (7.3-10) aus dem homogenen Reaktionsanteil r_h und dem Oberflächenreaktionsanteil r_o zusammen.

Die Unterscheidung beider Terme ist nicht ohne weiteres möglich. Bei Reaktionskinetik erster Ordnung, entsprechend Gl. (7.7-1), ergibt sich ebenfalls eine Gesamtreaktion erster Ordnung.

$$\begin{aligned} r_o &= k_o \cdot c \\ r_h &= k_h \cdot c \end{aligned} \quad (7.7-1)$$

Die integrierte Form zeigt Gl. (7.7-2).

$$c_t = c_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{O_{ges}}{V_w} k_o + k_h\right) \cdot t\right) = c_0 \cdot e^{-(k \cdot t)} \quad (7.7-2)$$

Durch Substitution mit Gl.(7.3-20) erhält man Gl. (7.7-3) mittels der die Priorität von Oberflächenreaktion oder homogener Reaktion geprüft werden kann.

$$c_t = c_0 \cdot \exp(-(k_o \cdot FP + k_h \cdot t)) \quad (7.7-3)$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass eine der beiden Geschwindigkeitskonstanten nahe Null ist.

Das Abbauverhalten entsprechend Gl. (7.7-2) wurde in vielen Testfiltersystemen, erst nach entsprechender Einarbeitungszeit, beobachtet. Die Konzentration bezieht sich dabei auf den biologisch abbaubaren Anteil der Wasserinhaltsstoffe. Unter Berücksichti-

gung der biologisch nicht abbaubaren, d.h. wasserwerksrelevanten Stoffe, und einer Adaptationszeit bis zum Beginn des Abbaus nach erster Ordnung, geht Gl. (7.7-2) in Gl. (7.7-4) über:

$$c_{\text{WWR}} = \text{wasserwerksrelevante Stoffe}$$

$$t_0 = \text{Adaptionszeit}$$

$$c_t = c_{\text{WWR}} + (c_0 - c_{\text{WWR}}) \cdot e^{-k \cdot (t-t_0)} \quad \text{mit } t > t_0 \quad (7.7-4)$$

mit

$$k = \frac{O_{\text{ges}}}{V_w} k_O + k_h \quad (7.7-5)$$

MÄLZER et al. (1992) erweiterten Gl.(7.7-4) auf Pseudokomponenten verschiedener Abbaubarkeit:

$$c_t = c_1 \cdot e^{-k_1 \cdot (t-t_0)} + c_2 \cdot e^{-k_2 \cdot (t-t_0)} + c_{\text{WWR}} \quad (7.7-6)$$

mit

$$c_0 = c_1 + c_2 + c_{\text{WWR}}$$

Die Differenzierung in gut und schwerabbaubare sowie wasserwerksrelevante Stoffe erfolgte mittels Anpassungsrechnung. Die Testfilterversuche lassen sich kinetisch in Übereinstimmung mit dem in Pkt.6.1 vorgestellten Konzepten auswerten.

Die Testfilterkonzeption geht von einem Überwiegen der Oberflächenreaktion im Filter aus, d.h. der Anteil der Reaktion in der homogenen Lösung kann vernachlässigt werden. In diesem Falle begrenzen die Versuchsbedingungen die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante. Für den Fall eines sofortigen Abbaus oder Sorption an der Oberfläche ist die Stoffkonzentration an der Oberfläche Null. Die Konzentrationsabnahme bestimmt allein der Stoffübergang an der Biofilmoberfläche und die Geschwindigkeitskonstante entspricht damit dem Stoffübergangskoeffizienten β . Betrachtet man nur den biologisch abbaubaren Anteil, nimmt Gl. (7.7-2) folgende Form an:

$$c_t = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{O_{\text{ges}}}{V_w} \beta \cdot t\right) \quad \text{mit} \quad (7.7-7)$$

$$k_{\text{max}} = \frac{O_{\text{ges}}}{V_w} \beta$$

Unter den postulierten Voraussetzungen stellt dieser Wert eine Obergrenze für die zu bestimmende Geschwindigkeitskonstante dar. Aus den Dimensionierungen der Testfilter nach Tab. 7.7-1 lassen sich die Stoffübergangparameter in Tab. 7.7-2 berechnen.

Tab. 7.7-2: Stoffübergangsdaten der Testfilter nach Pkt. 7.3.3.2

Quelle	Strömendes Medium					Stoffübergang			
	Temp	v_f	VWZ	Re	Sc	Sh	β	δ	k_{\max}
	°C	m/h	h	l	l	l	m/s	mm	1/h
Sontheimer	25	11,32	0,02	30,34	1373	63,67	4,33E-05	0,015	37,5
Testf.	20	0,18	0,24	0,14	1543	4,52	9,61E-06	0,068	95,2
GERLACH (1998)-Testf.	25	30,0	0,01	90,25	1373	92,24	5,59E-05	0,012	96,8
Test-LF	25	0,10	46,5	0,03	1373	1,38	9,25E-06	0,070	2062
PTAK (1999)	10	0,16	0,28	0,11	2000	4,30	7,76E-06	0,084	321,1
PIETSCH et al. (2001)	20	0,31	0,29	1,35	1543	37,69	7,89E-06	0,082	1,9
KARRENBROCK et al. (1999)	20	0,35	0,16	1,23	1543	15,12	9,27E-06	0,070	2,6
	20	0,35	0,26	0,73	1543	17,69	1,09E-05	0,059	5,2
SCHÖPKE et al. (2002)	10	0,16	0,28	0,02	2000	1,27	1,38E-05	0,047	901,9
	10	0,16	0,28	0,18	2000	6,08	6,59E-06	0,099	43,2

Die Bestimmungsgrenze für Oberflächenreaktionen beschreibt k_{\max} nach Gl.(7.7-7). Wenn der Abbau hauptsächlich am Biofilm des Filters abläuft, müssen Filtersysteme mit unterschiedlichen Oberflächen vergleichbare Ergebnisse bezüglich des Filterparameters FP ergeben. SCHÖPKE et al. (2002) konnten unter ihren Versuchsbedingungen eher eine Verweilzeitabhängigkeit feststellen. Der biochemische Abbau lief damit bevorzugt im Vorratsbehälter ab, der mit einem Belebungsbecken vergleichbar ist.

8 Siebeffekte bei der Filtration

8.1 Halbempirischer Ansatz zur Übertragung von Siebeffekten

8.1.1 Einsatzgrenzen

Partikelabtrennung durch Siebung erfolgt durch überwiegend mechanische Effekte unmittelbar nach Eintritt der Suspension in das poröse Medium. Die Siebeffekte dominieren bei der Betrachtung der Hydraulik vor allem bei.

- Siebanlagen
- Grundwasseranreicherung und Langsamsandfiltration von partikulär belasteten unvorgereinigten Oberflächenwässern in der Kolmationsschicht.
- Schnellfiltration dieser Wässer ohne Zusatz von Flockungschemikalien.

Die hydraulischen Effekte der Siebung sind dabei verhältnismäßig groß gegenüber dem Einfluss anderer Partikelrückhaltemechanismen sowie biologischen Effekten und lassen sich gesondert beschreiben.

Auf der Grundlage von LÖFFLER (1969), eigenen Erfahrungen und denen von VOIGT et al. (1988) und VOIGT et al. (1985) wurde ein einfacher Ansatz zur Beschreibung von Sieb- und auf Siebeffekten beruhender Filtrationsprozessen entwickelt, der unter den definierten Randbedingungen Maßstabsübertragungen zwischen verschiedenen Sieben/Filtern erlaubt. Damit lassen sich viele technische Bemessungsprobleme durch Versuche und Analogiebetrachtungen mit ausreichender Genauigkeit lösen.

8.1.2 Partikeldurchgang

Unter Siebwirkung wird im folgenden das mechanische Festhalten eines Teilchens in einer Porenverengung auf Grund der Teilchengröße verstanden. Dabei werden die Porenverengungen körniger Materialien zunächst idealisiert als nacheinandergeschaltete Siebebenen betrachtet. Der Partikelrückhalt beruht ausschließlich auf sterischen Effekten. Dabei entscheiden die Poren- und Partikelgeometrien über Passieren der Siebebene oder Absieben des Teilchens. Unter den zunächst betrachteten idealen Bedingungen wird auch jede Pore höchstens mit einem Partikel verstopft.

Für die Durchgangswahrscheinlichkeit	χ	eines
kugelförmigen Teilchens mit dem Durchmesser	d_p	
durch eine Siebebene mit der Porenweite	d_s	

gilt Gl.(8.1-1) entsprechend Abb. 8.1-1 links:

$$\begin{aligned} \chi &= 0 & \text{für } d_p &\geq d_s \\ \chi &= 1 & \text{für } d_p < d_s \end{aligned} \quad (8.1-1)$$

Sobald jedoch die Teilchen von der idealen Kugelgestalt abweichen bestimmt deren Orientierung beim Passieren der Siebebene die Durchgangswahrscheinlichkeit. Die Durchgangswahrscheinlichkeit χ liegt zwischen Null und Eins ($0 \leq \chi \leq 1$, Abb. 8.1-1 rechts).

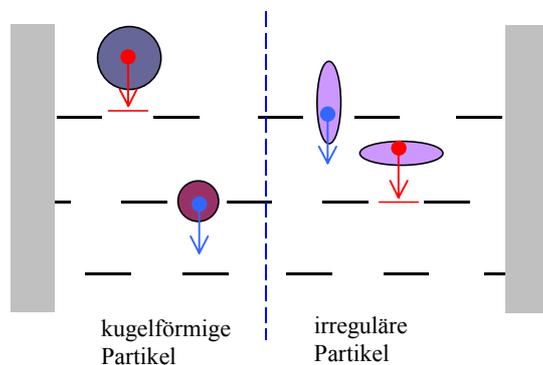


Abb. 8.1-1: Absieben von kugelförmigen und irregulären Partikeln auf nacheinandergeschalteten Siebebenen.

Die Partikelkonzentration im Ablauf des Siebstapels berechnet sich aus dem Produkt der gesamten Durchgangswahrscheinlichkeit mit der Zulaufkonzentration nach Gl.(8.1-2):

$$c_i = \chi \cdot c_0 = c_0 \cdot e^{-\lambda_s \cdot i} \quad (8.1-2)$$

Teilchen mit Durchgangswahrscheinlichkeiten $\chi < 75\%$ werden bereits in den oberen Siebebenen eines Filters zurückgehalten, während man bei

$$75\% < \chi < 99\%$$

annähernd eine Raumfilterwirkung mit exponentieller Abnahme der Partikelkonzentration beobachtet. Der angegebene Wahrscheinlichkeitsbereich gilt unter Voraussetzung von 10 bis 20 Siebebenen.

LÖFFLER (1969) beschrieb die Konzentration abgesiebter Teilchen aus Oberflächenwässern in den oberen Schichten von Sandfiltern folglich durch die Summe von zwei Exponentialfunktionen nach Gl.(8.1-2).

Physikalische und chemische Bindungskräfte, sowie Formveränderungen durch Scherkräfte werden hier noch nicht betrachtet. Durch eine Siebung kann zwischen absieb- und nicht absieb-Partikeln (Pseudokomponenten analog Pkt. 3.3.3), z.B. in einer Suspension mit variablen Partikelgrößen, unterschieden werden.

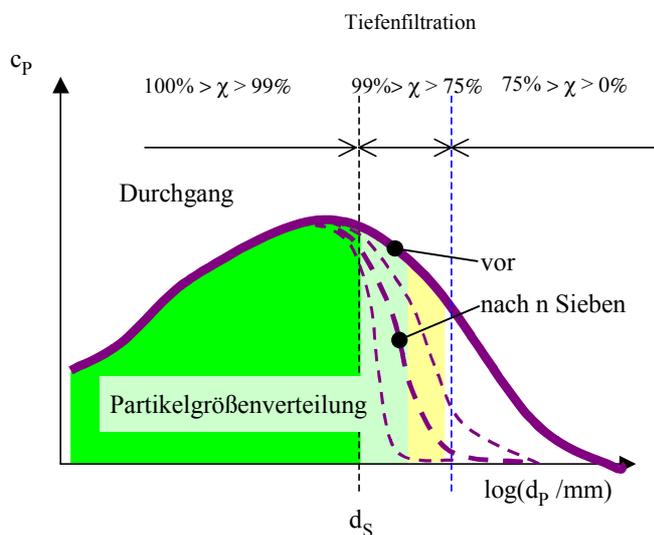


Abb. 8.1-2: Schema einer Partikelgrößenverteilung vor und nach Siebstapeln mit Kennzeichnung der sicher abgesiebten, der sicher durchgehenden und der partiell zurückgehaltenen Partikel (Tiefenfiltration).

Es ergibt sich die charakteristische Dreiteilung des Partikelgemisches. Die einzelnen Anteile werden von der Porenweite bestimmt. Da sich die Siebeigenschaften mit jedem abgelagerten Teilchen ändern und sich dadurch meist die Effektivität des Rückhaltes ändert, ist die Beschreibung der Tiefenwirkung durch lineare Kombination von Exponentialfunktionen wenig sinnvoll. Die Siebwirkungen lassen sich kleintechnisch mit originalen Materialien und Schichtlängen bestimmen.

8.1.3 Allgemeine hydraulische Beschreibung

Jede Porenverstopfung mindert den effektiven Fließquerschnitt. Für die Hydraulik der Grundwasseranreicherung prägte bereits LÖFFLER (1969) die Begriffe für zwei Phasen:

- Die *Invasionsphase*, bei der die oberen Siebebenen bis zur merklichen Veränderung ihres Siebverhaltens mit abgeseibten Stoffen beladen werden und
- die *Kolmationsphase*, bei der die beladene Schicht als Sekundärfilter auf den oberen Siebebenen wächst.

Invasions- und Kolmationsphase gemeinsam in Abhängigkeit von der Laufzeit eines Filters betrachtet ergeben annähernd einen exponentiellen Filterwiderstandsanstieg:

$$h_f = h_0 \cdot e^{\lambda \cdot t} \quad \text{für } v_f = \text{const} \quad (8.1-3)$$

Auf dieser Modellvorstellung beruhen Siebtest und Auswerteverfahren nach THIELKE (1972), VOIGT et al. (1988) und VOIGT et al. (1985). Da die Siebeffekte nur in der obersten Schicht ablaufen, bleibt der Filterwiderstand der übrigen Filterschicht konstant und für den Prozess ohne Bedeutung. Die Schichtlänge bestimmt aber den Anfangsfilterwiderstand (s.Pkt.7.1) und beeinflusst die Konstante λ . Unter standardisierten Randbedingungen ließen sich daraus Bemessungshilfen erarbeiten. Da aber die Siebprozesse dabei nur pauschal quantifiziert werden ist diese Modellvorstellung für Maßstabsübertragungen wenig geeignet.

8.1.4 Invasionsphase

Unter laminaren Strömungsverhältnissen und konstantem Druckverlust (Filterwiderstand) hängt die sich einstellende Filtergeschwindigkeit vom durchströmten Fließquerschnitt ab. Beim Absieben werden die Poren proportional zur durchflossenen Wassermenge verstopft, d. h. die Filtergeschwindigkeit nimmt ebenfalls proportional zur durchflossenen Wassermenge ab (s. Abb. 8.1-3). Dieses Verhalten ist mit der Invasionsphase nach LÖFFLER (1969) identisch und gilt auch für kurze Filterschichten.

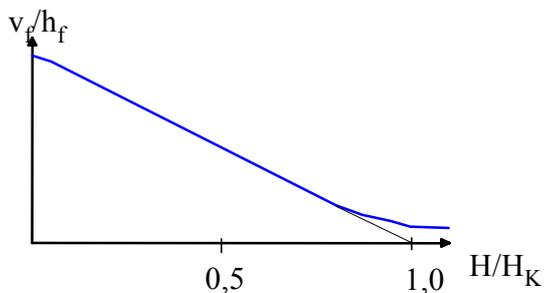


Abb. 8.1-3: Lineare Abnahme der Filtergeschwindigkeit, bzw. v_f/h_f in Abhängigkeit von der durchgesetzten Suspensionsmenge H (Invasionsphase)

Die stetige Abnahme des Strömungsquerschnittes entspricht dem linearen Abnehmen des Quotienten v_f/h_f in Abhängigkeit der durchflossenen Suspensionssäule H nach Gl.(7.3-4) und wird durch Gl.(8.1-4) beschrieben:

$$\frac{v_f}{h_f} = \frac{v_{f0}}{h_{f0}} \cdot \frac{(H_K - H)}{H_K} = \frac{v_{f0}}{h_{f0}} \cdot \left(1 - \frac{H}{H_K}\right) \quad (8.1-4)$$

Theoretisch endet der Durchfluss mit der vollständigen Bedeckung aller Poren. Unter realen Bedingungen weicht Gl.(8.1-4) bereits vor Erreichen der vollständigen Bedeckung bei H_K von der Geraden ab.

Aus der Überlegung, dass bei $H=H_K$ der gesamte Strömungsquerschnitt theoretisch mit abgesiebten Stoffen belegt ist, kann man eine Konzentration absiebbarer Partikel definieren. Diese Größe charakterisiert die Konzentration verstopfender Querschnittsfläche in der Suspension:

$$n_p \cdot A_F = H_K \cdot A_F \cdot c_p(d_s) \quad (8.1-5)$$

$$c_p(d_s) = \frac{n_p}{H_K} \left[\frac{m^2}{m^3} = m^{-1} \right] \quad (8.1-6)$$

Die *Konzentration* c_p ist von dem jeweiligen Siebdurchmesser abhängig und lässt sich entsprechend einer Siebkurve als Verteilungsfunktion darstellen. Diese aus Beobachtungen entwickelte Beziehung gilt annähernd für:

- den laminaren Strömungsbereich,
- Siebzone < Filterschicht,
- bis $H/H_K < 0,8$ und
- konstante Temperatur.

8.1.5 Kolmationsphase

Die theoretisch vollständige Verstopfung ist nicht möglich. Beim Verschluss einer Porenöffnung verbleibt eine Restdurchlässigkeit, die geringer ist als die Durchlässigkeit des Sieb- oder Filtersystems. Bei zunehmender Bedeckung der oberen Siebebenen nähert sich die Durchlässigkeit der Siebschicht dieser Restdurchlässigkeit. Die dabei abgesiebten Teilchen bilden einen Sekundärfilter mit einem kleineren Porendurchmesser. Die Eigenschaften dieses Sekundärfilters werden von den abgesiebten Stoffen, den hydraulischen Bedingungen und den Suspensionseigenschaften bestimmt.

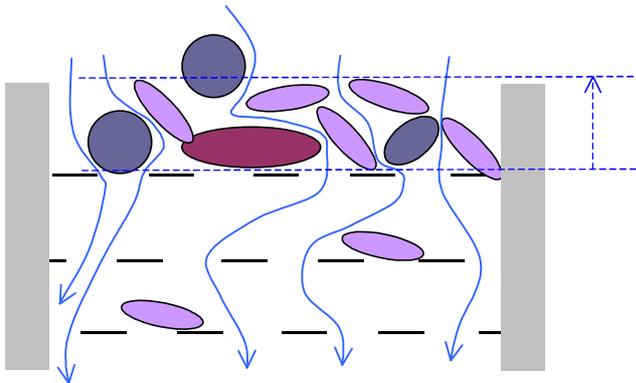


Abb. 8.1-4: Bildung eines Sekundärfilters

Durch Mehrfachverstopfungen von Porenkanälen wächst die Sekundärfilterschicht (Filterkuchen) senkrecht zu den Siebebenen. Der Zusammensetzung des Wassers und des Korngerüstes entsprechend hat dieser Sekundärfilter eine niedrigere Durchlässigkeit als das ursprüngliche Filtermaterial. Bei einem inkompressiblen Filterkuchen wächst dessen Schichtlänge und damit der spezifische Filterwiderstand h_f/v_f proportional mit der behandelten Wassersäule H (Abb. 8.1-5).

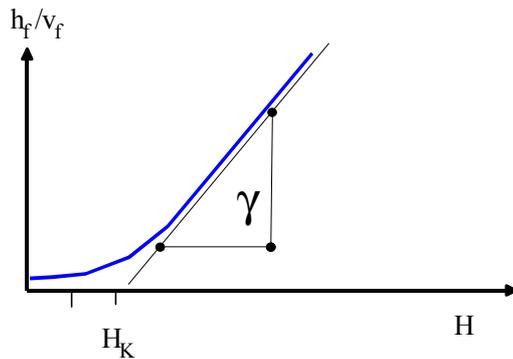


Abb. 8.1-5: Kolmationsphase

Diese Phase ist mit der Kolmationsphase nach LÖFFLER (1969) identisch. Es gilt dementsprechend Gl.(8.1-7):

$$\frac{h_f}{v_f} = \frac{h_{f0}}{v_{f0}} + \gamma \cdot (H - H_K) \quad (8.1-7)$$

mit

$$H > 1,2 H_K$$

Die die Kolmation beschreibenden Größen sind allgemein nicht aus der Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe oder der Trübung berechenbar. Die objektspezifischen Zusammenhänge zwischen der Beschaffenheit des zu infiltrierenden Wassers und der Kolmationsentwicklung sind durch Versuche aufzuklären.

Der Kolmationsbeiwert γ setzt sich aus der Konzentration kolmatierender Stoffe und der Durchlässigkeit des gebildeten Sekundärfilters zusammen. Deshalb schwanken die praktisch ermittelten Werte auch sehr stark. Viele technische Anwendungen werden in der Kolmationsphase begrenzt. Dabei werden rasch nicht mehr akzeptable Filterwiderstände erreicht, so dass auch hier der Kolmationspunkt H_K die wichtigere Größe darstellt.

8.1.6 Geschlossene Beschreibung

Die im Übergangsbereich zu beiden Phasen liegenden Messungen sind praktisch nicht auswertbar, stellen aber meistens den größten Teil des Datenmaterials dar. Es wurde deshalb nach einer mathematisch gemeinsamen Beschreibung beider Phasen gesucht und in einer Hyperbelgleichung mit vorgegebenen Asymptoten gefunden.

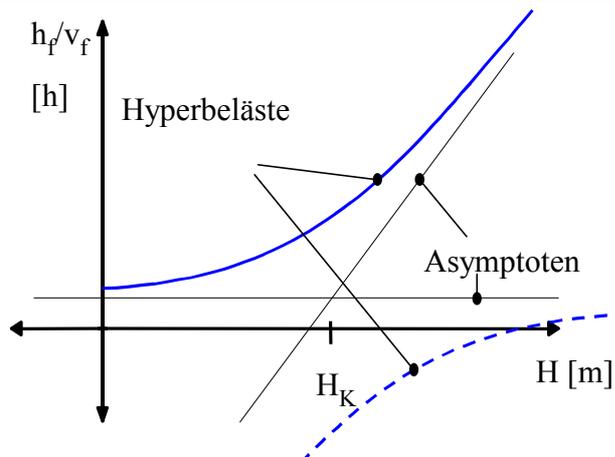


Abb. 8.1-6: Beschreibung des Sieb-/Filterwiderstandsanstieges durch eine Hyperbel

Die parallel zur Abszisse verlaufende Asymptote beschreibt den Anfangsfilterwiderstand.

$$H = 0$$

$$\frac{h_f}{v_f} = \frac{h_{f0}}{v_{f0}} \quad (8.1-8)$$

Die Kurve nähert sich der linearen Asymptote während der Kolmationsphase.

$$\frac{h_f}{v_f} = \gamma \cdot (H - H_K) \quad (8.1-9)$$

Der Schnittpunkt beider Asymptoten hat die Koordinaten H_K und h_{f0}/v_{f0} . Die Annäherung an den Asymptotenschnittpunkt bestimmt formal der Parameter ε , der ansonsten keine praktische Bedeutung hat. Diesen Bedingungen genügt in erster Näherung die positive Lösung folgender Hyperbelgleichung:

$$\frac{h_f}{v_f} = \frac{h_{f0}}{v_{f0}} - \sqrt{\left(\frac{\gamma \cdot H_K}{2}\right)^2 + \gamma \cdot \varepsilon} + \frac{\gamma \cdot H_K}{2} + \sqrt{\left(\frac{\gamma \cdot (H - H_K)}{2}\right)^2 + \gamma \cdot \varepsilon} \quad (8.1-10)$$

Die Beschreibung der Filterwiderstandsentwicklung durch eine Gleichung ist zur rechnergestützten Auswertung von Versuchsdaten gut geeignet. Im Ergebnis von Versuchen liegen die Wertepaare $(H, h_f/v_f)$ vor.

Folgende Koordinatentransformation wird durchgeführt:

$$y = \frac{h_f}{v_f} - y_0 \quad (8.1-11)$$

$$x = -H$$

damit ergibt sich für die Asymptoten:

$$y = 0$$

$$x = x_0 - \frac{y}{\gamma} \quad (8.1-12)$$

und die Hyperbelgleichung lautet:

$$x = x_0 - \frac{y}{\gamma} + \frac{\varepsilon}{y} \quad (8.1-13)$$

oder

$$y^2 + \gamma \cdot (x - x_0) \cdot y - \gamma \cdot \varepsilon = 0 \quad (8.1-14)$$

Durch Lösung der quadratischen Gleichung und Rücktransformation ergibt sich Gl.(8.1-15):

$$H = H_K + \frac{\frac{h_f}{v_f} - y_0}{\gamma} - \frac{\varepsilon}{\frac{h_f}{v_f} - y_0} = B_0 + B_1 \cdot \left(\frac{h_f}{v_f} - y_0 \right) + B_2 \cdot \left(\frac{h_f}{v_f} - y_0 \right)^{-1} \quad (8.1-15)$$

Aus den Regressionskoeffizienten B_1 , B_2 und B_3 lassen sich die Größen H_K , γ und ε bestimmen.

Allerdings ist die Größe y_0 nicht bekannt. Durch iterative Minimierung der Summe der Fehlerquadrate der Regression durch Variation von y_0 nach Pkt.3.3.4 und unter Beachtung einer sinnvollen Lösung werden die Parameter des Filterwiderstandsanstieges nach Gl.(8.1-16) bestimmt:

$$\begin{aligned} H_K &= B_0 \\ \gamma &= \frac{1}{B_1} \\ \varepsilon &= -B_2 \end{aligned} \quad (8.1-16)$$

Für die berechneten Konstanten können die Vertrauensintervalle angegeben und ggf. Signifikanztests durchgeführt werden.

8.2 Experimentelle Erfassung

8.2.1 Grundsätze

Aus zuverlässigen Wertepaaren (h_f/v_f , H) von Siebprozessen können prinzipiell über grafische oder numerische Auswertungsverfahren die den Siebprozess beschreibenden Größen ermittelt werden. Das eigentliche Problem besteht darin, diese Daten mit möglichst geringem Aufwand und hoher Repräsentanz zu gewinnen.

Häufig ist eine kombinierte Vorgehensweise von Vorteil:

- Auswertung vorhandener Anlagen, die dieses Wasser behandeln
- Häufige Durchführung von Vor-Ort-Tests über eine längere Zeitspanne und statistische Bearbeitung des gewonnenen Datenmaterials (KOCH et al. 2002)
- Durchführung von kleintechnischen Versuchen oder Betrieb von Pilotanlagen mit der während der Versuchszeit angetroffenen Rohwasserqualität.

Durch die längerfristig angelegten Tests ist eine statistische Bewertung der aufwendigen Versuche möglich, bei denen nicht alle möglichen Rohwasserzustände erfasst wurden.

8.2.2 Vor-Ort-Filtertest

8.2.2.1 Versuchsanordnung

Dieser Test wurde aus dem Filtertest nach THIELKE (1972) weiterentwickelt, der von einem exponentiellen Filterwiderstandsanstieg ausgeht. Mit diesem Schnelltest kann für vorgegebene Maschenweiten und Körnungen der Kolmationspunkt H_K des augenblicklichen Gewässerzustandes bestimmt werden. Der Test ist häufig und gegenüber kleintechnischen Versuchen mit geringem Aufwand durchführbar. Der Kolmationsbeiwert γ kann nicht mit erforderlicher Sicherheit bestimmt werden und muss nach Erfahrung geschätzt werden.

Die Apparatur besteht aus einem kalibrierten durchsichtigen 1 Zoll Plastrohr mit einem Prüfsieb oder einem Testfilter vor dem Ablauf und dem in Abb. 8.2-1 aufgezählten Zubehör.

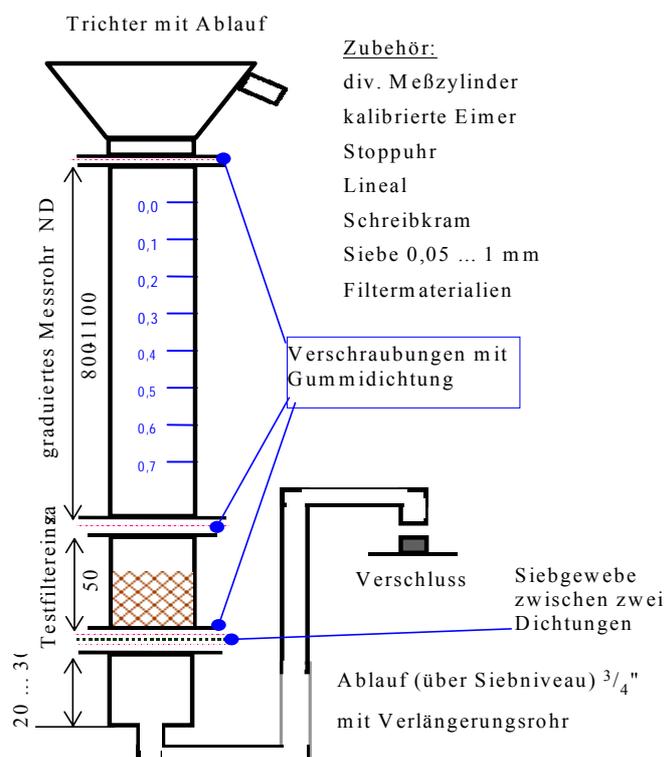


Abb. 8.2-1: Versuchsanordnung ohne Stativ (nach KOCH et al. 2002)

Mit dieser Apparatur lässt sich das Filterwiderstands-Durchflussmengen-Verhalten in einem sehr breiten Bereich bestimmen.

8.2.2.2 Versuchsdurchführung

Im Testfilter werden engklassierte Filtersande (im Labor gesiebt), Glaskugeln oder auch Originalfiltermaterialien unter Wasser eingefüllt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass

bereits bei engklassierten Prüfsanden die Gefahr der Klassierung beim Einfüllen besteht. Feinkornschichten können durch vorsichtiges Umrühren oder Absaugen entfernt werden. Für die Filtermaterialien kann eine äquivalente Maschenweite von $d_s \approx d_w/5$ angenommen werden.

Der Messbereich von H_K kann durch Verwendung geeigneter Querschnittsflächen eingestellt werden.

Vor den Messungen wird der Wasserstand h_{\max} bei geöffnetem Überlauf mit klarem Wasser bestimmt und anschließend der Ablauf verschlossen.

Die Apparatur wird bis zur 0-Marke mit gut durchmischem Probewasser gefüllt.

Nach der Freigabe des Ablaufes wird das Absenken des Wasserspiegels gemessen.

Tab. 8.2-1: Beispiel einer Messung

H m	t s	
0,050	2	Zeitmessung an den Marken
0,100	11	
0,150	21,5	
0,200	34,3	
0,232	60	H-Messung zu bestimmten Zeiten
0,241	90	
0,262	210	

Die Messung wird der jeweiligen Situation angepasst.

Wird der Kolmationspunkt nicht erreicht, kann eine definierte Menge Probewasser nachgefüllt werden. Das zugegebene Volumen wird protokolliert und bei der Auswertung als zusätzliche Wassersäule verrechnet.

➤ Erweiterung des Messbereiches

Das h_f/v_f -Verhalten wird nur bei offenem Ablauf auf die beschriebene Weise bestimmt. Bei groben Sieben und Filtermaterialien sind die Anfangswerte durch turbulente Verhältnisse gestört und es empfiehlt sich in diesem Bereich keine Messungen durchzuführen.

Es wird so lange Probewasser nachgefüllt, bis ein messbarer Kolmationseffekt auftritt.

Bei schnellem Durchlauf kann der Ablauf gedrosselt werden, und der fest aufgesetzte Trichter als Vorratsgefäß verwendet werden.

Auf keinen Fall darf das abgesiebte Material aufgewirbelt werden.

Die zugegebenen Wassermengen müssen genau bilanziert werden. Bei sehr langen Versuchen mit einigen 10 Litern Durchsatz empfiehlt es sich das ablaufende Wasser in einem kalibrierten Eimer aufzufangen. Zwischendurch wird das h_f/v_f -Verhalten mehrfach bestimmt. Mit abnehmendem Durchsatz ist die Messgenauigkeit schrittweise zu erhöhen.

8.2.3 Aufbereitungsversuche und kleintechnische Testanlagen

8.2.3.1 Versuchsanordnungen

Untersuchungen mit variablen Filtergeschwindigkeiten können auch an kleintechnischen Filteranlagen durchgeführt werden. Diese können z.B. neben umzurüstenden Aufbereitungsanlagen zum Test verschiedener Filtermaterialien aufgestellt werden. Die beschriebenen Versuchsanordnungen eignen sich auch zur Untersuchung von Beschaffenheits- und anderen verfahrenstechnischen Problemen. Dabei stellt die Filterhydraulik nur einen Aspekt der Versuchsdurchführung dar.

Für Untersuchungen zur Versickerung von Straßenoberflächenwässer wurden z.B. in KOCH et al. (2002) Liner für die Entnahme von Bohrkernen aus Lockergesteinsgrundwasserleitern eingesetzt und zu Versuchsfiltren umgerüstet. Am Ablauf befindet sich eine sogenannte Linerendkappe mit einer Siebplatte, die den Austrag von Material verhindert.

Tab. 8.2-2: Abmessungen von Testfiltren aus Bohrkernen (KOCH et al. 2002)

Innendurchmesser	1,05	dm
Querschnittsfläche	0,87	dm ²
Länge	10,00	dm
empfohlene Schichtlänge des Materials	8,00	dm
Volumen des Materials	6,93	dm ³

daraus folgt:

1 m Wassersäule entsprechen 8,66 L Wasser bzw.
 1 L Wasser entsprechen 115 mm Wassersäule

Das Ablaufniveau hat über der Schüttungsoberkante zu liegen, um ein Trockenlaufen der Apparatur zu vermeiden.

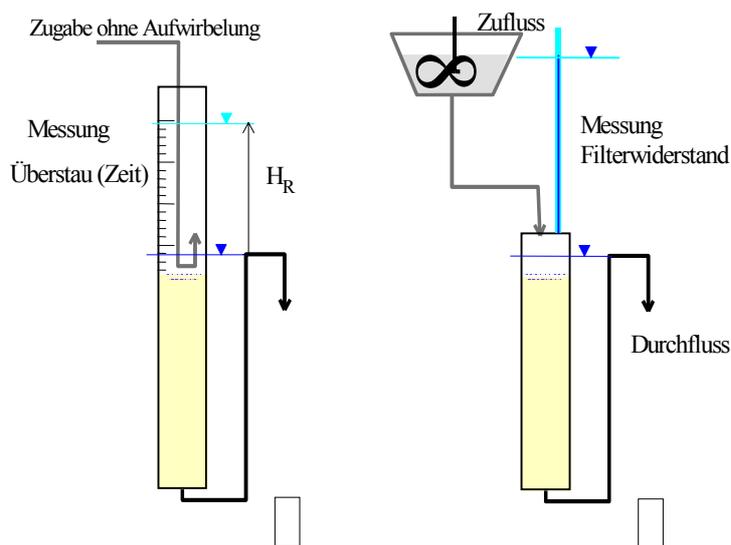


Abb. 8.2-2: Versuchsanordnungen für Filtertests

Die Versuche können als offener Filter oder als Druckfilter betrieben werden.

- Bei einem variablen Überstau (offene Anordnung) und diskontinuierlicher Zugabe wird die Filtergeschwindigkeit und der Kolmationswiderstand direkt aus dem Überstauhöhen-Zeit-Verhalten bestimmt. Nachteilig können sich Turbulenzen an der Kolmationsschicht auswirken.
- Bei geschlossener Anordnung müssen Durchfluss und Druckverlust gesondert gemessen werden. Dafür werden bei höherem Überstau größere Durchflüsse erreicht.

Beide Fahrweisen lassen sich auch miteinander kombinieren. Bei Infiltrationsbecken mit Einstauhöhen über 0,5m kann man notfalls auch die Beckenwasserstände und die aufgebrachten Wassermengen auswerten.

8.2.3.2 Auswertung des Filtertests bei konstantem Filterwiderstand

Der von LÖFFLER (1969) entwickelte Filtertest zur Vorbereitung von Grundwasseranreicherungsanlagen misst die Abnahme der Filtergeschwindigkeit unter konstantem Filterwiderstand. Temperaturschwankungen während der Laufzeit müssen über die Viskosität berücksichtigt werden.

Der Parameter H_K wird nach Gl.(8.2-1) ermittelt, die aus Gl.(8.1-4) folgt:

$$v_f = v_{f0} \cdot \exp\left(-\frac{v_{f0}}{H_K}\right) \quad (8.2-1)$$

Diese von LÖFFLER (1969) angegebene Beziehung kann direkt aus der Bestimmungsgleichung der Invasionsphase abgeleitet werden. Bei einer Trennung der Siebzone L_{SB} von der gesamten Filterlänge L ergibt sich Gl.(8.2-2):

$$\frac{h_f}{v_f} = \frac{L_{SB}}{k_f \cdot \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)} + \frac{L - L_{SB}}{k_f} = \frac{1}{k_f} \cdot \left(\frac{L_{SB}}{\left(1 - \frac{H}{H_K}\right)} + L - L_{SB} \right) \quad (8.2-2)$$

Die über die Hydraulik berechneten L_{SB} sind meist größer als die visuell oder aus den Filterdruckdiagrammen ermittelten Eindringtiefen. Gl.(8.2-2) kann vereinfacht werden:

$$\frac{h_f}{v_f} = A + \frac{B}{1 - \frac{H}{H_K}} \quad (8.2-3)$$

mit

$$A \approx \frac{L - L_{SB}}{k_f} \quad (8.2-4)$$

und

$$B \approx \frac{L_{SB}}{k_f} \quad (8.2-5)$$

sowie $H < 0,8 \cdot H_K$

Da in den seltensten Fällen die Invasionsphase die Filterlaufzeit begrenzt, ist diese Bemessung nur in Sonderfällen erforderlich.

8.2.3.3 Auswertung der Kolmation bei absinkendem Wasserstand im Messrohr
Zwischen dem Siebwiderstand und dem Wasserstand im Messrohr H_R gilt Gl.(8.2-6).

$$h_S = h_{\max} - H_R \quad (8.2-6)$$

Daraus folgt Gl.(8.2-7),

$$\frac{v_f}{h_f} = \frac{\frac{\partial H_R}{\partial t}}{h_{\max} - H_R} = -\frac{\partial}{\partial t} \ln(h_{\max} - H_R) \quad (8.2-7)$$

und vereinfacht Gl.(8.2-8):

$$\frac{v_f}{h_f} \approx -\frac{\Delta \ln(h_{\max} - H_R)}{\Delta t} \quad (8.2-8)$$

Nach Gl.(8.2-8) werden die h_f/v_f ermittelt. Die zugehörigen H ergeben sich aus der Bilanzierung der durchflossenen Wassersäule bzw. werden im einfachstem Fall abgelesen.

8.3 Anwendung zur hydraulischen Bemessung

In Abhängigkeit vom Siebdurchmesser d_s kann für die jeweilige Rohwassersituation der Kolmationspunkt H_K als Siebkurve (Abb. 8.3-1) dargestellt werden. Für eine repräsentative Anzahl von Daten lassen sich die Abhängigkeiten des Kolmationspunktes vom Siebdurchmesser analog Siebkurven darstellen.

Die an einzelnen Versuchstagen ermittelten *Siebkurven* verliefen etwa parallel zu den Ober- und Untergrenzen. Aus dieser Darstellung lassen sich Extremsituationen abschätzen, aber auch die Eignung bestimmter Filtermaterialien zur Aufbereitung oder Versickerung kann daran leicht überprüft werden. Die größte Unsicherheit besteht in der Einschätzung eines repräsentativen Wertes von γ .

In umfangreichen Vor-Ort-Tests wurde auch der Zusammenhang zwischen Korndurchmesser und Maschenweite d_s von Siebgeweben in kurz aufeinanderfolgenden Untersuchungen überprüft. Dabei konnte der bereits von SCHÖPKE (1989) und SCHÖPKE (1989a) angegebene Zusammenhang nach Gl.(8.3-1) bestätigt werden:

$$\begin{aligned} d_s &= 0,27 d_w \quad \text{Neiße/Görlitz} \\ d_s &= 0,19 d_w \quad \text{Spree/Sdier} \end{aligned} \quad (8.3-1)$$

Bei den einzelnen Vergleichsmessungen streute der Quotient im Bereich $\pm 30\%$.

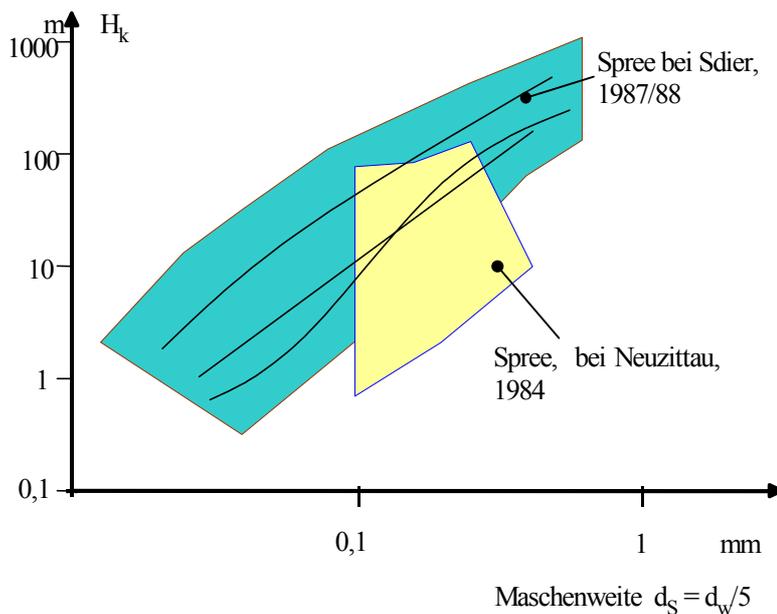


Abb. 8.3-1: Bereich der Kolmationspunkte in Abhängigkeit von der Maschenweite des verwendeten Siebes (Spreewasser nach SCHÖPKE et al. 1985 und SCHÖPKE 1989)

Die Bemessung von Anlagen, deren Betriebsverhalten von Siebeffekten bestimmt werden, erfolgt über die Gl.(8.1-4) oder Gl.(8.1-7). Aus den statistischen Auswertungen der Siebprozesse werden repräsentativ ungünstige Daten ausgewählt und das Filterwiderstandsverhalten für eine gewählte Technologie berechnet. Daraus lassen sich Filterlaufzeiten oder Beckenbetriebszeiten ableiten. Bei höheren Filtergeschwindigkeiten, wird die Laufzeit meist beim Erreichen von H_K beendet, der in erster Näherung die in einem Filterzyklus aufbereitbare Wassermenge angibt. Ein Beispiel enthält Anlage 7.

Eine Alternative zu dieser Vorgehensweise beschrieben TANG & MAYS (1998), die zur Optimierung der Infiltration von Wasser mit stark schwankendem Siebverhalten einen genetischen Algorithmus einsetzen.

9 Interpretation von UV/VIS-Spektren als Summenparameter

9.1 Stoffbezug der Messung

9.1.1 Extinktion als Maß für Lichtabsorption eines Stoffes

Die UV/VIS-Spektrometrie (Elektronenspektren) ist ein wichtiges analytisches Verfahren und ist besonders in Kombination mit Trennverfahren ein geeignetes Werkzeug zur Aufklärung von Stoffverteilungen. Die Lichtabsorption farbiger Stoffe ist eine stoffspezifische Funktion der Wellenlänge λ und kann ähnlich wie Stoffverteilungen beschrieben werden. Bei der Absorption eines Lichtquanten werden in einem Molekülbereich ein- oder mehrere Elektronen angeregt. Diese im Molekül abgegrenzte Elektro-

nenstruktur mit einem definierten Absorptionsvermögen wird auch als Chromophor bezeichnet.

Bei der kolorimetrischen Bestimmung der Konzentration c von lichtabsorbierenden Stoffen wird die Schwächung dI eines Lichtstrahles I einer Wellenlänge λ beim Durchgang durch eine Schicht L gemessen. Die Konzentration ist in verdünnten Lösungen über das Lambert-Beersche Gesetz mit der Lichtabsorption verknüpft (AMW 1981 bzw. DIN 38404-3 2003):

$$\partial I = -\epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot I \cdot \partial L \quad (9.1-1)$$

Integriert vom einfallenden Strahl I_0 zum austretenden Strahl I geht Gl.((9.1-1) in Gl.(9.1-2) über:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot L) \quad (9.1-2)$$

Der negative dekadische Logarithmus des Quotienten I/I_0 wird als Extinktion E_L bezeichnet:

$$E_L = -\lg \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot L \quad (9.1-3)$$

Im Bereich der Gültigkeit dieses Gesetzes können die Konzentrationen von bekannten lichtabsorbierenden Stoffen über Extinktionsmessungen bestimmt werden. Die spezifische Extinktion eines Wassers bei einer vorgegebenen Wellenlänge wird als Extinktionskoeffizient E_{λ} nach Gl.(9.1-5) angegeben:

$$E_{\lambda} = \frac{E_L}{L} \quad (9.1-4)$$

Der spezifische Extinktionskoeffizient ϵ_{λ} ist im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes eine von der Wellenlänge λ abhängige Stoffkonstante, die über Extinktionsmessungen von Lösungen definierter Konzentrationen bestimmt wird:

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{c} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{mol}} \right] \quad (9.1-5)$$

Bei konzentrierten Lösungen verläuft die Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion nicht mehr linear. Der Extinktionskoeffizient stellt ein Konzentrationsmaß dar. Die "Stoffmenge" ergibt sich formal aus dem Produkt *Konzentration* * *Volumen* nach Gl.(9.1-6):

$$\begin{array}{l} \text{Menge Absorptionseinheiten} \quad E_{n,\lambda} = E_{\lambda} \cdot V \quad \frac{\text{m}^3}{\text{m}} = \text{m}^2 \\ \text{Stoffmenge (Objektmenge)} \quad n = c \cdot V \quad \text{mol} = 10^3 \text{ mmol} \end{array} \quad (9.1-6)$$

Für die Menge an lichtabsorbierenden Einheiten ergibt sich die Dimension m^2 . Man kann sich diese Größe als im Strahlengang statistisch verteilte Absorptionsflächen vorstellen (Abb. 9.1-1).

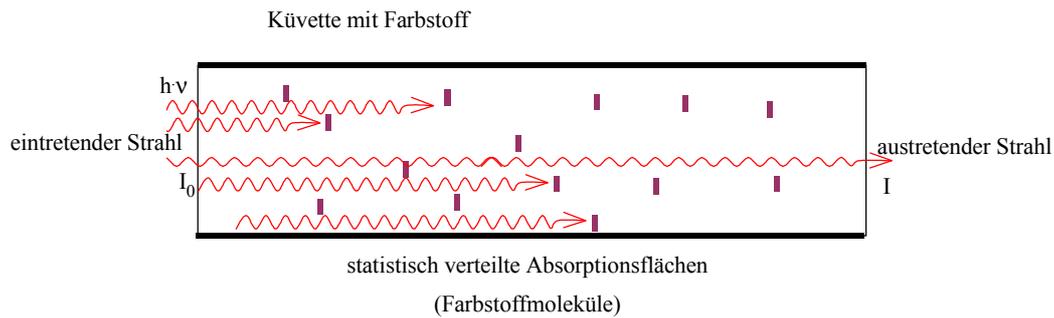


Abb. 9.1-1: Interpretation der Konzentration von Absorptionseinheiten (~flächen)

Den Zusammenhang zwischen diesen Absorptionsflächen und der Stoffmenge stellt der spezifische Extinktionskoeffizient ϵ_λ her. Die Menge an Absorptionseinheiten ist eine extensive Zustandsgröße. Der wellenlängenabhängige spezifische Extinktionskoeffizient ϵ_λ ist dagegen eine partielle molare Größe nach Gl.(3.1-5). Der Gesamtmesswert setzt sich aus den Komponenten der Einzelstoffe zusammen, und zwar unabhängig davon, ob die extensiven Absorptionseinheiten oder direkt die Extinktionskoeffizienten betrachtet werden:

$$\begin{aligned}
 c &= \frac{E_\lambda}{\epsilon_\lambda} \\
 n &= \frac{E_{n,\lambda}}{\epsilon_\lambda}
 \end{aligned}
 \tag{9.1-7}$$

Zur Messung von Einzelstoffen wählt man aus dem Absorptionsspektrum $\epsilon_\lambda(\lambda)$ des Stoffes die geeignete Wellenlänge λ , wobei meist die Wellenlänge des Extinktionsmaximums verwendet wird. Bei der Überlagerung von Spektren unterschiedlicher Stoffe deren Spektren sich unterscheiden, lassen sich die Einzelkomponenten durch Messungen bei mehreren Wellenlängen berechnen. Gl.(3.1-5) gilt für jede gemessene Wellenlänge. Aus dem durch diese Messungen gebildeten Gleichungssystem werden die Konzentrationen der Einzelkomponenten bestimmt. Überbestimmte Gleichungssysteme lassen sich über den Regressionsansatz in Pkt.3.3.4 lösen. Grundsätzlich müssen aber die Kriterien für Zustandsfunktionen nach Gl.(3.1-3) erfüllt sein, was die lineare Beziehung nach Gl.(9.1-3) mit einschließt.

Die Extinktionskoeffizienten von Elektronenspektren, erstrecken sich über mehrere Größenordnungen. Dadurch wird der Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen-Gesetzes generell nicht in allen Spektralbereichen eingehalten. Es wird davon ausgegangen, dass die hohe Konzentration der Absorptionseinheiten nur die Messung verfälscht ohne dass die Kriterien der Zustandsfunktion verletzt werden. Die geforderte Linearität lässt sich über folgende Möglichkeiten wiederherstellen:

- Entzerrung über nichtlineare Kalibrationskurven
- Extinktionsmessung außerhalb des Maximums.
- Verdünnung und Bezug auf unverdünnte Lösung

Die Entzerrung des nichtlinearen Bereiches ist nur begrenzt möglich. Außerhalb des Absorptionsmaximums beeinflussen zunehmend auch andere Stoffe den Spektrenverlauf. Die Bewertung eines Gesamtspektrums sollte deshalb über die Rekonstruktion aus verschiedenen gemessenen Verdünnungen erfolgen. Dabei überlappen sich die Gültigkeitsbereiche der in Verdünnungen gemessenen Spektren, ohne dass sich die daraus berechneten unverdünnten Werte exakt gleichen. In diesem Bereich ist eine Mittelung vorzunehmen. Für diesen Zweck wurde in KOCH et al. (2002) eine Methode vorgestellt, die Anlage 6.1 enthält.

9.1.2 Interpretation kontinuierlicher Spektrenverläufe der DOM

Natürliche Wässer enthalten in ihrer organischen Fraktion überwiegend Huminstoffe und deren Vorstufen, bzw. Spaltungsprodukte (building blocks, Polyphenole). Im Wellenlängenbereich zwischen 250 und 300nm wird in natürlichen Wässern meist ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient und Wellenlänge beobachtet. Für Ligninsulfonsäuren und Phenole sind ein Extinktionsmaximum um 280 nm charakteristisch (*Phenolbuckel*). Nitrat beeinflusst den Spektrenverlauf bei $\lambda < 240\text{nm}$ und in hohen Konzentrationen auch bei $\lambda \approx 300\text{nm}$.

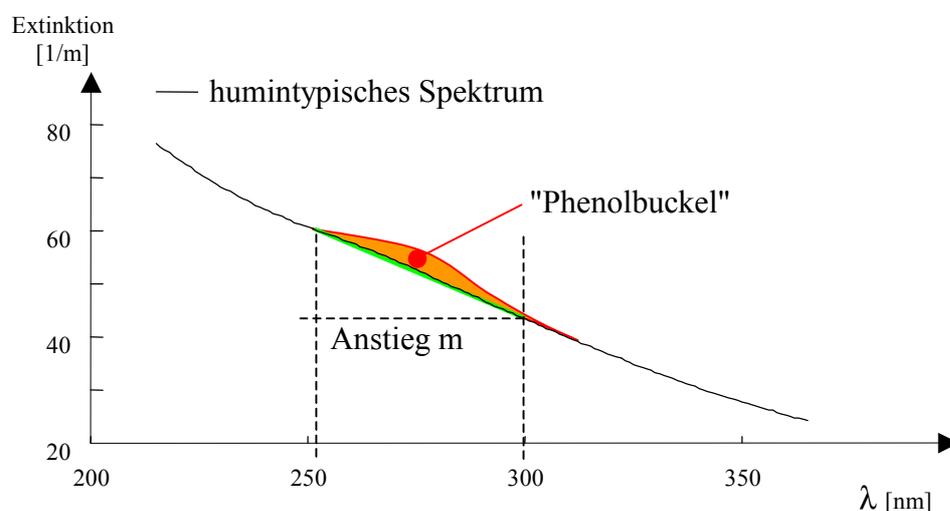


Abb. 9.1-2: Typisches Huminspektrum (alkalisches Kippensandeluat)

Zwischen der Extinktion einer huminstoffhaltigen Lösung und deren Konzentration besteht allgemein ein qualitativer Zusammenhang. Für definierte Huminstoffe lässt sich auch ein quantitativer Zusammenhang ermitteln. Dabei stellt diesen ein Kalibrationsfaktor in Form der Aromatizität (Pkt.2.3.5) oder einem spezifischen Extinktionskoeffizient nach Gl.(9.1-5) her. Neben der Standardwellenlänge $\lambda=254$ werden höhermolekulare Huminstoffe auch über ihre Farbextinktion, z.B. bei $\lambda=430\text{nm}$ erfasst. Der Extinktionskoeffizient bei $\lambda = 240 \text{ nm}$ bewährte sich wegen zu hoher Störanfälligkeit u.a. durch Nitrat nicht als Summenparameter für organische Stoffe. ŽAČEK & ŠORM 1981

und ŽAČEK & ŠORM 1982 schlugen zusätzlich die Extinktionsmessung bei 228 bzw. 278nm vor, denen sie aromatische Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppen zuordneten. Sie vermuteten einen Zusammenhang zwischen Molmasse der Huminstoffe und der Steilheit ihres Spektrenverlaufes nach der Wellenlänge.

Im Bereich zwischen 250 und 300nm beschrieben WAGNER & HOYER (1975), bei höhermolekularen Huminstoffen den in Abb. 9.1-2 dargestellten lineareren Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient und Wellenlänge nach Gl.(9.1-8):

$$E_{\lambda} = E_{300} \cdot (1 + m \cdot (300 \text{ nm} - \lambda)) \quad (9.1-8)$$

Die Steilheit m des Spektrums nach Gl.(9.1-8) ist eine für das vorliegende Gemisch von Huminstoffen charakteristische mittlere Größe:

$$m = \frac{E_{254} - E_{300}}{0,46 \cdot E_{300}} \left[10^{-2} \text{ nm}^{-1} \right] \quad (9.1-9)$$

mit der Annahme:

steiles Spektrum	m – groß	=>	niedermolekular
flaches Spektrum	m – klein	=>	höhermolekular

Darauf aufbauend entwickelten sie eine Methode zur rechnerischen Trennung von Huminstoffen und Ligninsulfonsäuren aus den Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 265, 280$ und 300nm.

Als Kriterium für den linearen Verlauf des Spektrums verwendete SCHÖPKE (1986) den Parameter E_p als mittlere Abweichung von der Linearität im Bereich zwischen $\lambda = 254$ und 300 nm. E_p wurde entweder nach Gl.(9.1-10) oder Gl.(9.1-11) berechnet:

$$E_p(a) = 0,5 \cdot (-1,24 \cdot E_{254} + E_{265} + E_{278} - 0,76 \cdot E_{300}) \quad (9.1-10)$$

Dabei wurde davon ausgegangen, dass vor allem Phenole in diesem Bereich ein Extinktionsmaximum besitzen und mit diesem Parameter sich dieser *Phenolbuckel* quantifizieren lässt:

$$E_p = \frac{\int_{\lambda=300}^{\lambda=254} E(\lambda) d\lambda}{0,5 \cdot (E_{300} + E_{254}) \cdot 46 \text{ nm}} \quad (9.1-11)$$

Bei kontinuierlich aufgenommenen Spektren ergab sich E_p aus der Fläche ober- oder unterhalb der Verbindungsgerade zwischen den Extinktionen bei $\lambda = 254$ und 300nm nach Gl.(9.1-11).

9.2 Kombination von UV/VIS-Spektren aus Elementarbanden

9.2.1 Modellierung von Absorptionsbanden

Beim Kalibrieren von Spektrenmessungen mit Vergleichssubstanzen ist deren Interpretation von diesem gewählten Bezugssystem abhängig. Alternativ wird eine substanz-

unabhängige Kalibration von Spektren vorgeschlagen, in dem diese aus berechneten Elementarbanden zusammengesetzt werden.

Die molare freie Enthalpie für eine Absorptionslinie mit der Wellenlänge λ_{\max} berechnet sich nach Gl.(9.2-1) über das Planck'sche Wirkungsquantum h , wobei c^* hier die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bezeichnet:

$$\Delta G = h \cdot \nu_{\max} = h \cdot \frac{c^*}{\lambda_{\max}} \quad (9.2-1)$$

bzw.

$$\Delta G = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Ws}^2 \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ m}}{10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{nm}} \cdot \lambda_{\max} \text{ s}} = \frac{1,986 \cdot 10^{-16}}{\frac{1}{\text{nm}} \cdot \lambda_{\max}} \text{ J} = \frac{1,196 \cdot 10^5 \text{ nm} \cdot \text{kJ}}{\lambda_{\max} \text{ mol}} \quad (9.2-2)$$

Auf Grund von Unschärfen und Überlagerungen mit Schwingungszuständen erscheint anstelle einer scharfen Absorptionslinie eine Absorptionsbande, die in erster Näherung symmetrisch bezüglich der Absorptionsenergie verläuft. Dadurch korreliert weniger der maximale Extinktionskoeffizient mit der Konzentration des Chromophors sondern viel mehr die Fläche der Bande unter der Energieachse. Die Extinktionsverteilung nach der Absorptionsenergie wird durch die Gaußverteilungsfunktion in Gl.(9.2-3) approximiert. Die Absorptionsenergie wurde durch die indirekt proportionale Wellenlänge λ und der Wellenlänge des Extinktionsmaximums λ_{\max} substituiert:

$$E_{\lambda} = E_{\max} \cdot \exp\left(-\text{diff}^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} - 1\right)^2\right) \quad (9.2-3)$$

mit

diff = Bandenbreite (Reziprokwert der Standardabweichung)

Gl.(9.2-4) gilt über Gl.(9.1-5) für die spezifischen Extinktionskoeffizienten:

$$\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon_{\max} \cdot \exp\left(-\text{diff}^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} - 1\right)^2\right) \quad (9.2-4)$$

Die Absorptionsenergie streut um den Mittelwert λ_{\max} . In älterer Literatur wird die Frequenz auch als Wellenzahl nach Gl.(9.2-5) angegeben:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c^*} \quad (9.2-5)$$

Bei theoretischen Betrachtungen ist zu beachten, dass der Extinktionskoeffizient als dekadischer Logarithmus definiert ist.

Der integrale molare Extinktionskoeffizient der theoretischen Absorptionsbande lässt sich aus Gl.(9.2-4) durch Überführung in die Normalform der Gaußform berechnen:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot \exp\left(-\text{diff}^2 \cdot \lambda_{\max}^2 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{\max}}\right)^2\right) \quad (9.2-6)$$

Nach Substitution der Wellenlänge durch die Frequenz folgt:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot \exp\left(-\text{diff}^2 \cdot \frac{c^{*2}}{v_{\max}^2} \left(\frac{v}{c^*} - \frac{v_{\max}}{c^*}\right)^2\right) \quad (9.2-7)$$

Durch Erweiterung wird die Standardform der Gaußverteilung erhalten,

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot \sqrt{\pi \left(\frac{v_{\max}}{\text{diff}}\right)^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \left(\frac{v_{\max}}{\text{diff}}\right)^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(v - v_{\max})^2}{\left(\frac{v_{\max}}{\text{diff}}\right)^2}\right) \quad (9.2-8)$$

deren Integral zwischen $-\infty$ und $+\infty$ nach Gl.(9.2-9) Eins ergibt.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi \left(\frac{v_{\max}}{\text{diff}}\right)^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(v - v_{\max})^2}{\left(\frac{v_{\max}}{\text{diff}}\right)^2}\right) \right] \partial v = 1 \quad (9.2-9)$$

Nach Integration von Gl.(9.2-8) unter Beachtung von Gl.(9.2-9) folgt für den integralen molaren Extinktionskoeffizienten Gl.(9.2-10):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \partial v = \varepsilon_{\max} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{v_{\max}}{\text{diff}} = \varepsilon_{\max} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{c^*}{\lambda_{\max} \cdot \text{diff}} \quad (9.2-10)$$

Durch Einsetzen der Konstanten und Berücksichtigung des als dekadischen Logarithmus definierten Extinktionskoeffizienten erhält man Gl.(9.2-11) als Arbeitsgleichung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \partial v = 5,31 \cdot 10^{17} \cdot \ln(10) \cdot \frac{\varepsilon_{\max}}{\text{m}^2/\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ nm}}{\lambda_{\max}} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{diff} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}} \quad (9.2-11)$$

Der integrale Extinktionskoeffizient einer Bande ist proportional zur gesamten Energieabsorption auf der Strahlungsstrecke:

$$h \cdot v = h \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} E_v \partial v \quad (9.2-12)$$

Zwischen der integrierten molaren Bande und einer Extinktionsbande gilt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz Gl.(9.2-13), wobei c wieder die Konzentration bezeichnet:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E_v \partial v = c \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \partial v \quad (9.2-13)$$

und daraus folgt für die Konzentration:

$$c = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E_v \partial v}{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \partial v} \quad (9.2-14)$$

Die Integration des Extinktionskoeffizienten ergibt analog zu Gl.(9.2-10) und Gl.(9.2-11) folgenden Ausdruck:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E_v \partial v = \frac{E_{\max}}{\ln(10)} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{c^*}{\lambda_{\max} \cdot \text{diff}} = 1,22 \cdot 10^{18} \cdot \frac{E_{\max}}{\text{m}^{-1} \lambda_{\max} \cdot \text{diff}} (\text{m} \cdot \text{s})^{-1} \quad (9.2-15)$$

Aus Gründen der besseren Handhabbarkeit werden aus Gl.(9.2-15) Arbeitsparameter für die (molaren) Extinktionskoeffizienten abgeleitet, in denen die Naturkonstanten als Faktor unberücksichtigt bleiben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E_v \partial v = \left(\frac{c^*}{\ln(10)} \cdot \sqrt{\pi} \right) \cdot \left(\frac{E_{\max}}{\lambda_{\max} \cdot \text{diff}} \right) = 1,22 \cdot 10^{18} \frac{\text{nm}}{\text{s}} \cdot E_{\text{int}}$$

$$E_{\text{int}} = \frac{E_{\max}}{\lambda_{\max} \cdot \text{diff}} \left[\frac{1}{\text{nm} \cdot \text{m}} \right] \quad (9.2-16)$$

$$\varepsilon_{\text{int}} = \frac{\varepsilon_{\max}}{\lambda_{\max} \cdot \text{diff}} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{nm} \cdot \text{mol}} \right]$$

Damit ist auch Gl.(9.2-14) zur Konzentrationsbestimmung bekannter Stoffe einsetzbar.

9.2.2 Zerlegung von gemessenen Spektren in *Elementarbanden*

Die Zerlegung eines Spektrums in eine Reihe sich überlagernder Elementarbanden nach Gl.(9.2-3) erfolgt zunächst ohne Stoffbezug. Das linearisierte Spektrum (Lambert Beer'schen Gesetz gültig) eines Stoffgemisches aus n-Komponenten setzt sich als Zustandsfunktion nach Gl.(3.1-5) aus der Summe der n Einzelspektren seiner Komponenten zusammen:

$$E(\lambda) = \sum_{i=1}^n E_{\lambda}(i) = \sum_{i=1}^n \left[E_{\max,i} \cdot \exp \left(-\text{diff}_i^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{\max,i}}{\lambda} - 1 \right)^2 \right) \right] \quad (9.2-17)$$

Werden die Einzelspektren für diskrete Wellenlängen angegeben, dann bildet die Extinktionsfunktion des Spektrums $E(\lambda)$ einen Vektor und Gl.(9.2-17) entspricht dem in Pkt.3.3.4 beschriebene Anpassungsproblem. Die $E_{\max,i}$ lassen sich für vorgegebene Parameter der Einzelspektren ($\lambda_{\max,i}$, diff_i) über Regressionsrechnung bestimmen.

Die Nachweisgenauigkeit von sich überlagernden Spektren lässt sich durch Auswertung ihrer Ableitungen nach der Wellenlänge, der sogenannten Derivativ-Spektroskopie (HELLMANN 1994, HELLMANN 1994a), erhöhen. Deshalb werden von den gemessenen Spektren auch die jeweils 1. Ableitungen als unabhängige Daten mit eingesetzt. Dazu sollten die Einzeldaten wenig streuen oder vorher geglättet werden. In der Praxis hat

sich eine Gewichtung der 1. Ableitungen mit dem Faktor 10 bewährt. Die $\lambda_{\max,i}$ und diff_i aller n eingesetzten Elementarbanden werden iterativ nach dem in Pkt.3.3.4 beschriebenen Algorithmus ermittelt.

9.2.3 Effekte bei der Überlagerung von Elementarbanden

9.2.3.1 Überlagerung gleicher Elementarbanden

Abb. 9.2-1 zeigt die Überlagerung zweier gleicher Elementarbanden zu einem resultierenden Spektrum. Diese lässt sich fehlerfrei anpassen.

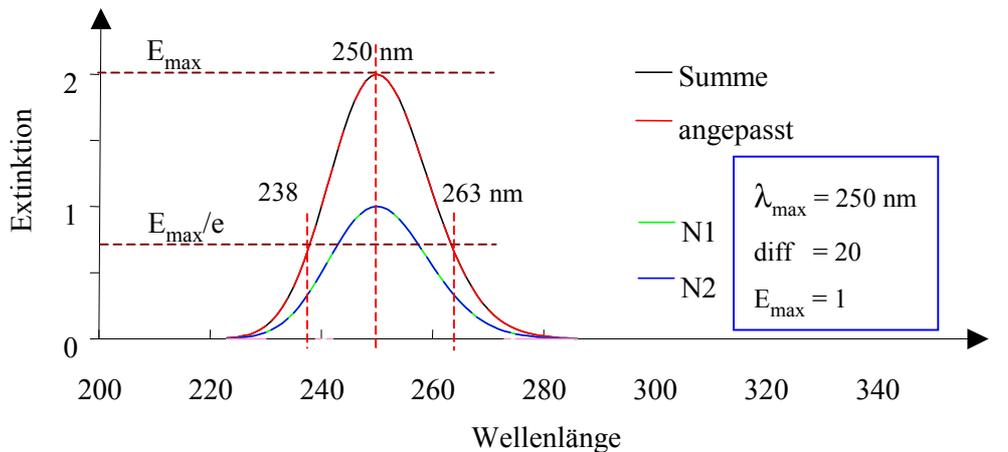


Abb. 9.2-1: Überlagerung von zwei gleichen Banden $N1$ und $N2$ zur resultierenden Bande $Summe$ mit Kennzeichnung charakteristischer Punkte

Die charakteristische Bandenbreite wird aus praktischen Gründen definiert als der Wellenlängenbereich in dem der Extinktionskoeffizient über E_{\max}/e liegt. Nach Gl.(9.2-3) ergibt sich Gl.(9.2-18):

$$\ln\left(\frac{E_{\max}}{E_{\max}/e}\right) = 1 = \text{diff}^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_B}\right)^2 \quad (9.2-18)$$

Nach Radizieren und Umstellen folgt Gl.(9.2-19):

$$\frac{\pm 1}{\text{diff}} = \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_B} - 1 \quad (9.2-19)$$

Und daraus lassen sich der obere λ_{B1} und der untere Wert λ_{B2} für die Bandbreite nach Gl.(9.2-20) berechnen:

$$\lambda_{B1,2} = \lambda_{\max} \cdot \left(\frac{\text{diff}}{\text{diff} \pm 1}\right) \quad (9.2-20)$$

Verschiebt man die beiden Elementarbanden gegeneinander, dann ergibt sich etwa bis zu einer Differenz zwischen den $\lambda_{\max 1,2}$ vom $2/3$ der Bandbreiten eine verbreiterte Summenbande.

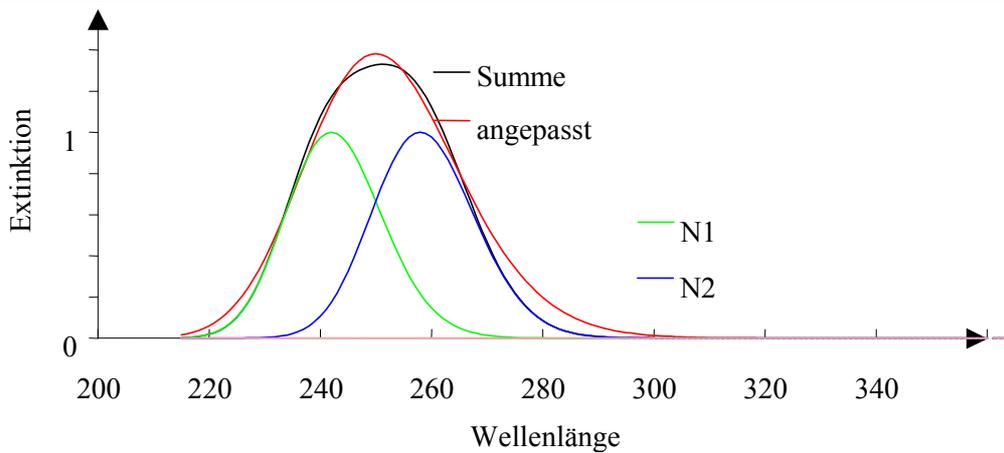


Abb. 9.2-2: Interpretation der Überlagerung von zwei sich noch überlappenden gegeneinander verschobenen Elementarbanden als eine verbreiterte Elementarbande

Bei noch größerer Verschiebung lassen sich beide überlagernde Banden bereits erkennen (Abb. 9.2-3).

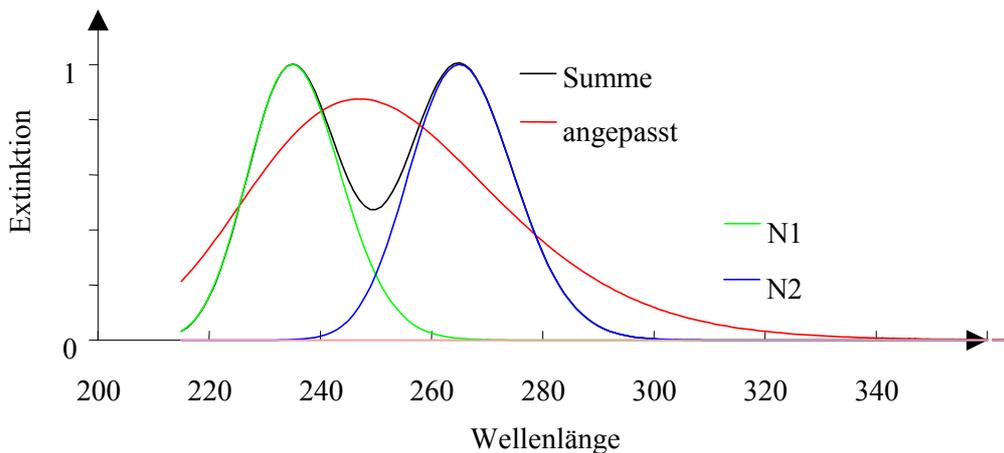


Abb. 9.2-3: Fehlinterpretation zweier gegeneinander verschobenen Banden

Die numerischen Ergebnisse sind in Tab. 9.2-1 zusammengefasst. Dabei wurden die Absorptionsmaxima der Elementarbanden von 250 nm abgerückt. Die resultierende Bande verbreiterte sich dabei (diff abnehmend) mit steigendem Anpassungsfehler. Dabei erhöht sich auch deren angepasster integraler Extinktionskoeffizient $E_{\text{int},1}$ geringfügig.

Die getrennt erscheinenden Banden in Abb. 9.2-3 lassen sich wieder fast fehlerfrei durch zwei Elementarbanden darstellen. Die Summe der beiden integralen Extinktionskoeffizienten $E_{\text{int},1}$ und $E_{\text{int},2}$ ergibt wieder die Summe der eingesetzten integralen Extinktionskoeffizienten.

Tab. 9.2-1: Ergebnisse der Beispielrechnungen

$\lambda_{\max 1}$	$\lambda_{\max 2}$	Fehler	$\lambda 1$	diff1	$E_{\max 1}$	Fehler	$\lambda 2$	diff2	$E_{\max 2}$	Fehler	$E_{\text{int},1}$	$E_{\text{int},2}$
nm		%	nm	1	1/m	%	nm	1	1/m	%	1/(m·nm)	
250	250	0,00	250	20	2,00	0,00					0,000400	
248	252	0,16	250	19	1,94	0,16					0,000409	
245	255	0,15	250	17	1,71	0,15					0,000403	
242	258	0,77	250	13	1,38	0,77					0,000425	
240	260	1,52	249	11	1,19	1,52					0,000434	
235	265	3,95	247	8	0,87	3,95					0,000443	
235	265	0,00	235	20	1,00	0,00	265	20	1	5,59E-15	0,000213	0,000189

In Stoffgemischen, deren Chromophore statistisch unterschiedlich substituiert sind, wie z.B. in Huminstoffen, überlagern sich bathochrom und hypsochrom verschobene Banden zu resultierenden verbreiterten Banden. Dabei korreliert die aus der resultierenden Bande berechneten fiktiven Konzentrationen, die der Summe der integralen Extinktionskoeffizienten proportional ist, am ehesten mit der tatsächlichen Konzentration der Chromophore. Darüber hinaus lassen sich Störeinflüsse durch breite Banden anderer Wellenlängenbereichen herausrechnen. Durch die Zerlegung der Spektren in Elementarbanden können damit differenziertere Informationen aus den gemessenen Spektren herausgelesen werden.

9.2.3.2 Lineare Spektrenverläufe

Bei der Überlagerung breiter Elementarbanden entstehen auch die beschriebenen weitgehend linear verlaufende Bereiche. Der Zusammenhang zwischen Spektrenparametern der Gl.(9.1-9) und Gl.(9.1-11) und der Lage von Elementarbanden wurde an einem angepassten Huminsäurespektrum geprüft. Dazu wurden die angepassten Parameter von zwei Elementarbanden, die im Bereich zwischen $\lambda=250\dots 300\text{nm}$ liegen variiert. Abb. 9.2-4 zeigt den Einfluss des Extinktionsverhältnisses im Maximum der Elementarbanden und die der Spektrensteilheit der zweiten Bande auf die Steilheit m und die Abweichung von der relativen Linearität $E_{p\%}$.

Die Abweichung von 5% von der Verbindungsgeraden zwischen E_{254} und E_{300} ist bei flachen Spektrenverläufen häufig erfüllt. Die Steilheit ergibt sich aus den Bandenparametern ohne eindeutigen Zusammenhang mit den Parametern der Elementarbanden.

- Elementarbandenverbreiterungen führen zu flacheren Spektren mit geringerer Abweichung von der Verbindungsgeraden.
- Das Verhältnis und der Abstand der Maxima bestimmen ebenfalls die Steilheit.

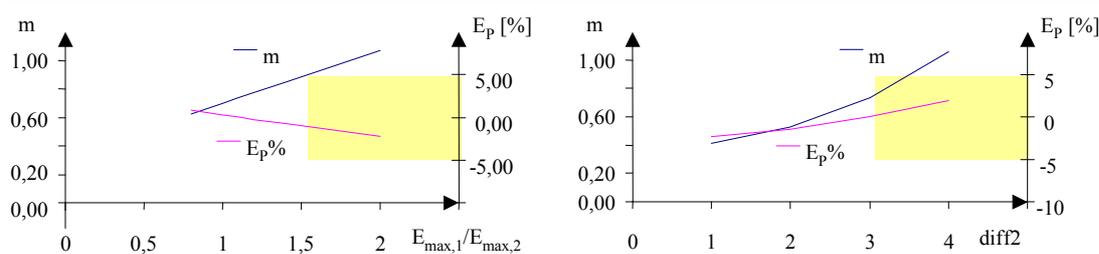


Abb. 9.2-4: Spektrensteilheit m und relative Abweichung von der Geraden $E_{p\%}$ für ein Huminsäurespektrum aus zwei sich überlagernden Banden, in Abhängigkeit vom Verhältnis der Extinktionsmaxima und der Spektrenbreite $\text{diff}2$

Wenn durch statistische Derivatisierungen sich die Absorptionsbanden verbreitern, verläuft das Spektrum im ausgewählten Intervall immer flacher und linearer. Diese Reaktionen charakterisieren auch Humifizierungsprozesse. Ein Zusammenhang mit der Molmasse ist damit nicht zwangsläufig gegeben.

9.3 Auswertung von UV-Spektren über Elementarbandenzerlegung

Für die Konstruktion von Stoffverteilungen nach der Molmasse und der Polarität entsprechend Pkt.3 werden neben dem DOC die UV-Spektren zur Interpretation herangezogen. Die durch Zerlegung von UV/VIS-Spektren erhaltenen Elementarbanden nach Pkt. 9.2.2 stellen keine Pseudokomponenten dar, können aber anstelle von Einzelextinktionskoeffizienten (E_λ) in Kombination mit Trennungs- oder Behandlungsschritten als sehr spezifische Summenparameter zur Definition von Pseudokomponenten eingesetzt werden.

Die UV-absorbierenden Anteile der NOM enthalten hauptsächlich polysubstituierte Aromaten als Chromophore. Damit sind prinzipielle Ähnlichkeiten zwischen natürlichen Spektren und Aromatenspektren zu erwarten.

Aromatenspektren zeigen mindestens zwei Absorptionsbanden (Abb. 9.3-1). Die intensivere liegt meist im Bereich $\lambda_{\text{max}} = 200$ bis 230 nm und die schwächere im Bereich $\lambda_{\text{max}} = 250$ bis 290 nm.

9 Interpretation von UV/VIS-Spektren als Summenparameter

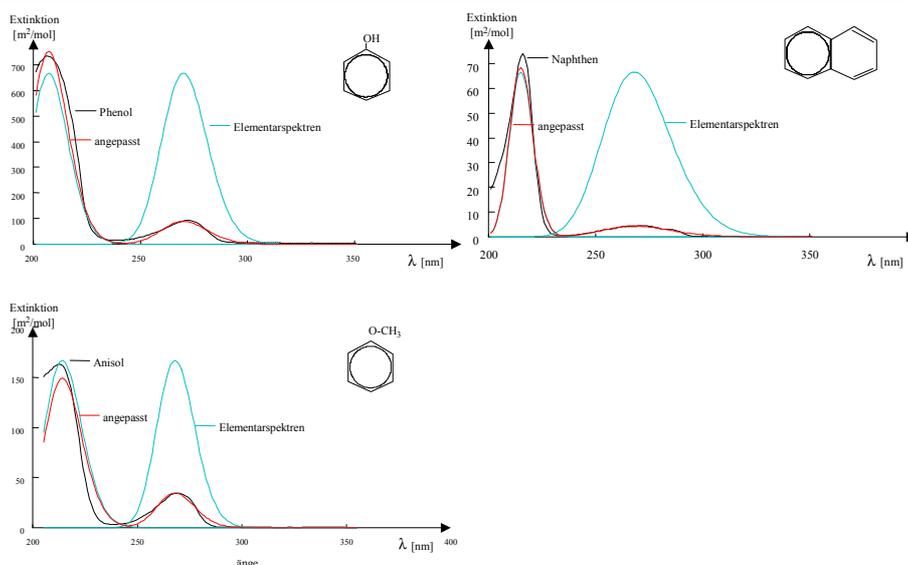


Abb. 9.3-1: UV-Spektren von Phenol, Naphthen und Anisol und deren Zerlegung in Elementarbanden

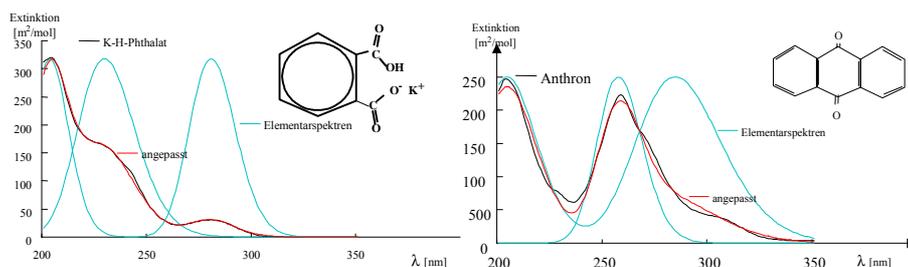


Abb. 9.3-2: UV-Spektren von Kaliumhydrogenphthalat und Anthron und deren Zerlegung in Elementarbanden

Die Spektren wurden im Bereich von 200 bis 800 nm in Schritten zu je 1nm gemessen. Die kurzwelligeren Anteile zeigten häufig nichtreproduzierbare Störungen und im längerwelligen näherte sich die Extinktionskoeffizienten meist der Nulllinie. Deshalb wurde nur der Bereich 215nm bis 365nm numerisch ausgewertet. Die verschiedenen Banden lassen sich nach Zerlegung in Elementarbanden nach Pkt.9.2.2 jeweils durch deren Maximum λ_{\max} und deren Breite diff beschreiben. Den Zusammenhang mit der Konzentration stellt der integrale spezifische Extinktionskoeffizient ϵ_{int} her. Daten der ausgewerteten Einzelstoffspektren sind in Tab. 9.3-1 zusammengestellt. Die Elementarbanden wurden vom kurzwelligen zum langwelligen Bereich mit s1, s2 usw. bezeichnet. Die Banden der Einzelstoffe sind mit $\text{diff} = 11 \dots 28$ schmal. Die angegebenen ϵ_{int} beziehen sich auf den Stoff, bzw. die chromophore Einheit. Diese Einheiten bestehen aus je ν_c Kohlenstoffatomen. Die integralen Extinktionskoeffizienten, auf Kohlenstoff bezogen, ergeben den $\epsilon_{\text{int}}(\text{C})$ bezeichneten Wert. Beim Vergleich mit unbekanntem Stoffen ist meist nur der Bezug auf den gesamten Kohlenstoff möglich.

Tab. 9.3-1: Bandenparameter von Einzelstoffen

Stoff	Bande.	λ_{\max}	diff	ν_C	ϵ_{int}	$\epsilon_{\text{int}}(\text{C})$		
		nm	1	1	$\text{m}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{nm})^{-1}$			
Benzen	s1	200		6			Autorenkollektiv (1971)	
	s2	254						
Toluen	s1	208		7				
	s2	262						
Styrol (Ethylenbenzol)	s1	248		8				
	s2	282						
Phenol	s1	207	17	6	0,2138	0,0356		Eigenmessung
	s2	270	18		0,0182	0,0030		
Naphthen	s1	215	28	10	0,0114	0,0011		
	s2	268	12		0,0014	0,00014		
Anisol	s1	214	17	7	0,0410	0,00586		
	s2	268	21		0,0061	0,00087		
K-H-Phthalat	s1	204	17	8	0,0868	0,01085		
	s2	230	12		0,0567	0,00709		
	s3	281	18		0,0058	0,000725		
Anthron	s1	205	11	14	1,0416	0,0744		
	s2	258	17		0,4353	0,0311		
	s3	285	10		0,2177	0,0156		

Mesomeriestabilisierende Substituenten verschieben die Absorptionsbanden ins Längere (bathochrome Verschiebung), wie z. B. die Hydroxy- (Phenol) oder Methoxygruppe (Anisol) am Benzen. Die integralen Extinktionskoeffizienten der einfachen untersuchten Stoffe nehmen mit zunehmender Wellenlänge ab, was nicht für alle anderen Stoffe gelten muss.

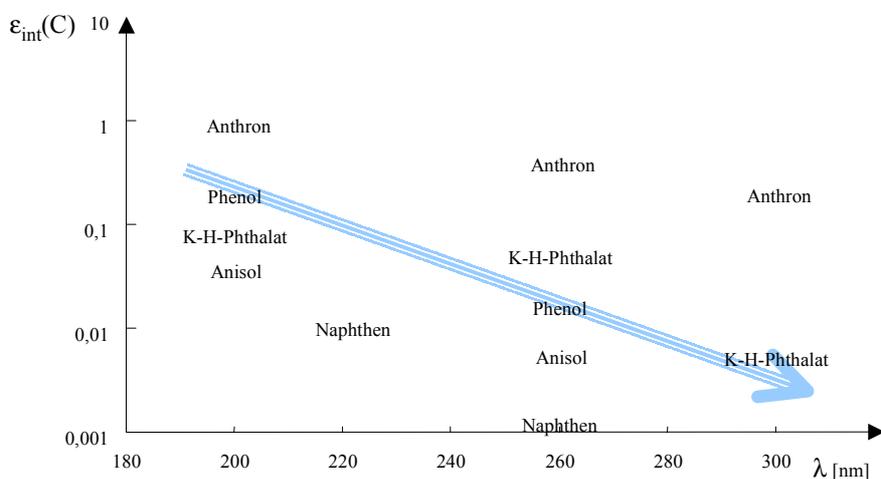


Abb. 9.3-3: Zusammenhang zwischen Wellenlänge und integralem Extinktionskoeffizienten der Elementarbanden aus Einzelstoffspektren. (bezogen auf die Stoffkonzentration)

Auch die UV-Spektren natürlicher Wässer und Abwässer lassen sich in Elementarspektren zerlegen. Abb. 9.3-4 zeigt das flache, UV-Spektrum eines enteisenen Grundwassers mit dem humintypischen linearen Bereich zwischen 254nm und 300nm. Durch vier Elementarbanden lässt sich der gemessene Spektralbereich beinahe ideal anpassen.

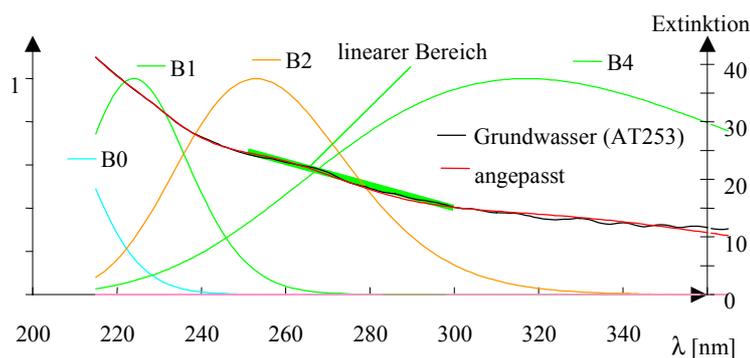


Abb. 9.3-4: Elementarbandenzerlegung eines Grundwasserspektrums (pH=6,78; Fe=50mg/L enteiset; DOC=6,8mg/L).

Die aus natürlichen Wässern und Abwässern ermittelten Elementarbandenmaxima lassen sich in vier bis fünf Energiebereiche einteilen, die mit den Aromatenbanden der untersuchten Einzelstoffe korrelieren.

Häufig steigt der Extinktionskoeffizient zur unteren Messbereichsgrenze (200nm) stark an. Das kann von der ersten Aromatenbande oder Doppelbindungen, die bei $\lambda_{max} < 200\text{nm}$ absorbieren herrühren. Auch anorganische Stoffe, wie Nitrat absorbieren in diesem Energiebereich. Weil das Maximum außerhalb des Mess- und Berechnungsbereiches ($\lambda > 214\text{nm}$) liegt, sind die approximierten Parameter nicht stofflich auswertbar. Deshalb wird der Verlauf dieser Bande rechnerisch nur als Störgröße **B0** erfasst. Die Definition der Elementarbanden **B2** bis **B4** enthält Tab. 9.3-2.

Tab. 9.3-2: Typische Elementarbanden für natürliche Wässer und untersuchte Abwässer

Bez	Wellenlängenbereich	Energiebereich	Bemerkung
	λ_{max} nm	kJ/mol	
B0	<220	> 550	auch Nitrat, wg. Messbereichsgrenze nicht quantifizierbar
B1	222...235	545-510	1. Aromatenbande, oft teilweise mit B0
B2	236...275	510-435	1. und 2. Aromatenbande, meist gut auswertbar
B3	>275	<380	2. und 3. Aromatenbande und konjugierte Elektronensysteme, relativ schwach
B4	280...>300	>320	

Der längerwelligere Bereich wird durch die Banden **B3** und **B4**, die nicht gleichzeitig auftreten müssen, charakterisiert. **B4** reicht in den sichtbaren Teil des Spektrums hinein und wird von konjugierten umfangreicheren π -Elektronensystemen gebildet. Wegen der Vielzahl möglicher Chromophore verläuft diese Elementarbande meist sehr flach.

Zur Darstellung sich überlappender Elementarbanden werden diese in ein Energienevenschema (Abb. 9.3-5) eingetragen. Die freie Standardanregungsenthalpie berechnet sich aus λ_{max} nach Gl.(9.2-1) bzw. (9.2-2).

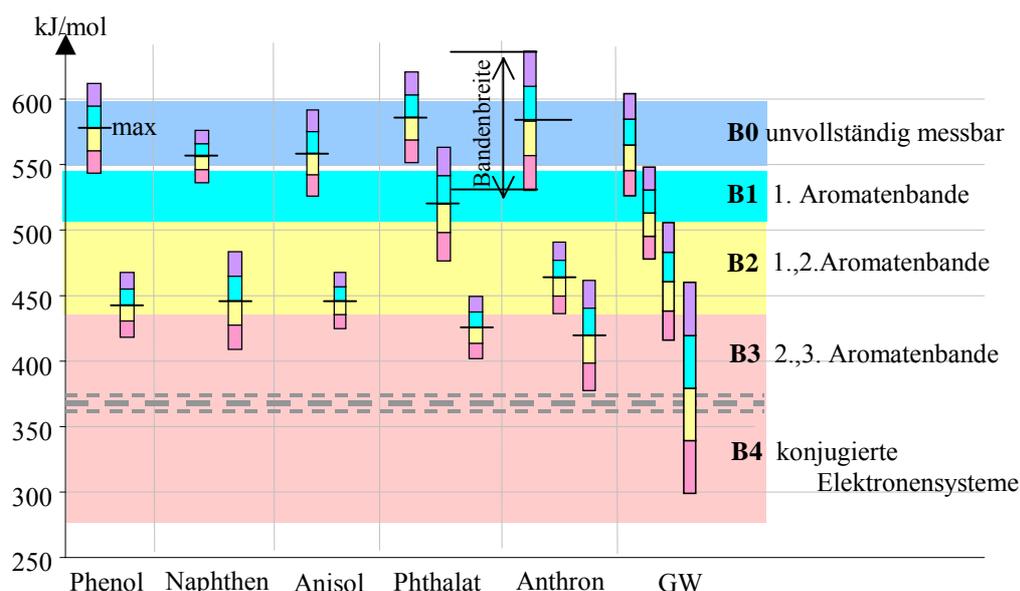


Abb. 9.3-5: Darstellung der Elementarbanden als Energieniveaus im Vergleich mit dem natürlichen Spektrum des Grundwassers (GW)

Die Bandbreite wird durch je zwei Balken nach oben und unten dargestellt und gibt nach Pkt.9.2.3 die Anregungsenergie an, bei der der Extinktionskoeffizient auf $1/e$ des Maximums (37%) abgesunken ist.

10 Anwendung auf Stoffverteilungen in Wässern

10.1 Stoffverteilungen nach Polarität und Molmasse

10.1.1 Erweiterung der LC-OCD-Chromatografie durch UV-Spektrometrie

Mit der gleichzeitigen Messung der UV-Absorption bei der LC-OCD-Chromatografie nach Pkt.2.3.5 werden Informationen über die *Aromatizität* der einzelnen Fraktionen gewonnen. Unter Aromatizität versteht HUBER (2003) den spezifische Extinktionskoeffizienten bei $\lambda=254\text{nm}$ bezogen auf die Kohlenstoffmasskonzentration (ϵ_{254} bzgl. g C). Die Ergebnisse einer LC-OCD-Untersuchung lassen sich als Flächen in einem Diagramm nach Molmasse und Aromatizität (Abb. 10.1-1) grafisch veranschaulichen. Die in Grund- und Oberflächenwasser detektierten Stoffe (DGFZ/BTUC 2003) sind darin als Beispiel dargestellt.

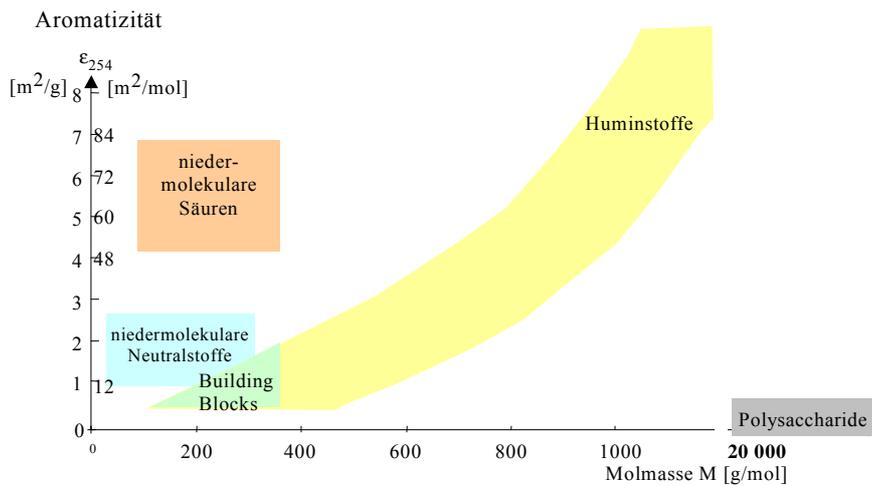


Abb. 10.1-1: Detektierte Stoffbereiche als orientierende Darstellung von Aromatizität gegen die Molmasse (DGFZ/BTUC 2003)

Die im gekennzeichneten Bereich liegenden Stoffe lassen sich über die eingesetzten Standards recht genau quantifizieren. Bei der Auswertung konkreter Analysen wird die Lage der Bereiche präzisiert und der bestimmte DOC eingetragen.

10.1.2 Kombination von LC-OCD-Chromatografie und Adstests

Der Adstest nach Pkt.2.3.3 und das LC-OCD-Verfahren charakterisieren jeweils eine der in Pkt.2.2.5 vorgeschlagenen Ordnungskriterien.

- Das LC-OCD-Verfahren (Pkt.2.3.5) trennt die organischen Stoffe nach ihrer Molekülgröße auf und detektiert sie über den DOC und die UV-Absorption.
- Der Adstest teilt die mehr unpolaren organischen Spurenstoffe in maximal 10 Fraktionen unterschiedlicher Polarität auf. Da zur Elution organische Lösungsmittel eingesetzt werden erfolgt die Detektion gegenwärtig nur über deren UV-Spektren.

Jedes Verfahren stellt eine Projektion des zweidimensionalen Kontinuums (s. Abb. 10.1-2) auf eine eindimensional skalierte Eigenschaft dar.

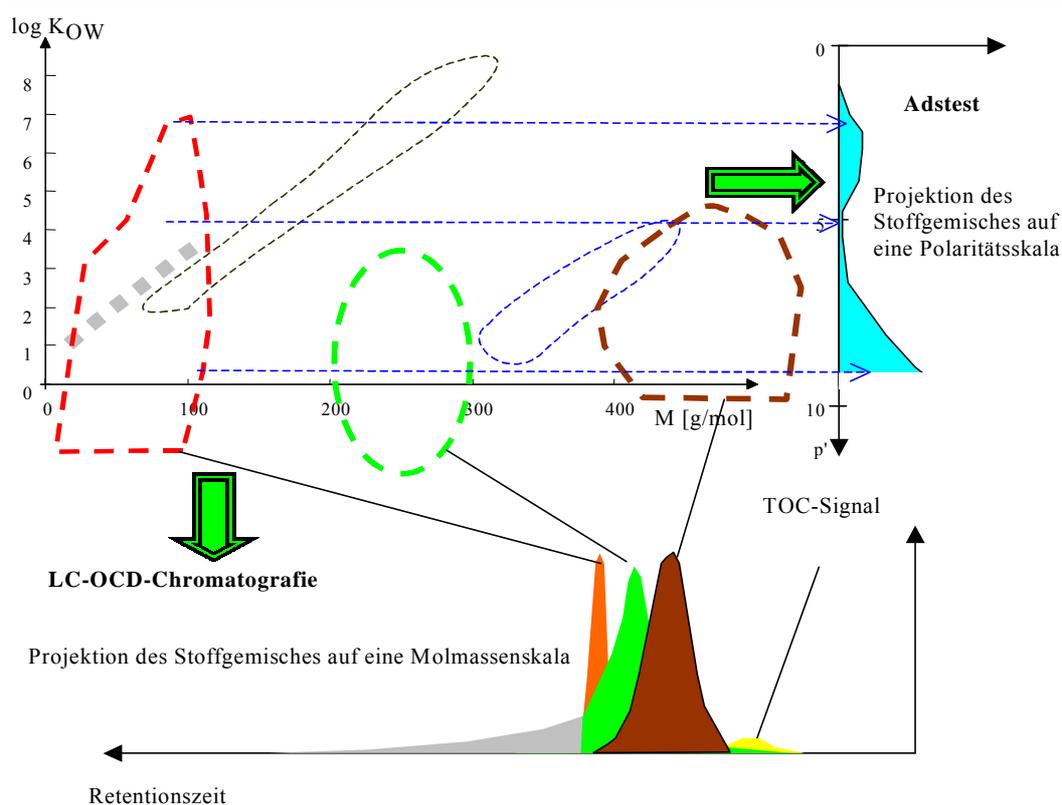


Abb. 10.1-2: Unterschiedliche Betrachtungsweise eines zweidimensionalen Stoffkontinuums durch die LC-OCD-Chromatografie und den Adstest als Projektionen auf die Achsen (Blockpfeile).

Für die Rekonstruktion der zweidimensionalen Verteilung sind allerdings zusätzliche Informationen erforderlich.

10.1.3 UV-absorbierende potenziell bioakkumulierbare Stoffe

10.1.3.1 Definition

Die unpolaren und potenziell bioakkumulierbaren Stoffe lassen sich mit dem Adstest nach Pkt.2.3.3 anreichern und in Eluaten entsprechend ihrer Polarität detektieren. Da zum Eluieren organische Lösungsmittelgemische aus Wasser, Ethanol und Hexan (WEH) eingesetzt werden, lässt sich der unpolare Anteil vom DOC damit nicht bestimmen. Über die Messung der UV-Spektren werden nur die UV-absorbierenden Stoffe erfasst. Da die Spektren sehr unterschiedlich verlaufen können, wurden für eine übersichtliche Darstellung die Summe der integralen Extinktionskoeffizienten aus den Elementarbanden B1, B2 und B3 gebildet. Die nicht vollständig oder nur ungenau messbaren Elementarbanden B0 und B4 wurden nicht berücksichtigt.

10.1.3.2 Natürliche Wässer

Abb. 10.1-3 enthält die Verteilungen unpolarer Stoffe von einzelnen natürlichen Wässern. Aus den Grundwässern musste vor der Messung das störende Eisen ausgefällt werden. Dabei ging ein Teil der mit Eisen ausfällbaren Pseudokomponente verloren.

Das Tagebauseewasser und die Wässer vom Senftenberger See werden 20-fach überhöht dargestellt. Es gibt eine natürliche Hintergrundbelastung von unpolaren Stoffen in sehr unterschiedlichen Konzentrationen. Das kontaminierte Grundwasser zeigt eine hohe Konzentration unpolarer Stoffe ($p'=3,2$) Dort wurden u.a. Trimethylbenzole im mg/L-Konzentrationsbereich nachgewiesen, die auch im UV-Spektrum erscheinen.

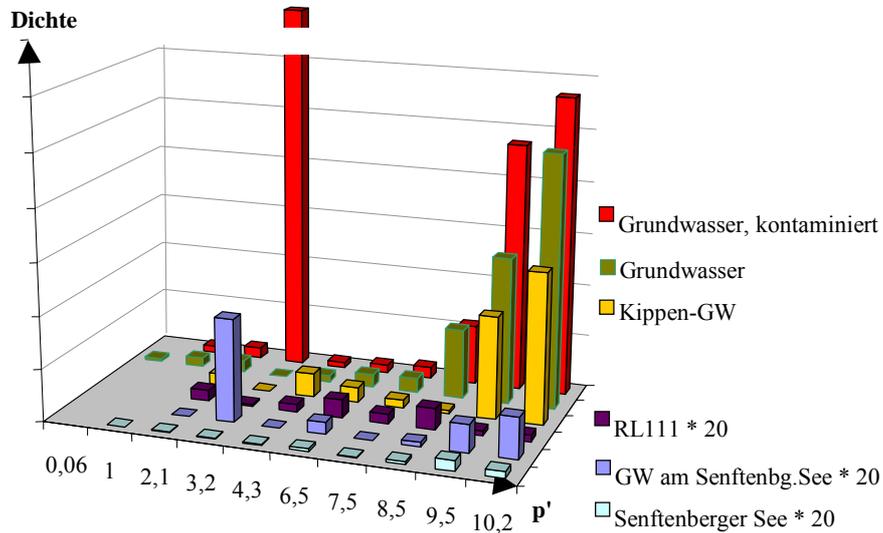


Abb. 10.1-3: Darstellung der Verteilung unpolarer Stoffe (Dichtefunktionen) in natürlichen Wässern

Abb. 10.1-4 zeigt die Verteilung der unpolaren Spektrenanteile für das Grundwasser mit dem UV-Spektrum in Abb. 9.3-4.

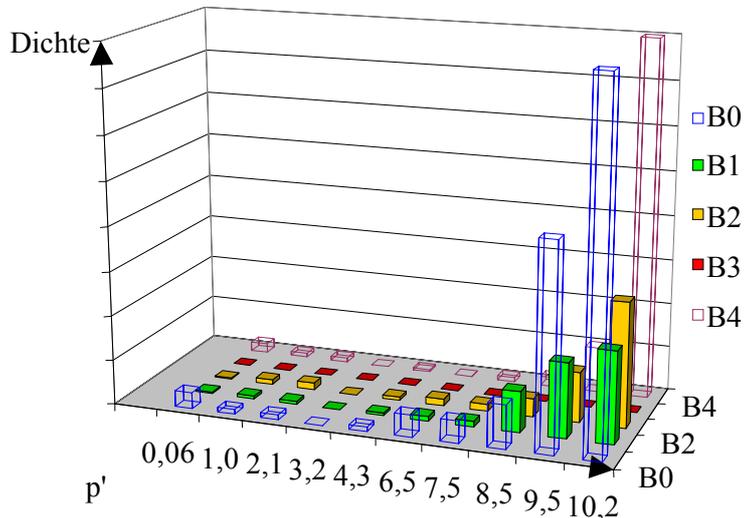


Abb. 10.1-4: Dichteverteilungen der Elementarbanden nach dem Polaritätsindex p' für ein nichtkontaminiertes Grundwasser

Die Elementarbande B0 ist nicht auswertbar. Deren Anteil nimmt in den unpolaren Fraktionen rasch ab. Auch die langwellige B4 ließ sich nicht genau genug erfassen. Das Gesamtspektrum (Abb. 9.3-4) ist humintypisch mit einem annähernd linearen Verlauf

zwischen $\lambda=250\text{...}300\text{nm}$. Diese Charakteristik bleibt bis $p'=8,5$, was etwa $\log K_{OW}\approx 3$ entspricht, erhalten (Abb. 10.1-5).

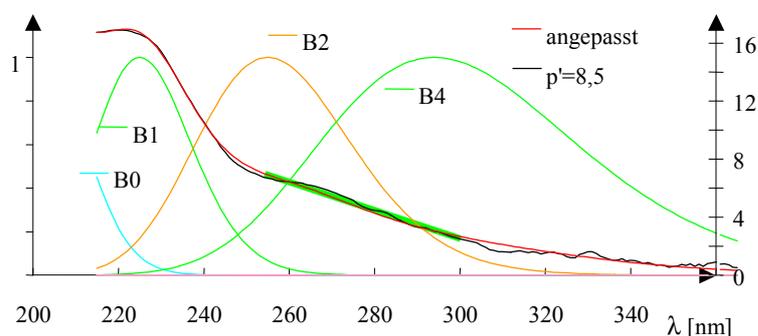


Abb. 10.1-5: Elementarbandenzerlegung der Fraktion WEH2 ($p'=8,5$)

Die Grundwasserhuminstoffe reichen bis an die potenziell bioakkumulierbaren Stoffe. Es kann auch als Rand der Stoffverteilung nach der Unpolarität interpretiert werden. Die stärker unpolaren UV-absorbierenden Stoffe sind in diesem Grundwasser vernachlässigbar klein.

In der mit Produkten eines Tanklagers kontaminierten Probe des gleichen Grundwasserleiters zeigt sich eine stark unpolare Pseudokomponente bei $p'=3,2$. Das UV-Spektrum (Abb. 10.1-6) zeigt zwei isolierte Banden (beschrieben durch 3 Elementarbanden), die auf den Aromatenanteil der Kontamination zurückgeführt werden können.

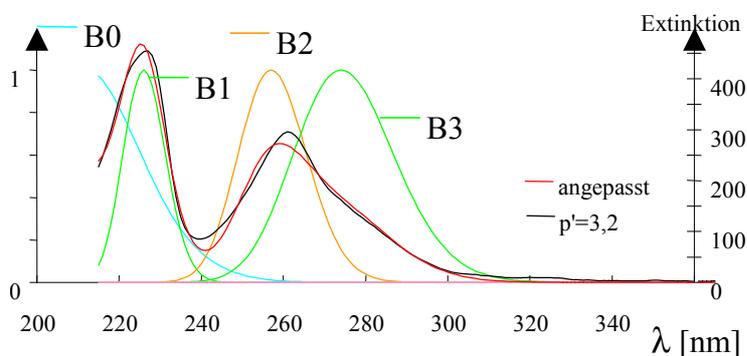


Abb. 10.1-6: Unpolare Kontamination im Grundwasser

Im Unterschied zur konventionellen Altlastenanalytik lassen sich über den Adstest auch nicht im Analysenprogramm befindliche Derivate und Isomere summarisch erfassen.

Das Kippengrundwasser des Skadodamms (Abb. 10.1-7) enthält einen deutlichen unpolaren Anteil.

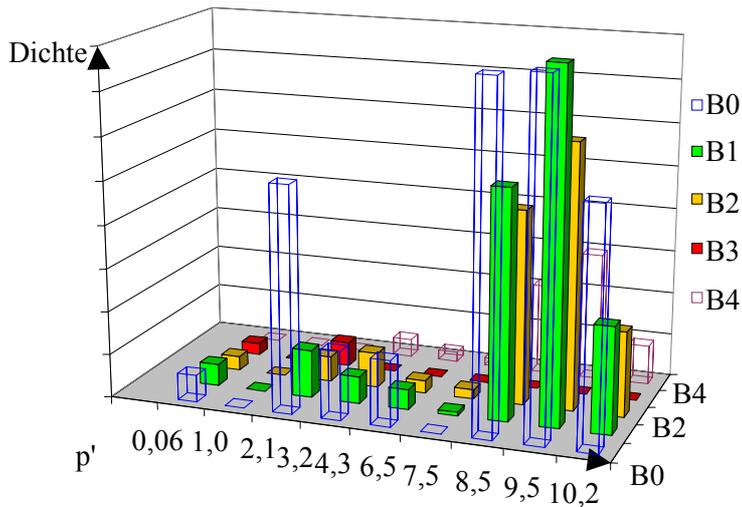


Abb. 10.1-7: Dichteverteilungen der Elementarbanden nach dem Polaritätsindex p' für das Kippengrundwasser des Skadodamms

Es zeigt sich auch hier, dass bis $p'=8,5$ die unpolaren Anteile der Huminstoffe reichen.

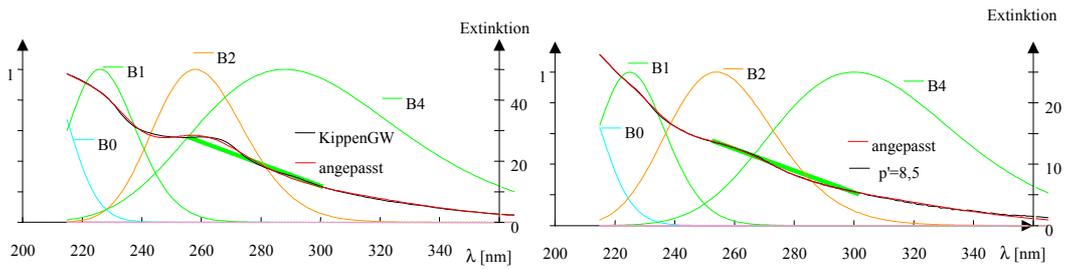


Abb. 10.1-8: Elementarbandenzerlegung des Kippengrundwassers und der Fraktion WEH2 ($p'=8,5$)

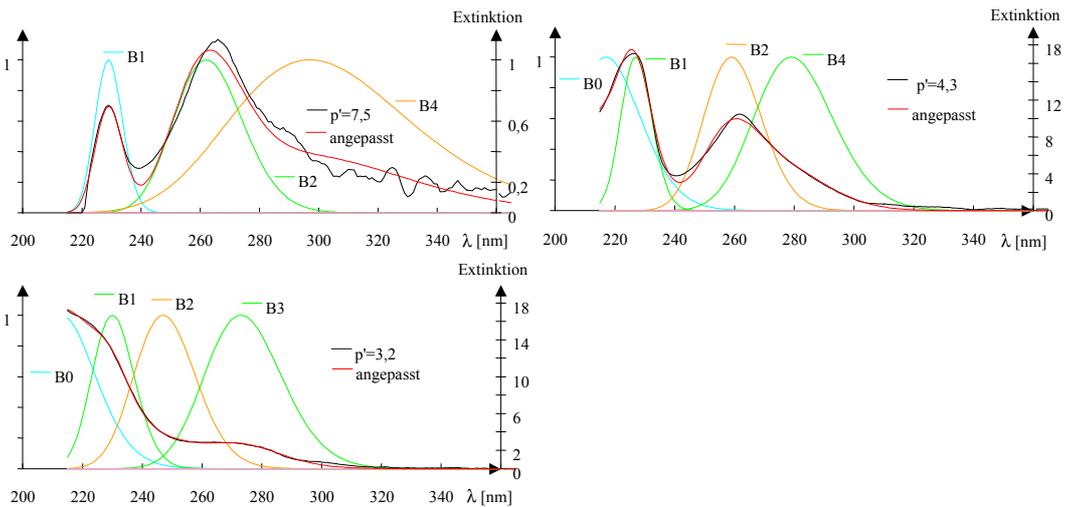


Abb. 10.1-9: Spektren und Elementarbandenzerlegung der unpolaren Anteile vom Kippengrundwasser

Die sehr breiten Elementarbanden in Abb. 10.1-8 weisen auf statistisch vielfältig substituierte Aromaten hin. In den unpolaren Fraktionen werden die Elementarbanden schmaler und erscheinen auch im Gesamtspektrum einzeln (Abb. 10.1-9).

Die Tendenz zu schmalen Elementarbanden der unpolaren Stoffe zeigt sich allgemein bei den ausgewerteten Adstests. In einigen Fällen musste eine Elementarbande hinzugefügt (B0 ... B5) werden. Es deutet auf eine geringere Variabilität bezüglich der Elektronenbeweglichkeit beeinflussender Substituenten hin, also insgesamt einer geringeren Stoffvielfalt.

10.1.3.3 Ab- und Prozesswässer

Untersuchungen zur Verteilung UV-absorbierender unpolarer Stoffe in Abwässern liegen nur in wenigen Stichproben vor. Abb. 10.1-10 zeigt deren Verteilungen als Dichtefunktionen der Elementarbanden B1+B2+B3.

Dichte

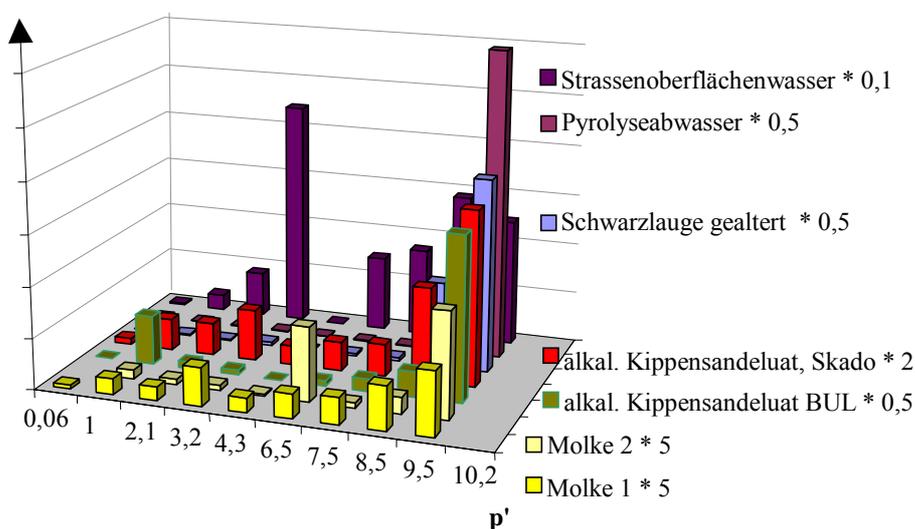


Abb. 10.1-10: Darstellung der Dichtefunktion für die Summe der Elementarbanden B1 bis B3 für einzelne Abwässer

Die dargestellten Verteilungen wurden durch die angegebenen Faktoren in ihrer Größe normiert. Die meist sehr große Fraktion WEH0 ($p'=10,2$) wurde nicht dargestellt.

Straßenoberflächenwasser: Die trockene Deposition auf Straßen und Autobahnen setzt sich aus Reifen-, Straßenbelagabrieb, Abgaskondensaten, Transportverlusten sowie den regionalen Immissionen zusammen. Die deponierten Feststoffe werden durch Verkehr oder Windeinflüsse ständig aufgewirbelt und umgelagert. Dabei treten sie mehrfach in Kontakt mit den Abgasen. Mikrobiologische Aktivitäten und Sonnenstrahlung modifizieren die abgelagerten Stoffe. Diese trockene Deposition kann als sogenanntes Kehrgut erfasst werden. Bei der Bildung von Straßenoberflächenwässern wird sie durch einen vergleichsweise gering belasteten Niederschlag suspendiert und abtransportiert. Bei der untersuchten Probe handelt es sich um ein Modellniederschlagswasser (filtriert), das aus Kehrgutproben von der A 13 bei Cottbus aus den Jahren 2000 und 2001 hergestellt wurde (KOCH et al. 2002).

Pyrolyseabwasser: Bei der Pyrolyse von Papierabfällen (Spuckstoffe, SIEBER 2001) zur Energiegewinnung fällt ein Abwasser aus einem komplexen Gemisch aus gaswerkstypischen niedermolekularen alicyclischen Verbindungen mit hohen Anteilen von Phenolen an. In DGFZ/BTUC (2003) war dieses ein typischer Vertreter eines für die Untergrundsanierung ungeeigneten Substrates.

Schwarzlauge: Beim alkalischen Aufschluss von Textilhanf fällt im Produktionsprozess ein dunkelgefärbtes alkalisches Abwasser, die *Schwarzlauge* an. Wegen ihres hohen Zehrungspotenzials wurde sie in SCHÖPKE et al. (2002) und DGFZ/BTUC (2003) als Substrat für die anaerobe Sulfatreduktion geprüft. Auf Grund der hohen Konzentrationen an Ligninspaltprodukten war sie nicht für die Bergbausanierung geeignet.

Alkalische Kippensandeluate: Bei pH-Werterhöhungen im fließenden Grundwasser werden aus der Feststoffmatrix (Porengel) Huminstoffe gelöst. Die beiden Proben wurden bei Laborversuchen aus einem Kippensand eluiert.

Molke: PREUB (2004) führte kleintechnische Sulfatreduktionsversuche mit saurem Tagebauseewasser aus dem RL111 durch, u.a. mit Ziegenmolke als Substrat.

Allgemein zeigt sich auch hier zunächst eine Abnahme mit zunehmender Unpolarität, was als *Rand* der wasserlöslichen Pseudokomponente hin zu den unpolaren Stoffen interpretiert werden kann. Auch fallen die Spektren der unpolaren Stoffe wieder durch schmalere, sich nicht zu einem Kontinuum überlagernde, Elementarbanden auf.

10.1.4 Molmasseverteilungen

Die in Pkt.2.3.5 vorgestellte und in Abb. 10.1-1 demonstrierte zweidimensionale Auswertung von LC-OCD-Chromatogrammen wurde auf verschiedene Wässer angewendet.

In Abb. 10.1-11 Ist die Verteilung des DOC für den Senftenberger See dargestellt. Als biologisch aktives Gewässer enthielt dieser Polysaccharide und niedermolekulare Aliphaten.

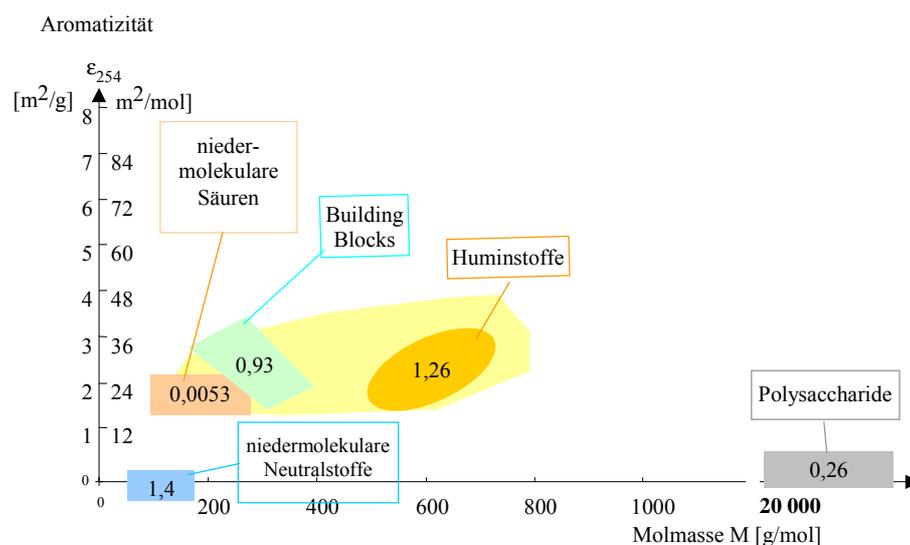


Abb. 10.1-11: Grafische Auswertung der LC-OCD-Untersuchung des Senftenberger Sees vom 16.07.03 (Angaben in mg/L DOC)

Die Konzentrationen von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) sind in den Tagebauseen der Lausitz oft extrem niedrig ($<0,1\text{mmol/L}$). In oxischen Wasserschichten liegen bis zu 10% des gelösten Eisens als Eisen(II) vor. FRIESE et al. (2002) wiesen am RL111 nach, dass photolytische Reaktionen für diese Verarmung an DOC und die Bildung von Eisen(II) verantwortlich sind. Den Zusammenhang zwischen dem DOC-Abbau und der Eisen(II)-Bildung bestätigten sie im Labor mit Sonnenlicht-Experimenten. Abb. 10.1-12 zeigt den von DGFZ/BTUC (2003) und PREUB (2004) untersuchten organischen Stoffkomplex der RL111 nach Neutralisation und Eisenhydroxidfällung.

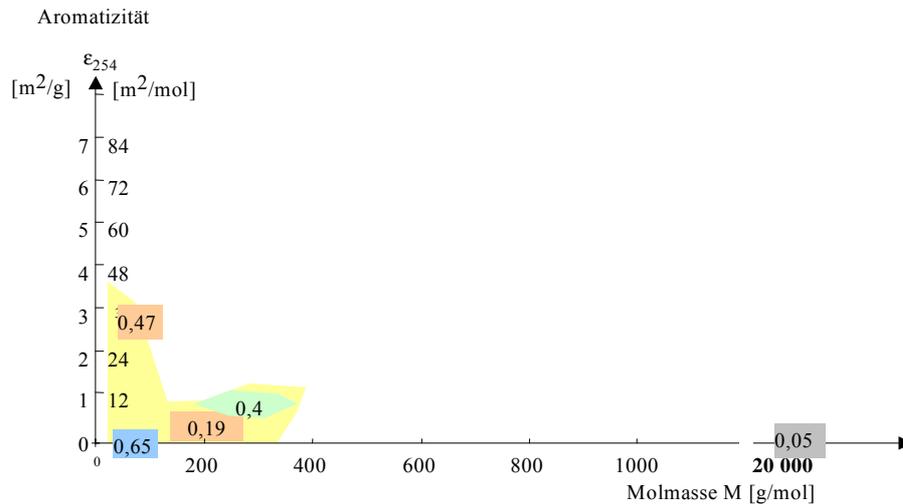


Abb. 10.1-12: Saures Tagebauseewasser aus dem RL111

Der DOC, um 2 mg/L, setzte sich zusammen aus einer niedermolekularen neutralen Einzelkomponente mit 0,65 mg/L, die nicht mit Methanol identisch war und mit hoher Wahrscheinlichkeit ein niedermolekulares Photolyseprodukt darstellt (Abb. 10.1-12). Diese Komponente erscheint auch nicht im UV-Spektrum. Huminstoffe waren praktisch nicht vorhanden.

10.1.5 Schätzung integraler molarer Extinktionskoeffizienten

Die LC-OCD-Untersuchungen ermittelten auch den UV-absorbierenden Anteil des DOC. Damit ist es für die Gesamtprobe möglich, molare Extinktionskoeffizienten bezüglich des DOC zu berechnen. Genauso können auch die integralen Extinktionskoeffizienten einer oder mehrerer Elementarbanden eingesetzt werden. Die Untersuchungsergebnisse zum spezifischen integralen Extinktionskoeffizienten sind in Tab. 10.1-1 zusammengestellt.

Tab. 10.1-1: Auswertung von Daten aus DGFZ/BTUC (2003)

Probe	DOC ₀	B	E _{int}	ε _{int}		E _{int}	ε _{int}	Nr.
	mg/L		(m·nm) ⁻¹	m ² ·(mol·nm) ⁻¹		(m·nm) ⁻¹	m ² ·(mol·nm) ⁻¹	
Senftenberger See	3,57	2	0,002381	0,0052	3	0,009841	0,0265	AT244
B9/3, 29.09.2002	4,2	2	0,013654	0,0390	3	0,018551	0,0530	AT234
B9/4, 17.09.2003	7,7	2	0,015136	0,0236	3	0,052010	0,0811	AT247
B9/4 20.10.2003	14	2	0,018490	0,0158	3	0,018490	0,0158	AT249
B9/4 20.10.2003 biol.stab.	7,284	2	0,014239	0,0811	3	0,027052	0,0811	AT251
Pyrolyseabwasser	1624	2	3,600754	0,0266	3	8,401663	0,0621	AT245
M4, biologisch stabilisiert	7,9	2	0,017680	0,0269	3	0,017680	0,0269	AT241
Schwarzlaug	8973	2	6,127590	0,0082	3	6,127590	0,0082	AT246
Phenol				0,0030			0,0386	
Naphthen				0,0001			0,0012	
Anisol				0,0009			0,0067	
K-H-Phthalat				0,0078			0,0187	
Anthron				0,0467			0,1211	

Für die behandelten Grundwasserproben lassen sich Mittelwerte berechnen. Dabei ist eine geometrische Mittelung zu empfehlen:

$$\epsilon_{\text{int}} (B2+B3) = 0,0316 \quad */ 1,74 \quad \text{m}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{nm})^{-1}$$

$$\epsilon_{\text{int}} (B1+B2+B3) = 0,0431 \quad */ 1,90 \quad \text{m}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{nm})^{-1}$$

Aus der Auswertung von Grundwässern (s. auch Pkt.12.1) leitet sich

$$\epsilon(B2+B3) = 0,01 \dots 0,05 \text{ m}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{nm})^{-1}$$

ab.

Die grafische Zusammenstellung zeigt Abb. 10.1-13.

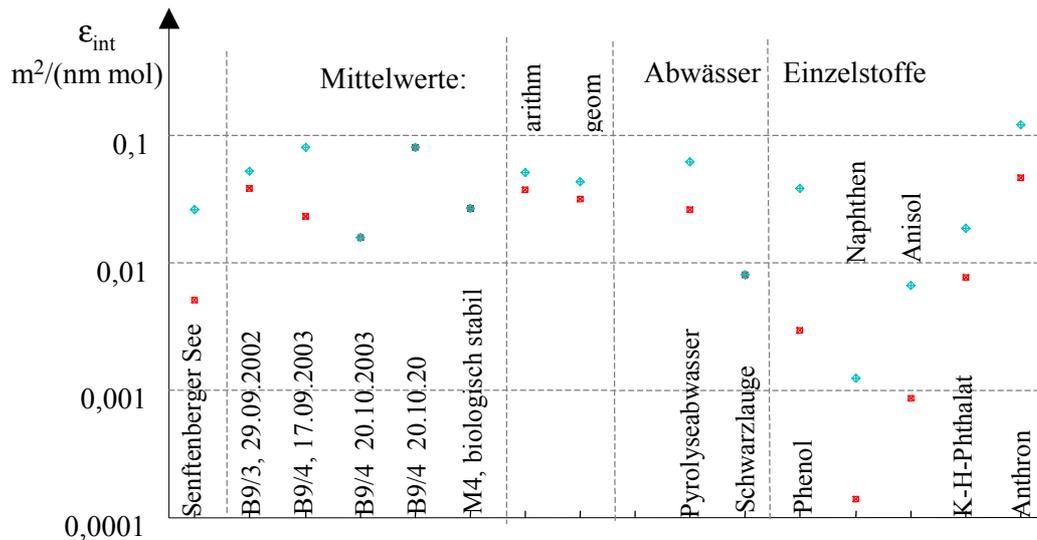


Abb. 10.1-13: Vergleich der integralen molaren Extinktionskoeffizienten von untersuchten Proben und Einzelstoffen für B1-B3 (blau) und B2-B3 (rot)

Wenn auch die integralen Extinktionskoeffizienten erheblich schwanken, lassen sich mit deren Hilfe die Größenordnung des DOC der gemessenen Proben abschätzen.

10.2 Aufbereitungsorientierte Pseudokomponenten

10.2.1 Bewertungsmaßstab: Flockbarkeit

Bei der Flockung mit Metallsalzen laufen auch Sorptionsprozesse ab, mit denen auch gelöste organische Stoffe eliminiert werden. Zur Ermittlung der Aufbereitungsgrenzen eignen sich Batch-Versuche mit exponentiell steigenden Flockungsmittelkonzentrationen (z.B. Al= 0,5 1 2 4 8 16 mg/L) beim optimalen Flockungs-pH-Wert. Die Einteilung der organischen Summenparameter nach ihrer Aufbereitbarkeit lässt sich über die Auswertung der Dosis-Wirkungs-Beziehungen nach Pkt.3.3.2 ermitteln. Die Eliminierungsleistung wird formal wie eine Adsorption durch Langmuirisothermen beschrieben. Die Sorptionskonstanten unterscheiden sich um den Faktor 10^2 und ergeben kombiniert eine Stufenfunktion. Aus den Messwerten werden nach dem in Pkt.3.3.4 beschriebenen Algorithmus maximal folgende Pseudokomponenten ermittelt:

- o sehr gut eliminierbar
- o im Dosisbereich gut eliminierbar
- o im Dosisbereich eliminierbar
- o nicht eliminierbar

Meist lassen sich aber nur zwei Pseudokomponenten (flockbar, nicht flockbar) unterscheiden. Mit dieser Methode wurden die Aufbereitungsgrenzen für verschiedene Flockungsmittel aber auch Aktivkohle ermittelt (Anlage 4.1).

10.2.2 Bewertungsmaßstab: Aktivkohlebehandlung (Adsorptionsanalyse)

Aus der qualitativen Aufteilung der organischen Stoffe nach ihrer Adsorbierbarkeit entwickelten VÖLKER et al. (1984) die *Adsorptionsanalyse*. Die Adsorptionsisotherme des Stoffgemisches an einer Aktivkohle, gemessen als DOC oder E_{254} , wird dabei durch konkurrierende Sorption mehrerer Pseudokomponenten unterschiedlicher Adsorbierbarkeit beschrieben. Den Pseudokomponenten werden einzelne Freundlich-Isothermen nach Gl.(5.1-3) zugeschrieben. Ihren Erfahrungen entsprechend gilt meist für den Freundlich-Exponenten:

- o $n = 0,2$.

Die Adsorbierbarkeit beschreibt die Freundlich-Konstante K_F . VÖLKER et al. (1984) definierten die Pseudokomponenten folgendermaßen:

- o $K_F = 0$ für nicht adsorbierbar
- o $K_F = 3, 13$ für schlecht adsorbierbar

- o $K_F = 43$ für gut adsorbierbar
- o $K_F \geq 70$ für sehr gut adsorbierbar

Zur Bewertung von Kläranlagenabläufen setzten VÖLKER & SONTHEIMER (1988) alternativ $K_F = \{0, 1, 5, 18, 50, 150\}$ ein. Neben der Möglichkeit die Aktivkohlefiltration über Modellrechnungen zu bemessen, kann aus der Adsorptionsanalyse bereits der DOC in mehrere aufbereitbare und die nichtaufbereitbare Pseudokomponenten eingeteilt werden (KÖHLER 1998).

GIMBEL et al. (1996) reduzierten den Aufwand für die Adsorptionsanalysen in dem sie die Gleichgewichtskonzentrationen im Batch-Versuch für zwei Aktivkohledosen bestimmten. Der Stoffanteil für eine Dosis von 20 mg/L (TWR20) ist nicht bzw. nur sehr schlecht an Aktivkohle adsorbierbar und kann somit einen Adsorber relativ leicht passieren. Der Stoffanteil, der im Gleichgewicht mit 500 mg/L steht (TWR500), bricht sehr frühzeitig nach einer Regenerierung durch.

10.2.3 Wasserwerksrelevante und trinkwasserrelevante Stoffe

Wasserwerksrelevante und trinkwasserrelevante Stoffe sind in Anlage 4.2 als Einzelergebnisse zusammengestellt. Tab. 10.2-1 enthält die daraus gemittelten typischen Anteile an der organischen Gesamtbelastung.

Tab. 10.2-1: Anteile der wasserwerksrelevanten Stoffe (WWR) an verschiedenen Summenparametern (in %, Einzeldaten s. Anlage 4.2).

Parameter	gereinigte Abwässer			Flüsse			Neiße/ Görlitz 1981/82
	min	mitt	max	min	mitt	max	
DOC	27	50	75	57	73	87	
E_{254}	48	66	79	61	76	89	36
AOX	50	66	87	46	66	87	
AOS	56	72	88	52	65	86	
CSB	24	43	71	59	68	75	

Die größte Schwankungsbreite weisen erwartungsgemäß diejenigen gereinigten Abwässer auf, die auch Industrieabwässer enthielten. Deren relativer Anteil der biologisch nicht abbaubaren Stoffe ist niedriger als in den untersuchten Flüssen, da diese dort z.T. nicht umgesetzt werden. Interessant ist auch, dass in den Flüssen DOC, E_{254} und CSB sich in ähnlichen Verhältnissen auf diese Stoffgruppen aufteilen. Eine Ausnahme bildet der niedrige Anteil wasserwerksrelevanter Stoffe bezüglich der UV-Absorption (E_{254}) der Neiße in den 1980-iger Jahre, die erheblich abwasserbelastet war. Leider liegen keine weiteren vergleichbaren Parameter vor.

Die Eigenschaft der biologischen Abbaubarkeit oder Nichtabbaubarkeit (WWR) lässt sich nicht einzelnen Stoffgruppen zuordnen.

10.2.4 Stoffliche Interpretation aufbereitungsorientierter Pseudokomponenten

Bei der Definition der Pseudokomponenten nach einem Aufbereitungskriterium ist die Forderung von Gl.(3.2-1) meist erfüllt. Die Zusammenfassung von Pseudokomponenten

durch Vergleich unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren gelingt annähernd, wenn diese auf ähnliche Stoffgruppen wirken. Diese äußern sich in ähnlichen charakteristischen Eigenschaften der eliminierten oder nichteliminierten Fraktionen. Das Kriterium Gl.(3.2-1) kann dabei höchstens annähernd eingestellt werden.

Die Auswertung verfahrenstechnischer Untersuchungen ergab, dass überwiegend Stoffe mit flachen Spektrenverläufen (Pkt.9.1.2) durch Aktivkohle und Flockung (Al, Fe, CaO) bevorzugt eliminiert werden. Daraus lässt sich schematisch die überlappende Wirkung beider Verfahren in Abb. 10.2-1 skizzieren.

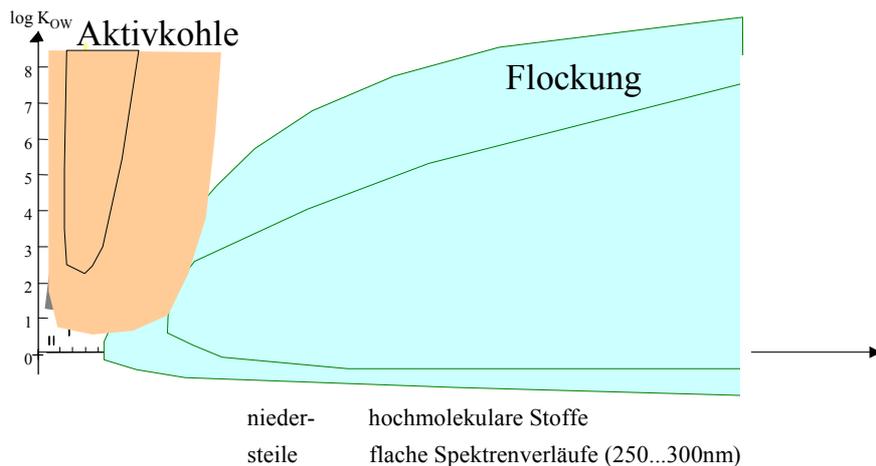


Abb. 10.2-1: Schematische Darstellung der Wirkungsbereiche von Aktivkohle- und Flockungsbehandlung (analog Pkt. 2.2.5)

Die Zuordnung der Stoffe mit flachem und steilen Spektrenverläufen zu nieder- und hochmolekularen Stoffen ist hypothetisch. Hochmolekulare Stoffe werden als Kolloide bevorzugt geflockt und können nur begrenzt in das Porensystem der Aktivkohle eindringen. Somit stützen die Beobachtungen diese Hypothese.

Die sowohl mit Aktivkohle als auch mittels Flockung eliminierbaren Stoffe (a/f-eliminierbar) geben Spielraum für die optimale Verfahrensgestaltung:

$$\text{aktivkohleadsorbierbar} \cap \text{flockbar} = \text{a/f - eliminierbar} \quad (10.2-1)$$

Meist wird die Aktivkohlestufe entlastet, in dem diese Stoffe bereits vorher durch Flockung entfernt werden.

Die biochemisch eliminierten UV-absorbierenden, meist auch humintypischen Stoffe, lagen in den Wirkungsbereichen von Flockung und Aktivkohle. Diese Darstellung lässt sich auch mit den Ergebnissen der LC-OCD Untersuchungen von HUBER (2004, Abb. 10.2-2) vereinbaren. Weitere Wechselwirkungen im Huminkomplex zeigt auch Abb. 12.3-1. Die bevorzugte Flockung von Huminstoffen mit hohen spezifischen Extinktionskoeffizienten äußert sich auch in der, im Verhältnis zur UV-Absorption, geringeren Abnahme des DOC. Interessant ist auch, dass nach einer oxidativen Spaltung hochmolekularer Strukturen durch Ozon diese sich teilweise wieder zu höhermolekularen Stoffen organisieren. Polysaccharide werden als biochemisch abbaubare Stoffe in Langsamfiltern zurückgehalten.

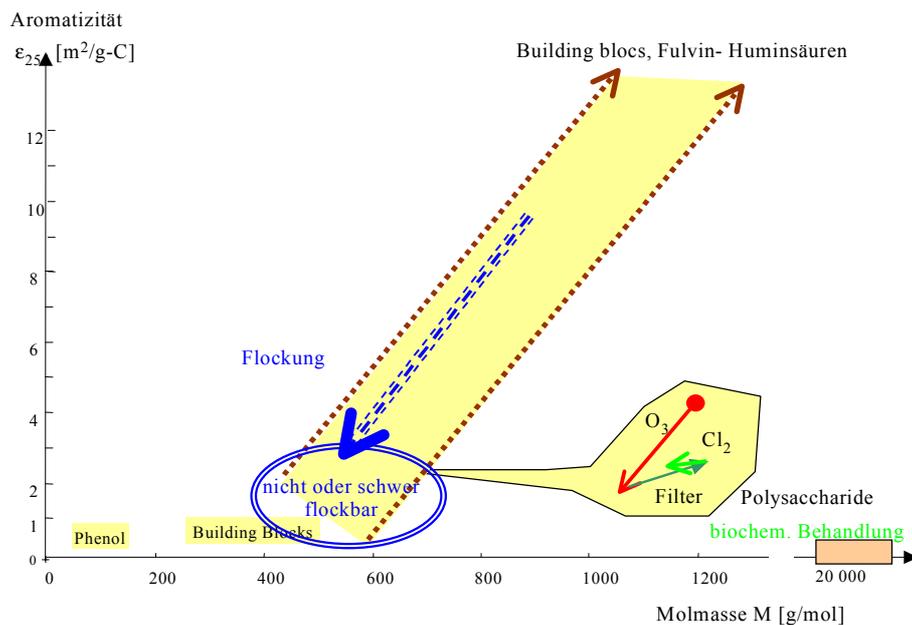


Abb. 10.2-2: Darstellung von Behandlungsprozessen nach HUBER (2004)

Abb. 10.2-3 zeigt stark vereinfacht, welche Stoffe unter den Kategorien WWR und TWR zusammengefasst werden. Dabei werden die Verteilungen auf die $\log K_{OW}$ -Achse projiziert nach SCHÖPKE (2005).

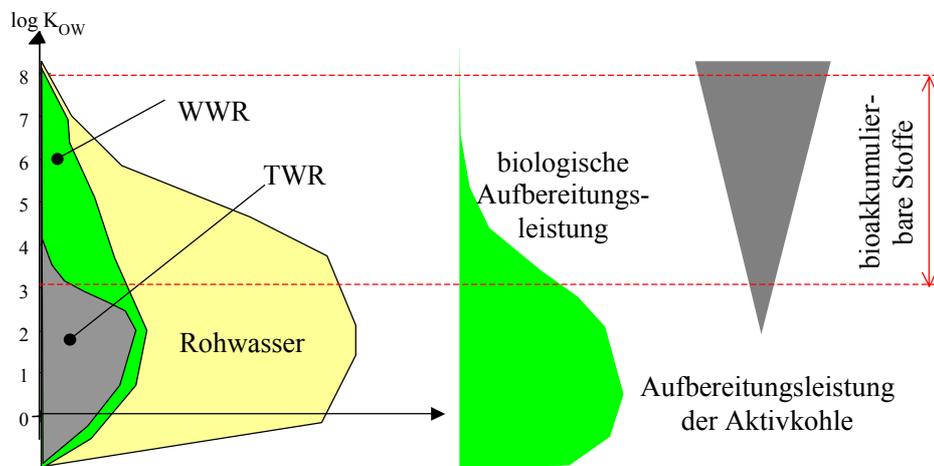


Abb. 10.2-3: Schematischer Vergleich der toxikologisch relevanten bioakkumulierbaren Stoffe mit den für die WWR und TWR definierten Prozesse und den aus einem Rohwasser erhaltenen WWR und TWR

Im Idealfall gilt nach der Aktivkohlebehandlung $PBS \approx 0$. Die trinkwasserrelevanten Stoffe gehören deshalb nicht zu den potenziell bioakkumulierbaren Stoffen. Sie können aber u. U. bedenkliche Desinfektionsnebenprodukte bilden.

Die biochemischen Prozesse bei der Bodenpassage wirken sich überwiegend auf die polaren Stoffe aus. Dementsprechend können die wasserwerksrelevanten Stoffe noch unpolare Anteile enthalten, die durch die Aktivkohle entfernt werden. Die trinkwasser-

relevanten Stoffe enthalten polare, aber nicht mehr potenziell bioakkumulierbare Stoffe (PBS). Entsprechend Gl.(3.2-1) gilt annähernd:

$$\text{PBS} \cap \text{TWR} \approx \emptyset \quad (10.2-2)$$

Die weitgehende Entfernung bioakkumulierbarer Stoffe sollte aus Vorsorgegründen bei der Trinkwasseraufbereitung eine freiwillige Zielgröße für den Betreiber bilden. Die Konzentration und Zusammensetzung bioakkumulierbarer Stoffe bestimmt aber die Erfordernis einer Aktivkohle oder ähnlich wirkender Behandlung.

Die UV-absorbierenden potenziell bioakkumulierbaren Stoffe erfassen weitgehend nur den Aromatenanteil der PBS. Für nicht UV-detectierbare Stoffe sollten weitere analytische Schritte der einzelnen Eluate angeschlossen werden.

11 Anwendung auf biochemische Effekte bei der Filtration und Bodenpassage

11.1 Grundwasseranreicherungsversuche Neu Zittau

11.1.1 Anwendung der Grundwasseranreicherung

Zur Ergänzung schwindender Grundwasservorräte werden seit langem die Uferfiltration und die künstliche Grundwasseranreicherung als Verfahren zur Oberflächenwasseraufbereitung eingesetzt (SCHMIDT 1994). Die Aufbereitungsprozesse wurden vielfach untersucht. LÖFFLER (1969) postulierte die Abnahme der Oxidierbarkeit nach dem Logarithmus des Fließweges. GERLACH (1998) erklärte die Huminstoffabscheidung bei der Uferfiltration durch einen kolloidchemischen Ansatz. Dabei wurden u.a. Durchbruchkurven von Huminstoffen an Versuchsfiltren zur Parametrisierung ausgewertet, wobei vor allem kinetische Einflüsse zu berücksichtigen wurden. Auch die Pflanzenbeetverfahren zur Abwasserbehandlung nutzen Bodenfilter, die sogar zur Grubenwasserbehandlung eingesetzt werden (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002).

Im Zusammenhang mit der Porengeldefinition in Pkt.7.5 ließen sich Phänomene zurückliegender Versuche zur Grundwasseranreicherung und Langsamsandfiltration durch eine Neubewertung erklären.

11.1.2 Versuche in der Spreeniederung Neu Zittau

In der Spreeniederung im Raum Neuzittau bei Erkner wurden vom VEB Hydrogeologie Nordhausen drei Infiltrationsbecken (Naturbecken, Pflanzenbecken und Sandbecken s. Abb. 11.1-1) mit jeweils 900 m² Grundfläche parallel zur Spree errichtet und im Zeitraum 1982 - 1984 mit unvorgereinigten Spreewasser betrieben (HGN 1985). Auf einer angrenzenden Hochfläche wurden gleichzeitig zwei quadratische Becken mit jeweils 350 m² Sickerfläche und von 1987 bis 1991 Pilotversuche zur *Kurzkontaktoberflächenfiltration*, einer Hochleistungsinfiltration mit Regeneriergerät (WEIBE & WOLF 1991, MENSCHEL et al. 1989), betrieben. Zielstellung war der Nachweis einer Kapazität von 250 000 m³/d über Grundwasseranreicherung. Die hydrochemischen und verfahrenstechnischen Ergebnisse des ersten Versuchsbetriebes wurden in SCHÖPKE et al. (1985) zusammengefasst. Die Erfahrungen zur Langsamfiltration und Grundwasseranreiche-

ung wurden in SCHÖPKE et al. (1982), SCHÖPKE et al. (1984), (SCHÖPKE (1989a) und SCHÖPKE et al. (1990) vervollständigt.

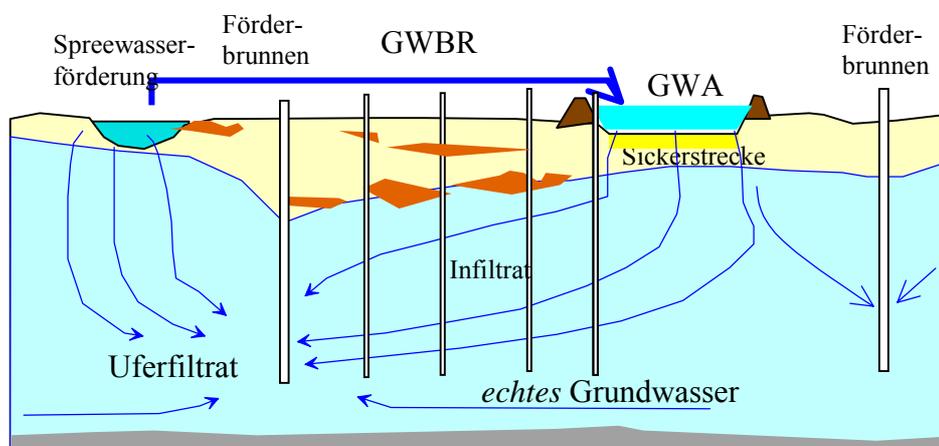


Abb. 11.1-1: Schema von Grundwasseranreicherung GWA und Uferfiltration in der Spreeniederung von Neu Zittau bei Erkner, (West-Ost-Schnitt entlang der Pegelreihe Sandbecken)

Das Rohwasser wurde über ein Pumpwerk an der Spree auf die Becken gefördert. Zwischen den Becken und der Spree verlief eine Brunnengalerie zur Uferfiltratfassung für das Wasserwerk Erkner (Abb. 11.1-1). Die Grundwasserverhältnisse konnten durch vier Pegelreihen (je 3 bis 4 GWBR, 0...30m u.G.) gemessen werden. Eine zweite Brunnengalerie förderte Infiltrat aus den Becken und Grundwasser. Zwischen Becken und diesen Brunnen befanden sich keine Messstellen. Drei Pegelreihen lagen jeweils zwischen Becken und den zugeordneten Förderbrunnen und eine Pegelreihe erfasste Uferfiltrat und das anströmende *echte* Grundwasser.

Der Grundwasserleiter in der Profilebene des Sandbeckens besteht aus Mittelsanden ($k_f = 4 - 10 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$) mit einer Mächtigkeit von etwa 28 m. Im Bereich 13 bis 15 m u.G. erstreckt sich ein Feinsandbereich ($k_f = 0,6 \dots 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$). Im oberen Bereich befinden sich Torf und Auelehm. Das in Abb. 11.1-1 skizzierte mittlere Strömungsfeld wurde durch die Auswertung der jahreszeitlichen Temperaturschwankungen im Grundwasser nach der in Anlage 5 beschriebenen Methodik ermittelt. Dabei konnten auch die mittleren Fließzeiten des Infiltrates bis zu den jeweiligen Messstellen abgeschätzt werden. Allerdings wurde nur der obere und mittlere Bereich des GWL von Infiltrat durchströmt.

11.1.3 Kolmation der Infiltrationsbecken

Bei der Versickerung des unvorgereinigten Spreewassers bestimmten die Kolmationseffekte die Filtergeschwindigkeiten und die jeweilige Beckenbetriebszeit. Die mittlere Filtergeschwindigkeit lag bei seltener Regenerierung nur bei $v_f \approx 0,1$ bis $0,8 \text{ m/d}$.

Aus der Betriebsdatenauswertung der Infiltrationsbecken nach Pkt.8.2.3.3 und Siebversuchen nach Pkt.8.2.2 wurden die geometrische Mittelwerte der Tab. 11.1-1 für die Kolmationsphase zusammengestellt. Die Siebkurvenbereiche zeigt Abb. 8.3-1.

Tab. 11.1-1: Ergebnisse für das Siebverhalten von Spreewasser am Standort Neuzittau (SCHÖPKE et al. 1985)

Anlage	Anzahl Datensätze	H_K	γ
		m	h/m
Becken	14	29	2,800
Sieb $d_S=0,1\text{mm}$	7	22	0,036
Sieb $d_S=0,2\text{mm}$	6	80	0,005

Die Siebe mit der Maschenweite $d_S=0,1\text{mm}$ beschrieben den Kolmationspunkt H_K der Becken am besten. In den Sickerbecken wurden die Kolmationseffekte durch Algenwachstum (fadenbildende Grünalgen, Cladophora u.ä.) zusätzlich verstärkt. Dadurch waren die Kolmationsbeiwerte γ der Becken wesentlich höher als die der Siebe. Wegen der schnellen Kolmation der Beckenoberflächen bei Infiltration unvorgereinigten Wassers konnten nur die niedrigen Sickergeschwindigkeiten erreicht werden.

11.1.4 Infiltratbeschaffenheit

Aus statistischen Auswertungen (zusammengefasst im Entwurf WAPRO 1.17 1989) des mittleren Infiltratgüte-Fließzeit-Verhaltens ließen sich drei Phasen der Beschaffenheitsentwicklung (Abb. 11.1-2) in Abhängigkeit vom Fließweg/-zeit angeben:

1. *Abfiltrieren* (Sieb- und Raumfilterwirkungen) partikulärer Stoffe an der Beckenoberfläche
2. Biochemischer Abbau bis zu niedrigen stabilen Restkonzentrationen (wasserwerksrelevante Stoffe) unter aeroben Bedingungen,
3. Konzentrationserhöhungen verschiedener Parameter nach Einsetzen anaerober Milieubedingungen

Da die Aufbereitungsprozesse wahrscheinlich überwiegend an den Kornoberflächen ablaufen, kann anstelle der Fließzeit oder des Fließweges auch der Filtrationsparameter FP angegeben werden. Die Berechnung nach Gl.(7.3-20) in Pkt.7.4.5 erfordert aber entsprechend genaue Erkundungsdaten.

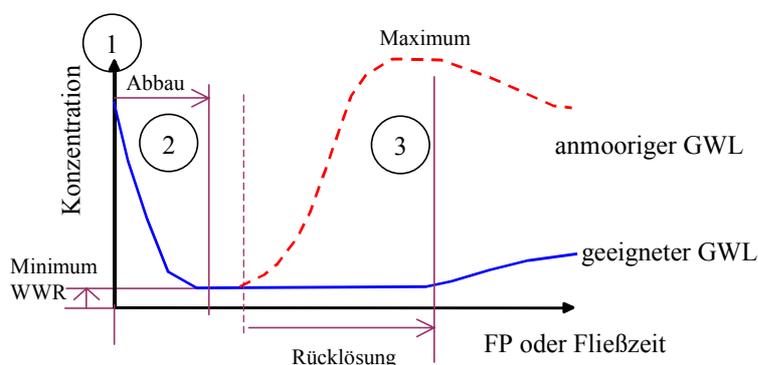


Abb. 11.1-2: Charakteristische Konzentrationsprofile nach der Verweilzeit im abströmenden Infiltrat (nach Entwurf WAPRO 1.17, 1989)

Diese Phasen ließen sich auch an anderen Standorten, an denen Spreewasser infiltriert wurde (Tab. 11.1-2), wiederfinden.

Tab. 11.1-2: Zusammenfassung der zeitabhängigen Infiltratbeschaffenheit von Spree- oder Müggelseewasser bei Berlin

Parameter, Eigenschaft		WW Friedrichshagen	Neu Zittau Prowa 1983/84			Neu Zittau 1988/89	
		nach SCHÖPKE et al. (1985)				nach WEIBE & WOLF (1991) und MENSCHERL et al. (1989)	
		LF	OP	MP	Hochf.	Drän der LF	GWA
Eisen Minimum	mg/L	0.05				< 0.4	
Beginn d. Rücklösg.	d	30	<7	<7	3	>7	2 bis 4
Mangan Minimum	d					2	
	mg/L	< 0.05					
Beginn d. Rücklösung	d	10...30		<4	<4	>7	1...4
NH₄ Abbau	d	<2	8	8	<1		
Anstieg	d	1...30	8	<8			
Maximum	d	>60	30	25			
	mg/L	kein		0,6			
NO₃ Abbau	d	<10	<1	<1	>7		
Eliminierung	%	23		(15)	24		
Oxidierbarkeit							
Eliminierung E₂₅₄	%	27	-11 ... 19		33		

Die Versickerung (mit Überstau) verläuft analog der Langsandsfiltration. In diesen Filterschichten laufen die wichtigsten Aufbereitungsprozesse, wie aerober biochemischer Abbau, Sorption an biologischen und abiotischen Materialien (Porengel) und Inaktivierung bzw. Eliminierung von Bakterien und Viren ab.

Die Konzentrationserhöhungen auf dem weiteren Fließweg betrafen meist Mangan, Eisen und Ammonium, aber gelegentlich auch organische Stoffe und bakteriologische Befunde. Besonders ausgeprägt waren die Rücklösungserscheinungen in der Flussniederung der Spree (Tab. 11.1-2 Spalte OP).

11.1.5 Bildung hochbelasteter Wasserkörper (*Huminwolken*)

Die statistisch ermittelte Infiltratverschlechterung nach längerer Verweilzeit wurde durch instabile Verhältnisse bei der Bodenpassage verursacht. Im Verlaufe von 6 Beprobungen zwischen Juli 1983 bis Januar 1984 konnte im Strömungsprofil des Sandbeckens ein hochbelasteter Wasserkörper (*Huminwolke*) beobachtet werden. Abb. 11.1-3 zeigt in drei schematischen Darstellungen des Fließquerschnittes (s. Abb. 11.1-1) die Bildung und Migration einer *Huminwolke* von der Infiltration bis zum Förderbrunnen. Die Grundwassermessstellen sind durch dünne Linien und die Brunnenfilter der Grundwasserbeobachtungsrohre (GWBR) durch Rechtecke markiert. Der nicht aus Infiltrat gebildete Grundwasserkörper im tieferen Bereich ist hellblau eingefärbt.

Unter den sommerlichen Bedingungen entwickelten sich bereits nach kurzer Fließzeit (<1d) im GWL anaerobe Verhältnisse. In der Folge sank der pH-Wert ab und das Infiltrat reicherte sich vorübergehend mit Eisen, Mangan, Huminstoffen und Bakterien (Koloniezahlerhöhung) an. Die gebildete *Huminwolke* bewegte sich mit dem Infiltratstrom im Verlaufe von Monaten zum Fassungsbrunnen. Die weiteren Konzentrationsveränderungen wurden durch Dispersions- und Chromatografieeffekte bestimmt.

Am stärksten ausgeprägt waren die Lösungserscheinungen im Bereich der organisch hochbelasteten Oberpegel. Im mittleren Bereich des GWL nahm die Belastung auf dem Fließweg langsam ab.

Über den Beobachtungszeitraum gemittelt ergab sich die in Abb. 11.1-2 dargestellte Beschaffenheits-Fließzeit-Charakteristik (s. Tab. 11.1-2). Die gelegentlich beobachteten bakteriologischen Belastungen der Uferfiltratbrunnen lassen sich mit Huminwolken in Zusammenhang bringen. In den meisten Fällen lässt sich mangels regelmäßiger Untersuchungen keine Kausalität zur Infiltration herzustellen.

Die Huminwolken bildeten sich in der als Langsamfilter wirkenden Schicht (Phase 2 in Abb. 11.1-2) bei niedrigen Fließgeschwindigkeiten und erhöhten Temperaturen. Als eigentliche Ursache wurde der Übergang vom aeroben zum anaeroben Milieu im Porengele erkannt.

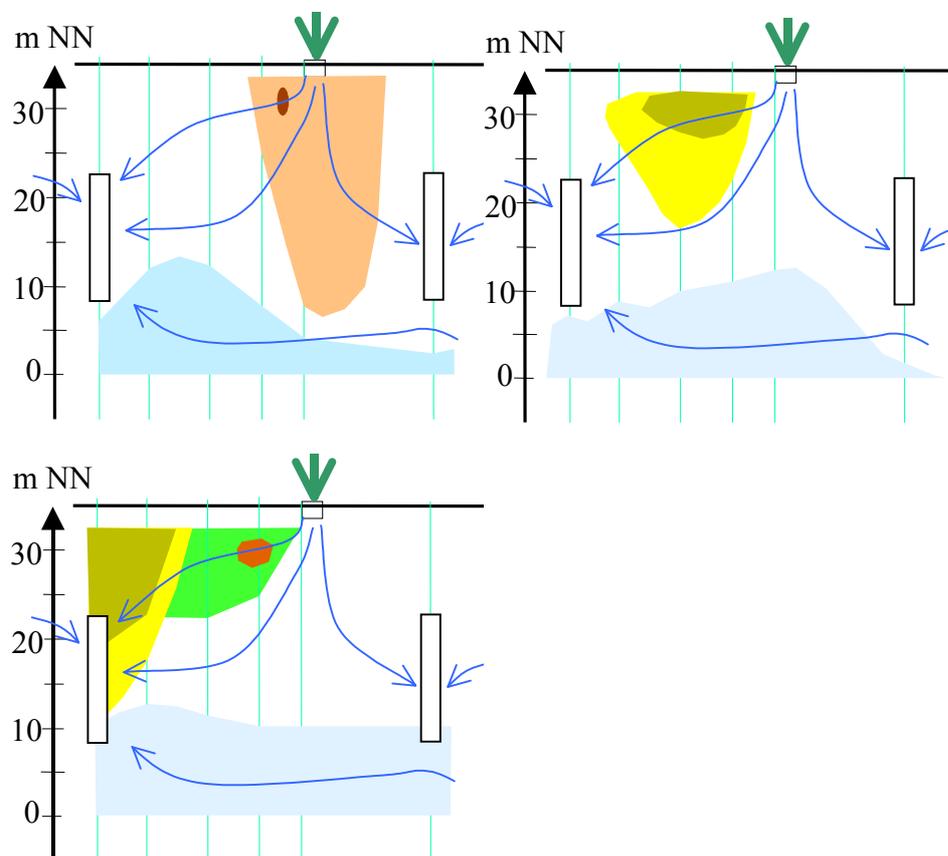


Abb. 11.1-3: Entwicklung einer *Huminwolke* zwischen dem Sandbecken und dem Fassungsbrunnen

11.2 Erfahrungen mit Porengelen in biologisch aktiven Filtern

11.2.1 Problembeschreibung

Bei der Grund- und Oberflächenwasseraufbereitung über Filtration ohne Chemikalieneinsatz bilden sich unterschiedliche Porengel im Porensystem der Filter. Bei der (Langsam-) Filtration von Oberflächenwässern und der Grundwasseranreicherung bilden sich Biofilme, die u. a. leichtabbaubare organische Stoffe entfernen. Der Belag auf der Kornoberfläche aerober Filterschichten, die aus Biofilm und eingelagerten Reaktionsprodukten bestehen, werden nachfolgend Porengel als Porengel betrachtet. Dazu zählen auch die Kornbeläge der Eisen(II)-Filtration, die sich auch unter Mitwirkung von Mikroorganismen bilden.

Bei Versuchen zur Aufbereitung von Wasser aus der Spree und der Neiße (SCHÖPKE et al. 1980, SCHÖPKE et al. 1982, SCHÖPKE et al. 1984, SCHÖPKE et al. 1985, SCHÖPKE 1989a, SCHÖPKE et al. 1990) über Schnell- und Langsamsandfilter wurden ebenfalls die in Pkt.11.1.5 beschriebenen Effekte beobachtet. Dabei entschied die Sauerstoffversorgung der Filter über die Filtratbeschaffenheit:

- o aerober Ablauf mit $c_{O_2} > 1 \text{ mg/L}$: funktionierende Aufbereitung
- o Sauerstoffmangel ab $c_{O_2} < 1 \text{ mg/L}$: drastischen Ablaufgüteverschlechterung

Nach dem Einsetzen anaerober Bedingungen wurden vorher abgeschiedenes Eisen, Mangan sowie organische Stoffe und Bakterien remobilisiert. Damit entscheiden die Sauerstoffzehrung und das Sorptionsverhalten des Porengels über die Störungsanfälligkeit des Filtrationsprozesses. Diese Eigenschaften werden nachfolgend einzeln betrachtet.

11.2.2 Sauerstoffzehrung des Porengels

Die Aufbereitungswirkung und auch die Sauerstoffzehrung von Filtern wird als eine heterogene Reaktion nach Pkt.7.3.2 betrachtet. Dabei müssen Sauerstoffzehrung und Eliminierungsleistung nicht zwangsläufig miteinander korrelieren. Die summarische Atmungsaktivität vom Porengel in Filtern wird auf dessen reaktive Oberfläche bezogen und über den Filtrationsparameter FP nach Gl.(7.3-20) beschrieben. Die integrale Sauerstoffzehrungsgeschwindigkeit R_{O_2} berechnet sich folglich aus der Konzentrationsdifferenz zwischen Zu- und Ablauf und dem zugehörigen FP. In R_{O_2} sind auch die transportbestimmenden Terme nach Pkt.7.3.3 enthalten. Sinnvoll ist die Berechnung der Sauerstoffzehrungsgeschwindigkeit nur für aerobe Filterabläufe.

$$R_{O_2} = \frac{\Delta c_{O_2}}{FP} \quad \text{für } c_{O_2} > 1 \text{ mg/L} \quad (11.2-1)$$

Die Sauerstoffzehrung konnte an Versuchslangsamfiltern erst nach mindestens halbjähriger Einarbeitungszeit bestimmt werden (Tab. 11.2-1).

Tab. 11.2-1: Zusammenstellung unter Sommerbedingungen gemessener R_{O_2} [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]

Görlitz/Weinhübel 1981 (SCHÖPKE et al. 1982)			
Schnellfilter	2	...	10
Langsamfilter	0,02	...	0,1
WW Berlin/Friedrichshagen 1980 (SCHÖPKE et al. 1980)			
Versuchsschnellfilter	5	...	12
Versuchslangsamfilter	0,6	...	1
Langsamfilter WW	0,15	...	0,25
WW Frankfurt/O (SCHÖPKE et al. 1990)			
Versuchslangsamfilter	≈0,2		

Der Unterschied zwischen dem Versuchslangsamfilter und dem Wasserwerkslangsamfilter (SCHÖPKE et al. 1980) wurde auf die unterschiedlichen Betriebsbedingungen zurückgeführt. Während der Versuchslangsamfilter bei niedrigen Temperaturen mit hoher Filtergeschwindigkeit ($>20 \text{ m/d}$) eingearbeitet wurde, liefen die Wasserwerksfilter in der gleichen Zeit mit $v_f < 2 \text{ m/d}$. Dabei konnte der VersuchsfILTER durch die höhere Beaufschlagung mehr Biomasse akkumulieren, die dann bei hohen Wassertemperaturen veratmet wurden.

Die um eine Größenordnung höheren Zehrungen der Schnellfilter lassen sich durch zwei Effekte erklären:

- Abbau abfiltrierter partikulärer Substanzen, die nach der Filterspülung noch zurückbleiben.
- Höherer Stoffübergang durch höhere Strömungsgeschwindigkeit, analog Pkt.7.6.3.

11.2.3 Huminstoffe in aeroben Porengelen

Zur Messung der in Aufbereitungsschlämmen gebundenen Huminstoffe wurden von SCHÖPKE et al. (1990) die alkalische Extraktions- und Fraktionierungsmethode von natürlichen Huminstoffen nach ZIECHMANN (1980) modifiziert und auch zur Untersuchung von Filtermaterialien eingesetzt. Die eluierten Huminfraktionen wurden nur UV-spektrometrisch charakterisiert und sind in Tab. 11.2-2 zusammengestellt.

Tab. 11.2-2: Zusammengestellte Beladungen von Filtermaterialien mit Huminstoffen (alkalische Eluate nach SCHÖPKE et al. 1990)

Materialien	Beladung als E_{254} [$10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$]	
Filtersande	GWA Neu Zittau, Sandbecken	3 ... 8
	WW Frankfurt/O Langsamfilter zur Enteisung	0,9
	WW Frankfurt/O Schnellfilter zur Enteisung	5
Grundwasserleiter	Sdier bei Bautzen (für GWA)	8
	GWL Spreewald	1... 38

Alle untersuchten Filtermaterialien enthielten auch mobilisierbares Eisen. Analoge Verhältnisse fanden sich auch in untersuchten Materialien von Eisen(II)filtern. Eisen und Huminstoffe konnten nur parallel zum Aufbereitungsprozess abgelagert worden sein. Die Bindung von organischen Stoffen an Eisenhydroxiden im Porengel wird als Bildung einer festen Lösung nach Pkt.5.3 interpretiert.

11.2.4 Mobilisierbarkeit organischer Stoffe aus Porengelen

Die Stabilität von Eisen(III)hydroxid-Huminstoff-Komplexen im Porengel ist vom pH-Wert und vom Redoxpotenzial abhängig. Die Filtration läuft in einem engen pH-Bereich ab, so dass die Huminstoffe entweder über Verdrängung durch stabilere Komplexbildner oder nach reduktiver Auflösung des Eisenhydroxides freigesetzt werden können. SCHÖPKE et al. (1990) konnten reduktiv aus Langsamfiltersand Huminstoffe mobilisieren. Dazu wurden Proben unterhalb der Kolmationsschicht mit Reinwasser drei Wochen mit Methanol und Saccharose als Substrat inkubiert. Dabei ging zuerst Mangan in Lösung. Die UV-Spektren verliefen nach Pkt.9.1.2 humintypisch.

Tab. 11.2-3: Anaerob rückgelöster Anteil aus dem Porengel eines Langsamfilters

Remobilisierung	E_{254}	Spektren	Fe		Mn		pH
	$10^{-3}m^2/kg$	humintypisch:	mg/kg	mmol/kg	mg/kg	mmol/kg	l
NaCl -12%	15	steil	-	-	-	-	-
Sacharose, anaerob	70	sehr flach	5	0,0900	350	6,4	6,1
Methanol, anaerob	27	steil	0,1	0,0018	97	1,8	8

Die Beeinflussung durch Stoffwechselprodukte war nicht ganz auszuschließen. Dieser im Anaerobversuch mobilisierbare Anteil war mehrere Größenordnungen kleiner als die alkalisch eluierbare Fraktion (Tab. 11.2-2). Auch mit konzentrierter Natriumchlorid-Lösung konnte ein Teil durch Verdrängung (Anionenaustausch?) mobilisiert werden.

11.3 Modellierung von Porengel-Porenwasser-Wechselwirkungen bei der Langsamfiltration

11.3.1 Allgemeine Modellvorstellungen

Die in Pkt.11.2 zusammengestellten Ergebnisse zum Verhalten aerober Porengel bei der Filtration können die in Pkt.11.1 vorgestellten Effekte nicht ausreichend erklären. Es werden deshalb diese Hypothesen durch eine Modellierung überprüft.

Bei der aeroben Langsamsandfiltration bildet sich (s. Pkt. 7.5) aus kolloidem Eisenhydroxid, das sich mit extrazellulärer Substanz der Biomasse und refraktären Abbauprodukten abscheidet, ein Porengel (s.Pkt.5.3.1, Gl.(5.3-15)). Dieses Material stabilisiert sich langsam weiter. Dabei entstehen in diesem Gel hochgeordnete Bereiche mit niedriger Entropie.

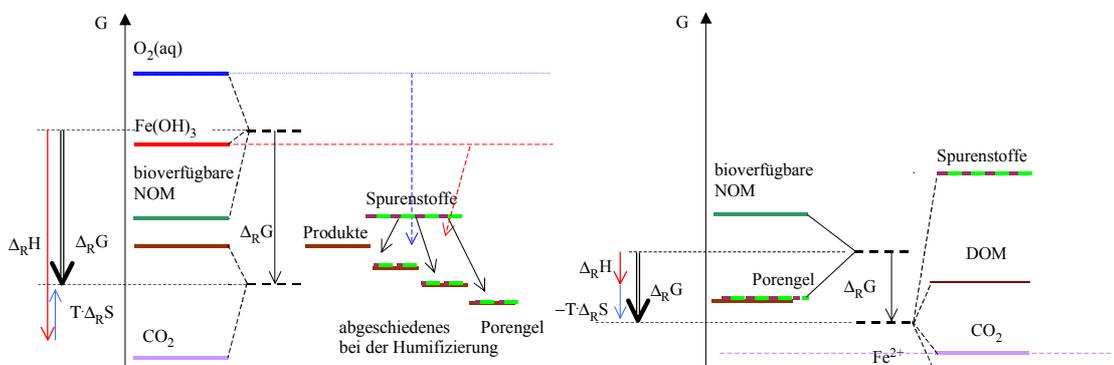


Abb. 11.3-1: Abscheidung und Remobilisierung von Porengel in Langsamfiltern

Das Porengel kann instabil werden, wenn das als Hydroxid abgeschiedene Eisen(III) als Elektronenakzeptor für den Abbau organischer Stoffe dient. Durch den Übergang in den ungeordneten gelösten Zustand erhöht sich die Entropie. Bei einer Rückreaktion ist die Wiederherstellung der sich langsam herausgebildeten hochgeordneten Bereiche relativ unwahrscheinlich. Die Übergangszustände müssen eine niedrige Entropie aufweisen, bevor Bindungsenergien freigesetzt werden können. Dadurch weisen diese Übergänge relativ hohe Energieniveaus auf, und die Rückreaktion läuft stark gehemmt ab (Hysterese).

Die im Pkt. 11.1.5 und Pkt.11.2.1 beobachteten Effekte werden durch ein stark vereinfachtes Reaktionssystem nach Abb. 11.3-2 ausgedrückt.

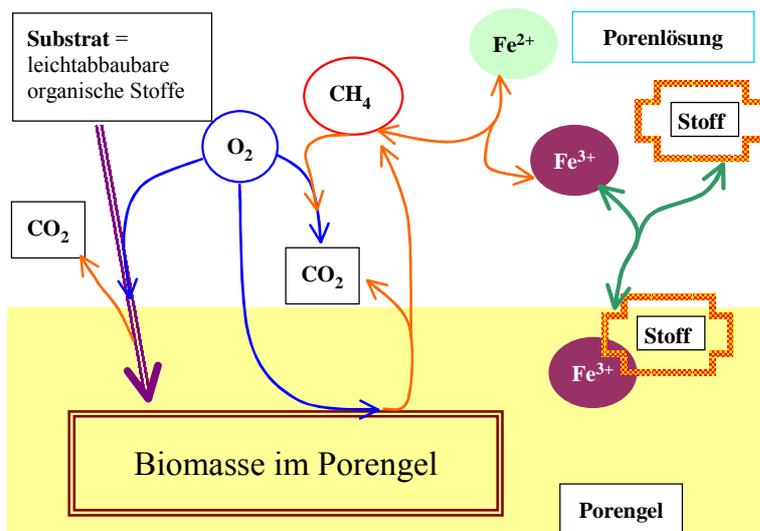


Abb. 11.3-2: Reaktionsmodell für die Wechselwirkungen Porenlösung/Porengel im Filter

Dabei besteht das Porengel aus dem Biofilm (Biomasse im Porengel) und eingelagerten Eisen(III)hydroxid-Stoffkomplexen. Die Biomassekonzentration wird durch die Bildung aus leichtabbaubaren Stoffen (Substrat) in der Lösung und deren Zerfall durch Veratmung in einem dynamischen Gleichgewicht bestimmt. Die Reaktionswege und Gleichgewichtskonstanten leiten sich aus den in Abb. 11.3-1 dargestellten Energieniveaus ab.

11.3.2 Prozessmodell zur Biomassebildung und Sauerstoffzehrung

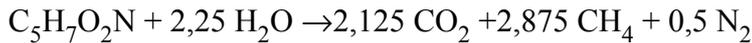
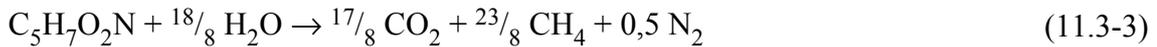
Für Biomasse und Substrat wird die Zusammensetzung entsprechend dem Modell KNOBEL et al. (2002) in Anlage 3.1, Tab. 1 definiert. Die Biomasse wird bei der Veratmung des gelösten Substrates gebildet. Der Stöchiometriefaktor v gibt dabei den Ertrag an neuer Biomasse an:



Die Prozesse der Biomassebildung (Bio) und deren Abbau (Lyse) lassen sich u.a. in PhreeqC implementieren (Anlage 9.4). Der Zerfall in Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff nach Gl.(11.3-2) war rechnerisch instabil:



Um den Übergang vom aeroben ins anaerobe Milieu bei der Formulierung des Biomasseabbaus zu umgehen wurde Bruttoreaktion (11.3-3) formuliert, die sauerstoffzehrende Stoffe freisetzt, die in den nachgelagerten Gleichgewichten die zugehörigen Milieubedingungen einstellen. Das entspricht einer Disproportionierung von Biomasse in Methan und Kohlenstoffdioxid:



In der Folge können sich sowohl aerobe als auch anaerobe Prozesse anschließen. Dieser (Um-)Weg musste beschriftet werden, weil äquivalente realistischere Ansätze das geochemische Berechnungsmodell numerisch überforderten.

Die integrale Sauerstoffzehrungsgeschwindigkeit wird zunächst über die Substratoxidation nach Pkt.6.2.1. durch je einen Monod-Term für die Substrat- und Sauerstoffkonzentration beschrieben. Durch Gleichsetzen mit der integralen Sauerstoffzehrungsgeschwindigkeit nach Gl.(11.2-1) entsteht Gl.(11.3-4):

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} = R_{O_2} \cdot O_{sp} = v \cdot \mu_{max} \cdot c_X \cdot f(pH, Temp) \cdot \frac{c_{Su}}{K_{Su} + c_{Su}} \cdot \frac{c_{O_2}}{K_{O_2} + c_{O_2}} \quad (11.3-4)$$

Bis zu $c_{O_2} > 1$ mg/L scheint die Zehrung von der Sauerstoffkonzentration unabhängig zu sein. Damit ist der Sauerstoffterm in Gl.(11.3-4) etwa 1. Daraus lässt sich summarisch die Atmungsaktivität von Biofilmen in den Filtern abschätzen:

$$v \cdot \mu_{max} \cdot c_X c_{Su} = \frac{R_{O_2} \cdot O_{sp}}{f(pH, Temp)} \cdot \frac{K_{Su} + c_{Su}}{c_{Su}} \quad (11.3-5)$$

Wenn man weiterhin davon ausgeht, dass nach den Erfahrungen zu den Messzeiten wenig abbaubare Stoffe im Zulaufwasser vorliegen und die Sauerstoffzehrung auf Veratmung akkumulierter Biomasse zurückgeführt wird, dann kann auch der Substratterm vernachlässigt werden (≈ 1). Daraus lässt sich dann die Größe von μ_{max} abschätzen.

Der Biofilm auf der Kornoberfläche (FP-Definition) bietet nur eine begrenzte Fläche und somit kann dessen Aktivität nicht unbegrenzt anwachsen. Berücksichtigt man dieses nicht, wird entgegen den Erfahrungen nur in der obersten Schicht Substrat abgebaut und die tieferen Schichten verarmen an Biomasse.

Deshalb wurde die Biomasseaktivität in Gl.(11.2-1) durch einen Monod-Ausdruck ersetzt, der c_{xmax} auf eine maximale Konzentration, entsprechend der verfügbaren Oberfläche begrenzt:

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} = v \cdot \mu_{max} \cdot \left(c_{Xmax} \cdot \frac{c_X}{c_{Xmax} + c_X} \right) \cdot f(pH, Temp) \cdot \frac{c_{Su}}{K_{Su} + c_{Su}} \cdot \frac{c_{O_2}}{K_{O_2} + c_{O_2}} \quad (11.3-6)$$

Mit Gl.(11.3-6) wurden für verschiedene Temperaturen Orientierungsrechnungen durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit des Substratabbaus und der Lyse beschreibt

Gl.(6.1-6) mit $E_A = 50 \text{ kJ/mol}$. Die Temperaturerhöhung von 10°C auf 25°C entspricht dabei einer Beschleunigung beider Reaktionen um den Faktor 2,91.

Für den Temperatursprung wurde aus numerischen Gründen des Programms Gl.(11.3-7) in den Kinetik-Term eingearbeitet:

$$k(t) = \frac{k_0 + k_1}{2} - \frac{k_0 - k_1}{2} \cdot \frac{t - t_{\text{sprung}}}{|t - t_{\text{sprung}}| + \Delta t} \quad (11.3-7)$$

Das Vorzeichen des zweiten Terms legt fest, dass $k_0 < k_1$ und der Sprung von k_0 zu k_1 erfolgen soll.

11.3.3 Modellierung einer Langsamfilterschicht

Die Modellrechnungen wurden für eine 2 m lange Stromröhre (Langsamfilter) aus 10 mixed cells durchgeführt. Die sich dabei aus n_{cell} ergebende Dispersivität (0,2m) ist größer als die Mikrodispersivität. Die in Anlage 5.4 für die Fließstrecke in Neu Zittau berechnete Dispersivität ist nicht repräsentativ für den Entstehungsbereich der *Huminwolken* im unmittelbaren Infiltrationsbereich. Die Berechnung der Filtereffekte erfolgte in 2 Phasen:

1. Einarbeiten bei einer niedrigen Temperatur, wobei Biomasse akkumuliert wird.
2. Temperaturerhöhung mit Einstellung eines neuen Biomasseprofils

Die stationären Substrat- und Biomasseprofile zeigt Abb. 11.3-3 für zwei Temperaturen (10°C und 25°C).

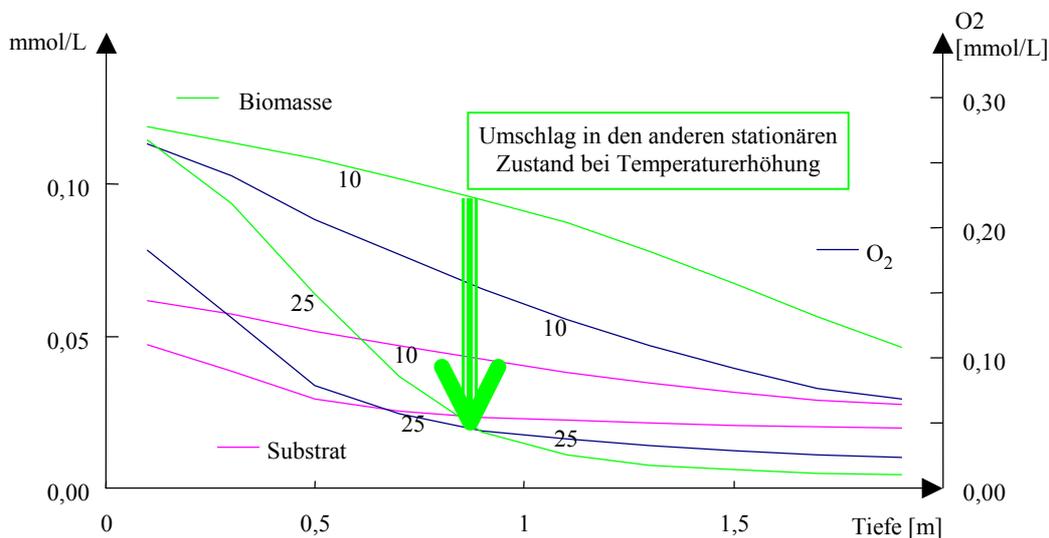


Abb. 11.3-3: Stationäre Konzentrationsprofile für 10°C und 25°C

Bei niedriger Temperatur wird mehr Biomasse auch in tieferen Schichten gebildet. Alle Konzentrationsprofile verlaufen dabei flacher. Bei einer Temperaturerhöhung geht der stationäre Zustand mit hoher Biomassekonzentration in den mit niedrigerer Biomasse über. Nach dem Erhöhen der Geschwindigkeitskonstanten durch Temperaturerhöhung

wurde beim Übergang in den neuen stationären Zustand Biomasse abgebaut. Das führte zu einer kurzen anaeroben Phase (Abb. 11.3-4), in der Sulfat zu Sulfidschwefel reduziert worden ist.

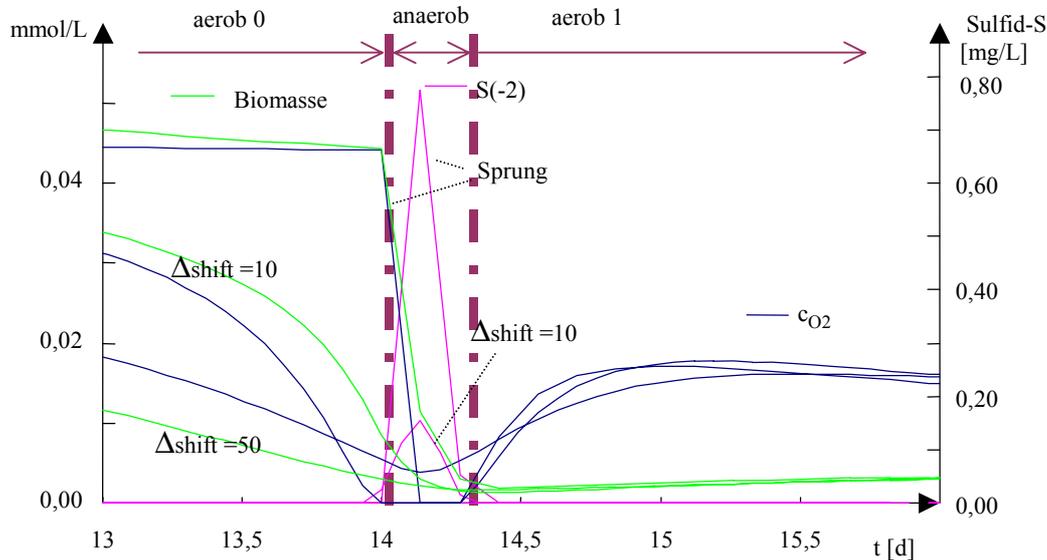


Abb. 11.3-4: Anaerobphase nach Temperaturerhöhung (Δt ist als $\Delta shift$ angegeben)

Bei flacheren Temperatursprüngen nahm die kritische Anaerobie ab. Im gegebenen Beispiel wurde die Biomasseakkumulation durch relativ hohe Substratkonzentrationen im Zulauf verkürzt.

11.3.4 Modellierung der Stoffrückhaltung in Abhängigkeit vom Redoxzustand im Poren gel

Nach den in Abb. 11.3-2 formulierten Arbeitshypothesen wurde die Bindung eines (fiktiven) Spurenstoffes Sta (= Stoff A) als Eisenkomplex, analog eines amorphen Eisenhydroxides definiert. Das Eisenhydroxid wird modelltechnisch beim Substratabbau freigesetzt, was einem parallelen Abscheiden von kolloidem Eisen aus dem Zulaufwasser entspricht. Diese beiden weitgehend unabhängigen Vorgänge wurden in der Modellformulierung miteinander verknüpft. Sta repräsentiert alle mit Eisenhydroxid zu einem Poren gel kondensierenden Stoffe (Adsorption, feste Lösungen, Komplexbildung, ...). Dazu gehören z.B. Huminstoffe, Phosphat aber auch Mikroorganismen (Bakterienkolonien).

```

PHASES
Mist
StaFe(OH)3 + 3H+ = Fe+3 + 3H2O + Sta
log_k -1,0

```

Die Gleichgewichtskonstante wurde in der Phasendefinition für eine Bindung aus einer Lösungskonzentration von 0,01 mmol/L gewählt und nicht weiter optimiert. Die Stöchiometrikoeffizienten für die beiden biochemischen Reaktionen sind in Tab. 11.3-1 zusammengestellt.

Tab. 11.3-1: Reaktionsstöchiometrien

	Bio	Lyse
	Substratabbau	Biomassezerfall
Substrat	-1,40	
O ₂	-5,75	
CO ₂	5	2,125
CH ₄		2,875
H ₂ O	3,5	-2,25
Biomass	0,40	-1
Fe(OH) ₃	0,14	

Unter den modellierten Bedingungen ist weniger Eisenhydroxid als Sta vorhanden, so dass nur der gebildete Komplex vorliegt. Abb. 11.3-5 zeigt die Konzentrationsentwicklungen von Sta und dessen Eisenkomplex.

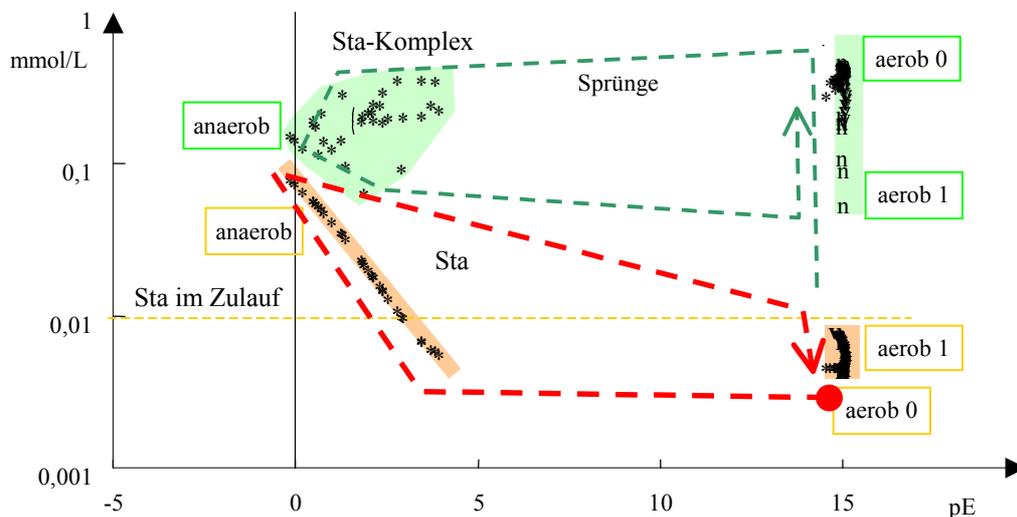


Abb. 11.3-5: Spurenstoffmobilisierung bei niedrigen Redoxpotenzialen

Die Konzentrationsverläufe sind darin durch die gestrichelten Pfeile dargestellt. Die Mobilisierung erfolgt nur in der kurzen Übergangsphase, in der der gebildete Eisenkomplex reaktiv gelöst wird. Dabei hängt die Sta-Konzentration vom Redoxpotenzial ab.

11.3.5 Folgerungen

Die Arbeitshypothesen mit denen die Bildung von Huminstoffen und drastische Beschaffenheitsdurchbrüche an Filtern begründet worden sind, konnten durch Modellierung qualitativ bestätigt werden. Es zeigt sich auch, wie empfindlich ein Filter auf Milieuänderungen reagieren kann. Die in Pkt.11.2.2 beschriebene Sauerstoffzehrung (R_{O_2}) ist eine von der Entwicklung des jeweiligen Porengels abhängige Größe. Über Gl.(11.2-1) lässt sich unter Vorgabe einer maximal zulässigen Sauerstoffzehrung ein Mindest-FP berechnen. Dabei ist für Extremsituationen repräsentativer Parameter R_{O_2} zu wählen. Für die jeweilige Filterkonstruktionen berechnet sich nach Gl.(7.3-20) die Mindestfiltergeschwindigkeit, die in diesen Extremsituationen nicht unterschritten

werden darf.. Das in Anlage 9.4 vorgestellte inputfile kann auf aktuelle Probleme angewendet werden.

12 Anwendung auf die Reaktivität von Huminstoffen mit Porengelen

12.1 Anaerobe Behandlung bergbauversauerter Wässer

12.1.1 Versuchsanlagen zur Sulfatreduktion

Im Südanstrom des Senftenberger Sees wurde eine Untergrundbehandlung zur Sulfatreduktion von Kippengrundwasser (Abb. 12.1-1) erfolgreich getestet (DGFZ/BTUC 2004 und BTUC 2005).

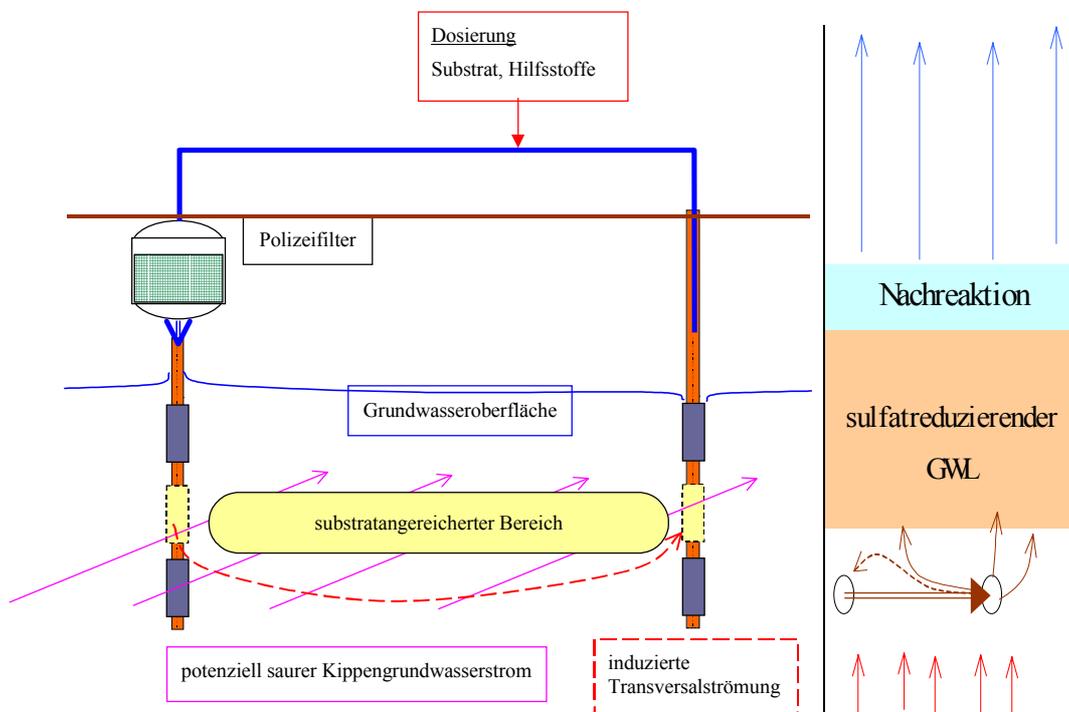
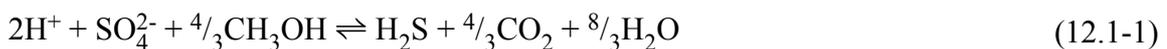


Abb. 12.1-1: Infiltrationsanlage INFILT[®] quer zur Grundwasserströmung und Aufsicht

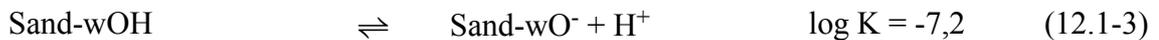
Nach Infiltration von methanolangereichertem Grundwasser (Substrat) wurde im eingearbeiteten Grundwasserleiter Sulfat zu Schwefelwasserstoff nach Gl.(12.1-1) reduziert:



Der gebildete Sulfidschwefel fiel anschließend mit Eisen(II) als Eisensulfid aus. Das Reaktionssystem enthält Anlage 3. Die gemessenen Behandlungseffekte wurden vom Porengel mit geprägt.

Parallel dazu untersuchte PREUB (2004) im Technikumsmaßstab die Behandlung von saurem Tagebauseewasser (RL111) durch Sulfatreduktion in Filterreaktoren. Dabei wurde in einer Vorstufe Eisenhydroxid reduktiv gelöst und das Seewasser in ein äquivalentes, hydrogencarbonatgepuffertes Grundwasser ($\text{pH} > 5$) umgesetzt. Die Sulfat-

Die Oberflächenacidität mit Konstanten nach DZOMBAK & MOREL (1990) beschreiben Gl.(12.1-2) und Gl.(12.1-3). Die Konzentration der Bindungsplätze (4 - 16 mmol/kg), die im weitesten Sinne der Kationenaustauschkapazität entsprechen, beeinflusste das Pufferungsverhalten der Bodenmatrix entscheidend.



Die Sorption der Ionen wurde formell nach DZOMBAK & MOREL (1990) postuliert und die Konstanten über Laborversuche angepasst. Dabei konnten die zweiwertigen Kationen Eisen und Calcium nicht differenziert betrachtet werden.



Folgende anorganische Phasengleichgewichte im schwach sauren pleistozänen Grundwasserleiter waren zu berücksichtigen:

- Eisensulfid als primäres Reaktionsprodukt
- elementarer Schwefel als Reaktionsprodukt
- Eisenhydroxid als möglicher Bestandteil des GWL
- sowie folgende Produkte von Nebenreaktionen:
 - o Eisencarbonat (Siderit)
 - o Calciumcarbonat (Calcit)

Die dem im Milieu des Porengels veränderten Löslichkeitskonstanten wurden nach Pkt. 5.3.3 Gl.(5.3-30) über die statistische Auswertung ihrer Ionenprodukte (Abb. 12.1-3) bestimmt.

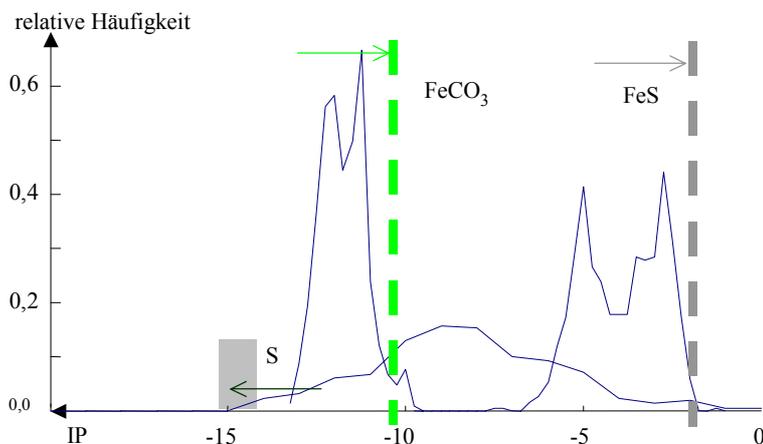


Abb. 12.1-3: Häufigkeitsverteilungen der Ionenprodukte (IP) von Siderit, Eisensulfid und elementarem Schwefel im Grundwasser der Versuchsanlage

Die Häufigkeitsverteilungen der Ionenprodukte des Siderits (IP_{FeCO_3}) und des Eisensulfides (IP_{FeS}) weisen zwei Maxima auf. Ein Maximum ergibt sich aus der allgemeinen Verteilung der Wasserbeschaffenheit fernab vom Löslichkeitsgleichgewicht. Das zweite liegt am Löslichkeitsgleichgewicht (Tab. 12.1-1). Der Abbruch der Häufigkeitsverteilung an der Sättigung zeigt, dass übersättigte Zustände nicht möglich sind. Dabei wird die Form der *Abbruchkante* von der Analysenunschärfe und den im Untergrund wechselnden Milieuverhältnissen bestimmt.

Tab. 12.1-1: Vergleich verschieden ermittelter Kriterien für phasenstabilisierte Zustände

Kriterium	Theorie	milieukorrigiert nach Pkt.5.3.3	Analysenstatistik	Modellierung Anlage 9.5
IP(FeS)	-3,9	-3,3	-2,3	-3,3
IP(Siderite)	-10,9	-10,3	-10,1	-10,1
IP(Calcite)	-8,5	-7,9		-7,8
IP(Sulfur)	-12,9	-12,8		

Das gemessene Redoxpotenzial charakterisiert als Summenparameter nicht automatisch die Gleichgewichtslage IP_S des Redoxpaares S(-2)/S(6). Dadurch entsteht die breite, nicht auswertbare Verteilung ohne *Abbruchkante*. Die Häufigkeitsverteilung des Eisensulfides (IP_{FeS}) bricht an der Sättigungsgrenze für Eisensulfid um $IP_{FeS} \approx -2,3$ ab. Die Löslichkeit des Eisensulfides ist im untersuchten Porensystem höher als thermodynamisch berechnet ($IP_{FeS, Gl} \approx -3,3$). Für Eisencarbonat, *Siderit*, gilt bei Sättigung $IP_{FeCO_3} \approx -10,1$. Dieser Wert liegt nahe an dem abgeschätzten Wert von -10,3. Mit den in Tab. 12.1-1 zusammengestellten Konstanten BTUC (2005) ließen sich die Prozesse im Untergrundreaktor durch Modellierung annähernd rekonstruieren (s. Anlage 9.5).

Die Sulfatreduktion setzte im Untergrund erst nach langsamer Einarbeitung ein. Bei niedrigen pH-Werten oder fehlendem Eisen(II) stieg die Schwefelwasserstoffkonzentration zeitweise bis über 60 mg/L an. Mit einer optimierten Substratzugabe lässt sich ein eisenarmes Grundwasser im Abstrom herstellen. Die Untergrundsulfatreduktion ist nach BTUC 2005 für die Sanierung bergbauversauerter Grundwässer einsetzbar.

12.1.3 Veränderungen im organischen Stoffkomplex durch die Untergrundbehandlung

Bei der Verwendung alternativer Substrate sind Beeinträchtigungen der Wasserbeschaffenheit zu prüfen. Erhöhungen der organischen Fracht im Grundwasserstrom können durch Restsubstrat, Metabolite oder Wechselwirkungen mit dem Porengel zurückgeführt werden. Tab. 12.1-2 enthält ausgewählte Parameter, die bei der Untersuchung der UV-absorbierenden potenziell bioakkumulierbaren Stoffe (PBS_{UV}) nach Pkt.10.1.3 und Abb. 12.1-6 im Grundwasser bestimmt worden sind.

Tab. 12.1-2: Beschaffenheitsparameter des Grundwassers im Untergrundreaktor in verschiedenen Situationen

Situation Nr.	Datum	Parameter der gelösten Fraktion					PBS _{UV}		
		pH	Fe	SO ₄	H ₂ S	DOC _{UV}	ϵ_{int}	E _{int}	DOC
		l	mg/L				m ² /(mol·nm)	l/(m·nm)	mg/L
1	29.09.2002	4,48	193	1500	0,0	6,0	0,0304	0,00062	0,24
2	29.09.2002	4,96	193	1660	10,0	4,2	0,0390 0	0,03400 0	0,40
						+56 (Methanol)			
3	18.06.2003	5,14	120	1400	18,4	4,4	0,0942	0,00108	0,14
4	17.09.2003	5,65	2,4	803	47,0	10,7	0,0236	0,00848	4,30
5	20.10.2003	5,92	2,4	650	33,2	14,0	0,0110	0,00016	0,17
6	20.10.2003	AT249 aerob stabilisiert				7,3	0,0326	0,00053	0,20

Dabei wurden folgende Situationen erfasst:

- 1: Anströmendes unbehandeltes, potenziell saures Grundwasser, das durch hohe Eisen(II)konzentrationen gekennzeichnet ist.
- 2: Grundwasser im Abstrom mit beginnender Sulfatreduktion. Bei dem noch zu niedrigen pH-Wert wurde nur H₂S gebildet. Es konnte noch kein FeS ausfallen und der DOC bestand hauptsächlich aus nicht umgesetztem Methanolsubstrat (LC-OCD-Untersuchung)
- 3: Sulfatreduktion mit fast vollständiger Substratumsetzung (Methanol <0,5mg/L, Abb. 12.1-4).
- 4 und 5: Sulfatreduktion unter Eisenmangel und erheblicher Schwefelwasserstoffbildung. Infolge der pH-Wert-Erhöhung wurden Huminstoffe aus dem Porengel mobilisiert (Pkt.12.1.4)
- 6: Probe 5 nach aerober Nachbehandlung (aerobe biochemische Stabilisierung)

Der natürliche DOC-Background bestand aus Huminstoffen, Building Blocks und weiteren Säuren und war relativ unauffällig.

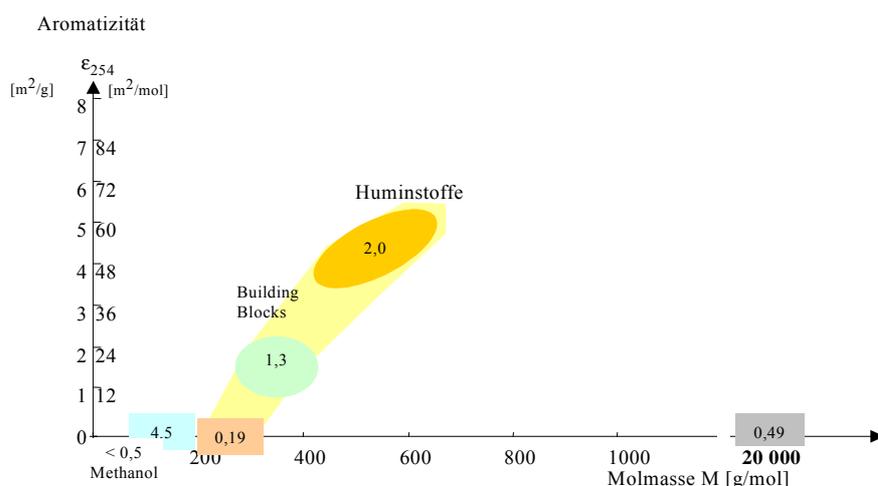


Abb. 12.1-4: LC-OCD-Ergebnisse für das behandelte Grundwasser Nr.3

Dabei war eine deutliche mikrobiologische Aktivität in Form von Polysacchariden nachweisbar, die in Grundwässern unter natürlichen Bedingungen nicht nachzuweisen wären.

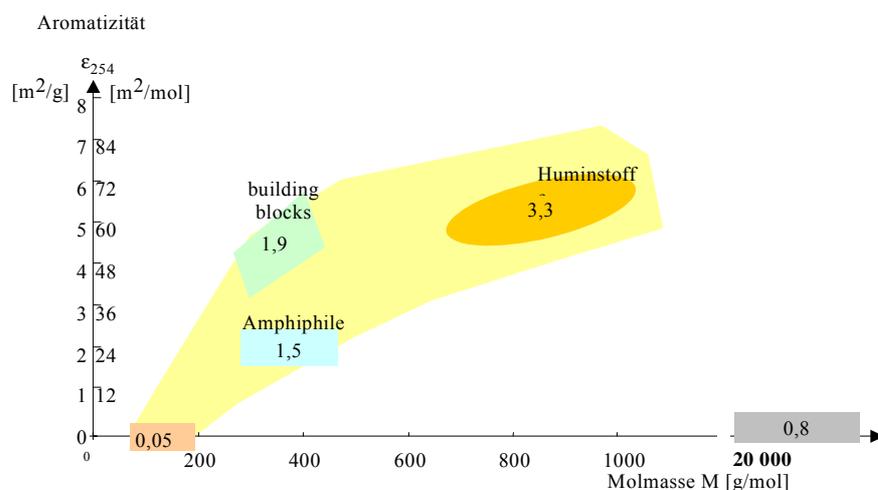


Abb. 12.1-5: Behandeltes Grundwasser unter Eisenmangel und Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Porenge (2 ähnliche Proben zusammengefasst, darunter Nr.4)

Der Anteil UV-absorbierender unpolarer Stoffe wurde mit den Adstests untersucht. Die integralen Extinktionskoeffizienten wurden dabei summarisch zusammengestellt. Abb. 12.1-6 zeigt deren Verteilung und den bioakkumulierbaren Bereich.

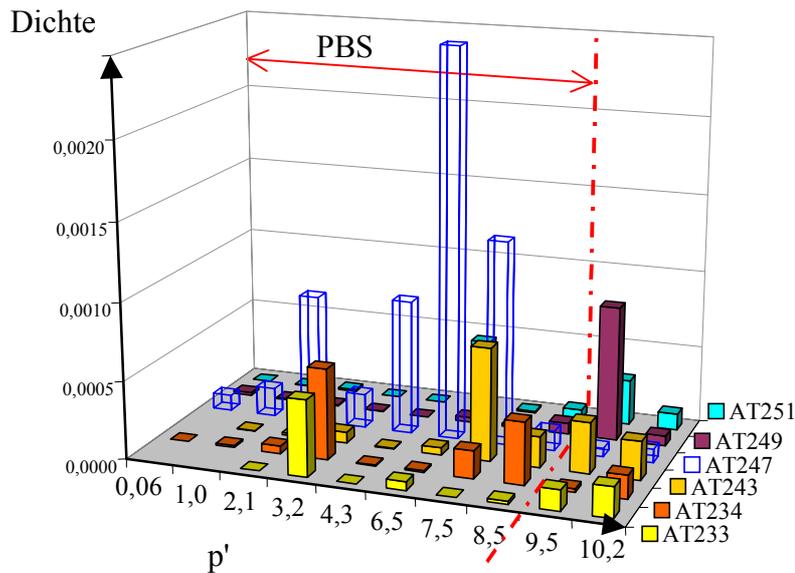


Abb. 12.1-6: Verteilung der UV-absorbierenden unpolaren Stoffe aus den Adstests

Aus den unfraktionierten Spektren wurden mit den in Tab. 12.1-2 zusammengestellten UV-absorbierenden-DOC (entsprechend der LC-OCD-Ergebnisse) molare Extinktionskoeffizienten (C) berechnet. Damit wurde die Summe der bioakkumulierbaren Extinktionseinheiten in einen äquivalenten DOC übertragen. Unter Beachtung der Schwankungen lässt sich weder eine Erhöhung noch eine Senkung dieser Pseudokomponente erkennen. Daraus wird abgeleitet, dass keine unpolaren Metabolite in hohen Konzentrationen freigesetzt werden.

Nur Probe Nr. 4 erscheint dabei als Ausnahme, die nach dem gegenwärtigen Wissensstand als Ausreißer einzuordnen ist.

12.1.4 Mobilisierung von Huminstoffen im Untergrund nach pH-Anhebung durch Sulfatreduktion

Der organische Kohlenstoff im behandelten Grundwasser ließ sich nach Pkt.10.1.1 über die LC-OCD-Messungen in Restmethanol und die organische Grundlast, die überwiegend aus UV-absorbierenden Huminstoffen besteht, einteilen. In Tab. 12.1-2 zeigt sich, eine leichte Erhöhung dieser Grundlast während der Behandlung. Damit eigneten sich die häufiger gemessenen UV-Spektren zur Aufklärung von Veränderungen in der organischen Grundlast. Abb. 12.1-7 zeigt die Bandenstruktur der UV-Spektren des behandelten Grundwassers einer Messstelle (B9/4) während eines pH-Sprunges im Grundwasser.

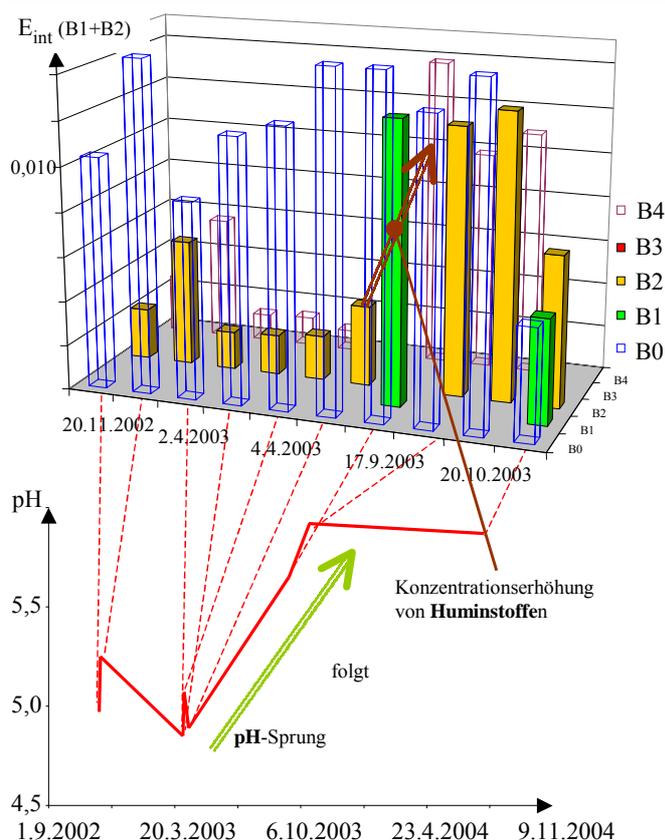


Abb. 12.1-7: Veränderungen der UV-Spektren im behandelten Grundwasser nach einem pH-Sprung (Messstelle B9/4)

Im UV-Spektrum der Grundwässer konnte die Elementarbande B2 und selten auch B1 ausgewertet werden. Es zeigte sich aber eine vorübergehende deutliche Erhöhung der Huminkonzentration nach dem pH-Anstieg. Die Alkalilöslichkeit von Huminstoffen ist allgemein bekannt. Es scheinen aber auch bei niedrigen pH-Werten kleine Fraktionen im pH-abhängigen Löslichkeitsgleichgewicht zu stehen.

Nachgewiesen wurde dieser Effekt durch Laborversuche in der REV-Fluidzirkulationsanlage, bei denen der pH-Wert einer zirkulierenden gipsgesättigten Lösung schrittweise erhöht wurde. Das eingesetzte Material stammte aus der gleichen pleistozänen Schicht aus der die Grundwasserproben entnommen wurden.

Abb. 12.1-8 zeigt die Bandenstruktur der mit steigendem pH-Wert eluierten Huminstoffe. Ein mit der LC-OCD-Methode untersuchtes Eluat bestand zu über 95% aus Huminstoffen. Abb. 12.1-9 enthält zusätzlich die Ergebnisse des behandelten Grundwassers.

Beide Proben stammen aus unterschiedlichen pH-Bereichen. Die spezifischen Extinktionskoeffizienten des mobilisierten Porengels sind höher als die der Grundwasserhuminstoffe. Die Löslichkeitskonstante ist über die Huminstoffe des Porengels verteilt, wie in BTUC 2005 nachgewiesen werden konnte.

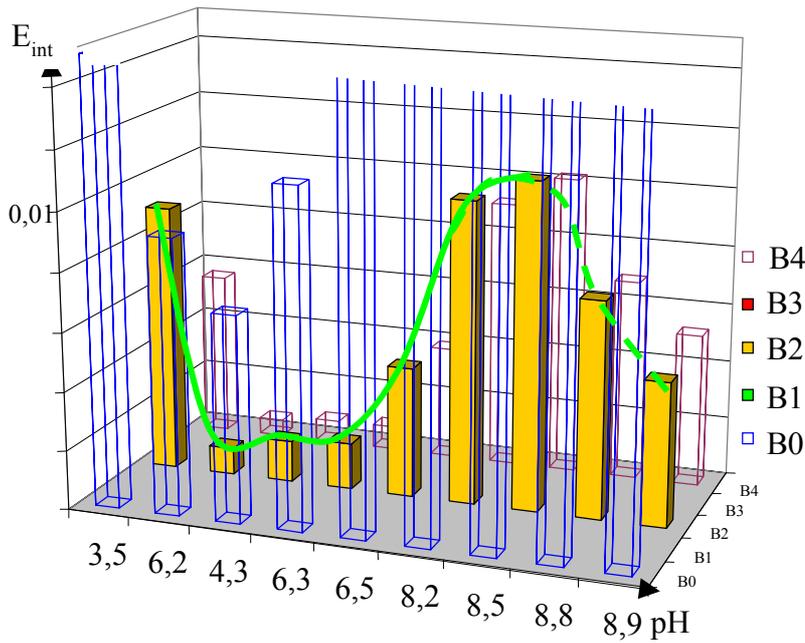


Abb. 12.1-8: Bandenstruktur der aus dem GWL mobilisierten Huminstoffe in Abhängigkeit vom pH-Wert (ein Versuch von vier Parallelversuchen)

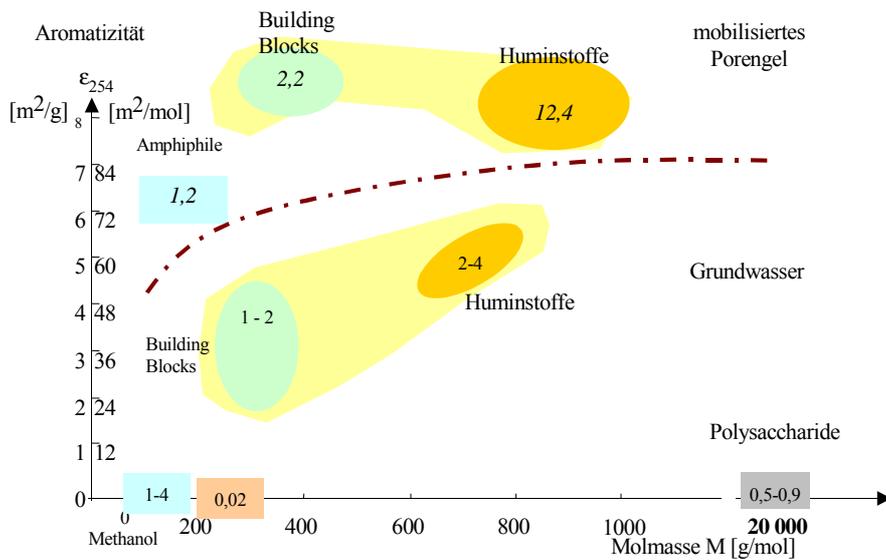


Abb. 12.1-9: Mittlere Bereiche des behandelten Grundwassers im Südanstrom des Senftenberger Sees mit der alkalisch löslichen Fraktion des korrespondierenden Porengels nach Anlage 8 (Angabe der DOC in mg/L)

12.1.5 Veränderungen bei einer aeroben biochemische Stabilisierung sulfatreduzierter Wässer

Vor allem bei den niedrigeren Kontaktzeiten in den Technikumsversuchen enthielt das sulfatreduzierte Wasser häufig noch Restsubstrat (Methanol) und Sulfidschwefel, die in einem schwach belasteten Tropfkörper (überdimensioniertes Testfiltersystem nach Pkt. 7.7) aerob nachbehandelt wurden. Dabei sollten alle biochemisch abbaubaren Stoffe umgesetzt werden. Damit enthielt das nachbehandelte Wasser nur noch wasserwerksrelevante Stoffe nach Pkt. 2.3.6 und 10.2.3.

Das eingesetzte Rohwasser aus dem Tagebausee RL111 enthielt praktisch keine hochmolekularen Stoffe (s. Abb. 10.1-12). Im Anaerobreaktor (s. Abb. 12.1-11) bildeten sich Huminstoffe und deren Vorstufen (building blocks) in geringen Konzentrationen.

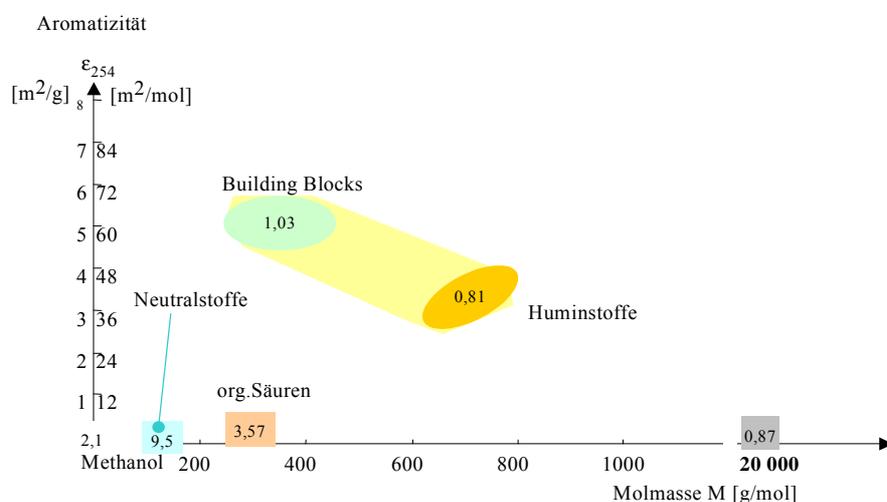


Abb. 12.1-10: Sulfatreduziertes Tagebauseewasser (RL111) nach dem Anaerobfilter (DOC als Zahlenangabe)

Der hohe Anteil an nicht UV-absorbierenden organischen Säuren nach der Sulfatreduktion und die hochmolekularen Polysaccharide aus Biofilmen weisen auf eine intensive anaerobe Respiration hin. Der Abbau der Säuren und des restlichen Methanols mit Bildung von Huminstoffen fand erst in der aeroben Nachbehandlung (Abb. 12.1-11) statt.

Die nach dem LC-OCD-Verfahren ermittelte Zusammensetzung des Wasser unterschied sich nicht wesentlich von einem Kläranlagenablauf bei Schwachlast oder gar einem natürlichen eutrophen Oberflächenwasser. Methanol war mit 40 µg/L C nur noch in Spuren vorhanden. Die niedermolekularen Fraktionen wurden verstoffwechselt. Abb. 12.1-12 zeigt die Veränderungen im organischen Stoffkomplex durch biologische Stabilisierung.

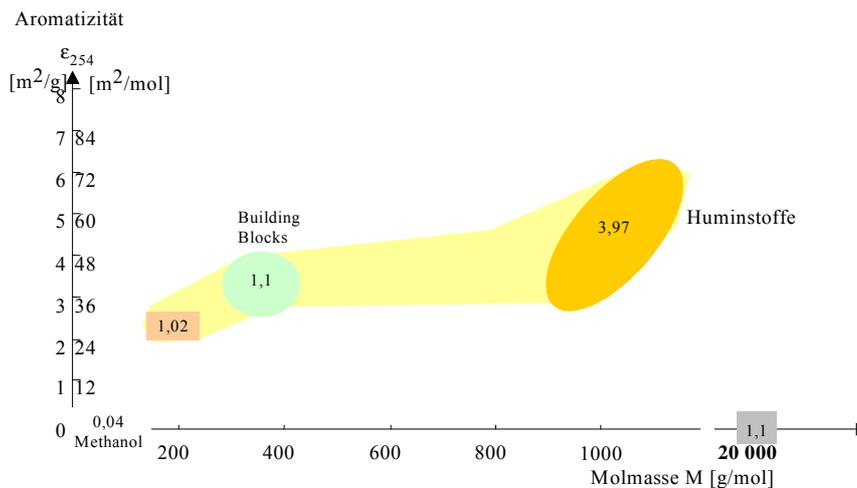


Abb. 12.1-11: Aerob biostabilisiertes Wasser nach der Sulfatreduktion

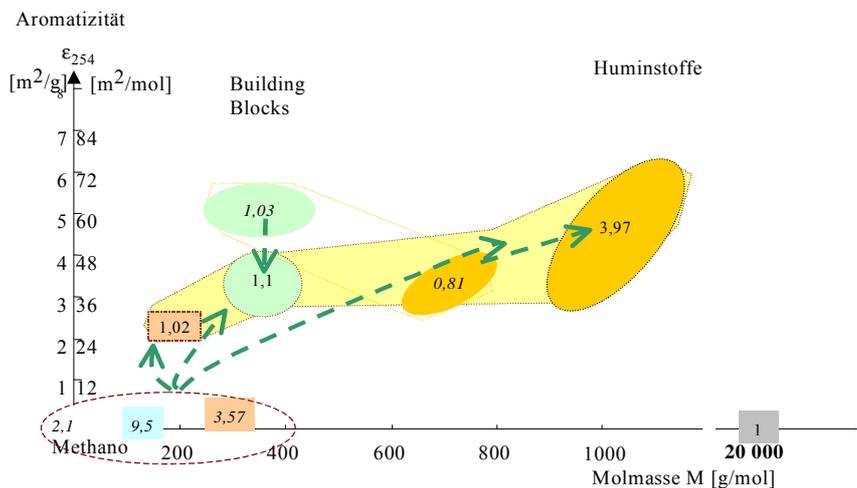


Abb. 12.1-12: Veränderungen bei der aeroben Stabilisierung des sulfatreduzierten Wassers als Zusammenfassung der Abb. 12.1-10 und Abb. 12.1-11.

Organische Säuren und Building Blocks bilden abgrenzbare Molmassenbereiche, die miteinander wechselwirken. Dabei nimmt der niedermolekulare Anteil ab und Huminstoffe nehmen in ihrer Gesamtkonzentration und in ihrer Molekülgröße zu. Der aromatische Anteil schwankt dabei nicht nachvollziehbar. Die hochmolekularen Huminstoffe sind natürliche Endprodukte des mikrobiellen Abbaus. Das biologisch stabilisierte Wasser enthält nach Definition nur noch wasserwerksrelevante Stoffe. Die generell beim Substratmetabolismus freigesetzten Polysaccharide (ca. 1 mg/L C) sind wahrscheinlich biologisch abbaubar. Das bedeutet, dass die mittels Testfiltermethodik ermittelten wasserwerksrelevanten Stoffe noch biologisch abbaubare Anteile enthalten können.

12.2 Modellierung pH-abhängiger Wechselwirkungen zwischen Huminstoffen im Porengel und in der Porenlösung

12.2.1 Allgemeine Problemstellung

Allgemein ist nach ZIECHMANN (1980) die gute Löslichkeit von Huminstoffen im alkalischen bekannt. Damit sind auch bei pH-Veränderungen Lösungs- oder Fällungserscheinungen natürlicher Huminsäuren zu erwarten.

(KOCH & SCHÖPKE 1996) beschrieben die Mobilisierung von Huminstoffen an einer Grundwassermessstelle neben einem Infiltrationsbecken von alkalischem Ascheklarwasser (Abb. 12.2-1). (MÜLLER & SCHÖPKE 1992) wiesen den Zusammenhang zwischen der Aschewasserinfiltration und der Erhöhung der Extinktionskoeffizienten (E_{254}) in Laborsäulenversuche mit dem Material des Grundwasserleiters nach.

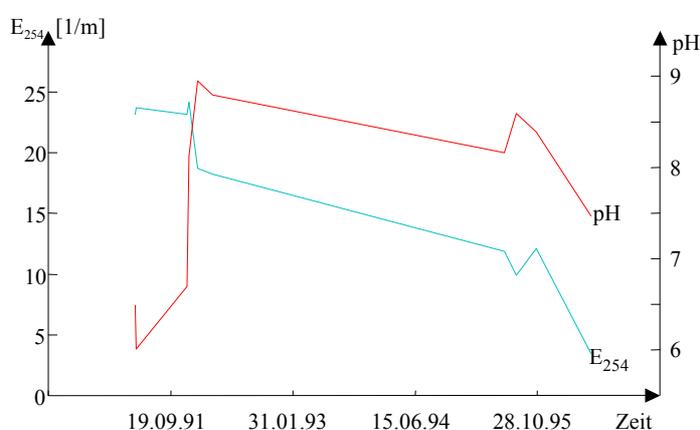


Abb. 12.2-1: Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Grundwasserleiter durch alkalisches Grundwasser neben einer Ascheklarwasserinfiltration

Im Unterschied zu Abb. 12.1-7 erschienen die Huminstoffe, infolge der relativ hohen Pufferkapazität des pleistozänen GWL, zeitlich vor dem pH-Sprung im Grundwasser (Chromatografieeffekte). Neben der Huminsäuremobilisierung trat sowohl im Labor als auch bei der Pegelbeprobung kolloides Eisenhydroxid auf. Auch PREUß et al. (2000) beschrieben Mobilisierungserscheinungen bei Labor- und Pilotversuchen zur Neutralisation von Kippengrundwasser mittels in Kippensand eingetragener Kraftwerksasche. Damit ist diese Problematik von allgemeiner Bedeutung.

12.2.2 Modellansatz zur Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Porengel

12.2.2.1 Löslichkeitsmodell

Der zur Erklärung der Stabilität von Porengelen in Pkt.7.5.2 vorgeschlagene einfache Modellansatz wird auf die Mobilisierung von Huminsäurepseudokomponenten übertragen. Durch Dissoziation der Säuregruppen laden sich die Moleküle negativ auf. Die Abstoßungskräfte werden größer als die unpolaren Wechselwirkungen. Die Löslichkeit von Huminstoffen in alkalischen Medien wird mit deren Säure-Base-Eigenschaften in Zusammenhang gebracht. Dabei liegen bestimmte Säureformen ($HS-H$) als Festphase vor und deren Anionen (HS^-) sind gelöst:



Zweifellos beeinflussen auch Nebenreaktionen mit Kationen (z.B. Ca^{2+}) die Löslichkeit der Huminstoffe. Leider können deren Effekte bisher nur qualitativ beschrieben werden.

Vor der Formulierung des Löslichkeitsproduktes ist ein Bezug zwischen der Konzentration der Huminstoffe, z.B. als DOC, und der Konzentration der zu betrachtenden Säurefunktionen, den Säureäquivalenten c_{HS} , über Gl.(12.2-2) herzustellen:

$$\text{DOC} = M_C \cdot v_C \cdot c_{\text{HS}} \quad (12.2-2)$$

mit

$$\begin{aligned} M_C &= \text{Molmasse des Kohlenstoffes (12000 mg/mol)} \\ v_C &= \text{Anzahl der Kohlenstoffatome je säurebildender Einheit} \\ c_{\text{HS}} &= \text{Konzentration der Säureäquivalente} \end{aligned}$$

M_C und v_C stellen dabei charakteristische Eigenschaften der jeweiligen Huminsäurepseudokomponente nach Gl.(3.3-3) in Pk.3.3.2 dar. Für das Löslichkeitsgleichgewicht lässt sich Gl.(12.2-3) formulieren:

$$\log(\text{DOC}) - \log(M_C \cdot v_C) - \text{pH} = \log K_L = -\text{p}K_L \quad (12.2-3)$$

$$\text{p}K_L = \text{pH} - \log\left(\frac{\text{DOC}}{M_C}\right) + \log(v_C) = \text{p}K_L^*(\text{DOC}) + \log(v_C) \quad (12.2-4)$$

Die scheinbare (apparent) Löslichkeitskonstante $\text{p}K_L^*$ wird direkt aus den Messwerten berechnet und unterscheidet sich durch den Stöchiometriefaktor von der auf die Säurefunktionen bezogenen Konstante. Analog lässt sich für E_λ (meist $\lambda=254\text{nm}$) als Summenparameter für die gelösten Huminstoffe formulieren:

$$\text{p}K_L = \text{pH} - \log(E_\lambda) + \log(\epsilon_\lambda) = \text{p}K_L^*(E_\lambda) + \log(\epsilon_\lambda) \quad (12.2-5)$$

Dabei steht ϵ_λ für den molaren Extinktionskoeffizienten der jeweiligen säurebildenden Einheit. Da die Konstanten v_C und ϵ_λ nicht bekannt sind, werden zunächst

scheinbare Löslichkeitsprodukte $\text{p}K_L^*(X)$,

(mit $X = \text{DOC}, E_\lambda, \dots$)

eingesetzt.

Nach Gleichsetzen von Gl.(12.2-4) mit (12.2-5) erhält man den spezifischen Extinktionskoeffizient bezüglich dem organischen Kohlenstoff (Gl.(12.2-6)):

$$\log\left(\frac{\epsilon_\lambda}{v_C}\right) = \text{p}K_L^*(\text{DOC}) - \text{p}K_L^*(E_\lambda) = \frac{E_\lambda}{\text{DOC}} \quad (12.2-6)$$

Da als Standardkonzentrationsmaßeinheit für thermodynamische Berechnungen das mol/L definiert ist, muss für ϵ_{254} die Maßeinheit entsprechend umgerechnet werden. Die direkte Berechnung aus den Messwerten des DOC und E_{λ} ist vorzuziehen:

$$\left[\frac{\text{m}^{-1}}{\text{mol/L}} \right] = \left[\frac{\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^3}{10^3 \text{ mol}} \right] = \left[10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{mol}} \right] \quad (12.2-7)$$

Die Angabe erfolgt allgemein in m^2/mol .

Aus Versuchsergebnissen mit selektiver Elution, wie z. B. in DGFZ/BTUC (2003) beschrieben, lassen sich entsprechende Verteilungsfunktionen des $\text{pK}_{\text{L}}^*(\text{pH})$ ermitteln.

Die betrachteten Lösungsvorgänge laufen hysteres zur Kondensation ab. Die erhaltenen schwach alkalischen Eluate können angesäuert werden, ohne dass wieder feste Produkte ausfallen. Aus diesen Lösungen lassen sich Titrationskurven problemlos bestimmen. Um die Modellierung von Huminstofflösungsprozessen mit den Säure-Base-Prozessen nach Pkt.4.1 kompatibel zu gestalten wurde, ein zusätzliches Gleichgewicht zwischen der kondensierten Phase und einer in Spuren gelösten undissoziierten Huminsäure eingeführt:



Die gelöste undissoziierte Huminsäure liegt in einer pH-unabhängigen Spurenkonzentration vor. Der stabilisierende Einfluss von Calciumionen ließ sich qualitativ nachweisen und erklärt sich mit Effekten wie sie LATTNER (2003) für Alginat beschrieb. Diese Einflüsse konnten aber noch nicht in das Modell formuliert werden.

12.2.2.2 Beschreibung der Huminstofflösung über Pseudokomponenten

Im Poren gel liegen Huminstoffe unterschiedlicher Löslichkeit vor. Die jeweilige Gleichgewichtskonzentration kann sich nur solange einstellen wie noch ungelöste Festphase der jeweiligen Pseudokomponente vorhanden ist. Für einen stetigen Modellansatz über feste Lösungen (Pkt.5.3.2), der die simultane Lösung verschiedener Pseudokomponenten aus dem Poren gel beschreibt, fehlen Informationen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten (s.Pkt.5.3.1). Deshalb wurde in erster Näherung ein unstetiger Ansatz für die selektive Lösung mehrerer Pseudokomponenten formuliert. Dabei gilt für jede Pseudokomponente:

V_{el} = Elutionsvolumen

m_{Pr} = Probemasse

z = $V_{\text{el}}/m_{\text{Pr}}$ Phasenverhältnis des Elutionsschrittes

q = *Beladung* [mmol/kg] des Materials mit der löslichen Festphasenkomponente

c = Konzentration der gelösten Festphase (DOC)

Die Bilanzierung jedes Elutionsschrittes erfolgt über die Beladung. Der Substanzverlust berechnet sich über Gl.(12.2-10) und Gl.(12.2-11) unter Beachtung, dass die Beladung keine negativen Werte annehmen kann:

$$q_1 = q_0 - z \cdot c_s \geq 0 \quad (12.2-10)$$

$$q_1 = \max \begin{pmatrix} q_0 - z \cdot c_s \\ 0 \end{pmatrix} \quad (12.2-11)$$

Rechentechisch wird diese Unstetigkeit über die Funktion Maximum $\max()$ gelöst. Die Lösungskonzentration berechnet sich rekursiv aus der gelösten Menge und dem Eluatvolumen:

$$c_1 = \frac{(q_0 - q_1)}{z} \quad (12.2-12)$$

Die Konzentration im Eluat ergibt sich aus der Summe aller postulierten Pseudokomponenten. Jede Pseudokomponente ist durch deren Anfangsbeladung und pK_s vollständig beschrieben. Wenn diese Parameter für ein System von Pseudokomponenten vorgegeben sind, lässt sich jeder beliebige Elutionsverlauf daraus berechnen. Durch Anpassung dieser Parameter für jede Pseudokomponente kann die berechnete, mit einer im Versuch ermittelten Elutionskurve, zur Deckung gebracht werden. Damit ist das Mobilisierungsverhalten der Huminstoffe beschrieben.

12.2.2.3 Anwendung der Modellvorstellungen

Die Ergebnisse der in Anlage 8 beschriebenen Versuche wurden an die Modelle angepasst. Calcium erhöhte meist die scheinbaren Löslichkeitskonstanten, d.h. die Mobilität der Huminsäuren sinkt mit zunehmender Calciumkonzentration.

Der rot unterlegte Bereich in den Summenkurven kennzeichnet den Bereich unzureichender Gleichgewichtseinstellungen. Mit den vorgestellten Modellansätzen lassen sich aktuelle Probleme der Grundwassersanierung in Bergbaugebieten beschreiben. Ständig neue Untersuchungsergebnisse vervollständigen laufend die hier nur angerissenen Lösungsansätze.

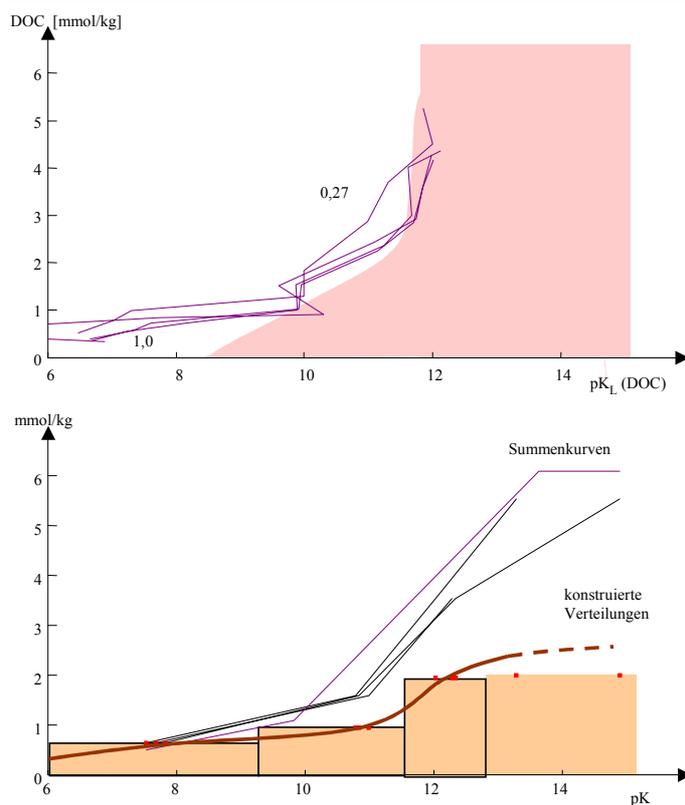


Abb. 12.2-2: Verteilungsfunktionen für DOC und E_{254} des in Pkt.12.1.1 beschriebenen pleistozänen Grundwasserleiters

12.3 Humifizierungsprozesse

12.3.1 Bildung von Huminstoffen

Huminstoffe können auf zwei Wegen gebildet werden, durch Abbau komplexer organischer Substanz oder durch Polymerisierung / Kondensation niedermolekularer Ausgangsstoffe (VOGT et al. 2002).

Während des mikrobiellen Abbaus von Organismen und deren Stoffwechselprodukten werden die gut verfügbaren (labilen) Makromoleküle zerkleinert und metabolisiert. Widerstandsfähigere Komponenten oder Biopolymere, wie Lignin, Cutine, Suberine, N-haltige paraffinische Makromoleküle, Melanine und andere Biopolymere werden selektiv konserviert, um später ein Teil dessen zu werden, das operational als „Humin“ bezeichnet wird. Als eine Folge des erhöhten Abbaus wird die Struktur der entstandenen Makromoleküle variabler und beginnt die chemische Ähnlichkeit mit dem Ausgangsmaterial zu verlieren. Dieser Weg der Humifizierung läuft z.B. bei der Kompostierung (CHEFETZ et al. 1998) ab.

Der andere Stoffwechselweg beinhaltet Kondensations- und Polymerisationsreaktionen aus niedermolekularen reaktiven Ausgangsstoffen. Die autochthone Bildung von Huminstoffen läuft dann oxidativ enzym-katalysiert oder durch indirekte Photolyse ab.

Viele enzymatische Wege verlaufen über Phenolase und Peroxidase. Ein vergleichbarer Prozess kann auch als Auto-Oxidation ablaufen. Auch die auf diesem Weg entstandenen Makromoleküle verlieren zunehmend ihre Ähnlichkeit zu ihren Ausgangsstoffen (VOGT et al. 2002).

Beide Stoffwechselwege überlagern sich. Nur als Gesamtkohlenstoff o. ä. gemessen, erscheinen die Huminstoffe chemisch inert. Die einzelnen Bestandteile reagieren ständig mit und untereinander. Im Molmasse-Aromatizitäts-Diagramm befinden sich die Huminbestandteile in einem charakteristischen Bereich (Abb. 12.3-1).

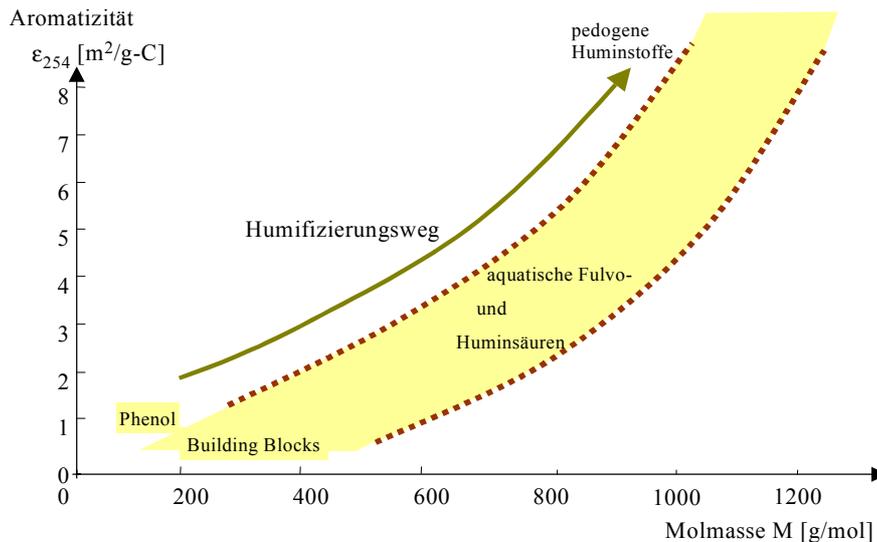


Abb. 12.3-1: Darstellung der *Entwicklung* aquatischer Huminstoffe nach HUBER (2003)

Bei der *Entwicklung* der Huminstoffe spielen folgende Vorgänge eine Rolle:

1. die Bildung von Makromolekülen über neue chemische Bindungen und
2. die Aggregation von Makromolekülen zu kolloiden Komplexen und Übergang in die feste Phase.

Die chemischen Veränderungen bei der Polymerisation haben meistens auch Einfluss auf die π -Elektronensysteme der aromatischen Molekülbestandteile, mit Auswirkung auf die UV-Spektren. Die Aggregation kann bis zur Kondensation führen. Diese Prozesse sind mit der Bildung und Stabilität von Porengelen (s. Pkt.12.2.2) vergleichbar.

12.3.2 Technische Nutzung von Humifizierungsprozessen

Huminstoffe bilden sich spontan bei der Abwasserbehandlung, bei der Kompostierung und weiteren natürlichen und technischen Prozessen (s.Pkt.12.1.5). Die dabei ablaufenden Prozesse werden bezüglich der Humifizierung meist nur summarisch (DOC) betrachtet. Die Immobilisierung von Schadstoffen über Humifizierungsreaktionen betrachten meist Autooxidationsreaktionen von Phenolen.

WAGNER & NICELL (2002) behandelten Phenollösungen (einschließlich Methyl- und Chlorderivaten) mit Wasserstoffperoxid und Meerrettichperoxidase und konnten > 95% der nachweisbaren Phenole innerhalb weniger Stunden (Entgiftung) entfernen.

COLARIETI et al. (2002) untersuchten die biotische und abiotische partielle Oxidation von Phenolen in wasserunlösliche Polymere an Bodenkomponenten. Dabei wirkten Luftsauerstoff, Eisen-, Manganoxide, Nitrat und Sulfat als Elektronenacceptor, sowie Tonminerale als Katalysator. Die kinetischen Daten sind in Anlage 3.3 zusammengefasst.

12.3.3 Humifizierungsversuche

Humifizierungsreaktionen wurden an den in Pkt.10.1.3.3 vorgestellten Abwässern, sowie einer benzoathaltigen Sodalösung, unbekannter Herkunft beobachtet. Hier werden nur die Ergebnisse der Versuche mit Pyrolyseabwasser und der Sodalösung diskutiert. Zur Charakterisierung der Ausgangsgemische wurden u.a. auch die Titrationskurven (Abb. 12.3-2) ausgewertet.

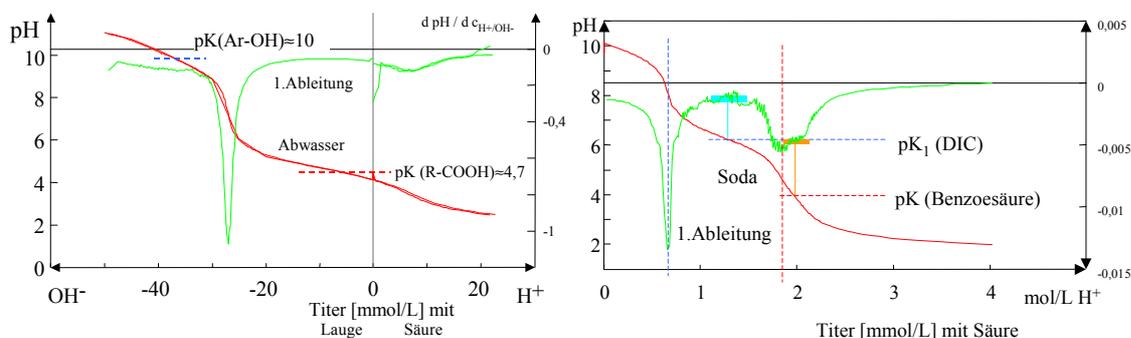


Abb. 12.3-2: Titrationskurven des Pyrolyseabwassers und der Sodalösung mit jeweils deren ersten Ableitungen

Aus den Titrationskurven wurden Pseudokomponenten der Säuren nach Pkt. 4.1.5 berechnet (Tab. 12.3-1).

Tab. 12.3-1: Anpassungsergebnisse der Titrationskurven [mmol/L] in Abb. 12.3-2

Bezeichnung	pK ₁ =6,4, pK ₂ =10,5 DIC	pK=4,30 Benzoat	pK=4,7 R-COOH	pK=10,0 Ar-OH
Pyrolyseabwasser 09.01.2002	2,76 ±0,3		31,4 ±0,37	18,07 ±0,5
Pyrolyseabwasser 14.12.2001	9,87 ±3,0		184 ±2,3	25,45 ±6,2
Sodalösung mit Benzoat	1217 ±7	229 ±11,5		

In der Sodalösung (130 g/L, wasserfrei) befanden sich umgerechnet 33g/L Na-benzoat.

Die Humifizierungsprozesse setzten in den untersuchten Wässern bei höheren pH-Werten und Sauerstoffzufuhr meist spontan ein, und waren an einer zunehmend dunkleren Verfärbung zu erkennen. Die Titrationskurven änderten sich dabei nicht zwangsläufig. Damit blieben die meisten Säuregruppen erhalten, während die Aromaten polymerisierten. Nach Ansäuern der reagierten Proben fielen auch Huminstoffe in relativ kleinen Mengen aus. Dabei wurde meist die Filtration behindert aber technisch verwertbare Größenordnungen wurden nicht erreicht.

Die biochemische Behandlung an Belebtschlammorganismen kommt den in der Natur ablaufenden Humifizierungsprozessen am nächsten. Bei der Behandlung des Pyrolyseabwassers in einer Laborbelebungsanlage wurden hauptsächlich die Phenole von adaptierten Bakterien abgebaut und Huminstoffe gebildet. Die Veränderungen in den UV-Spektren zeigt Abb. 12.3-3.

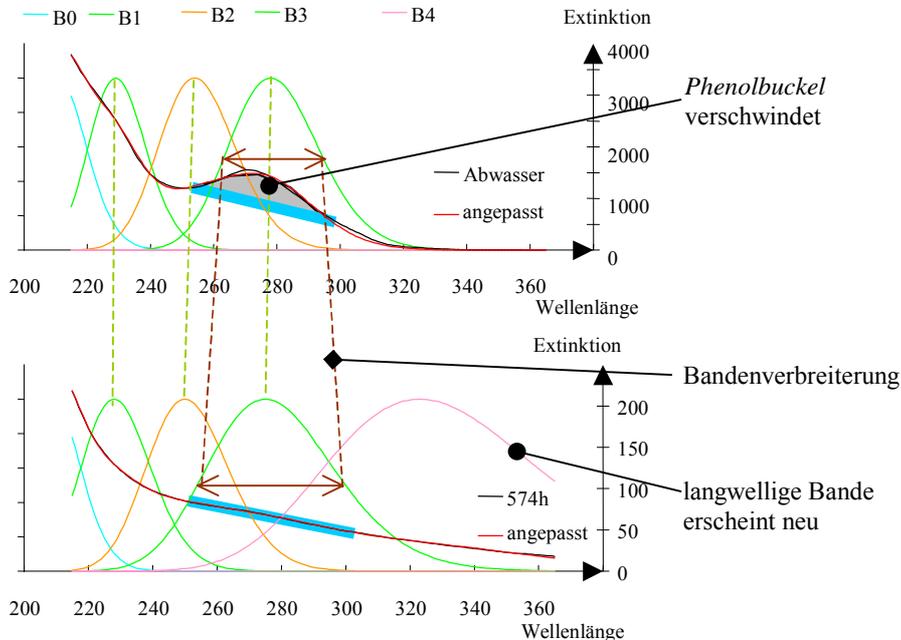


Abb. 12.3-3: Vergleich der UV-Spektren vom Abwasser, vor- und nach dem biologischen Abbau

Abb. 12.3-3 zeigt folgende Veränderungen im UV-Spektrum:

- Der kurzwellige Anteil ($\lambda < 230\text{nm}$) nimmt stark ab.
- Der *Phenolbuckel* verschwindet.
- Es bildet sich der für Huminstoffe typische lineare Spektrenverlauf im Bereich $\lambda = 254 - 300\text{nm}$ aus.
- Das gesamte Spektrum verläuft flacher.

Die Bandenzerlegung des Spektrums liefert die typischen Elementarbanden, deren Maxima sich während der Behandlung kaum verschieben. Während des Behandlungsprozesses verbreitern sie sich.

B0: $\lambda_{\text{max}} \approx 210\text{nm}$ diff=18

B1: $\lambda_{\text{max}} \approx 229\text{nm}$ diff=18 -> 15

B2: $\lambda_{\text{max}} \approx 250\text{nm}$ diff=15 -> 14

B3: $\lambda_{\text{max}} \approx 275\text{nm}$ diff=13 -> 10

Die längerwelligere Elementarbande B4 erscheint erst im behandelten Wasser.

B4: $\lambda_{\max} \approx 324\text{nm}$ $\text{diff}=7$

Die Bandenverbreiterung beruht auf weiteren, die π -Elektronenbeweglichkeit verändernden Substituenten.

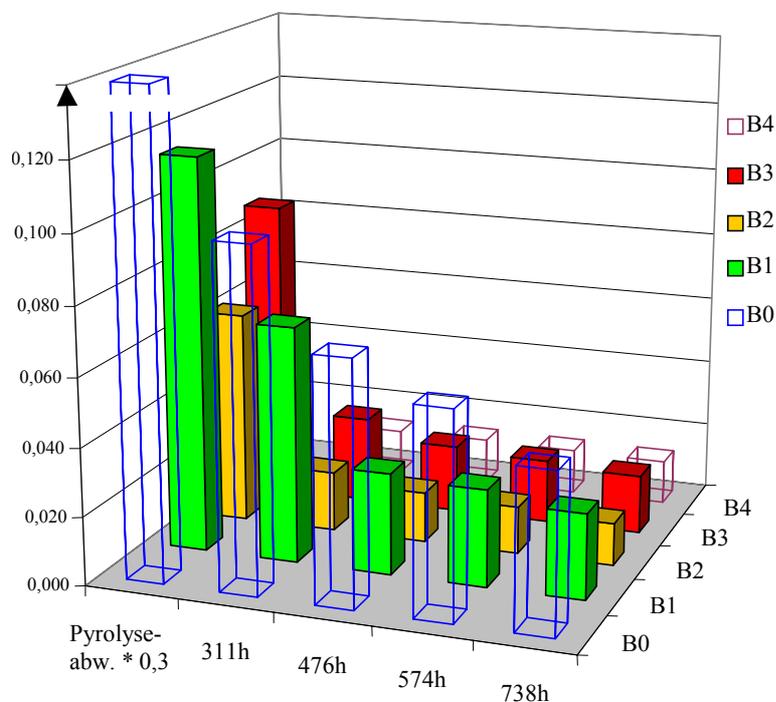


Abb. 12.3-4: Elementarbanden des Pyrolyseabwassers während der Laborbelebung

Nach 300h blieb der Rest-DOC etwa stabil, während die Veränderungen im UV-Spektrum noch nicht abgeschlossen waren.

Tab. 12.3-2: Molare Extinktionskoeffizienten (DOC) der Elementarbanden

	DOC	ϵ_{B1}	ϵ_{B2}	ϵ_{B3}	ϵ_{B4}	$\epsilon_{B1+B2+B3}$	B2/B1	B3/B1	B4/B1
	mg/L	$\text{m}^2\text{nm}^{-1}\text{mol}^{-1}$					1		
Pyrolyseabwasser	1043	0,0044	0,0024	0,0034	0,0000	0,0102	0,54	0,77	0,00
311h	106	0,0078	0,0020	0,0029	0,0015	0,0126	0,26	0,37	0,19
476h	93	0,0038	0,0019	0,0026	0,0017	0,0083	0,50	0,67	0,45
574h	110	0,0031	0,0015	0,0020	0,0015	0,0066	0,49	0,66	0,47
738h							0,50	0,70	0,52

Insgesamt sanken die molaren Extinktionskoeffizienten während des Humifizierungsprozesses.

Die Molmassenverteilung und deren Aromatizität (LC-OCD), der sich im Labor während mehrwöchiger Standzeit gebildeten Produkte, zeigt Abb. 12.3-5 im Vergleich zu alkalisch mobilisierten Huminstoffen aus Kippensand (Porengel).

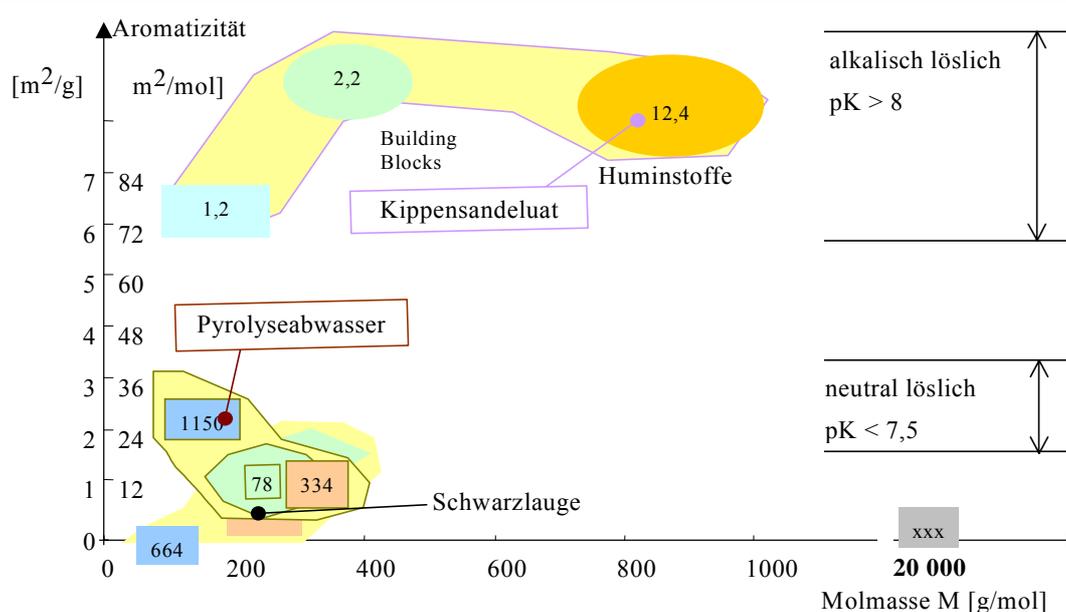


Abb. 12.3-5: Überlagerte Zusammenstellung der LC-OCD-Ergebnisse der Schwarzlauge, des Schwelabwassers und Vergleich mit dem alkalischen Kippensandeluat. (Angaben in mg/L C)

Die häufigste Fraktion des reagierten Pyrolyseabwassers ist niedermolekular geblieben. Die geringen Anteile hochmolekularer nichtaromatischer Stoffe (Abb. 12.3-5) stellen beim Pyrolyseabwasser wahrscheinlich Aliphaten und bei der reagierten Schwarzlauge polymere Kohlehydrate dar. Über die Molmasseverteilung der reagierten Produkte lässt sich ihre geringe Neigung zur Bildung von Kondensationsprodukten erkennen. Die klassischen Autooxidationsvorgänge benötigen wahrscheinlich ohne Katalysatoren sehr lange Reaktionszeiten zur Bildung aggregierter, hochmolekularer Huminstoffe. Die Prozesse lassen sich über UV-Spektrometrie, LC-OCD-Untersuchungen, sowie Auswertung von Titrationkurven verfolgen. Mit den zusammengestellten Methoden wird die Beschreibung und Optimierung von technischen Humifizierungsprozessen, ergänzend zur konventionellen Analytik, möglich.

13 Zusammenfassung

Für die Beschreibung von Vielkomponentensystemen über Verteilungsfunktionen oder Pseudokomponenten wurden thermodynamische Grundlagen zusammengestellt und auf die in Tab. 13-1 zusammengestellten Probleme angewendet. Dabei zeigte sich, dass damit sehr unterschiedliche Phänomene aufgeklärt und für verfahrenstechnische Berechnungen zugänglich gemacht werden konnten.

Tab. 13-1: Beschriebene Kontinuen und entwickelte Methoden zu deren Aufklärung

Kontinuum	Effekte	Methode	Auswertung
organische Stoffe			
Löslichkeitsverhalten	Bioakkumulation	Adstest	Darstellung in log K_{OW} -M-Ebene
Molmassen	Diffusion, Kolloid, Kondensation	LC-OCD	
Bindung an Oberflächen, Adsorptionsverhalten	Oberflächenkomplexbildung	Adsorptionsisothermen	Pseudokomponentenzerlegung der Bindungsplätze (Adsorptionsanalyse)
Absorption elektromagnetischer Strahlung	Elektronenbeweglichkeit, Reaktivität, Farbe	Auswertung von UV-Spektren	Elementarbandenzerlegung (Spktpass.XLS)
Säuregruppen pK_S	Pufferung, Löslichkeit, Kolloideigenschaften, Komplexbildung	Titrationenkurven	Pseudokomponenten nach pK_S
Filtration			
Porensystem, Kornverteilung	Oberflächenreaktionen	Modell <i>ideale Kugelschüttung</i>	Anwendung Filtrationsparameter FP
	Aufbereitungseffekte	Testfilter, ..	WWR, TWR
Strömung			div. software
Verweilzeit		Tracer,	mixed cells u.a. Modelle
grobdisperse suspendierte Stoffe			
Siebeeekte	mechanischer Verschluss von Porenkanälen	Siebttests, Filtertests	graph. Auswertung, ...
Porengel,			
org. + anorg.	Kondensation und Mobilisierung	problemorientierte Versuche	problemorientierte Modellierungen

Für organische Stoffe wurde ein zweidimensionales Ordnungsschema nach dem log K_{OW} und der Molmasse vorgeschlagen. In dieses Schema lassen sich bekannte Stoffe zusammen mit unterschiedlich ermittelten Pseudokomponenten eintragen. Über die Lage von Stoffen in diesem Schema erhält man orientierende Informationen zu deren Behandlungseigenschaften und Umweltverhalten (Adsorption, Flockung, Bioakkumulationsvermögen). In diesem Zusammenhang wurden neue Auswertemethoden für UV/VIS-Spektren, Titrationskurven, Adsorptionsisothermen und Filterversuche vorgestellt. Ergänzend zu modernen Analyseverfahren steht der entwickelte Adstest zur Bestimmung der Stoffverteilung von UV-absorbierenden unpolaren Stoffen zur Verfügung.

Die technische Adsorptionsmodellierung verwendet Isothermen vom FREUNDLICH-Typ, die sich in geochemischen Gleichgewichtsmodellen nicht einsetzen lassen. Mit dem allgemeinen Anpassungsalgorithmus lassen sich diese Isothermendaten auf Sorptionsgleichgewichte von Pseudokomponenten übertragen und damit auch in geochemische Berechnungsmodelle integrieren.

Die bis dahin einzeln betrachteten Reaktionsgruppen laufen in der Natur und der Technik parallel in heterogenen Systemen, den Reaktoren ab. Deshalb mussten für die entwickelten Modellvorstellungen komplexer Stoffsysteme passende reaktionstechnische Beschreibungsformen zusammengestellt bzw. modifiziert werden. Durchströmte Porensysteme erscheinen dabei selbst als kontinuierliche Verteilungen.

Die Verteilungsfunktionen beschreibenden Pseudokomponenten lassen sich über die Anpassung an Reaktionsmodelle (allgemeiner Algorithmus in Pkt. 3.3.4) iterativ ermitteln. Diese Pseudokomponenten sind prozessspezifisch definiert.

Tab. 13-2: Anwendung des Anpassungsalgorithmus (Pkt.3.3.4) zur Bestimmung von Pseudokomponenten und Prozessparametern

Anwendung	Messung	Ansatzfunktion f	Anpassungsparameter	Pseudokomponenten	Pkt.
Titrationenkurven	Q_{TOT}, c_B	$\frac{1}{1 + 10^{pK_{S,i} - pH}}$	$pK_{S,i}$	c_i	4.1.5
Ad-/ Absorption	$q(c)$	$\frac{K_{L,i} \cdot c}{(1 + K_{L,i} \cdot c)}$	$K_{L,i}$	$q_{m,i}$	5.2.2
Parallelreaktionen 1.Ordnung in Kompartimenten	r_{ges}	$k_i \cdot \exp(-k_i \cdot t)$	k_i	$c_{o,i}$	6.1.2
Siebprozesse	H	Gl.(8.1-15) und Rücktransformation nach Gl. (8.1-16)	y_0	H_K	8.1.6
Spektrenzerlegung	$E_\lambda, \epsilon_\lambda$	$\exp\left(-diff_i^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{max,i}}{\lambda} - 1\right)^2\right)$	$\lambda_{max,i}, diff_i$	$E_{max,i}, \epsilon_{max,i}$	9.2.2

Die sich an den inneren Grenzflächen von Porensystemen bildenden Stoffsysteme lassen sich zu einer gesonderten Phase, dem Porengel, zusammenfassen. Mit dieser Modellvorstellung lässt sich die Mobilisierung von Huminstoffen im Porengrundwasserleiter durch pH-Erhöhung oder durch Sauerstoffzehrung in Langsamfiltern beschreiben. Die vorgestellten Anwendungsbeispiele zeigen jedoch, dass viele Probleme bei der Behandlung oder Bewertung von Wässern noch offen geblieben sind. Die aus zahlreichen verfahrenstechnischen und analytischen Arbeiten extrahierten Stoff- und Reaktionskonstanten sind in den Anlagen zusammengestellt und stehen damit weiteren Anwendern zur Verfügung

14 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken, insbesondere Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch, der an seinem Lehrstuhl eine langjährige kontinuierliche und produktive Arbeit abgesichert hat. Mit seinen kritischen Hinweisen sorgte er auch für eine ingenieurtechnische, anwendungsorientierte Ausrichtung dieser Arbeit. Für die gute Zusammenarbeit danke ich weiterhin der *Gruppe*, dem Team der Lehrstühle Wassertechnik und Siedlungswasserbau sowie Abwassertechnik. Für die vielfältigen analytischen Arbeiten danke ich den MitarbeiterInnen der Labore der Lehrstühle und des Zentralen Analytischen Labors der Fakultät IV. Weiterhin sei allen Studenten gedankt, die im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten oder ihrer Tätigkeit als Hilfskraft ihren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Auch den ehemaligen MitarbeiterInnen, die während meiner früheren Tätigkeit in der Wirtschaft wichtige Vorleistungen für diese Arbeit erbrachten, möchte ich hier danken. Schließlich möchte ich meiner Familie und allen Freunden danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit in unterschiedlichster Weise unterstützt und zu ihrer Fertigstellung beigetragen haben.

Eine Reihe hier eingearbeiteter Forschungsleistungen wurden gemeinsam mit dem BMBF, der DFG, der LMBV, sowie verschiedenen Unternehmen und Vereinen bearbeitet, für deren finanzielles Engagement ich mich an dieser Stelle ebenfalls bedanken möchte.

15 Literaturverzeichnis

- ABBT-BRAUN et al. (1990) ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F. H.; SCHULTEN, H.-R. (1990): Strukturelle Charakterisierung isolierter aquatischer Huminstoffe- Anwendbarkeit, Grenzen und Vergleich ausgewählter Methoden; *Vom Wasser*, 74, (1990), S.325-338
- AMW (1981) AMW (1981): AUTORENKOLLEKTIV Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung (AMW) Bd1; Jena
- ANNESINI et al. (2000) ANNESINI, M.C.; GIRONI, F.; MONTICELLI, B. (2000): Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds; *Water Research*, Volume 34, Issue 11
- APPELO & POSTMA (1993) APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. (1993): Geochemistry, groundwater and pollution; A:A:BALKEMA/ROTTERDAM/BROOKFIELD/1993
- ITVA Fachausschuss (2003) Arbeitskreis "Monitored Natural Attenuation" im ITVA Fachausschuss "Technologie und Verfahren" (2003): Monitored Natural Attenuation; Arbeitshilfe - H1-12; Entwurf; Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V. (ITVA), Berlin
- ASPE' et al. (1997) ASPE', E.; MARTI, M., C.; ROECKEL, M. (1997): Anaerobic treatment of fishery wastewater using a marine sediment inoculum; *Water Research* Volume 31, No.9, pp. 2147-2160
- Autorenkollektiv (1971) Autorenkollektiv (1971): Komplexes Lehrwerk Grundstudium Chemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig
- BARTSCH (1972) BARTSCH, H.-J. (1972): Mathematische Formeln; VEB Fachbuchverlag Leipzig
- BAUMANN et al. (1994) BAUMANN, T.; MIKULLA, C; ZEYN, A; NIEBNER, R. (1994): Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen im Einflußbereich einer Hausmülldeponie; Teil2 ... LHKW, PAK, Dichtungen; *Vom Wasser*, 82, 145-162
- BIENERT et al. (1993) BIENERT, K.; KLAMT, A.; KROCKENBERGER (1993): Zum Bioakkumulationspotential von Chlororganika; *UWSF-Z.Umweltchem.Ökotox.* 5(4)(1993)
- BMBF (2003) BMBF (2003): Forschungsverbund des BMBF "Reinigungswände zur Sanierung von Altlasten" RUBIN; <http://www.rubin-online.de/>

Verzeichnisse

-
- | | |
|---------------------------|--|
| BOHM (1992) | BOHM, L. (1992): Optimierung der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration; Dissertation, TU Dresden |
| BOHM (1992a) | BOHM, L. (1992): Modell der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration; Vom Wasser, 79, S.249-257 |
| BORNMANN & SCHMIDT (2004) | BORNMANN, K.; SCHMIDT, W. (2004): Untersuchungen zum Vorkommen und Verhalten von Cyanotoxinen bei der Trinkwasseraufbereitung; Energie wasser-praxis 11/2004 |
| BRANDT et al. (2003) | BRANDT, B.W.; VAN LEEUWEN, I.M.M.; KOOLJMAN, S. A. L. M. (2003): A general model for multiple substrate biodegradation. Application to co-metabolism of structurally non-analogous compounds; Water Research Volume 37, Issue 20, Pages 4843-4854 |
| BRUMMEL et al. (1990) | BRUMMEL, F.; BEFORTH, H.; OPALLA, F.; WARDEN, A. (1990): Beurteilung von Filtermaterialien; bbr Wasser und Rohrbau Heft 9/90 |
| BTUC (2002) | LS Wassertechnik und LS Abwassertechnik (2002): Behandlungsmöglichkeiten für Schwelabwasser; Gutachten der LS Wasser/Abwassertechnik - unveröffentlicht - |
| BTUC (2002a) | BTUC (2002): Untersuchungen zum Einsatz von Seereaktions- / Seekolmationswänden in sauren Tagebaurestseen mit ausgewählten Alkalisierungsmitteln im Seeböschungsbereich; BTU Cottbus LS Wassertechnik, Zuarbeit für eta-AG - unveröffentlicht - |
| BTUC (2005) | BTUC (2005): Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundsäuerung von Kippengrundwässern (Ergebnisse der kostenneutralen Verlängerung BMBF 02-WB 0068); Brandenburgische TU Cottbus, LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau 05/2005 - unveröffentlicht - |
| DGFZ/BTUC (2003) | BTUC (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees; eingereichter Abschlussbericht TP2; Brandenburgische TU Cottbus, LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau am 17.12.2003 - unveröffentlicht - |
| TrinkwV (2000) | Bundesministerium für Gesundheit im Einvernehmen mit allen anderen (2000): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2000); Bundesregierung, Bundestag, Bundesrat |
| BUSCH et al. (1993) | BUSCH, K.F.; LUCKNER, L.; TIEMER, K. (1993): Geohydraulik; 3. neubearbeitete Auflage; Gebr. Bornträger Berlin Stuttgart |
| BYRNE & LUO (2000) | BYRNE, R.H.; LUO, Y.-R. (2000): Direct observations of nonintegral hydrous ferric oxide solubility products; Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 64, Issue 11, (June 2000), Pages 1873-1877 |
| CHEFETZ et al. (1998) | CHEFETZ, B.; HADAR, Y.; CHEN, Y. (1998): Dissolved Organic Carbon Fractions Formed during Composting of Municipal Solid Waste: Properties and Significance; Acta hydrochem. hydrobiol. 26(1998)3 152f |
| COLARIETI et al. (2002) | COLARIETI, M. L.; TOSCANO, G.; GRECO, G., Jr. (2002): Soil-catalyzed polymerization of phenolics in polluted waters; Water Research Volume 36, Issue 12, July 2002, Pages 3015-3022 |
| COSTELLO et al. (1991) | COSTELLO, D.J.; GREENFIELD, P.F.; LEE, P.J. (1991): Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor - I: model derivation; Wat. Res. Vol 25, No. 7, pp. 847-858 |
| DAVID et al. (1999) | DAVID A. FOWLE, D.A.; FEIN, J.B. (1999): Competitive adsorption of metal cations onto two gram positive bacteria: testing the chemical equilibrium model Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 63, Issues 19-20 (October 1999), Pages 3059-3067 |
| DAVID (1998) | DAVID, I. (1998): Grundwasserhydraulik; Strömungs- und Transportvorgänge; Braunschweig; Wiesbaden Vieweg |
| DE SMUL et al. (1999) | DE SMUL, A.; GOETHALS, L.; VERSTRAETE, W. (1999): Effect of COD to sulphate ratio and temperature in expanded-granular-sludge-blanket reactors for sulphate reduction Process; Biochemistry 34 (1999) 407-416 |
| DERMIETZEL (2003) | DERMIETZEL, J. (2003): Zur Kinetik der Schadstoffdesorption aus kontaminierter Braunkohle in das Grundwasser; Grundwasser 8 (2003) 2, S.75-80 |
| DGFZ/BTUC | DGFZ/BTUC (2000): Experimentell gestützte Grundwasserbeschafftheitsprognose |

- (2000) zur Untersuchung des Gefährdungspotentials von Innenkippen in Tagebauseen; BMBF- Forschungsbericht 10.10.1999 Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Heft 5
- DIETER (1991) DIETER, H.H. (1991): Die Trinkwasserverordnung; Vorkommen und Toxikologie von Arsen und seine gesundheitliche Bedeutung im Trinkwasser; Erich Schmidt Verlag 3. Auflage
- DIN 38404-3 (2003) DIN 38404-3 (2003): Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung; Spektraler Absorptionskoeffizient (C3); Entwurf; Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- DREWES & JEKEL (1997) DREWES, J.E.; JEKEL, M. (1997): Untersuchung zur konkurrierenden Adsorption von DOC und AOX in Kommunalabwässern; Vom Wasser, 89, 97-114
- DSIKOWITZKY (2002) DSIKOWITZKY, L. (2002): Umweltgeochemische Charakterisierung der niedermolekularen organischen Fracht des Flußsystems Lippe; Dissertation Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, RWTH Aachen
- DVGW Regelwerk (1983) DVGW Regelwerk (1983): Merkblatt W113: Ermittlung, Darstellung, Auswertung der Korngrößenverteilung wasserleitender Lockergesteine ... Brunnen; DVGW Regelwerk Wassergewinnung; April 1983
- DZOMBAK & MOREL (1990) DZOMBAK, D.A.; MOREL, F.M.M.(1990): Surface complexation modelling; New York: Wiley-Interscience
- EINSELE et al. (1985) EINSELE, A.; FINN, R.K.; SAMHABER, W.(1985): Mikrobiologische und biochemische Verfahrenstechnik; Eine Einführung; VCH Verlagsgesellschaft Weinheim
- ENGLERT et al. (2000) ENGLERT, A.; HASHAGEN, U.; JAEKEL, U.; NITZSCHE, O.; SCHWARZE, H.; VEREECKEN, H.(2000): Transport von gelösten Stoffen im Grundwasser - Untersuchungen am Testfeld Krauthausen; Grundwasser 3/2000
- Entwurf WAPRO 1.17 (1989) Entwurf WAPRO 1.17; Grundwasseranreicherung; Prowa BT Cottbus 1989, unveröffentlicht-
- ENZMANN (2000) ENZMANN, F.H. (2000): Modellierung von Porenraumgeometrien und Transport in korngestützten porösen Medien; Dissertation Uni Mainz, FB Geowissenschaft
- EPPINGER et al. (1999) EPPINGER, P.; BÖRNICK, H.; WORCH, E. (1999): Charakterisierung und Identifizierung im Elbewasser vorkommender aromatischer Amine und Bewertung ihrer Wasserwerks- und Trinkwasserrelevanz; Vom Wasser, 92, 225-241
- FISCHER & GUDERITZ (1996) FISCHER, R.; GUDERITZ, T. (1996): Konzepte zur chemischen und biologischen Remediation von sauren eisenhaltigen Restseen in Bergbaugebieten; Wiss.Z. Techn.Univers. Dresden 45 (1996) Heft 2
- FLEMMING & WINGENDER (2000) FLEMMING, H.-C.; WINGENDER, J. (2000): Extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) - der Baustoff für Biofilme; Vom Wasser, 94, 245-266 (2000)
- FRANCO et al. (2001) FRANCO, I.; CATALANO, L.; CONTIN, M.; DE NOBILI, M. (2001): Interactions between Organic Model Compounds and Pesticides with Water-soluble Soil Humic Substances; Acta hydrochim. hydrobiol. 29, 2-3, 2001, 88-99
- FRIESE et al. (2002) 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
- GEORGI (1998) GEORGI, A. (1998): Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen; Dissertation 1998; UFZ-Bericht Nr.4/1998, ISSN 0948-9452
- GERLACH (1998) GERLACH, M. (1998): Zur Bedeutung von Huminstoffen bei der Trinkwassergewinnung aus Uferfiltrat; Dissertationen aus dem IWW; IWW Mühlheim an der Ruhr, Band 22
- GIMBEL et al. (1996) GIMBEL, R.; GERLACH, M.; NAHRSTEDT, M.; ROHN, A. (1996): Bewertung der Gewässergüte von Saale und Havel hinsichtlich der Trinkwassernutzung; Teilprojekt 9: Uferfiltration; Abschlußbericht für das Forschungsvorhaben 02 WT9265/7; Duisburg 1996
- GIMBEL & SONTHEIMER (1987) GIMBEL, R.; SONTHEIMER, H. (1987): Erprobung und Weiterentwicklung eines Testfilters zur frühzeitigen Erkennung von unerwünschten Qualitätsbeeinträchtigungen bei Uferfiltratwasserwerken; BMFT-Schlußbericht 02 WT 86290, Karlsruhe 1987
- GÖDEKE et al. GÖDEKE, S.; WEIB, H.; TRABITZSCH, R.; VOGT, C.; WACHTER, T.; SCHIRMER, M.

Verzeichnisse

- (2003) (2003): Benzenabbau im Grundwasser unter verschiedenen Redox-Bedingungen; Grundwasser 8 (2003) 4, S.232-237
- GROOTERHORST et al. (2001) GROOTERHORST, A.; DENECKE, M. JANSEN, T. (2001): Neue Ansätze zur In-Situ-Denitrifikation; gwf-Wasser/Abwasser 142 (2001) Nr.5
- GUPTA et al. (1994) GUPTA,A.; FLORA, GUPTA,M.;SAYLES;SUIDAN (1994): Methanogenesis and sulfat reductions in Chemostats-I. Kinetic studies and experiments, II. Model developement and...; Wat.Res. Vol.28, No4, pp781-803
- HAGEN (1993) HAGEN, J (1993): Chemische Reaktionstechnik; Eine Einführung mit Übungen; Weinheim 1993
- HAMBSCH et al. (1993) HAMBSCH, SCHMIEDEL, WERNER, FRIMMEL (1993): Untersuchung zur mikrobiellen Verwertbarkeit gechlorter Fulvinsäuren ; Acta hydrochem hydrobiol. 21(1993)3
- HANCKE (1991) HANCKE,, K. (1991): Wasseraufbereitung; Chemie und chemische Verfahrenstechnik; VDI-Verlag Düsseldorf 1991
- HEKMAT (2002) HEKMAT, D. (2002): Reaktionstechnik von instationären biologischen Prozessen; Habilitation TU München, Berichte aus der Biotechnologie, Garching
- HELLMANN (1994) HELLMANN, H. (1994): UV-derivativ-Spektren zur Vorabschätzung des...von PAK in Schwebstoffen und Sedimenten der Gewässer; Acta hydrochum hydrobiol. 22(1994)3;138ff
- HELLMANN (1994a) HELLMANN, H. (1994a): Nutzen der UV/VIS-Derivativ-Spektroskopie in der Wasseranalytik; Vom Wasser,82,49-65 (1994)
- HENZE (1983) HENZE, M. (Hrsg.) (1983): Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors; Pergamon Presss Oxford New York ...
- HERFOR & PTAK (2002) HERFOR, M.; PTAK, T. (2002): Multitracer-Versuch im kontaminierten Grundwasser des Testfeldes Süd; Grundwasser 7 (2002) 1, 31-40
- HIDAKA & TSUNO (2004) HIDAKA, T.; TSUNO, H. (2004): Development of a biological filtration model applied for advanced treatment of sewage;Water Research Volume 38, Issue 2 Pages 335-346
- HOBBY & GIMBEL (1988) HOBBY, R.; GIMBEL, R. (1988): Bisherige Ergebnisse von Testfilteruntersuchungen an Abwässern aus Kommunen und der Zellstoffindustrie; In: Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12.April 1988 in Karlsruhe DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn
- HOFMANN et al. (2003) HOFMANN, T.; BAUMANN,T.; BUNDSCHUH,T.; V.D.KAMMER,F.; LEIS,A.; SCHMITT,D.; SCHÄFER,T.; THIEME,J.; TOTSCHKE,K.-U.; ZÄNKER,H. (2003): Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz; Grundwasser 8 (2003) 4, S.203-212
- HOFMANN et al. (2003a) HOFMANN, T.; BAUMANN,T.; BUNDSCHUH,T.; V.D.KAMMER,F.; LEIS,A.; SCHMITT,D.; SCHÄFER,T.; THIEME,J.; TOTSCHKE,K.-U.; ZÄNKER,H. (2003): Aquatische Kolloide II: Eine Übersichtsarbeit zur Probenahme, Probenaufbereitung und Charakterisierung; Grundwasser 8 (2003) 4, S.213-223
- HUBER et al. (1992) HUBER ,S.A.; SCHEUNERT, I.; DÖRFLER; FRIMMEL (1992): Zum Einfluß des gelösten organischen Kohlenstoffs(DOC) auf das Migrationsverhalten einiger Pestizide; Acta hydrochim.hydrobiol. 20 (1992)2
- HUBER (2003) HUBER, S. (2003): LC- OCD : Method and Applications; v. 8 (1/ 2003); DOC-LABOR DR. HUBER, Karlsruhe, Germany; www.doc-labor.de
- HUBER (2004) HUBER, S. (2004): Applications of LC-OCD General Water Treatment v. 12, Power Industry v. 10, High- Purity Water, Applications Drinking Water v1; DOC- LABOR DR. HUBER, Karlsruhe, Germany; www.doc- labor.de
- HUBER (1996) HUBER, S., A. (1996): Die Untersuchung hydrophiler organischer Stoffe in Wässern mit dem LC-OCD Verfahren; DOC-Labor Dr.Huber, Karlsruhe
- HUBER & FRIMMEL (1996) HUBER,A.; FRIMMEL, F. H. (1996): Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion:Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe; Vom Wasser, 86, 277-290
- JOHANNSEN & RADEMACHER (1999) JOHANNSEN, K.; RADEMACHER, S. (1999): Modelling the Kinetics of Calcium Hydroxide Dissolution in Water; Acta hydrochim. hydrobiol. 27 (1999)2
- KARRENBROCK et al. (1999) KARRENBROCK, F.; KNEPPER, T.; SACHER, F.; LINDNER, K. (1999): Entwicklung eines standardisierten Testfilters zur Bestimmung der mikrobiellen Abbaubarkeit von Einzelsubstanzen; Vom Wasser, 92, 275-295 (1999)

- KITTNER et al. (1975) KITTNER, H.; STARKE, W.; WISSEL, D. (1975): Wasserversorgung; Verlag für Bauwesen, Berlin
- KLEEBERG (1998) KLEEBERG, A. (1998): The quantification of sulfate reduction in sulfate-rich freshwater lakes - A means for predicting the eutrophication process of acidic mining lakes?; *Water, Air, and Soil Pollution* 108: 365-374, 1998
- KNOBEL et al. (2002) KNOBEL, A., N.; LEWIS, A., E. (2002): A mathematical model of a high sulphate wastewater anaerobic treatment system; *Water Research* Volume 36, Issue 1 (January 2002), Pages 257-265
- KNOKE et al. (1997) KNOKE, H.; ENZMANN, F.; THOMAS, L.; SCHENK, D.; ALBERTSEN, M. DGMK (1997): Forschungsbericht 436-2: XPS FROCKI Bedienungsanleitung und Referenzhandbuch; Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.; Hamburg
- KOBUS (1992) KOBUS, HELMUT (1992): Stofftransport im Untergrund, Forschungsbericht; DFG Schadstoffe im Grundwasser Bd.1; VCH-Verlagsgesellschaft
- KOCH & SCHÖPKE (1996) KOCH, R.; SCHÖPKE, R. (1996): Ermittlung der Gefährdung der Wasserfassung Spremberg durch die Aschehalde Trattendorf; Gutachten des LS Wassertechnik der BTU Cottbus für den Spremberger Wasser- und Abwasserzweckverband -unveröffentlicht-
- KOCH et al. (2002) KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; PREUB, V.; MANGOLD, S.; STRIEMANN, A. (2002): Erarbeitung einer Methodik zur Bestimmung der Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von natürlichen Böden für die Behandlung schwach belasteter Abwässer; *Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt*, Bd.6/ 2002; ISBN 3-934294-06-5
- KÖHLER (1998) KÖHLER, J. (1998): Praxisorientierte Untersuchungen zur Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe an pulverförmiger Aktivkohle; *Dissertationen aus dem IWW; IWW Mühlheim an der Ruhr*, Band 22
- KÖHLER & VÖLSGEN (1998) KÖHLER, M.; VÖLSGEN, F. (1998): *Geomikrobiologie; Grundlagen und Anwendungen*; WILEY-VCH Weinheim Berlin New York ...
- KOM (2003) KOM (2003): KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN: Vorschlag für eine RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung; Brüssel, den KOM (2003)
- KOB (1993) KOB, V. (1993): Zur Modellierung der Metalladsorption im natürlichen Sediment-Grundwasser-System; Köster, Berlin
- KOB (1997) KOB, V. (1997): *Umweltchemie -Eine Einführung für Studium und Praxis*; Springer Berlin..
- KROGMANN (1994) KROGMANN, U. (1994): *Kompostierung; Grundlagen zur Einsammlung und Behandlung von Bioabfällen unterschiedlicher Zusammensetzung*; *Hamburger Berichte* 7; *Economica Verlag*.
- KÜMMEL & WORCH (1990) KÜMMEL, R.; WORCH, E. (1990): *Adsorption aus wässrigen Lösungen*; Leipzig
- LABO/ALA (2003) Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), Altlastenausschuss (ALA), Unterausschuss Sickerwasserprognose (2003): *Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei orientierenden Untersuchungen*; (<http://www.lua.nrw.de/altlast/LABO%20SiWaPro%20OU%2012092003.pdf>)
- LATTNER (2003) LATTNER, D. (2003): *Untersuchung schwacher Wechselwirkungen innerhalb von Biofilmen mittels 13 C- NMR - Spektroskopie*; *Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Duisburg-Essen* (<http://www.ub.uni-duisburg.de/ETD-db/theses/available/duett-10102003-150320/unrestricted/lattnerdiss.pdf>)
- LEE et al. (2000) LEE, D.G.; BONNER, J.S.; GARTON, L.S.; ERNEST, A., N., S.; AUTENRIETH; R. L. (2000): Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: a fractal rectilinear approach; *Wat.Res.* Vol.34, No. 7, pp. 1987-2000
- LEE et al. (2002) LEE, D.G.; BONNER, J., S.; GARTON, L., S.; ERNEST, A.N.S.; ROBIN L. AUTENRIETH, R., L. (2002): Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: comparison with observed data ; *Water Research*, Vol. 36 (4) (2002) pp. 1056-1066
- LENS et al. (1998) LENS, P.N.L.; VISSER, L.A.; JANSSEN, A.J.H.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA (1998): *Biotechnological treatment of sulfate-rich Wastewaters*; *Critical Reviews in*

-
- LEUCHS (1988) Science and Technology, 28(1): 41-88 (1998)
LEUCHS, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter; Landesamt für Wasser Abfall NRW, Düsseldorf 1988
- LI & LOGAN (2001) LI, X.-Y. ; LOGAN, B. E. (2001): Permeability of Fractal Aggregates; Water Research Volume 35, Issue 14, Pages 3373-3380
- LINDGREN (1983) LINDGREN, M. (1983): Mathematical modeling of the anaerobic filter process; Wat.Sci.Tech.Vol.15, Copenhagen pp.197-207; In HENZE (1983)
- LINDNER et al. (1996) LINDNER, K.; KNEPPER, T.,P.; KARRENBROCK, F.; RÖRDEN, O.; BRAUCH, H.-J.; LANGE, F.T.; SACHER, F. (1996): Erfassung und Identifizierung von trinkwasser-gängigen Einzelsubstanzen in Abwässern und im Rhein; Abschlußbericht ARW/VCI-Forschungsvorhaben; Köln/ Frankfurt ISBN 90-6683-080-8
- LÖFFLER (1969) LÖFFLER, H. (1969): Zur Technologie und Bemessung offener Infiltrationsanlagen für Grundwasseranreicherung; Dissertation TU Dresden
- LOPP (2004) LOPP, M.(2004): Optimierung der biologischen Klärschlammbehandlung durch die Aerob-Anoxische Nachbehandlung (AAN); Grundlagen, Anwendung und Wechselwirkungen mit der Faulung; Schriftenreihe des LS Abfallwirtschaft und Siedlungswasserwirtschaft der Bauhaus-Universität Weimar, Berlin
- LOVLEY et al. (1998) LOVLEY, D.R.; FRAGA, J.L.; BLUNT-HARRIS, E.L.; HAYES, L.H.; PHILLIPS, E.J.P.; COATES, J.D. (1998): Humic Substances as a Mediator for Microbially Catalyzed Metall Reduction; Acta hydrochem. hydrobiol. 26(1998)3 152f
- LUCKNER & SCHESTAKOW (1986) LUCKNER; SCHESTAKOW (1986); Migrationsprozesse im Boden und Grundwasserbereich; Leipzig
- MACKIE et al. (2003) MACKIE, R.I.; ZIELINA, M.; DABROWSKI, W. (2003): Filtrate Quality from Different Filter Operations; Acta hydrochimica et hydrobiologica Volume 31, Issue 1, S. 25-35
- MATTHIESSEN (1994) MATTHIESSEN, A. (1994): Untersuchungen über den Einfluß von Huminstoffen auf den Transport polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe; Vom Wasser,82,137-144(1994)
- MAECKELBURG (1978) MAECKELBURG, D. (1978): Die hydraulisch wirksame Korngröße eng klassierter Schüttungen - ein nützlicher Kennwert für die Praxis; gwf wasser/abwasser 119(1978) 1
- MÄLZER et al. (1992) MÄLZER, H.-J.; GERLACH, M.; GIMBEL, R. (1992): Entwicklung von Testfiltern zur Simulation von Stoßbelastungen bei der Uferfiltration; Vom Wasser, 78, 343-353
- MENSCHEL et al. (1989) MENSCHEL et al. (1989): Nachweis der Leistungsparameter der GWA mit Filtersandreinigungsgesetz am Standort Neuzittau; F/E-Bericht Forschungszentrum Wassertechnik Dresden -unveröffentlicht-
- MERKEL et al. (2002) MERKEL, B.J.; PLANER-FRIEDRICH, B. (2002): Grundwasserchemie; Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme; Springer Berlin Heidelberg
- MIZUNO & NOIKE (1998) MIZUNO, O.; LI, Y.,Y.; NOIKE, T. (1998): The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion; Water Research Volume 32, No.5, pp. 1626-1634
- MOSEY (1983) MOSEY, E. F. (1983): Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: Regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose Water Science and Technology, Vol. 15 No. 10, 1983 pp. 209-232; In: HENZE (1983)
- MÜLLER (2003) MÜLLER, M. (2003): Modellierung von Stofftransport und Reaktion mit einem neuentwickelten, gekoppelten Grund- und Oberflächenwassermodell am Beispiel eines Tagebausees; Dissertation; Proceedings des DGFZ e.V. Heft 25, 2003, ISSN 1430-0176
- MÜLLER & FRIMMEL (2002) MÜLLER, M. B.; FRIMMEL, F. H. (2002): A new concept for the fractionation of DOM as a basis for its combined chemical and biological characterization; Water Research Volume 36, Issue 10, May 2002, Pages 2643-2655
- MÜLLER & SCHÖPKE (1992) MÜLLER, R.; SCHÖPKE,R. (1992): Gefährdungsanalyse auf das Grundwasser der Aschehalde Trattendorf; Dokumentation; IB Prowa Cottbus 1992 -unveröffentlicht-
- MÜLLER et al. MÜLLER, U.; WRICKE, B.; SONTHEIMER, H. (1993): Wasserwerks- und trinkwasser-

- (1993) relevante Substanzen in der Elbe; Vom Wasser, 81, 371-386 (1993)
- NAGPAL et al. (2000) NAGPAL, S.; CHUICHULCHERM, S.; LIVINGSTON, A.; PEEVA, L. (2000) : Ethanol utilisation by sulfate-reducing bacteria: An experimental and modeling study; Biotechnology and Bioengineering, Vol 70, No. 5, december 5, 2000; S.533-543
- NAGPAL et al. (2000) NAGPAL, S.; CHUICHULCHERM, S.; LIVINGSTON, A.; PEEVA, L. (2000) : Ethanol utilisation by sulfate-reducing bacteria: An experimental and modeling study; Biotechnology and Bioengineering, Vol 70, No. 5, december 5, 2000; S.533-543
- NAJA et al. (2005) NAJA, G.; MUSTIN, C.; VOLESKY, B.; BERTHELIN, J. (2005): A high-resolution titrator: a new approach to studying binding sites of microbial biosorbents; Water Research Volume 39, Issue 4 Pages 579-588
- NATHAN & FEIN (2001) NATHAN YEE, N.; FEIN, J. (2001): Cd adsorption onto bacterial surfaces: A universal adsorption edge?; Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 65, Issue 13 (1 July 2001), Pages 2361-2378
- NEITZEL et al. (1999) NEITZEL, P. L.; GRISCHEK, T.; NESTLER, W. (1999): Verhalten von Chloressigsäuren in der aquatischen Umwelt und speziell bei der Uferfiltration der Elbe; Vom Wasser, 92, 275-295 (1999)
- O'FLAHERTY et al. (1998) O'FLAHERTY, MAHONY, T.; O'KENNEDY, R.; COLLERAN, E. (1998): Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of range of methanogenic syntrophic and sulphate-reducing bacteria Process; Biochemistry 33, No. 5, pp. 555-569
- OKABE et al. (1992) OKABE, S.; NIELSEN, P.H.; CHARACKLIS, W.G. (1992): Factors affecting microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* in continuous culture: Limiting nutrients and sulfide concentration; Biotechnology and Bioengineering, Vol 40, pp 725-734 (1992)
- PARKHURST & APPELO (1999) PARKHURST, D.L.; APPELO, C.A.J (1999): User's guide to PHREEQC; (Version 2)--a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p
- PERDUE & REUTER (1984) PERDUE, E.M.; REUTER, J.H. (1984): A statistical model of proton binding by humus; Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 48, Pages 1257-1263
- PFEFFER & HAPPEL (1964) PFEFFER, R.; HAPPEL, J. (1964): An analytical study of heat and mass transfer in multiparticle systems at low reynolds numbers; A.I.Ch.E. Journal Vol.10, No.5 9/1964
- PIETSCH et al. (2002) PIETSCH, J.; BORNMANN, K.; SCHMIDT, W. (2002): Relevance of Intra- and Extracellular Cyanotoxins for Drinking Water Treatment (Bedeutung intra- und extrazellulärer Cyanotoxine für die Trinkwasseraufbereitung); Acta hydrochim. hydrobiol. 30 (2002) 1, 7-15
- PIETSCH et al. (2001) PIETSCH, J.; SACHER, F.; SCHMIDT, W.; BRAUCH, H.-J. (2001): Polar nitrogen compounds and their behaviour in the drinking water treatment process; Water Research Volume 35, Issue 15, Pages 3551-3556
- POULTON et al. (2002) POULTON, S., W.; KROM, M., D.; VAN RIJN, J.; RAISWELL, R. (2002): The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems; Water Research, Vol. 36 (4) (2002) pp. 825-834
- PREUB (1999) PREUB, V. (1999): Laboruntersuchungen von Stoffübergangsvorgängen in Modellsystemen Kippensand – Grundwasser; Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Heft 3 1999; ISBN 3-934294-02-2
- PREUB (2004) PREUB, V. (2004): Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebaurestseen; Dissertation BTU Cottbus, LS Siedlungswasserwirtschaft und Siedlungswasserbau; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd. 9
- PREUSS & KLÄSCHEN (1994) PREUSS, E.; KLÄSCHEN, G. (1994): PAK-Profil zur Ursachenermittlung bei Bodenbelastungen; Wasser & Boden 1/1994
- PREUB et al. (2000) PREUB, V.; BAHL, T.; REGEL, R.; SCHÖPKE, R. (2000): Bericht zu den Vorversuchen "Bau eines Untergrundreaktors mittels BUL-Injekt"; BTU LS Wassertechnik/ BUL Sachsen, Cottbus, August 2000 - unveröffentlicht -
- PTAK (1999) PTAK, T. (1999): Tracerexperimente zur Erkundung hydraulisch-hydrogeochemischer Eigenschaften heterogener Grundwasserleiter; Grundwasser 4/99
- RADEKE et al. RADEKE, K.-H.; NOACK, M.; JUNG, R.; THEMME, G.; ALTMANN, H.; BÜNNIG, R..

Verzeichnisse

- (1990) (1990): Adsorption von Dichlormethan an Aktivkohlen und Adsorberharzen; Chem. Techn. 42.(1990) Nr. 1, S.23-27
- RATHSACK (1996) RATHSACK, U. (1996): Untersuchungen zur Eisen-(II)-Filtration; Wissenschaftliche Schriftenreihe Umwelttechnik Band 6; Köster, Berlin; ISSN 1431-0481
- RÄTZSCH & KEHLEN (1983) RÄTZSCH, M.T.; KEHLEN, H. (1983): Kontinuierliche Thermodynamik komplexer Vielstoffsysteme; Mitteilungen der Chemischen Gesellschaft DDR;30(1983)1
- RÄTZSCH & KEHLEN (1983a) RÄTZSCH, M.T.; KEHLEN, H.(1983): Was ist, was kann kontinuierliche Thermodynamik?; wissenschaft und fortschritt 33(1983)5
- RAUSCH et al. (2002) RAUSCH, R.; SCHÄFER, W.; WAGNER, C. (2002): Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser; Gebrüder Bornträger Berlin Stuttgart 2002
- RITCHIE et al. (2003) RITCHIE, J., D.; MICHAEL PERDUE, E. (2003): Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter; Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67 (1) pp. 85–96; 2003
- ROTH (2005) ROTH, L. (2005): CD-ROM "Wassergefährdende Stoffe"; ecomed SICHERHEIT, Landsberg/Lech; ISBN 3-609-58560-9
- RÖBNER & LUCKNER (1997) RÖBNER, U.; LUCKNER, L. (1997): Prozessuntersuchungen in verschiedenen Maßstabsebenen zur gekoppelten in-situ Nitrifikation/Denitrifikation; Proceedings des DGFZ eV. Heft 11
- RÜGNER et al. (1997) RÜGNER, H.; KLEIENDAM, S.; GRATHWOHL, P.(1997): Sorptionsverhalten organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial am Beispiel des Phenanthrens; Grundwasser 3/97 S.133-138
- SCHADACH (1971) SCHADACH, D.J. (1971): Biomathematik I; Wissenschaftliche Taschenbücher; Akademie-Verlag Berlin, Vieweg+Sohn, Braunschweig
- Scheffer & Schachtschabel (1992) Scheffer, Schachtschabel (1992): Lehrbuch der Bodenkunde; Stuttgart
- SCHIEWER et al. (2001) SCHIEWER, S.; MEUSER, K.; WINTGENS, T. (2001): Verfahrenstechnische Aspekte des Verhaltens von endokrinen Substanzen in Kläranlagen; Wasser & Boden, 53/1+2, 10-15 (2001)
- SCHIRMER et al. (2004) SCHIRMER, K.; BOPP, S.; RUSSOLD, POPP, P. (2004): Dioxin-ähnliche Wirkungen durch Grundwasser am Industriestandort Zeit; Grundwasser 9 (2004) 1, S.33-42
- SCHMIDT (1994) SCHMIDT, W.-D. (1994): Stand der künstlichen Grundwasseranreicherung in Deutschland; gwf Wasser Abwasser 135 (1994) Nr.5
- SCHOLZ (2002) SCHOLZ, W. (Hrsg.)(2002): MTBE-Fachgespräch am 21.2.2002 in Karlsruhe; Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE (Methyl-tertiär-butylether) als Kraftstoffzusatz -Tagungsband-; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1. Auflage Karlsruhe 2002
- SCHÖNBERGER (1990) SCHÖNBERGER, H. (1990): KLÄRSCHLAMM-Kontamination auf Raten; Institut für ökologisches Recycling, Berlin
- SCHÖPKE (1984) SCHÖPKE, R. (1984): Dokumentation über die Erfahrungen eines einjährigen Versuchsbetriebes der Hauswasserversorgungsanlage "Typ Spreewald" in Burg; Dokumentation 1984; Bericht Prowa Cottbus -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE (1986) SCHÖPKE, R. (1986): PWT Bericht Hauswasserversorgung "Typ Spreewald"; Dokumentation 1986; Bericht Prowa Cottbus -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE (1987) SCHÖPKE, R. (1987): PWT Bericht Hauswasserversorgung "Typ Spreewald"; Dokumentation 1987; Bericht Prowa Cottbus -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE (1989) SCHÖPKE, R. (1989): Laborversuche zum Vorbereitung der GWA Sdier; Bericht Prowa Cottbus -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE (1989a) SCHÖPKE, R. (1989a): Verfahrenstechnische Untersuchungen zum Investitionsvorhaben WW-Görlitz/Weinhübel; Bericht Prowa Cottbus -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE (1990) SCHÖPKE, R. (1990): Auswertung von Temperaturmessungen an der Versuchsanlage Neuzittau; (Zuarbeit für Hydrologie GmbH); Bericht Prowa Cottbus 1990; IB Prowa Cottbus -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE (1997) SCHÖPKE, R. (1997): Einsatz einer REV-Fluidzirkulationsanlage zur Bestimmung wasserlöslicher Bestandteile in Kippensanden; Wasser&Boden 49. Jahrg. 10/1997 S.51..54
- SCHÖPKE (1999) SCHÖPKE, R.(1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer

-
- SCHÖPKE (2004) Prozesse in Kippengrundwasserleitern; Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 2; ISBN 3-934294-01-4
SCHÖPKE, R. (2004): Vergleich verschiedener Modellierungen von komplexen Säure-Base-Systemen; In: Wittmann, J.; Wieland, R.(Hrsg.): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Müncheberg; Berichte aus der Umweltinformatik; Shaker Verlag Aachen
- SCHÖPKE (2005) SCHÖPKE, R. (2005): Modellierungen komplexer Stoffsysteme auf Basis der kontinuierlichen Thermodynamik und unter Nutzung von Summenparametern; In: Wittmann, J.; Thinh, N.X. (Hrsg.): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Dresden; Berichte aus der Umweltinformatik; Shaker Verlag Aachen
- SCHÖPKE et al. (1980) SCHÖPKE, R.; WOLF, R.; BAUER, W.; WÜNSCHE, H. (1980): Aufbereitungsversuche zur Vorfiltration im WW Friedrichshagen -Versuchsbericht-; VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Cottbus 1980 - unveröffentlicht -
- SCHÖPKE et al. (1982) SCHÖPKE, R.; WOLF, R.; BAUER, W.; WÜNSCHE, H. (1982): Grundsätzliche Aufbereitungsmöglichkeiten von Neißewasser im Raum Görlitz zur Schaffung von Bemessungsparametern des WW Görlitz und des VEB Landskron-brauerei/Weinhübel; - Versuchsbericht- VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Cottbus - unveröffentlicht -
- SCHÖPKE et al. (1984) SCHÖPKE, R.; WOLF, R.; BAUER, W.; WÜNSCHE, H. (1984): Vervollkommnetes Verfahren und Technologie für die GWA Versuchsanlage Bln Friedrichshagen (Pilotversuche); VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Cottbus - unveröffentlicht -
- SCHÖPKE et al. (1985) SCHÖPKE, R.; WOLF, R.; BAUER, W.; WÜNSCHE, H. (1985): Versuchsbetrieb der GWA-Pilotanlage Neuzittau; VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Cottbus - unveröffentlicht -
- SCHÖPKE et al. (1990) SCHÖPKE, R.; BAUER, W.; WÜNSCHE, H. (1990): Verfahrenstechnische Untersuchungen im WW Frankfurt/O -Versuchsberichte; Ingenieurbüro PROWA Cottbus 1988/90 - unveröffentlicht -
- SCHÖPKE et al. (1999) SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; REGEL, R.; OUERFELLI, I.; STRIEMANN, A. (1999): Modellierung von durch periodisch schwankende Wasserstände gebildeten Elutionszonen im Uferbereich von Innenkippen; Wasser & Boden, 51/9
- SCHÖPKE et al. (2002) SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; PREUB, V.; STRIEMANN, A. (2002): Anwendung von Testfiltern nach Sontheimer zur Auswahl von Substraten für eine anaerobe Wasserbehandlung; gwf-Wasser/Abwasser 143 Nr.7-8, 586-591
- SIEBER (2001) SIEBER, H. (2001): Erarbeitung eines Lösungsvorschlages für den Aufbau einer biologischen Kultur zur Behandlung von Abwässern einer Schwelanlage; Diplomarbeit BTU Cottbus, LS Aufbereitungstechnik; -unveröffentlicht-
- SIGG & STUMM (1994) SIGG, L.; STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie; Zürich, 3. Auflage
- SIRIPINYANOND et al. (2005) SIRIPINYANOND, A.; WORAPANYANOND, S.; SHIOWATANA, J. (2005): Field-Flow Fractionation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: An Alternative Approach to Investigate Metal-Humic Substances Interaction; Environ. Sci. Technol. 39, pp. 3295-3301
- SKARK & ZULLEI-SEIBERT (2004) SKARK, C.; ZULLEI-SEIBERT, N. (2004): Schadstoffe in Klärschlämmen und Biokomposten; ATV-DVWK Bundestagung 15.-16.09 in Würzburg; Tagungsband; ATV-DVWK Hennef; ISBN 3-937758-22-4
- SONTHEIMER et al. (1985) SONTHEIMER, FRICK, FETTIG, HÖRNER, HUBELE, ZIMMER (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung; DVGW Karlsruhe
- SONTHEIMER (1988) SONTHEIMER, H. (1988): Das Testfilterkonzept, eine Methode zur Beurteilung von Wässern; In: Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12. April 1988 in Karlsruhe; DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn
- SONTHEIMER et al. (1989) SONTHEIMER, H.; HOBBY, R.; GIMBEL, R. (1989): Charakterisierung biologisch gereinigter Abwässer von Kommunen und der Zellstoffindustrie aus der Sicht der Trinkwasserversorgung; Abschlußbericht über das Forschungsprogramm 02-WT8657; BMFT und ARGE-Rhein 1986-1988, Mühlheim/Ruhr
- STEINBERG (2002) STEINBERG, C. (2002): Zur ökologischen Bedeutung von Huminstoffen; Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, <http://www.igb-berlin.de>

Verzeichnisse

- STENZ (2001) STENZ, G. (2001): Entwicklung eines Summenparameters für potenziell bioakkumulierbare Stoffe (PBS) im Abwasser; Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
- STUMM & MORGAN (1996) STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1996): Aquatic chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters; third edition John Wiley, New York
- TANG & MAYS (1998) TANG, A.; MAYS, L.W. (1998): Genetic Algorithms for Optimal Operation of Soil Aquifer Treatment Systems; Water Resources Management 12 (5):375-396, October 1998
- THIELKE (1972) THIELKE (1972): Entwicklung leistungsfähiger Grobfilter; PWT V5 VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Dresden - unveröffentlicht -
- TIPPING (1998) TIPPING, E. (1998): Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances; Aquatic Geochemistry 4: 3-48
- TIPPING & HURLEY (1992) TIPPING, E.; HURLEY, M.A. (1992): A unifying model of cation binding by humic substances; Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 56, Pages 3627-3641
- TIPPING et al. (1991) TIPPING, E.; WOOF, C.; HURLEY, M.A. (1991): Humic substances in acid waters; modelling aluminium binding contribution to ionic charge balance, and control of pH; Water Research Volume 25, Issue 18, Pages 425-435
- HGN (1985) VEB Hydrogeologie (1985): Hydrologischer Ergebnisbericht mit Vorratsnachweis Neu Zittau 1985; VEB HGN, BT Berlin - unveröffentlicht -
- VOBACH et al. (1977) VOBACH, V. GOTTSCHALDT, N. BEER, A. KLAUS, R. (1977): Ergebnisse der Eliminierungsanalyse, Teil 2: Ein Beitrag zur Theorie des organischen Stoffkomplexes; Acta hydrochemica et hydrobiologica 5 (1977) 4 S. 337-349
- VOGT et al. (2002) VOGT, C.; ALFREIDER, A.; LORBEER, H.; WÜNSCHE, L.; BABEL, W. (2002): Optimierter mikrobiologischer Abbau von Chlorbenzenen in In situ-Grundwasserreaktoren (SAFIRA); Grundwasser 7 (2002) 3, S.156-164
- VOIGT et al. (1985) VOIGT et al. (1985): Lösungsvorschlag für ein Siebttestgerät; NVe 51/80/85/III/14; VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Dresden, 31.12.1985
- VOIGT (1989) VOIGT, H.-J. (1989): Hydrogeochemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig 1989
- VOIGT et al. (1988) VOIGT; WINKLER, SCZIBILINSKI, THIEDE (1988): Arbeitsvorschrift und technische Dokumentation für Filtersiebttestgerät; NVe 51/80/86/III/16; VEB Projektierung Wasserwirtschaft (Prowa) BT Dresden, 28.02.1988
- VÖLKER et al. (1984) VÖLKER, E., BRAUCH, H.-J., SONTHEIMER, H. (1984): Charakterisierung organischer Wasserinhaltsstoffe durch Adsorptionsanalyse; Vom Wasser Bd.62
- VÖLKER & SONTHEIMER (1988) VÖLKER, E.; SONTHEIMER, H. (1988): Charakterisierung und Beurteilung von Kläranlagenabläufen aus der Sicht der Trinkwasserversorgung; gwf Wasser Abwasser 192 (1988) H.3
- WAGNER & HOYER (1975) WAGNER & HOYER (1975): Die Bestimmung von Huminsäuren und Ligninsulfonsäuren in Wässern; Vom Wasser Bd 45 (1975)
- WAGNER & NICELL (2002) WAGNER, M.; NICELL, J. A. (2002): Detoxification of phenolic solutions with horseradish peroxidase and hydrogen peroxide; Water Research Volume 36, Issue 16, September 2002, Pages 4041-4052
- WAGONER & CHRISTMAN (1998) WAGONER, D.B.; CHRISTMAN, R.F. (1998): Molar Masses and Radii of Humic Substances Measured by Light Scattering; Acta hydrochem. hydrobiol. 26(1998)3 186f
- WAYBRANT et al. (2002) WAYBRANT, K.R.; PTACEK, C.J.; BLOWES, D.W. (2002): Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: column experiments; Environmental Science & Technology, Vol. 36 No. 6, 2002, pp. 1349-1356
- WEIBE & WOLF (1991) WEIBE, K.; WOLF, A. (1991): Ergebnisbericht Neuzittau GWA 1987-1991 -Abbruchdokumentation-; Hydrogeologie Berlin-Brandenburg GmbH -unveröffentlicht-
- WERRES et al. (2001) WERRES, F.; BALSAA, P.; OVERATH, H. (2001): Nachweis von Industriechemikalien (HPS, BPS und SPS) im Oberflächenwasser; Acta hydrochemica et hydrobiologica, Volume 29, Issue 1, 2001. Pages: 16-21
- WICHMANN (1998) WICHMANN, K. (1998): Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe in der Grundwasseraufbereitung; gwf Wasser Special 139(1998) Nr.13
- WIGHTMAN et al. WIGHTMAN, P., G.; FEIN, J., B.; WESOLOWSKI, D., J.; PHELPS, T., J.; BÉNÉZETH, P.;

(2001)	PALMER, D., A. (2001): Measurement of bacterial surface protonation constants for two species at elevated temperatures; <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> , Volume 65, Issue 19, (1. November 2001), Pages 3657-3669
WINGRICH (2002)	WINGRICH, H. (2002): Bemessung und Betrieb von Anlagen zur Grundwasseraufbereitung; <i>Dresdner Berichte 20</i> ; Institut für Siedlungs- und Industrieressourcenwirtschaft der TU Dresden
WOLKERSDORFER & YOUNGER (2002)	WOLKERSDORFER, C.; YOUNGER, P.L. (2002): Passive Grubenwasserreinigung als Alternative zu aktiven Systemen; <i>Grundwasser 7</i> (2002) 2, S.78-86
WORCH (1993)	WORCH, E. (1993): Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe; <i>Vom Wasser</i> , 81, 289-297 (1993)
WORCH (2000)	WORCH, E. (2000): Adsorptionsprozesse zur Wasseraufbereitung - neuere Aspekte der Prozessmodellierung; SFB 193 - Biologische Abwasserreinigung 13; Technische Universität Berlin
ŽAČEK & ŠORM (1981)	ŽAČEK, L. ŠORM, I. (1981): Neue Analysenverfahren der Wasserchemie; <i>HYDROCHEMIKA</i> 81, Bratislava
ŽAČEK & ŠORM (1982)	ŽAČEK, L. ŠORM, I. (1982): Zusammensetzung der Huminstoffe und Wahl der entsprechenden Aufbereitungstechnologie (Ue1190/7); <i>Vorträge Warna 15/16</i> . 09.1982 Bd 2
ZHANG & GRATTONI (1998)	ZHANG, Y.; GRATTONI, C.A. (1998): Comment on "Precipitation kinetics of calcite in the system CaCO ₃ -H ₂ O-CO ₂ : the conversion to CO ₂ by the slow process H ⁺ + HCO ₃ ⁻ - CO ₂ + H ₂ O as a rate limiting step" by W. Dreybrodt, L; <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> , Volume 62, Issues 23-24, (December 1998), Pages 3789-3790
ZIECHMANN (1980)	ZIECHMANN, W. (1980): <i>Die Huminstoffe</i> ; Verlag Chemie Weinheim
ZIECHMANN (1996)	ZIECHMANN, W. (1996): <i>Huminstoffe und ihre Wirkungen</i> ; Spektrum Verlag Heidelberg Berlin Oxford

16 Abkürzungen und Symbole

Größe	Einheit	Pkt.	Bedeutung
A ⁻		4	Säureanion einer Brønstedt-Säure
A _F	m ²	7	Filterfläche, Strömungsquerschnitt
a _i	1		Aktivität des Stoffes i
AOS	mg/L		A ktivkohleadsorbierbarer O rganischer S chwefel
AOX	mg/L		A ktivkohleadsorbierbare O rganische H alogene
app		4.1	scheinbar (apparent) Konstanten
Ar-OH			phenolische Säurefunktionen
BCF	1	2.2.4	Biokonzentrationsfaktor
Bo	1	7	Bodenstein-Zahl
BSB _t	mg/L O ₂		B iochemischer S auerstoff b edarf nach t Tagen (meist t=5)
BV	m ³	7	Bettvolumen
c	mol/L		Konzentration
c*	2,998·10 ⁸ m/s	9.2.1	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
CDOC	mg/L C	2.3.5	hydrophiler Anteil am DOC
c _p (d ₅)	1/m	8	absiebbare Partikelkonzentration bei d ₅
CSB	mg/L O ₂		C hemischer S auerstoff b edarf (Oxidation mit Dichromat)
d ₅₀	mm	7	Mediane Korngröße
D _f	m ² /s	7	molekularer Diffusionskoeffizient
d _K	mm	7	Teilchendurchmesser
D _L	m ² /s	7	axialer Diffusionskoeffizient

Verzeichnisse

Größe	Einheit	Pkt.	Bedeutung
DOC	mg/L		gelöster organischer gebundener Kohlenstoff
d_p	mm	8	Teilchendurchmesser eines abzusiebenden Partikels
d_p	mm	7	Durchmesser einer Zylinderpore
d_S	mm	8	Porenweite eines Siebes
d_w	mm	7	mittlerer Korndurchmesser
E_A	kJ/mol	6	Aktivierungsenergie
E_H	mV		Redoxpotenzial gegen Normalwasserstoffelektrode
E_L	1	9	Extinktion bei Schichtlänge L
EOX	mg/L		Ex trahierbare O rganische H alogene (X =Cl, Br, J)
E_p	1, %	9	Parameter für die mittlere Abweichung von der Linearität
E_λ	1/m	9	Extinktionskoeffizient bei Wellenlänge λ
F	96,485 As/mol	4.1	Faradaykonstante
f	1		Aktivitätskoeffizient
F(t)		7	Verweilzeitsummenfunktion
FA			Fulvinsäuren
f_L	1	7	Tortuosität, Umwegfaktor
FP	h/m	7	Filtrationsparameter
g	9,81 m/s ²	7	Erdbeschleunigung
g	kJ	3	freie Enthalpie
G	kJ/mol	3	molare freie Enthalpie
GWBR			Grundwasserbeobachtungsrohr
h	$6,625 \cdot 10^{-34} \text{ W s}^2$	9.2.1	Planck'sches Wirkungsquantum
H	m	7	durchgeflossene Wassersäule
h	kJ	3	Enthalpie
H	kJ/mol	3	molare Enthalpie
HA		4	Brønstedt-Säure
HA			Huminsäuren, <i>humic acid</i>
HCB			Hexachlorbenzol
h_f	m	7	Filterwiderstand
H_K		8	Kolmationspunkt
HOC	mg/L C	2.3.5	nicht chromatographisch erfassbarer DOC
HPLC		2.3.4	Hochdruckflüssigchromatografie
H_R	m	8	Wasserstand im Messrohr
I		9	Intensität eines Lichtstrahles
int		4.1	chemischer (intrinsic) Term
j	mol/s	7	Stoffstrom
K			Gleichgewichtskonstante
KAK	mmol/kg		K ationen a ustausch k apazität
$K_{B/S,pH}$	mmol/L		B ase-/ S äurekapazität bis zum Ziel- pH
K_d	L/kg	5	Verteilungskoeffizient
K_{DOC}	1	5	Verteilungskoeffizient mit dem gelösten organischen Kohlenstoff
K_{DOM}	1	5	Verteilungskoeffizient mit dem gelösten organischen Material
k_f	m/s	7	Durchlässigkeitsbeiwert
k_i		6	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion i
K_{OC}	1	5	Verteilungskoeffizient auf den organischen Kohlenstoffgehalt bezogen
K_{OM}	1	5	Verteilungskoeffizient auf die Masse organischer Substanz bezogen
KRT	1, %	3.3.4	Anpassungskriterium

Größe	Einheit	Pkt.	Bedeutung
K_S		4	Säurekonstante, Protolysekonstante
L	m	7	Schichtlänge, -höhe oder Fließstrecke
LC-OCD		2.3.5	Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection
$\log K_{OW}$	1		Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser
L_{SB}	m	8	Siebzone
M	g/mol	3	Molmasse
M_{eq}	g C / mol	4	Molmasse eines Äquivalentes bezogen auf deren organischen Kohlenstoff
m_{Pr}	kg	7	Probemasse
n	mol		Objektmenge
n_{cell}	1	7	Anzahl der Zellen
NOM	mg/L		Natural Organic Matter
n_P	1, %	7	Porenvolumen, Porosität, effektives Porenvolumen
OC	mg/L		organischer Kohlenstoff, O rganic C arbon
O_F	m^2/m^2	7	Kornoberfläche auf die Filterfläche A_F normiert
O_{ges}	m^2	7	Kornoberfläche einer Filterschüttung
O_{sp}	m^2/kg	7	Spezifische Kornoberfläche
Oxidierbarkeit (CSV-Mn)	mg/L O_2		Oxidierbarkeit (unvollständige Oxidation mit Permanganat)
P		4.3	elektrischer Term in Modell V
p'	1	2.3.3	Polaritätsindex
PAK			P olycyclischen A romatischen K ohlenwasserstoffe
PBS	mg/L	2.3.4	P otenziell B ioakkumulierbare S toffe
PCB			P olychlorierte B iphenyle
Pe	1	7	Pecllet-Zahl
pK	1		negativer dekadischer Logarithmus einer Gleichgewichtskonstante
POC	mg/L C	2.3.5	partikulärer gebundener organischer Kohlenstoff
q	mol/kg	5	Beladung
Q_F	m^3/h	7	Durchfluss
Q_{TOT}		4	relativer Titer
R	8,314 J/(K·mol)	4.1	Gaskonstante
R^2			Regressionskoeffizient
R-COOH			carboxylische Säurefunktion
Re	1	7	Reynoldszahl
REV	dm^3	7	Repräsentatives Elementarvolumen
REZ	h	7	repräsentative Elementarzeit
r_h	mol/($m^3 \cdot s$)	7	homogene Reaktionsgeschwindigkeit (im Porenraum)
r_o	mol/($m^2 \cdot s$)	7	heterogene Reaktionsgeschwindigkeit
R_{O_2}	mg/($m^2 \cdot h$)	11	integrale Sauerstoffzehrungsgeschwindigkeit
S	1	7	Sortierung
S		5	Surface, Oberflächenbindungsplatz
s	J/K	3	Entropie
S	J/(K·mol)	3	molare Entropie
SAK_{254}	m^{-1}		S pektraler A bsorptionskoeffizient bei $\lambda = 254$ nm
Sc		7	Schmidt-Zahl
Sh	7	7	Sherwood-Zahl
<i>shift</i>		7	Transportschritt
S_K	1/mm	7	Schiefe
T		4.1	absolute Temperatur
TCDD, TCDD			Dioxinspecies
TEF	1	2.2.3	Toxic Equivalency Factor

Verzeichnisse

Größe	Einheit	Pkt.	Bedeutung
t_{eff}	h	7	effektive Kontakt- oder Verweilzeit
Temp	°C		Temperatur
t_F	h	7	fiktive Verweilzeit, Raumzeit
TOC	mg/L		gesamter organischer gebundener Kohlenstoff
TOX	mg/L		T otale O rganisch Halogene (X =Cl, Br, J)
TWR		2.3.6	Trinkwasserrelevante Stoffe
U	1	7	Ungleichförmigkeit
uS		2.3.2	unpolare Stoffe
UV/VIS			Spektrometrie im ultravioletten und sichtbaren Licht
v_A	m/h	7	Abstandsgeschwindigkeit
v_f	m/h	7	Filtergeschwindigkeit
$V_{M,i}$	L/mol	5.3	Molvolumen von i
VOC		6	flüchtiger organischer Kohlenstoff
V_R	m ³	7	Reaktorvolumen
V_W		7	Volumen der flüssigen Phase (Wasser)
WEH		2.3.3	Lösungsmittelgemische aus Wasser, Ethanol und Hexan
WWR		2.3.6	Wasserwerksrelevante Stoffe
$x_{X,W}$	1	5	Molenbruch des Stoffes X im Wasser
y		3.1	Zustandsgröße
y		3.3	konzentrationsäquivalenter Messwert
Y		3	partielle molare Größe
z	1		Phasenverhältnis flüssig/fest
ρ_{SS}	kg/dm ³	7	Korn-(Feststoff-)dichte
Φ_X	1	5.3	Volumenanteil
α	m	7	Dispersivität
α	1, %	4	Dissoziationsgrad
β	m/s	7	Stoffübergangskoeffizient
β		4.1	Pufferung
χ	1, %	8	Durchgangswahrscheinlichkeit eines Partikels
χ	1	5.3	Flory-Parameter
δ	mm	7	Diffusionsschicht
ε	h·m	8	Parameter in der Beschreibung des Siebwiderstandes
$\varepsilon_{\text{int}}(i)$	m ² /(mol·nm)	9	Integraler spezifischer Extinktionskoeffizient der Absorptionsbande i
ε_{254}	m ² /mol	9	spezifischer Extinktionskoeffizient bei $\lambda=254\text{nm}$ oder Aromatizität
ε_λ	m ² /mol	9	spezifischer Extinktionskoeffizient bei λ
γ	h/m	8	Kolmationsbeiwert
η	1,0 · 10 ⁻³ Pa·s (20°C)	7	dynamische Viskosität
$\kappa\varepsilon$		4.1	Kapazität einer elektrischen Doppelschicht
λ	nm	9	Wellenlänge
λ_L	1/m	7	Filterlängenkoeffizient
λ_t	1/s	7	Zeitkonstante
μ	kJ/mol	3	chemisches Potenzial
ν	Hz	9	Frequenz des Lichtes
ν	1,3 · 10 ⁻⁶ m ² /s (10°C)	7	kinematische Viskosität
ν_A	1	3	Stöchiometrikoeffizient für die Komponente A
ρ		3	Dichteparameter, -funktion

Größe	Einheit	Pkt.	Bedeutung
$\rho(t)$		7	Verweilzeitdichtefunktion
σ		4.1	Oberflächenladung
σ_{θ}^2		7	Varianz der Verweilzeitfunktion
$\zeta_{\text{Temp}}(\text{Temp})$		6	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
$(\text{HS}^-)_{\text{aq}}$		12.2	gelöstes Huminsäureanionenäquivalent
$(\text{HS-H})_{\text{s}}$		12.2	festes Huminsäureäquivalent

17 Abbildungen

Abb. 1-1:	Blockschema eines kontinuierlich durchströmten Reaktors	1
Abb. 1-2:	Blockschema für die Errichtung einer Wasserbehandlungsanlage	2
Abb. 2.1-1:	Größenspektrum von Wasserinhaltsstoffen mit Verweisen auf Analytik und Aufbereitungstechnologien	3
Abb. 2.2-1:	Charakterisierung niedermolekularer unpolarer organischer Stoffe durch Darstellung in der $\log K_{\text{OW}}$ -Molmasse-Ebene, mit PAK=Polycyclische Aromaten, PCB=Polychlorierte Biphenyle, HCB= Hexachlorbenzol, TCDD=Dioxinrepräsentant	10
Abb. 2.2-2:	Stoffschema mit dem Lipophiliefenster für ökotoxikologische Relevanz	10
Abb. 2.2-3:	Erweiterung der Stoffsystematisierung auf hochmolekulare Stoffe	11
Abb. 2.3-1:	Interpretation eines LC-OCD -Chromatogrammes (nach HUBER 2003)	15
Abb. 2.3-2:	Einteilung von Rohwässern in wasserwerksrelevante und trinkwasserrelevante Stoffe (nach VÖLKER & SONTHEIMER 1988)	17
Abb. 3.2-1:	Beispiel eines Stoffkontinuums mit Einzelstoffen	22
Abb. 3.2-2:	Einfache Stofftrennungen in Kontinuen (links) und zweifache Stofftrennung (rechts).	22
Abb. 3.2-3:	Überlappende Wirkungsbereiche zweier unspezifischer Detektionen 1 und Detektion 2.	23
Abb. 3.3-1:	Gestaffelte Fraktionierung einer zweidimensionalen Stoffverteilung und Projektion auf eine eindimensionale Dichte- und Summenfunktion der Eigenschaft 1	25
Abb. 3.3-2:	Geometrische Reihenfolge der Gleichgewichtskonstanten (Faktor 10^1)	28
Abb. 3.3-3:	Geometrische Reihenfolge der Gleichgewichtskonstanten (Faktor 10^2)	28

Abb. 3.3-4:	Geometrische Reihenfolge der Gleichgewichtskonstanten (Faktor 10^4)	29
Abb. 3.3-5:	Lineares Prozessmodell mit nichtlinearen Ansatzfunktionen	30
Abb. 4.1-1:	Inverse Titrationskurve eines einbasischen Säureanions mit Säure und Darstellung des Konzentrationsverhältnisses Säureanion/Gesamtsäure	35
Abb. 4.1-2:	Inverse Titrationskurven von äquimolaren Säuregemischen mit $\Delta pK_S=1$ (links) und $\Delta pK_S=3$ (rechts)	36
Abb. 4.1-3:	Darstellung einer Titrationskurve mit verbreitertem Pufferbereich aus 4 Pseudokomponenten	37
Abb. 4.1-4:	Zweischichtmodell mit Analogie zu einem aufgeladenen Kondensator	37
Abb. 4.2-1:	Vergleich von nachgerechneten Daten aus der Literatur (RITCHIE et al. 2003) mit den auf ein chemisches Modell übertragenen Daten	42
Abb. 4.2-2:	Anpassungsergebnis für die Darstellung einer Titrationskurve durch zwei Säuren (Ansatzfunktionen)	42
Abb. 4.2-3:	Verteilung der Säureanionen in Abhängigkeit von $\lg K$ und bei verschiedenen pH-Werten (links) und die daraus berechnete Titrationskurve (rechts)	44
Abb. 4.3-1:	Linienspektrum der pK_S in den Modellen V und VI mit den zugeordneten Verteilungsfunktionen und der nach Pkt.4.2.1 berechneten Verteilung	47
Abb. 4.3-2:	Kombination der zweizähligen Kationenbindungsplätze im Modell V (links) TIPPING (1998) und Kombinationen zu zweizähligen (mitte) und dreizähligen (rechts) Bindungsplätzen. Die unterschiedliche Häufigkeit im Modell VI ist durch Strichstärken angedeutet. (TIPPING 1998)	48
Abb. 4.3-3:	Berechnete Titrationskurve und Anpassung an ein Ersatzsystem	52
Abb. 4.3-4:	Linienspektrum der angepassten Beispielsrechnung (blau) und Ergebnis des 2. Anpassungsschrittes (rot). Die zugehörige hypothetische Verteilungsfunktion ist als Hintergrundfläche skizziert.	52
Abb. 4.3-5:	Vergleich verschiedener Datensätze für das Modell V nach Anpassung an das vereinfachte Modell	53
Abb. 4.3-6:	Summenkurve der calciumbindenden sauren Oberflächengruppen (einzählige fett unter der Kurve, zweizählige über der Kurve). Die Verteilung von Calciumkomplexen ist für drei verschiedene Bedingungen als Fläche skizziert.	55

Abb. 4.3-7:	Titrationenkurven von 4 mmol/L Huminsäure im Gleichgewicht mit unterschiedlichen Calciumkonzentrationen	55
Abb. 4.3-8:	Termschema der Liganden und Liganden-Calciumkomplexe für den Datensatz <i>mean</i> (Modell V)	57
Abb. 5.2-1:	Interpolation einer Isotherme durch mehrere Freundlich-Isothermen	62
Abb. 5.2-2:	Beispielanpassung TBA und MtBE an Adsorberharz in doppeltlogarithmischer Darstellung mit logarithmischer Fehlerangabe	62
Abb. 5.3-1:	Lage der Testsubstanzen in der log K_{OW} -Molmassen-Ebene (nach Abb. 2.2-2, bioakkumulierbarer Bereich hervorgehoben)	69
Abb. 5.3-2:	Strukturformeln der als reaktive Tracer ausgewählten Farbstoffe	69
Abb. 6.1-1:	Energieschema einer chemischen Reaktion ($\nu_i=1$) mit Übergangskomplex und der molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	71
Abb. 6.1-2:	Folge von Reaktionen, ggf. auch mit Gleichgewichten	72
Abb. 6.1-3:	Parallel verlaufende Reaktionen in einem homogenen und einem Mehrkompartimentensystem.	72
Abb. 6.1-4:	Temperaturfunktionen ζ_{Temp} bezüglich $Temp_0=10^\circ C$ in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie E_A	73
Abb. 6.2-1:	Verschiedene pH-Funktionen und die von DGFZ/BTUC (2003) zur Modellierung der Sulfatreduktion im Grundwasser ausgewählte Funktion	78
Abb. 6.2-2:	Transformation von zwei Substraten A und B zum Biomasseprodukt C	80
Abb. 7.1-1:	Vergleich eines Infiltrationsbeckens (gesättigte Strömung) mit einem Druckfilter	82
Abb. 7.1-2:	Schema eines abwärts betriebenen (Druck-) Filters	82
Abb. 7.1-3:	Prozesse bei der gesättigten Strömung durch ein Porensystem	84
Abb. 7.2-1:	Übertragung eines gesättigt durchströmten Reaktors auf die Prozessmodelle einer idealen Kugelschüttung und eines Rohrbündels	87
Abb. 7.2-2:	Siebkurven von körnigen Materialien, (Filtermaterial 1/2 mm grün)	88
Abb. 7.3-1:	Filmdiffusion an der Phasengrenzfläche eines sich lösenden Stoffes	94
Abb. 7.3-2:	Zusammenstellung von Berechnungsansätzen für die Sherwood-Zahl in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl und Auswahl von $Sh(eff)$	96

Abb. 7.4-1:	Rohrreaktor (oben) und Rohrbündelreaktor aus drei idealen Stromröhren (unten)	100
Abb. 7.4-2:	Rührstufenmodell	101
Abb. 7.4-3:	Ideale Verweilzeitfunktion eines Rohrreaktors mit Rückvermischung	103
Abb. 7.5-1:	Elektronenmikroskopische Einblicke in das Korngefüge von alkalisch reagierenden Sanden in die saures Tagebauseewasser eingeströmt ist, nach BTUC (2002a)	105
Abb. 7.5-2:	Stabilitätsdiagramm der definierten Kolloidaggregate für eingezeichnete Isolinien der Kolloidkonzentration	106
Abb. 7.5-3:	Einordnung des organischen Anteils des Porengels in die Stoffsystematik nach Molekülgröße und Polarität	108
Abb. 7.5-4:	Freie Standardenthalpien $\Delta_R G^0$ für verschiedene Wechselwirkungen im Vergleich zur Aktivierung mikrobiologischer Reaktionen und Elektronen	110
Abb. 7.7.1:	Standardanordnung einer Testfilteranlage ohne technisches Zubehör (Kreislaufanlage)	116
Abb. 7.7-2:	Testfiltersystem als Differenzialreaktor, als offene Filteranlage und als Kreislauffilterkaskade nach MÄLZER et al. (1992)	117
Abb. 8.1-1:	Absieben von kugelförmigen und irregulären Partikeln auf nacheinandergeschalteten Siebebenen.	121
Abb. 8.1-2:	Schema einer Partikelgrößenverteilung vor und nach Siebstapeln mit Kennzeichnung der sicher abgesiebten, der sicher durchgehenden und der partiell zurückgehaltenen Partikel (Tiefenfiltration).	122
Abb. 8.1-3:	Lineare Abnahme der Filtergeschwindigkeit, bzw. v_f/h_f in Abhängigkeit von der durchgesetzten Suspensionsmenge H (Invasionsphase)	123
Abb. 8.1-4:	Bildung eines Sekundärfilters	124
Abb. 8.1-5:	Kolmationsphase	125
Abb. 8.1-6:	Beschreibung des Sieb-/Filterwiderstandsanstieges durch eine Hyperbel	126
Abb. 8.2-1:	Versuchsanordnung ohne Stativ (nach KOCH et al. 2002)	128
Abb. 8.2-2:	Versuchsanordnungen für Filtertests	130

Abb. 8.3-1:	Bereich der Kolmationspunkte in Abhängigkeit von der Maschenweite des verwendeten Siebes (Spreewasser nach SCHÖPKE et al. 1985 und SCHÖPKE 1989)	133
Abb. 9.1-1:	Interpretation der Konzentration von Absorptionseinheiten (~flächen)	135
Abb. 9.1-2:	Typisches Huminspektrum (alkalisches Kippensandeluat)	136
Abb. 9.2-1:	Überlagerung von zwei gleichen Banden $N1$ und $N2$ zur resultierenden Bande <i>Summe</i> mit Kennzeichnung charakteristischer Punkte	141
Abb. 9.2-2:	Interpretation der Überlagerung von zwei sich noch überlappenden gegeneinander verschobenen Elementarbanden als eine verbreiterte Elementarbande	142
Abb. 9.2-3:	Fehlinterpretation zweier gegeneinander verschobenen Banden	142
Abb. 9.2-4:	Spektrensteilheit m und relative Abweichung von der Geraden $E_{p\%}$ für ein Huminsäurespektrum aus zwei sich überlagernden Banden, in Abhängigkeit vom Verhältnis der Extinktionsmaxima und der Spektrenbreite $diff^2$	144
Abb. 9.3-1:	UV-Spektren von Phenol, Naphthen und Anisol und deren Zerlegung in Elementarbanden	145
Abb. 9.3-2:	UV-Spektren von Kaliumhydrogenphthalat und Anthron und deren Zerlegung in Elementarbanden	145
Abb. 9.3-3:	Zusammenhang zwischen Wellenlänge und integralem Extinktionskoeffizienten der Elementarbanden aus Einzelstoffspektren. (bezogen auf die Stoffkonzentration)	146
Abb. 9.3-4:	Elementarbandenzerlegung eines Grundwasserspektrums (pH=6,78; Fe=50mg/L enteisent; DOC=6,8mg/L).	147
Abb. 9.3-5:	Darstellung der Elementarbanden als Energieniveaus im Vergleich mit dem natürlichen Spektrum des Grundwassers (GW)	148
Abb. 10.1-1:	Detektierte Stoffbereiche als orientierende Darstellung von Aromatizität gegen die Molmasse (DGFZ/BTUC 2003)	149
Abb. 10.1-2:	Unterschiedliche Betrachtungsweise eines zweidimensionalen Stoffkontinuums durch die LC-OCD-Chromatografie und den Adstest als Projektionen auf die Achsen (Blockpfeile).	150
Abb. 10.1-3:	Darstellung der Verteilung unpolarer Stoffe (Dichtefunktionen) in natürlichen Wässern	151

Abb. 10.1-4:	Dichteverteilungen der Elementarbanden nach dem Polaritätsindex p' für ein nichtkontaminiertes Grundwasser	151
Abb. 10.1-5:	Elementarbandenzerlegung der Fraktion WEH2 ($p'=8,5$)	152
Abb. 10.1-6:	Unpolare Kontamination im Grundwasser	152
Abb. 10.1-7:	Dichteverteilungen der Elementarbanden nach dem Polaritätsindex p' für das Kippengrundwasser des Skadodamms	153
Abb. 10.1-8:	Elementarbandenzerlegung des Kippengrundwassers und der Fraktion WEH2 ($p'=8,5$)	153
Abb. 10.1-9:	Spektren und Elementarbandenzerlegung der unpolaren Anteile vom Kippengrundwasser	153
Abb. 10.1-10:	Darstellung der Dichtefunktion für die Summe der Elementarbanden B1 bis B3 für einzelne Abwässer	154
Abb. 10.1-11:	Grafische Auswertung der LC-OCD-Untersuchung des Senftenberger Sees vom 16.07.03 (Angaben in mg/L DOC)	155
Abb. 10.1-12:	Saures Tagebauseewasser aus dem RL111	156
Abb. 10.1-13:	Vergleich der integralen molaren Extinktionskoeffizienten von untersuchten Proben und Einzelstoffen für B1-B3 (blau) und B2-B3 (rot)	157
Abb. 10.2-1:	Schematische Darstellung der Wirkungsbereiche von Aktivkohle- und Flockungsbehandlung (analog Pkt. 2.2.5)	160
Abb. 10.2-2:	Darstellung von Behandlungsprozessen nach HUBER (2004)	161
Abb. 10.2-3:	Schematischer Vergleich der toxikologisch relevanten bioakkumulierbaren Stoffe mit den für die WWR und TWR definierten Prozesse und den aus einem Rohwasser erhaltenen WWR und TWR	161
Abb. 11.1-1:	Schema von Grundwasseranreicherung GWA und Uferfiltration in der Spreeniederung von Neu Zittau bei Erkner, (West-Ost-Schnitt entlang der Pegelreihe <i>Sandbecken</i>)	163
Abb. 11.1-2:	Charakteristische Konzentrationsprofile nach der Verweilzeit im abströmenden Infiltrat (nach Entwurf WAPRO 1.17, 1989)	164
Abb. 11.1-3:	Entwicklung einer <i>Huminwolke</i> zwischen dem Sandbecken und dem Fassungsbrunnen	166
Abb. 11.3-1:	Abscheidung und Remobilisierung von Porengel in Langsamfiltern	169

Abb. 11.3-2:	Reaktionsmodell für die Wechselwirkungen Porenlösung/Porengel im Filter	170
Abb. 11.3-3:	Stationäre Konzentrationsprofile für 10°C und 25°C	172
Abb. 11.3-4:	Anaerobphase nach Temperaturerhöhung (Δt ist als Δ shift angegeben)	173
Abb. 11.3-5:	Spurenstoffmobilisierung bei niedrigen Redoxpotenzialen	174
Abb. 12.1-1:	Infiltrationsanlage INFILT [®] quer zur Grundwasserströmung und Aufsicht	175
Abb. 12.1-2:	Wechselwirkungen zwischen Porengel und Porenwasser im Untergrundreaktor zur Sulfatreduktion (vereinfacht entsprechend Abb. 11.3-2)	176
Abb. 12.1-3:	Häufigkeitsverteilungen der Ionenprodukte (IP) von Siderit, Eisensulfid und elementarem Schwefel im Grundwasser der Versuchsanlage	177
Abb. 12.1-4:	LC-OCD-Ergebnisse für das behandelte Grundwasser Nr.3	180
Abb. 12.1-5:	Behandeltes Grundwasser unter Eisenmangel und Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Porengel (2 ähnliche Proben zusammengefasst, darunter Nr.4)	180
Abb. 12.1-6:	Verteilung der UV-absorbierenden unpolaren Stoffe aus den Adstests	181
Abb. 12.1-7:	Veränderungen der UV-Spektren im behandelten Grundwasser nach einem pH-Sprung (Messstelle B9/4)	182
Abb. 12.1-8:	Bandenstruktur der aus dem GWL mobilisierten Huminstoffe in Abhängigkeit vom pH-Wert (ein Versuch von vier Parallelversuchen)	183
Abb. 12.1-9:	Mittlere Bereiche des behandelten Grundwassers im Südanstrom des Senftenberger Sees mit der alkalisch löslichen Fraktion des korrespondierenden Porengels nach Anlage 8 (Angabe der DOC in mg/L)	183
Abb. 12.1-10:	Sulfatreduziertes Tagebauseewasser (RL111) nach dem Anaerobfilter (DOC als Zahlenangabe)	184
Abb. 12.1-11:	Aerob biostabilisiertes Wasser nach der Sulfatreduktion	185
Abb. 12.1-12:	Veränderungen bei der aeroben Stabilisierung des sulfatreduzierten Wassers als Zusammenfassung der Abb. 12.1-10 und Abb. 12.1-11.	185
Abb. 12.2-1:	Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Grundwasserleiter durch alkalisches Grundwasser neben einer Ascheklarwasserinfiltration	186

Abb. 12.2-2:	Verteilungsfunktionen für DOC und E_{254} des in Pkt.12.1.1 beschriebenen pleistozänen Grundwasserleiters	190
Abb. 12.3-1:	Darstellung der <i>Entwicklung</i> aquatischer Huminstoffe nach HUBER (2003)	191
Abb. 12.3-2:	Titrationenkurven des Pyrolyseabwassers und der Sodalösung mit jeweils deren ersten Ableitungen	192
Abb. 12.3-3:	Vergleich der UV-Spektren vom Abwasser, vor- und nach dem biologischen Abbau	193
Abb. 12.3-4:	Elementarbanden des Pyrolyseabwassers während der Laborbelebung	194
Abb. 12.3-5:	Überlagerte Zusammenstellung der LC-OCD-Ergebnisse der Schwarzlauge, des Schwelabwassers und Vergleich mit dem alkalischen Kippensandeluat. (Angaben in mg/L C)	195
Anlage 3:		
Abb. 1:	Zusammengestellte Reaktionswege für die Methangärung und Sulfat-reduktion	3
Anlage 5:		
Abb. 1:	Wärmemigration im durchströmten Grundwasserleiter	1
Abb. 2:	Definition des GWL mit Wärmemigration	3
Abb. 3:	Zusammenhang zwischen der Dämpfung und der Zeitverschiebung bei den Grundwasseranreicherungsversuchen Neu Zittau (SCHÖPKE et al. 1985)	6
Abb. 4:	Dispersivitäten α_L [m] im Infiltratstrombereich	7
Anlage 6:		
Abb. 1:	Angewandte Wichtungsfunktion nach KOCH et al. (2002)	2
Abb. 2:	Konstruktion des Spektrums für Rhodamin B aus Messungen unterschiedlicher Verdünnung	2
Anlage 7:		
Abb. 1:	GWA-Vertikalpassage	1
Abb. 2:	Betriebsregime von Sickerbecken	3

Anlage 8

Abb. 1:	Ablaufalgorithmus für einen Elutionsschritt	1
Abb. 2:	Elution/Titration mit der REV-Fluidzirkulationsanlage: Materials eines bergbaubeeinflussten Wasser führenden Grundwasserleiters. Die Beschriftungen kennzeichnen die entnommenen Proben.	2
Abb. 3:	Zusammenstellung der scheinbaren Löslichkeitsprodukte für DOC und E_{254} in Abhängigkeit vom ausgetragenen DOC für den pleistozänen GWL (BM06)	3
Abb. 4:	Zusammenhang zwischen dem DOC und der Summe der integralen Extinktionskoeffizienten (mit der Probenbezeichnung gekennzeichnet)	4

18 Tabellen

Tab. 2.1-1:	Zusammensetzung von Huminstoffen, getrennt nach Fulvin-(FA) und Huminsäuren (HA) in Masse-%, nach Zusammenstellung von STEINBERG (2002)	4
Tab. 2.1-2:	Anteil funktioneller Gruppen in Huminstoffen, getrennt nach Fulvin- und Huminsäuren [mmol/kg] nach Recherchen von STEINBERG (2002)	5
Tab. 2.1-3:	Summenparameter für organische Stoffe mit direktem stofflichen Bezug	5
Tab. 2.1-4:	Auswahl von Summenparametern die nur bestimmte Eigenschaften organischer Stoffe erfassen.	6
Tab. 2.3-1:	Zur Eliminierungsanalyse konzipierte stationäre Phasen	12
Tab. 2.3-2:	Lösungsmittelgemische (WEH) zur schrittweisen Elution von an unpolaren Oberflächen angereicherten organischen Stoffen (nach KOCH et al. 2002).	14
Tab. 2.3-3:	Pseudokomponenten des LC-OCD -Chromatogrammes	16
Tab. 3.3-1:	Charakteristische Eigenschaften (Y) von Komponenten und Pseudokomponenten	26
Tab. 4.2-1:	Daten für die Verteilungen einer aquatischen Huminsäure aus dem Satilla River (Südost Georgia/USA)	44
Tab. 4.3-1:	<i>intrinsic</i> – Konstanten aus TIPPING et al. (1991)	45
Tab. 4.3-2:	Sterische Parameter von Huminmolekülen	48

Tab. 4.3-3:	Parameter für das Modell VI nach TIPPING (1998)	49
Tab. 4.3-4:	Zusammenstellung von Parametern der Titrationskurven (nach TIPPING & HURLEY 1992, Tab.4)	49
Tab. 4.3-5:	Definierte Pseudokomponenten und deren berechnete pK_S	50
Tab. 4.3-6:	Zweizählige Pseudokomponenten und deren pK_{Ca} und Beispiele für die Reaktionsdefinitionen	50
Tab. 4.3-7:	Ausgangswasser für die Titrations mit dem Datenset für "mean"	51
Tab. 4.3-8:	Anpassungsergebnisse an das Ersatzsystem von Datensätzen des Modells V aus TIPPING & HURLEY (1992)	53
Tab. 4.3-9:	Mittlere repräsentative Komplexbildungskonstanten.	54
Tab. 5.2-1:	Aus den Freundlich-Isothermenparametern übertragene Langmuirdaten	62
Tab. 5.3-1:	Von GEORGI (1998) recherchierte Konstanten der Gl.(5.3-16)	66
Tab. 5.3-2:	Auswahl der Testsubstanzen nach ihren Eigenschaften an C_{18} -Säulen	70
Tab. 6.2-1:	Zusammenstellung von Aktivierungsenergien verschiedener Bakteriengruppen	77
Tab. 6.2-2:	rH_2 -Bereiche anaerober Prozesse nach KÖHLER & VÖLSGEN (1998).	79
Tab. 7.1-1:	Übergang zwischen natürlichen und technischen Filtrationen über körnige Medien	83
Tab. 7.2-1:	Konstanten der Gleichung (7.2-16)	90
Tab. 7.5-1:	Komponenten des Porengels (erweitert nach FLEMMING & WINGENDER 2000)	107
Tab. 7.6-1:	Einsatzbereiche der Filtrationsverfahren zur Grundwasseraufbereitung	112
Tab. 7.6-2:	Aktivierungsenergien und Strömungseinfluss der Filtrationsverfahren	115
Tab. 7.7-1	Dimensionierung von Testfiltersystemen	118
Tab. 7.7-2:	Stoffübergangsdaten der Testfilter nach Pkt. 7.3.3.2	120
Tab. 8.2-1:	Beispiel einer Messung	129
Tab. 8.2-2:	Abmessungen von Testfiltern aus Bohrkernen (KOCH et al. 2002)	130

Tab. 9.2-1:	Ergebnisse der Beispielrechnungen	143
Tab. 9.3-1:	Bandenparameter von Einzelstoffen	146
Tab. 9.3-2:	Typische Elementarbanden für natürliche Wässer und untersuchte Abwässer	147
Tab. 10.1-1:	Auswertung von Daten aus DGFZ/BTUC (2003)	157
Tab. 10.2-1:	Anteile der wasserwerksrelevanten Stoffe (WWR) an verschiedenen Summenparametern (in %, Einzeldaten s. Anlage 4.2).	159
Tab. 11.1-1:	Ergebnisse für das Siebverhalten von Spreewasser am Standort Neuzittau (SCHÖPKE et al. 1985)	164
Tab. 11.1-2:	Zusammenfassung der zeitabhängigen Infiltratbeschaffenheit von Spree- oder Müggelseewasser bei Berlin	165
Tab. 11.2-1:	Zusammenstellung unter Sommerbedingungen gemessener R_{O_2} [$mg/(m^2 \cdot h)$]	168
Tab. 11.2-2:	Zusammengestellte Beladungen von Filtermaterialien mit Huminstoffen (alkalische Eluate nach SCHÖPKE et al. 1990)	168
Tab. 11.2-3:	Anaerob rückgelöster Anteil aus dem Porengel eines Langsamfilters	169
Tab. 11.3-1:	Reaktionsstöchiometrien	174
Tab. 12.1-1:	Vergleich verschieden ermittelter Kriterien für phasenstabilisierte Zustände	178
Tab. 12.1-2:	Beschaffenheitsparameter des Grundwassers im Untergrundreaktor in verschiedenen Situationen	179
Tab. 12.3-1:	Anpassungsergebnisse der Titrationskurven [$mmol/L$] in Abb. 12.3-2	192
Tab. 12.3-2:	Molare Extinktionskoeffizienten (DOC) der Elementarbanden	194
Tab. 13-1:	Beschriebene Kontinuen und entwickelte Methoden zu deren Aufklärung	196
Tab. 13-2:	Anwendung des Anpassungsalgorithmus (Pkt.3.3.4) zur Bestimmung von Pseudokomponenten und Prozessparametern	197
Anlage 1:		
Tab. 1:	Ergebnisse von RITCHIE et al. (2003)	1
Tab. 2:	Nach dem Ansatz von Gl.(4.2-4) übertragene Daten	1

Tab. 3:	Anpassungsergebnisse für die Titrationskurven aus RITCHIE et al. (2003)	2
Tab. 4:	Übertragung von Literaturdaten auf Gleichgewichtsmodelle	2
Tab. 5:	Sorptionsparameter für <i>Bacillus subtilis</i> und TOR-39 nach WIGHTMAN et al. (2001), Berechnung der Reaktionsenthalpie und Übertragung auf 25°C	4
Tab. 6:	Gleichgewichtskonstanten für Kationensorption nach DAVID et al. (1999) (Bsubtil_ = <i>Bacillus subtilis</i> ; Blich_ = <i>Bacillus licheniformis</i>)	4
Tab. 7:	Säurekonstanten von Pilzen und Bakterien nach NAJA ET AL. (2005)	5
Tab. 8:	Einfluss des Verteilungskoeffizienten auf den Retardationsfaktor (nach KOß 1993) für gelöste Ionen im Grundwasserleiter	6
Anlage 3:		
Tab. 1:	Komponenten des Reaktionssystems	2
Tab. 2:	Sulfatreduktionsgeschwindigkeiten	4
Tab. 3:	Konstanten für den Abbau von organischen Stoffen in Wateq4f.dat (APPELO & POSTMA 1993)	10
Tab. 4:	Geschwindigkeitskonstanten nach COLARIETI et al. (2002)	12
Anlage 4:		
Tab. 1:	Mit Aluminiumsulfat flockbare und nichtflockbare Pseudokomponenten (Mittelwerte aus Versuchen mit Spreewasser bei Sdier nach SCHÖPKE 1989)	1
Tab. 2:	Aufbereitbare und nichtaufbereitbare Pseudokomponenten der Langsandsandfiltration / GWA	1
Tab. 3:	Aufbereitungsleistung von zwei Versuchslangsamfiltern mit enteisentem Uferfiltrat der Oder im WW Frankfurt/O nach SCHÖPKE et al. (1990)	2
Tab. 4:	Wasserwerksrelevante Stoffe	2
Tab. 5:	Aufteilung des DOC im Rhein nach verschiedener biologischer Abbaubarkeit (MÄLZER et al. 1992)	4
Tab. 6:	Abbaukinetik von Summenparametern und Einzelstoffen	5
Anlage 7:		
Tab. 1:	Bemessungsparameter	1

Anlage 8:

Tab. 1:	Probematerialien (Auswahl)	2
Tab. 3	Daten für Pseudokomponenten der Huminsäuren	3
Tab. 4:	Ergebnisse LC-OCD Messung der Probe H614	4
Tab. 5:	Bildungsgleichgewichte für die Oberflächenreaktionen	7
Tab. 6:	Variantenübersicht	10

Anlage 1

Gleichgewichtskonstanten

1 Säurekonstanten aus der Beschreibung von Titrationskurven

Tab. 1: Ergebnisse von RITCHIE et al. (2003)

Nr.	Herkunft	IHSS Code	%C	Q ₁	lgK ₁	n ₁	Q ₂	lgK ₂	n ₂
1	Flusswasserfulvosäure	1S101F	52,44	12,00	3,80	3,21	1,48	9,52	1,00
2	Bodenfulvosäure	2S102F	50,12	14,12	3,67	3,62	0,74	9,53	1,00
3	Torffulvosäure	1S103F	50,45	14,22	3,99	3,33	0,76	9,57	1,00
4	Flusswasserfulvosäure	1R101F	53,04	12,94	3,81	3,36	1,60	9,62	1,00
5	Torffulvosäure	1R103F	52,12	16,25	3,73	3,54	1,31	10,74	1,00
6	Nordic-fulvosäure	1R105F	52,31	12,15	3,79	3,95	1,49	9,67	1,00
7	Flusswasser-NOM	1R101N	52,47	10,57	3,94	3,60	2,61	9,74	1,19
8	Flusswasser-HA	1S101H	52,55	10,69	4,42	3,79	2,28	9,68	1,11
9	Boden-HA	1S102H	58,13	8,90	4,36	3,16	0,85	9,80	1,00
10	Torf-HA	1S103H	56,37	9,64	4,22	3,20	0,94	9,86	1,00
11	Leonardit-HA	1S104H	63,97	8,17	4,59	3,32	1,13	9,72	1,31
12	Torf-HA	1R103H	56,84	9,54	4,26	3,25	1,01	9,85	1,00
13	Nordic-HA	1R105H	53,33	10,32	4,32	4,22	1,64	9,89	1,11
14	Summ.-HA	1R106H	54,00	7,53	4,47	3,12	1,31	9,23	1,57

Tab. 2: Nach dem Ansatz von Gl.(4.2-4) übertragene Daten

Nr.	Herkunft	v ₁	pK ₁	v ₂	pK ₂	M _{eq1} (C)	M _{eq2} (C)
		1	1	1	1	g C/mol	g C/mol
1	Flusswasserfulvosäure	0,31	1,18	1,00	9,52	83,3	675,7
2	Bodenfulvosäure	0,28	1,01	1,00	9,53	70,8	1351,4
3	Torffulvosäure	0,30	1,20	1,00	9,57	70,3	1315,8
4	Flusswasserfulvosäure	0,30	1,13	1,00	9,62	77,3	625,0
5	Torffulvosäure	0,28	1,05	1,00	10,74	61,5	763,4
6	Nordic-fulvosäure	0,25	0,96	1,00	9,67	82,3	671,1
7	Flusswasser-NOM	0,28	1,09	0,84	8,18	94,6	383,1
8	Flusswasser-HA	0,26	1,17	0,90	8,72	93,5	438,6
9	Boden-HA	0,32	1,38	1,00	9,80	112,4	1176,5
10	Torf-HA	0,31	1,32	1,00	9,86	103,7	1063,8
11	Leonardit-HA	0,30	1,38	0,76	7,42	122,4	885,0
12	Torf-HA	0,31	1,31	1,00	9,85	104,8	990,1
13	Nordic-HA	0,24	1,02	0,90	8,91	96,9	609,8
14	Summ.-HA	0,32	1,43	0,64	5,88	132,8	763,4
	Mittelwert	0,29	1,19	0,93	9,09	93,3	836,6
	Standardabweichung	0,02	0,15	0,11	1,19	19,9	294,2
	%	8,5	12,4	11,7	13,1	21,3	35,2

Tab. 3: Anpassungsergebnisse für die Titrationskurven aus RITCHIE et al. (2003)

Nr.	HS Code	R ²	KRT	pK ₁	c ₁ ± σ		pK _{1a}	c _{1a} ± σ		pK ₂	c ₂ ± σ	
					mmol/g C			mmol/g C			mmol/g C	
1	1S101F	1,0000	0,0074	3,80	11,24	0,02	3,90	0,77	0,02	9,50	1,48	0,00
2	2S102F	1,0000	0,0034	3,60	13,12	0,01	3,70	1,01	0,01	9,55	0,74	0,00
		0,9999	0,0042	3,60	14,12	0,01				9,52	0,74	0,01
3	1S103F	1,0000	0,0006	4,00	14,22	0,00				9,55	0,76	0,00
4	1R101F	0,9996	0,0045	3,75	12,94	0,01				8,50	1,60	0,01
5	1R103F	1,0000	0,0003	3,75	16,25	0,00				10,70	1,31	0,00
6	1R105F	0,9998	0,0028	3,85	12,15	0,01				9,65	1,49	0,01
7	1R101N	0,9999	0,0011	3,90	10,57	0,00				9,75	2,61	0,00
8	1S101H	1,0000	0,0004	4,50	10,69	0,00				9,70	2,28	0,00
9	1S102H	0,9998	0,0042	4,30	8,90	0,01				9,80	0,85	0,01
10	1S103H	0,9999	0,0027	4,25	9,64	0,00				9,85	0,94	0,00
11	1S104H	1,0000	0,0004	4,60	8,17	0,00				9,75	1,13	0,00
12	1R103H	0,9992	0,0074	4,25	9,53	0,01				9,85	1,00	0,01
13	1R105H	1,0000	0,0000	4,25	10,32	0,00				9,90	1,64	0,00
14	1R106H	0,9995	0,0037	4,45	7,53	0,01				9,20	1,31	0,01
Mittel				4	10					9,7	1	

2 Adsorptionskonstanten

Die in Pkt.5.2.2 beschriebene Übertragung von Isothermendaten auf Langmuirausdrücke wurde auf folgende Literaturdaten angewendet:

- a BAUMANN et al. (1994) mineralische Dichtung einer Hausmülldeponie
- b RÜGNER et al. (1997) Lockergesteine aus dem Neckartal
- c SONTHEIMER et al. (1985) Zusammenstellung von Literaturdaten
- d ANNESINI et al. (2000) Adsorptionsversuche an Adsorberharz
- e ENGLERT et al. (2000) Grundwasserleitermaterial

Die auswertbaren Ergebnisse enthält Tab. 4.

Tab. 4: Übertragung von Literaturdaten auf Gleichgewichtsmodelle

Stoffe	Adsorbens	Autor	q _{max}	q ₁	q ₂	K ₁	K ₂	lg K _{OW}
			mmol/kg			L/mol		
Benzo(b)fluoranthren	Schluff	a	0,021010	0,020160	0,000850	7,22	9,48	6,57
Benzo(ghi)perylen					8,00	8,28		
Benzo(k)fluoranthren					9,10	11,00	6,84	
Benzo(a)pyren					8,00	8,25	6,04	
Fluoranthren					7,80	10,09	5,40	
1.1.1-Trichlorethan	Montmorillonit		9,80	9,80		5,30		
Trichlorethen					4,87			
Trichlormethan					4,77			
Tetrachlorethen					4,55			

Anlage 1: Gleichgewichtskonstanten

Stoffe	Adsorbens	Autor	q _{max}	q ₁	q ₂	K ₁	K ₂	lg K _{OW}
			mmol/kg			L/mol		
Phenanthren	Buntsandstein 2-4mm	b	0,003000	0,003000	0,000051	2,30	4,80	4,46
	Stubensandstein 2-4mm		0,029000	0,029000	0,000530	2,30	4,90	
	Jurakalke 2,5-3,2mm		0,050000	0,050000	0,000508	2,05	4,50	
	Muschelkalke 2,5-3,2mm		0,241000	0,235000	0,006270	2,10	4,40	
	Rhätsandstein 4-6mm		0,025	0,025	0,000033	1,30	3,90	
	Malm- 4-6mm		0,229	0,225	0,003263	2,10	4,50	
	Oberer Muschelkalk 4-6mm		1,502	1,489	0,013583	1,85	4,20	
Benzo(a)pyren	Aktivkohle F300	c	10	10	0	8,90	10,70	6,04
Naphthalen			1.580	1.360	210	4,80	6,90	3,4
1-Amino-naphthalen, pH=3			2.080	1.460	610	4,90	7,00	
PCB 1232			5.250	5.160	90	5,30	7,60	
PCB 1221			1.530	1.490	40	5,50	7,60	
Benzen			190	170	20	5,30	6,90	2,13
Toluol			1.650	1.440	210	3,80	6,30	
Hexachlorbenzen			160	150	10	7,60	9,50	6,44
Phthalsäurediethylester			1.440	950	490	4,30	6,10	
Phthalsäure-di-n-butylester			2.840	2.350	490	4,70	6,30	
Phenol			2.370	2.160	210	3,50	6,00	1,1
2,4-Dimethylphenol			3.470	3.010	460	4,00	5,90	
2,4-Dimethylphenol			3.130	2.410	710	4,10	6,10	
2-Chlorphenol			2.130	1.760	370	3,90	5,70	
MtBe	Amberlite XAD4	d	22,95	21,40	1,55	-0,20	2,05	0,94 ... 1,3
TBA						-0,70	0,85	
Uranin	Grundwasserleiter	e	0,010	0,010	7.10-5	4,55	6,75	

3 Sorptionsparameter an Biomasse

Tab. 5: Sorptionsparameter für *Bacillus subtilis* und TOR-39 nach WIGHTMAN et al. (2001), Berechnung der Reaktionsenthalpie und Übertragung auf 25°C

Reaktion	Temp	ΔH°	log_k	Bereich Literatur	Sorpt.plätze
	°C	kJ/mol	l		mmol/kg
<i>Bacillus subtilis</i> 25°C	25	34,61	-4,5 ^{*)}	4,7 – 4,8	95
Bsubtil_COOH = Bsubtil_COO ⁻ + H ⁺	30	9,38	-4,4		70 - 120
	50	43,08	-4,3		
	75		-3,8		
<i>Bacillus subtilis</i> 25°C	25	34,61	-6,20 ^{*)}	6,2 – 6,9	100
Bsubtil_PO ₄ H = Bsubtil_PO ₄ ⁻ + H ⁺ (zylinderform 1 x 5 µm, 140 m ² /g)	30	37,51	-6,1		44 - 100
	50	0,00	-5,7		
	75		-5,7		
<i>Bacillus subtilis</i> 25°C	25	69,22	-8,50 ^{*)}	8,8 – 9,8	88
Bsubtil_OH = Bsubtil_O ⁻ + H ⁺	30	46,89	-8,3		62 - 150
	50	86,17	-7,8		
	75		-6,8		
TOR-39 zylinderform 0,5 x 2µm, 290 m ² /g					
TOR_COOH = TOR_COO ⁻ + H ⁺	50		-4,4		60
TOR_PO ₄ H = TOR_PO ₄ ⁻ + H ⁺	50		-6,1		50
TOR_OH = TOR_O ⁻ + H ⁺	50		-8,3		30

^{*)} aus dem gemessenen Intervall für die Umrechnung auf 25°C ausgewählt

Die näherungsweise Übertragung der Reaktionsenthalpie über die vant' Hoffsche Reaktionsisobare ist für den orientierenden Einsatz in geochemischen Berechnungen (PhreeqC) gerechtfertigt. Die von WIGHTMAN et al. (2001) ermittelten Daten waren vergleichbar mit den an *Klebsiella pneumonia*, *Chlamydomonas reinhardtii* (Alge), *Rhodococcus erythropolis* von anderen Autoren bestimmten Konstanten.

Tab. 6: Gleichgewichtskonstanten für Kationensorption nach DAVID et al. (1999) (Bsubtil_ = *Bacillus subtilis*; Blich_ = *Bacillus licheniformis*)

Oberflächenreaktion	log_K
Bsubtil_COO ⁻ + PbOH ⁺ = Bsubtil_COOPbOH	5,80
Bsubtil_COO ⁻ + CuOH ⁺ = Bsubtil_COOCuOH	6,40
Blich_COO ⁻ + PbOH ⁺ = Blich_COOPbOH	6,60
Blich_COO ⁻ + CuOH ⁺ = Blich_COOCuOH	6,10
Bsubtil_COO ⁻ + Ca ²⁺ = Bsubtil_COOCa ⁺	2,80

Ein ähnliches Verfahren wie hier beschrieben wendeten NAJA ET AL. (2005) zur Bestimmung saurer Bindungsplätze an Mikroorganismen an.

- starke Säuregruppen (strong acidities), wahrscheinlich bestehend aus Phosphonat- und Sulfonatgruppen sowie aromatischen Carboxylgruppen mit $pK_S < 4$
- schwache Säuregruppen (weak acidities) von Carboxylgruppen $4 < pK_S < 7$
- sehr schwache Säuregruppen (very weak acidities) von phenolischen Hydroxylgruppen und Aminogruppen (auch aus Proteinen) $pK_S > 7$

Tab. 7: Säurekonstanten von Pilzen und Bakterien nach NAJA ET AL. (2005)

Gruppe	Organismus	Gesamt	strong	weak	pK_S		pK_S
Pilze	Aspergillus niger	0,81	0,005	0,35	4,0	0,45	8,3
	Rhizopus arrhizus	2,54	0,27	0,39	4,4	1,88	8,2
Bakterien	Thiobacillus ferrooxidans	3,87	0,50	1,16	5,8	2,21	9,3
	Corynebacterium glutamicum	1,31	0,177	0,827	5,3	0,31	9,8

DAVID et al. (1999) schlussfolgerten, dass die Adsorption von Kationen an Bakterien ein weitgehend abiotischer Prozess ist. Die Zellwand besitzt keine metallspezifischen Adsorptionsplätze.

Für die Kationensorption:



NATHAN & FEIN (2001) geben an:



und DAVID et al. (1999) beziehen auch die Sorption von Hydrolyseprodukten mit ein



DAVID et al. (1999) testeten eine Reihe von Sorptionsmodellen in denen sich u.a. Ca^{2+} , $CaOH^+$ und $CaHCO_3^+$ an ein oder zwei Carboxyl- oder Phosphato-Gruppen bindet. Die beste Anpassung entsprach dem Typ nach Gl.(3). Die Schwermetallkationen reagierten bevorzugt als Hydroxokomplex, Calcium dagegen als zweifach positives Ion. Durch die Einbeziehung von Calcium ist auch der Einfluss der Hauptionenmatrix eingeschränkt kalkulierbar. Die Standardabweichungen lagen um 0,1 bzw. in zwei Fällen um 0,9. Die Biomasse ist biologisch abbaubar und damit auch potenziell sauerstoffzehrend.

.....

Anlage 2

Oberflächenreaktionen

1 Reaktionskontrollierte Lösungsvorgänge

Chemische Verwitterungsprozesse laufen in einem Zwei- bzw. Mehrphasensystem ab und zählen damit zu den heterogenen Reaktionen. Diese werden dabei maßgeblich vom Kontakt zwischen den Phasen und im speziellen von der Fläche der Wechselwirkungen bestimmt (VOIGT 1989). Man kann drei Typen von Lösungsmechanismen unterscheiden:

1. Die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion bestimmt die Reaktionskinetik
2. Die Diffusion der gelösten Reaktionsprodukte bestimmt die Reaktionskinetik
3. Die Diffusion von Elementen im Feststoff bestimmt die Reaktionskinetik

Beim Typ 1 verläuft die Reaktionsgeschwindigkeit so langsam, dass die Reaktionsprodukte frei weg diffundieren können. Die Oberfläche bestimmt die Lösungsgeschwindigkeit. Adsorption von Stoffen an der Oberfläche kann sowohl beschleunigend als auch inhibierend wirken.

Beim Typ 2 bestimmt der diffusive Abtransport der Reaktionsprodukte die Lösegeschwindigkeit. Die Konzentration der gelösten Stoffe ist durch das Löslichkeitsprodukt beschränkt und entspricht direkt an der Phasengrenze der jeweiligen Sättigung. Dieser Reaktionstyp ist für Sulfate wie Gips und Chloride charakteristisch.

Der Lösungstyp 3 ist für Auslaugungsprozesse charakteristisch, bei denen der diffusive Transport der Teilchen innerhalb des Feststoffes, der die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses bestimmende kinetische Faktor ist.

PhreeqC (PARKHURST & APPELO 1999 oder MERKEL et al. 2002) schlagen verschiedene Beschreibungsmöglichkeiten vor. Aus der Theorie des Übergangskomplexes leitet sich für die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit (oberflächenbezogen) Gl.(1):

$$r_k = k_k \left(1 - \left(\frac{IAP}{K_k} \right)^\sigma \right) \quad (1)$$

mit

k_k empirische Konstante

IAP/K_k = Sättigungsverhältnis, wobei

σ die Stöchiometrieverhältnisse für den aktivierten Komplex angibt. Meist gilt $\sigma=1$.

Diese Beschreibung gilt für über- und untersättigte Lösungen, ist im Gleichgewicht Null und gilt auch fern vom chemischen Gleichgewicht.

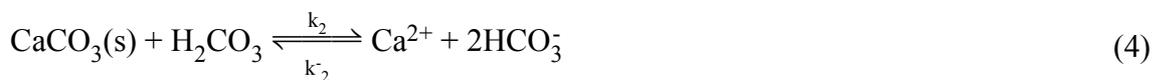
Eine andere Näherung beschreibt:

$$r_k = k_k \cdot \sigma \cdot \log\left(\frac{\text{IAP}}{K_k}\right) = k_k \cdot \sigma \cdot \text{SI} \quad (2)$$

STUMM & MORGAN (1996) beschreiben verschiedene Lösungsreaktionen für die Carbonatlösung, die auch im Basisdatensatz WATEQ4f (PhreeqC) enthalte ist. JOHANNSEN & RADEMACHER (1999) geben die Lösekinetik von Calciumhydroxid an.

➤ Carbonatlösung

STUMM & MORGAN (1996) beschreiben verschiedene Lösungsreaktionen:



Die Lösungsreaktionen laufen an der Phasengrenzfläche ab und werden von deren Ladung und den verschiedenen Oberflächenkomplexen (adsorbierte Phasen) bestimmt. Aus der Summe der definierten Lösungsreaktionen ergibt sich das Zeitgesetz für die Gesamtreaktion:

$$r_{\text{Calcite}} = k_1 \cdot a_{\text{H}^+} + k_2 \cdot a_{\text{CO}_2} + k_3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} - k_4 \cdot a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{HCO}_3} \quad (6)$$

Gl.(6) enthält auch einen Term für die Rückreaktion und ist somit für Lösung und Fällung zu gebrauchen. Die Konstanten sind temperaturabhängig:

$$\begin{aligned} \lg k_1 &= 0,198 - \frac{444}{T} \\ \lg k_2 &= 2,84 - \frac{2177}{T} \\ \lg k_3 &= -5,86 - \frac{317}{T} \quad (\text{bis } 25^\circ\text{C}) \end{aligned} \quad (7)$$

Für reine Calcit-Wasser-Systeme in denen annähernd doppelt soviel Hydrogencarbonat gelöst ist wie Calcium wurde die Konstante für die Rückreaktion definiert und es folgt die Lösungsrate für Calcit:

$$r_{\text{Calcite}} = (k_1 \cdot a_{\text{H}^+} + k_2 \cdot a_{\text{CO}_2} + k_3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \left(1 - \left(\frac{\text{IAP}}{K_{\text{Calcite}}}\right)^{\frac{2}{3}}\right) = r_h \cdot \left(1 - 10^{\left(\frac{2}{3} \cdot \text{SI}\right)}\right) \quad (8)$$

Diese Lösekinetik ist im Basisdatensatz WATEQ4f (PhreeqC) enthalten und kann somit modelliert werden. Im schwach sauren bis neutralen Bereich liegen die Lösungsraten nach STUMM & MORGAN (1996) in den Größenordnungen von:

$10^{-3} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	für Calcit
$10^{-4} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	für Dolomit
$10^{-6} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	für Magnesit.

Deren Bestimmung erfolgte unter nicht transportkontrollierten Bedingungen.

➤ Hydroxidlösung

JOHANNSEN & RADEMACHER (1999) untersuchten die Lösekinetik von Calciumhydroxid:



Dabei sind Hin- und Rückreaktion zu berücksichtigen. Die Rückreaktion hängt von den Aktivitäten der Hydroxyl- und Calciumionen ab:

$$r_{\text{CaO}} = \frac{1}{O} \frac{\partial c_{\text{Ca}}}{\partial t} = k_f - k_b \cdot a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{OH}}^2 \quad (10)$$

mit

$$k_f = 2,2 \cdot 10^5 \pm 1,3 \cdot 10^5 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2)$$

$$k_b = 2,1 \cdot 10^9 \text{ L}^2/(\text{mmol}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2)$$

bei 25°C.

2 Kinetik bei Stoffabtrag von kugelförmigen Partikeln (Schrumpfkornansatz)

Der Masseverlust durch Lösung mindert über die Verringerung der Phasengrenzflächen die Geschwindigkeit des Stoffüberganges. Für eine lösliche Komponente aus N_0 kugelförmigen Teilchen mit dem Durchmesser d_0 berechnet sich die spezifische Phasengrenzfläche O_{S0} nach Gl.(11) aus der Summe der Kugeloberflächen am Anfang des Versuchs,

$$m_0 \cdot O_{S0} = N_0 \cdot \pi \cdot d_0^2 \quad (11)$$

wobei sich die

Anzahl der Teilchen N_0 aus deren

Gesamtmasse m_0 ,

deren Korndichte ρ_s und dem

Kugelvolumen eines Teilchens nach Gl.(12) berechnet:

$$N_0 = \frac{6 \cdot m_0}{\rho_s \cdot \pi \cdot d_0^3} \quad (12)$$

Das Volumen der löslichen Komponente wird bei bekannter Dichte ρ_s des löslichen Materials durch deren Masse m ersetzt. Die spezifische Oberfläche der Teilchen ist nach Gl.(13) umgekehrt proportional zu ihrem Durchmesser und ihrer Korndichte:

$$O_{s0} = \frac{6}{d_0 \cdot \rho_s} \quad (13)$$

Beim Lösungsvorgang ändert sich die Anzahl N_0 der Kristalle zunächst nicht, sondern deren Durchmesser verringert sich von d_0 am Anfang um die gelöste Schichtdicke $\Delta d/2$. Die Kornmasse m_t zum Zeitpunkt t beträgt nach Gl.(14):

$$m_t = N_0 \cdot \rho_s \cdot \frac{\pi}{6} \cdot (d_0 - \Delta d)^3 = m_0 \cdot \left(\frac{d_0 - \Delta d}{d_0} \right)^3 \quad (14)$$

Für den Stoffaustrag, bezogen auf die Anfangsmasse m_0 folgt Gl.(15):

$$\Delta m = m_0 - m_t = m_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{d_0 - \Delta d}{d_0} \right)^3 \right) \quad (15)$$

Die spezifische Phasengrenzfläche $O_{s,t}$ zum Zeitpunkt t berechnet sich analog aus der ursprünglichen Oberfläche $O_{s,0}$:

$$O_{s,t} = O_{s,0} \cdot \left(\frac{d_0 - \Delta d}{d_0} \right)^2 \quad (16)$$

Gl.(15) mit Gl.(16) kombiniert, ergibt die Abhängigkeit der Oberfläche $O_{s,t}$ vom Massenausstrag Δm :

$$O_{s,t} = O_{s,0} \cdot \left(1 - \frac{\Delta m}{m_0} \right)^{2/3} \quad (17)$$

Für gleichförmige Körnungen der löslichen Stoffe besteht ein einfacher analytischer Zusammenhang nach Gl.(17) zwischen Massenausstrag und Phasengrenzfläche.

Etwas komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei Gemischen aus n verschiedenen Körnungen oder gar Kornverteilungen. Der Stoffaustrag sowie die Phasengrenzfläche ergeben sich dann aus der Summe der Einzelausträge bzw. der Summe der Einzel-

oberflächen nach Gl.(17) aus den jeweiligen Anteilen der einzelnen Kornfraktionen. Bei gleichmäßigem Abtrag durch den Lösungsprozess ist Δd für alle Körnungen gleich. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es keine negativen Korndurchmesser gibt.

Der Stoffabtrag wird meist als molarer Strom j angegeben. Dieser ist aber in die Änderung des Radius r umzurechnen:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = j \frac{M}{\rho \cdot O_{sp} \cdot m_{Pr}} \quad (18)$$

Bei kugelförmigen Teilchen beträgt die infinitesimale Durchmesseränderung dem doppelten Stoffabtrag.

Berechnungen

Unter Voraussetzung etwa konstanter Lösegeschwindigkeit lässt sich die Masseabnahme, d.h. auch die Durchmesserabnahme der Partikel abschätzen.

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -r_o \cdot O_{s,t} \cdot \left(1 - \frac{m_t}{m_0}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (19)$$

Durch Variablentrennung wird erhalten:

$$\frac{\partial m}{\left(1 - \frac{m_t}{m_0}\right)^{\frac{2}{3}}} = -r_o \cdot O_{s,0} \cdot \partial t \quad (20)$$

Vor der Integration wird die Transformation eingesetzt:

$$u = 1 - \frac{m_t}{m_0} \quad (21)$$

$$\partial m = -m_0 \cdot \partial u$$

und in den Grenzen 0 bis t integriert:

$$\int_{u_0}^{u_t} u^{-\frac{2}{3}} \cdot \partial u = 3 \cdot \left(u^{\frac{1}{3}} - u_0^{\frac{1}{3}}\right) = \frac{O_{s,0}}{m_0} r_o \cdot t \quad (22)$$

Dabei ergibt sich $u_0=0$ und rücktransformiert ergibt sich:

$$m_t = m_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{O_{s,0}}{m_0} \frac{r_o}{3} \cdot t\right)^3\right) \quad (23)$$

und mit der Lösezeit t_{\max} :

$$t_{\max} = 3 \cdot \frac{m_0}{r_o \cdot O_{s,0}} \quad (24)$$

bis sich die Partikel vollständig aufgelöst haben.

3 Stofftransportvorgänge mit sorptiver Wechselwirkung an der Feststoffmatrix (Retardation)

Nichtreaktive, d.h. konservative Tracer bewegen sich mit der Abstandsgeschwindigkeit durch den Reaktor oder den Aquifer. Durch Wechselwirkung eines mobilen gelösten Stoffes mit der stationären Phase(n) verzögert sich dessen Migrationsgeschwindigkeit gegenüber dem nicht reagierenden Tracer.

Der Retardationsfaktor R_F wird für beliebige Wasser-Feststoff-Verteilungen, den Isothermen, aus einer einfachen Stoffbilanz nach Gl.(25) abgeleitet. Gegeben sei eine Stromröhre mit einer mobilen und einer festen Phase. Die Verteilung eines Stoffes beschreibt die Verteilungsisotherme $q(c)$. In dem System sind zwei Gleichgewichtszustände, $(c_0, q(c_0))$ und $(c_1, q(c_1))$, erlaubt:

$$R_F = \frac{v_A(\text{Wasser})}{v_A(\text{Tracer})} = 1 + \frac{\rho_{SS}}{n_p} \frac{q(c_1) - q(c_0)}{c_1 - c_0} \quad (25)$$

mit

$$\begin{aligned} \rho_{SS} &= \text{Feststoffdichte} \\ n_p &= \text{Porenvolumen} \end{aligned}$$

Unter Verwendung des Verteilungskoeffizienten nach Gl.(5.1-1), Nullsetzen des Anfangsgleichgewichtes sowie Verwenden der Feststoffdichte des Adsorbens, geht Gl. (25) in Gl.(26) über:

$$R_F = 1 + \frac{\rho_{SS}}{n_p} K_d \quad (26)$$

Über den Verteilungskoeffizienten K_d lässt sich das Ausmaß der Migrationsverzögerung leicht abschätzen. KOß (1993) gibt für durchströmte Grundwasserleiter Orientierungswerte nach Tab. 8 an. Danach sind in der Regel Chlorid und/oder Bromid als konservative Tracer geeignet.

Tab. 8: Einfluss des Verteilungskoeffizienten auf den Retardationsfaktor (nach KOß 1993) für gelöste Ionen im Grundwasserleiter

Gruppe	K_d [L/kg]	Einfluss auf R_f [1]	Vertreter
1	$< 10^{-2}$	vernachlässigbar	Halogenidionen
2	$10^{-2} \leq K_d \leq 10^{-1}$	kleiner Faktor 2	Na^+ , K^+ , (Ca^{2+})
3	$> 10^{-1}$	wichtig	Schwermetalle, (Ca^{2+})

Der Härtebildner Ca^{2+} kann durchaus die Migration von Schwermetallen beeinflussen. Dabei beschreibt der Verteilungskoeffizient die Ionenaustauscheigenschaften der Matrix. Diese sind meist unabhängig von den Sorptionseigenschaften gegenüber organischen Stoffen.

Ausgehend vom Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser können die Verteilungskoeffizienten Biomasse/Wasser oder für den refraktärer organischen Kohlenstoff im Bodenmatrix/Wasser-System, eingeschätzt werden. Häufig gelten lineare Beziehungen zur Umrechnung der $\log K_{OW}$ in die spezifischen Verteilungskoeffizienten K_d (s.Pkt.2.2.4 und Pkt.5.3).

Diese Verteilung gilt strenggenommen für das Phasengleichgewicht im niedrigen Konzentrationsbereich. Wenn in der Matrix eine nichtmischbare organische Phase (NAPL) vorhanden ist, lässt sich auch für diesen Fall eine Retardation bezüglich einem konservativem Tracer durch Gl.(27) angeben, vorausgesetzt das Verteilungsgleichgewicht mit dieser Phase und deren Anteil am Porenvolumen ist bekannt (HERFOR & PTAK 2002):

$$R_f = 1 + K_d \cdot \frac{\rho_b}{n_e} + K_{NW} \cdot \frac{S_N}{(1 - S_N)} \quad (27)$$

mit

K_d, K_{NW} Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Feststoff, bzw. NAPL

n_e effektive Porosität

ρ_b Trockenraumdichte

S_N Sättigung der durchflusswirksamen Porosität mit NAPL ($0 < S_N < 1$)

HERFOR & PTAK (2002) untersuchten die Tracer Uranin, Eosin, Naphthionat und Bromid in kontaminierten Aquifermaterialien, die fluide Ölphasen (NAPL = Octanol, Teeröl, Schmieröl) enthielten. Keiner der Tracer zeigte im Laborsäulenversuch eine deutliche Beeinflussung. Nur für Eosin ermittelten sie über die R_f -Bestimmung einen von Null verschiedenen Verteilungskoeffizienten mit Bodenmaterial ($K_d=0,021$ L/kg). Uranin und Eosin sind demzufolge auch im ölkontaminierten Grundwasser geeignete Tracer. Der Einsatz von Naphthionat war dort jedoch aufgrund der Hintergrundfluoreszenz eingeschränkt.

Anlage 3

Biochemische Reaktionssysteme

1 Anaerobe Reaktionsmechanismen zur Sulfatreduktion

Modellentwicklung

Für die Betrachtung von Reaktionen im Untergrund wurden hauptsächlich anaerobe Prozesse zusammengestellt und mit dem aeroben Biomasseabbau ergänzt. Die ausgewerteten Daten und Modellvorstellungen befassten sich vor allem mit der anaeroben Abwasserbehandlung, mit dem Ziel der Biogasgewinnung und/oder der Sulfatentfernung. Diese technischen Nutzungen laufen meist bei nicht naturnahen Temperaturen über 30°C ab.

Das Modell von KNOBEL et al. (2002) zur Behandlung pyritversauerter Bergbauwässer (AMD = acid mine drainage) wurde im Grundkonzept übernommen und wie nachfolgend beschrieben ergänzt und erweitert. Die Beschreibung des anaeroben Abbaus (Fermentation) stammt aus COSTELLO et al. (1991) und NAGPAL et al. (2000), die ihrerseits auf MOSEY (1983) aufbauten. Als Substrat wurden von KNOBEL et al. (2002) Acetat und niedere Fettsäuren betrachtet, das aus einem komplexen System (Schlamm, Melasse) durch Hydrolyse entsteht. GUPTA et al. (1994) betrachteten auch methanogene Bakterien (MPB) und die Substrate Methanol und Formiat. Das aufbauende Konzept zur Modellierung von Anaerobfiltern enthält LINDGREN (1983).

Reaktionssystem

Zu den in LINDGREN (1983) definierten repräsentativen Komponenten werden weitere relevante hinzugefügt. Neben den Hydrolisierern werden weitere Gruppen von Mikroorganismen berücksichtigt:

- o Fermentierer (FER) von Glucose, Aminosäure und Glycerin
- o Lactat-Fermentiere (IFER)
- o Beta-oxidierende Bakterien (BOB), die langkettige Fettsäuren verwenden
- o Butyrat (bACE) und Propionat (pACE) verwendende Acetogene
- o homoacetogenetischen Bakterien (HAB)
- o Wasserstoff (hMPB) und Acetat (aMPB) verwendende Methanogene
- o Wasserstoff (hSRB), Acetat (aSRB), Lactat (ISRB), Propionat (pSRB) und Butyrat (bSRB) verwendende Sulfatreduzierer
- o Ergänzung um Formiat und Methanol verwertende Methanogene fMPB mMPB und fSRB, mSRB nach GUPTA et al. (1994)

Alle Biomasse wird durch eine empirisch ermittelte Zusammensetzung repräsentiert ($C_5H_7O_2N$).

Für die Organismen (biologische Komponenten) wurden von KNOBEL et al. (2002) repräsentative Zusammensetzungen als Summenformeln angegeben. Diese werden im Zu-

sammenhang mit weiteren Literaturdaten weiterverwendet. Dadurch wird es auch möglich die chemische Oxidierbarkeit (COD) von organischen Stoffen und Organismen in molare Größen umzurechnen.

Tab. 1: Komponenten des Reaktionssystems

Komponente	Formel	M	spez. COD
		g/mol	g O ₂ /mol
Mikroorganismen und Detritus	C ₅ H ₇ O ₂ N	113	184
feste Substrate			
Kohlehydrat	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	192
Protein	C ₅ H ₇ O ₂ N	113	184
Glycerintripalmitinester	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	803	2320
Hydrolyseprodukte			
Glucose	Gluc C ₆ H ₁₂ O ₆	180	194
Glycerin	Glyc CH ₂ (OH)CH(OH)CH ₂ OH	92	112
Palmitinsäure	Palm CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	256	736
gelöste Aminosäure	C ₅ H ₉ O ₃ N	131	184
Substrate			
Methanol	Mtl CH ₃ OH	32	48
Ethanol	Etl C ₂ H ₅ OH	46	96
Formiat	Form HCOOH	46	16
Acetat	Ac CH ₃ COOH	60	64
Propionat	Prop C ₂ H ₅ COOH	74	112
Butyrat	But C ₃ H ₇ COOH	88	160
Lactat	Lac CH ₂ CH(OH)COOH	90	96
Anorganische Komponenten und Methan			
Wasserstoff	H ₂	2	16
Methan	C-4 CH ₄	16	64
Kohlenstoffdioxid	C+4 CO ₂	44	0
Sulfidschwefel	S-2 H ₂ S	34	80
Sulfat	S+6 SO ₄ ²⁻	96	0
Ammoniak	N-3 NH ₃	17	0

Bei der Berechnung des COD aus der jeweiligen Summenformel wurde die Oxidation des Stickstoffs bis zum N₂ postuliert.

Methanogenese und Sulfatreduktion konkurrieren häufig miteinander. Bei der Modellbildung werden mehrere Reaktionsgruppen (Bakteriengruppe in Klammern) betrachtet:

- Fermentationsprozesse (**FER**), d.h. Abbau der organischen Ausgangsstoffe bis zu den flüchtigen niedermolekularen Fettsäuren.
- Acetogenese (**ACE**), d.h. Umsetzungen flüchtiger Fettsäuren zu Acetat und teilweise Wasserstoff.
- Methanogenese (durch **MPB**, methanproduzierende Bakterien), d.h. Methanbildung.
- Sulfatreduktion (durch **SRB**, sulfatreduzierende Bakterien), d.h. Nutzung von Sulfat als Elektronenakzeptor und Bildung von Sulfidschwefel.

Eine Übersicht der verschiedenen Reaktionswege enthält Abb. 1.

Die Sulfatreduzierer (**SRB**) vermögen eine Vielzahl organischer Substrate (Wasserstoff, Formiat, Acetat, Pyruvat, Propionat, Butyrat und höhere Fettsäuren, Lactat, Methanol, Ethanol und höhere Alkohole, Fumarat, Succinat, Malat und auch aromatische Verbindungen) zu nutzen.

Die Methanogenese (**MPB**) geht in der Regel nur von Wasserstoff oder Acetat aus. Das Acetat hat in den Biogasreaktoren eine gewisse Schlüsselstellung.

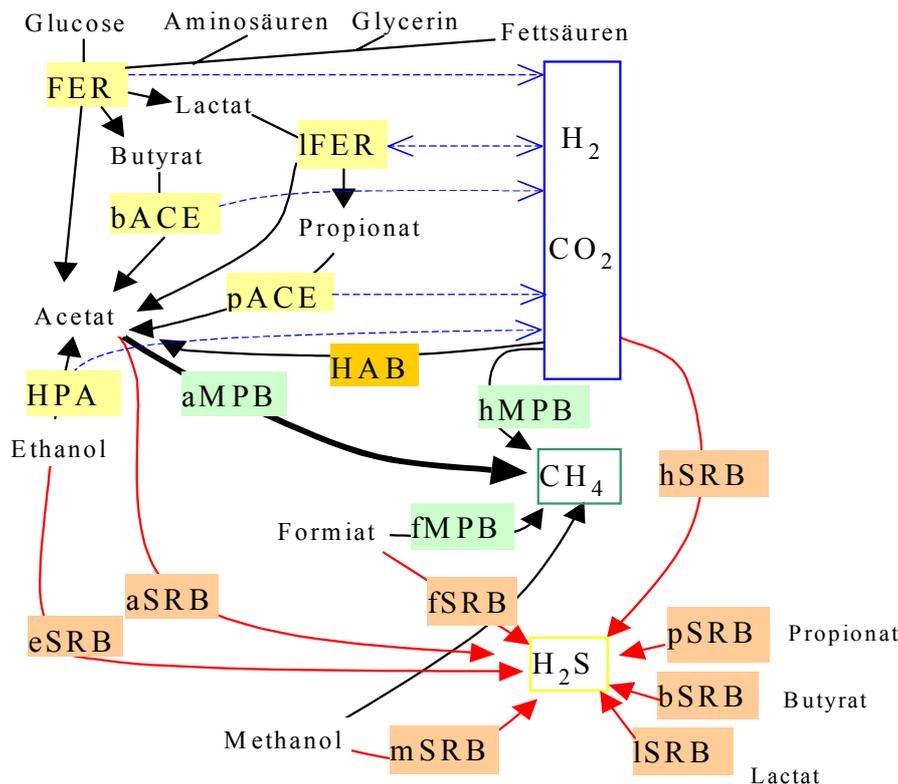
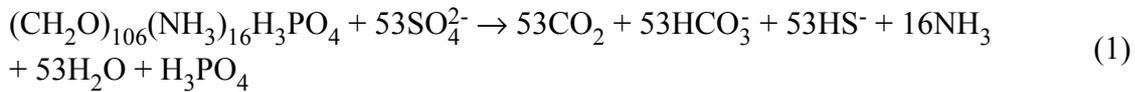


Abb. 1: Zusammengestellte Reaktionswege für die Methangärung und Sulfatreduktion

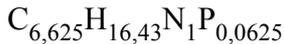
Die Bakteriengruppen wurden entsprechend ihrer Substratspezifität weiter untergliedert und diese durch einen vorangestellten Kleinbuchstaben gekennzeichnet. Die einzelnen Reaktionen wurden nach DGFZ/BTUC (2003) zusammengestellt.

Bei der Aufstellung der Koeffizientenmatrix wurden die Reaktionsgleichungen für das Wachstum jeweils auf die Biomasseeinheit normiert.

POULTON et al. (2002) beschreiben die Sulfatreduktion mit einer vollständigeren Biomasseformel:



Das entspricht einer Biomasse folgender Zusammensetzung:



Die Sulfatreduktion beschreibt MÜLLER (2003) mit Kohlehydrateinheiten:



Die Kinetik entspricht einem einfachen pH-abhängigen Zeitgesetz 0.-Ordnung bezüglich Sulfat und Substrat:

$$\frac{\partial c_{\text{SO}_4}}{\partial t} = - \left\{ \begin{array}{ll} k_1 & \text{für } \text{pH} \leq \text{pH}_1 \\ k_1 \cdot \left(\frac{\text{pH} - \text{pH}_1}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1} \right) \cdot (k_2 - k_1) & \text{für } \text{pH}_1 < \text{pH} < \text{pH}_2 \\ k_2 & \text{für } \text{pH} \geq \text{pH}_2 \end{array} \right. \quad (3)$$

$$k_1 = 7 \cdot 10^{-13} \text{s}^{-1} \quad \text{pH}_1 = 3,0$$

$$k_2 = 7 \cdot 10^{-12} \text{s}^{-1} \quad \text{pH}_2 = 5,0$$

Diese Reaktion ist im Programm MODGLUE zur Prognose der Beschaffenheitsentwicklung von Tagebauseen enthalten.

In Tab. 2 sind aus der Literatur zusammengestellte Reaktionsgeschwindigkeiten der Sulfatreduktion zusammengestellt.

Tab. 2: Sulfatreduktionsgeschwindigkeiten

Autor	Kompartiment	Umsatz / Daten
LEUCHS (1988)	Grundwasser in der Niederrheinischen Bucht mit intensiver Landwirtschaft	22mmol/(L·a)
		Recherche
		1,5 bis 190 mmol/(L·d)
	SRB im Grundwasser	0,2 bis 30 mL ⁻¹
		Recherche
	SRB im Sediment	0,2 – 240 mL ⁻¹
KLEEGERG (1998)	Sediment hocheutropher Seen in Korrelation mit P-Freisetzung	1 bis 100 SRB/g TS
		800 mmol·m ⁻² ·d ⁻¹

Anlage 3: Biochemische Reaktionssysteme

Autor	Kompartiment	Umsatz / Daten
JAKOBSEN & POSTMA (1999)	flacher Grundwasserleiter auf Jütland	0,05 bis 5 mmol/(L·a)
KLEEBERG (1998)	langfristige Säurebindung im Sediment durch Sulfatreduktion im Hypolimnion und Benthos verschiedener Seen	4 bis 160 mmol·m ⁻² ·a ⁻¹
BYRNE & LUO (2000)	Aquifer in South Carolina	1,1·10 ⁻⁶ ... 2,5·10 ⁻⁴ mmol/a
ZHANG & GRATTONI (1998)	mikrobiologische Sulfatreduktion in Wetlands zur passiven Behandlung von AMD	110mmol/(L·a)
WAYBRANT et al. (2002)	reaktive Wand zur Schwermetallentfernung aus dem Grundwasserstrom einer Bergbauhalde	500 bis 800 mmol/(m ³ ·d) = 180 bis 300 mol/(m ³ ·a)

Spitzenwerte erreicht die Reaktive Wand von WAYBRANT et al. (2002). Unter Berücksichtigung von Versuchsergebnissen lässt sich auch die mikrobiologische Aktivität einschätzen.

Reaktionssystem des Substratabbaus durch Fermentation (FER) und Acetogenese (ACE)

Da per Definition Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasser immer ausreichend zur Verfügung stehen, fehlen sie teilweise in den Reaktionsgleichungen, die nach KNOBEL et al. (2002) zitiert wurden. Diese mussten ergänzt werden. Auch fehlt in den Gleichungen der Phosphor. Von anderen Autoren wurden im Detail abweichende Gleichungen angegeben. Wenn mit abweichenden Gleichungsdefinitionen thermodynamische Daten angegeben wurden, mussten diese zusätzlich angegeben werden. Die nach KNOBEL et al. (2002) zitierten Reaktionsgleichungen wurden nicht extra gekennzeichnet.

Hydrolyse von (toter) Biomasse zu Aminosäure:



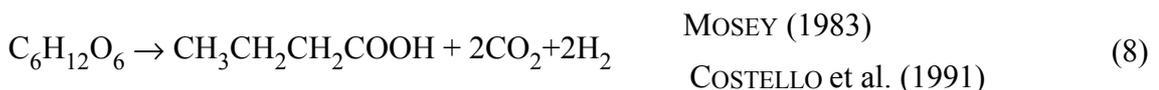
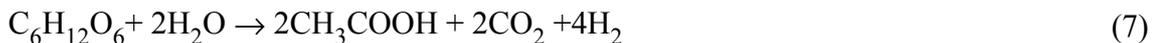
Hydrolyse von ungelösten Kohlehydraten zu Glucose:



Hydrolyse von Glycerintripalmitinester:

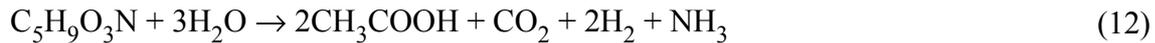


Glucosefermentation (FER):



Die bevorzugte Reaktion ist die Bildung von Acetat nach Gl.(7) mit dem größten Energiegewinn und bildet die Ausgangsstoffe für die Methanbildung nach Gl.(34) (MOSEY 1983). Gl.(9) und die Angaben zum ATP-Gewinn sind nach MOSEY (1983). Für Gl.(11) verwendet COSTELLO et al. (1991) die Biomassedefinition *gelöste Aminosäure* mit einer Wassereinheit mehr. Dadurch entstehen in deren Gleichung nur 12 H₂O.

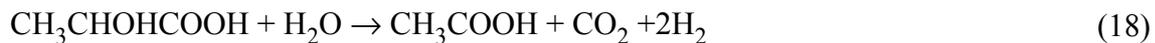
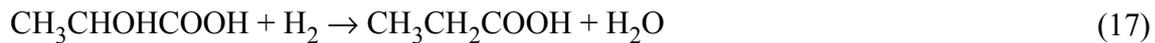
Aminosäurefermentation (FER):



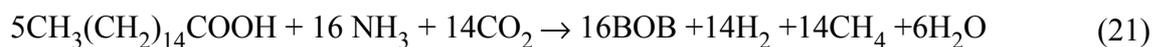
Glycerinfermentation (FER):



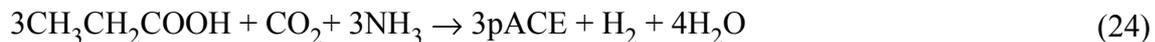
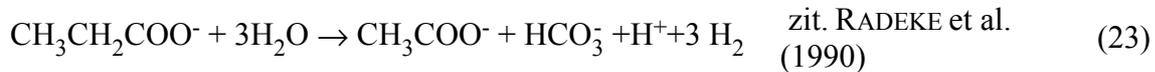
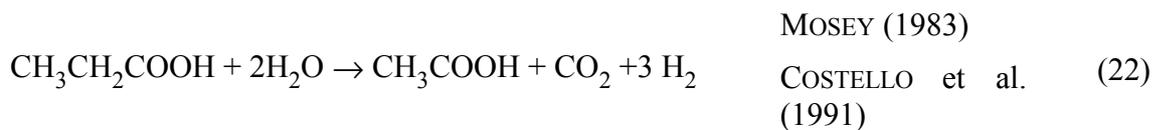
Lactatfermentation (IFER):



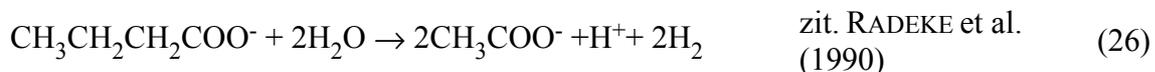
Beta Oxidation:

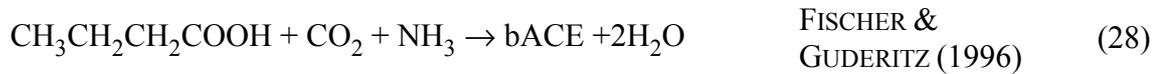
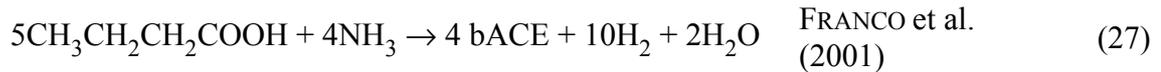


Acetogenese mit Propionatsubstrat (Gl.(22) nach MOSEY 1983):



Acetogenese mit Butyratsubstrat:





Acetogenese durch indirekte Oxidation von HPA nach DE SMUL et al. (1999):



Mit diesen Reaktionen werden verschiedene Ausgangsstoffe zu den von den MPB und SRB verwertbaren Substraten umgesetzt.

MIZUNO & NOIKE (1998) beschreibt die Acetogenese mit homoacetogenetischen Bakterien HAB:



Reaktionssystem der Methanogenese

Methanogenese aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid:



Methanogenese mit Acetatsubstrat:



Methanogenese mit Methanolsubstrat (GUPTA et al. 1994):



Methanogenese mit Formiatsubstrat (GUPTA et al. 1994):



Reaktionssystem der Sulfatreduktion

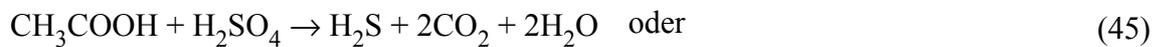
Wasserstoffsubstrat:



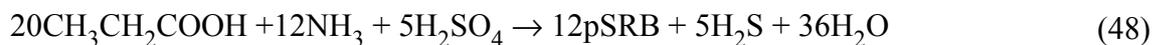
Formiatsubstrat (GUPTA et al. 1994 umgeschrieben):



Acetatsubstrat:



Propionatsubstrat:

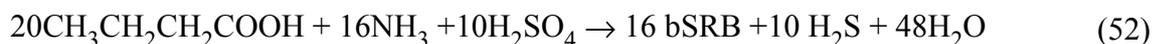


Bei Gl.(47) stimmte nicht die Kohlenstoffbilanz.. CO₂ und Wasserstoffbildung mussten hinzugefügt werden.

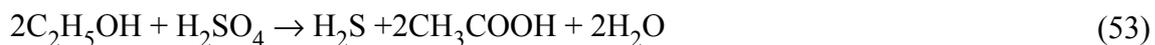
Lactatsubstrat:



Butyratsubstrat:

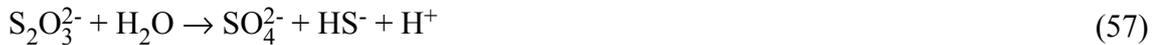


Ethanolsubstrat nach NAGPAL et al. (2000):



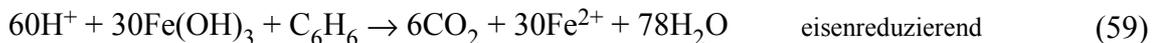
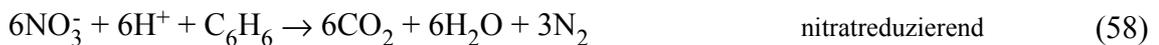
Nach DE SMUL et al. (1999) erfolgt neben Gl.(54) auch eine vollständige Ethanolumsetzung:

LENS et al. (1998) weisen auf die Fähigkeiten von *Desulfovibrio dismutans* und *Desulfovibrio thiosulfate* zur Reduktion von Sulfit und Thiosulfat hin:



Biologischer Schadstoffabbau am Beispiel von Benzen

In der Altlastensanierung werden über aktive Verfahren oder Verfahren der Natural Attenuation werden auch Schadstoffe entweder direkt oder cometabolisch abgebaut. In Abwesenheit von Sauerstoff kann Benzen im Grundwasser unter verschiedenen Redox-Bedingungen abgebaut werden (GÖDEKE et al. 2003). Die von den Mikroorganismen für den Abbau verwendeten Elektronenakzeptoren werden mit abnehmende Energiegewinn in der Reihenfolge Nitrat (Gl.(58)), Mangan (IV), Fe (III), Sulfat und unter methanogenen Bedingungen (Gl. (61)) umgesetzt. Wesentliche Voraussetzungen für den anaeroben Schadstoffabbau sind generell an den Standort angepasste Mikroorganismen sowie eine ausreichende Versorgung mit Elektronendonatoren, Elektronenakzeptoren und Nährstoffen:

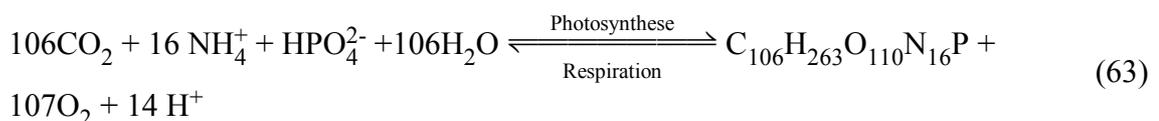
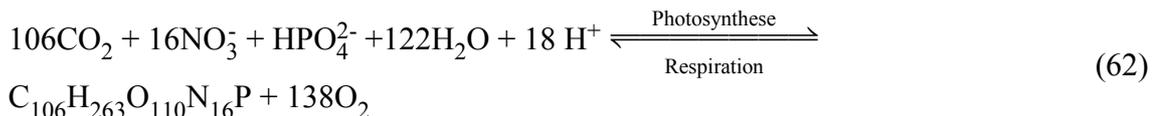


Anaerober Benzenabbau beginnt meist nach längeren Lag-Phasen. Sulfat als Elektronenakzeptor hat für den anaeroben Benzenabbau die größte Bedeutung.

2 Aerobe Reaktionssysteme

Photosynthese

Die Photosynthese von Algenbiomasse verläuft je nach Stickstoffquelle nach Gl.(62) oder (63):

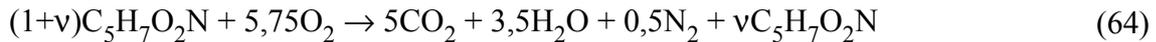


Die Biomassebildung wird von der jeweils im Minimum befindlichen Komponente bestimmt. Zu den Nährstoffen P und N wurde für saure Tagebauseen noch der anorganische Kohlenstoff C hinzugefügt. Die Limitierung der Nährstoffe ergibt sich aus einem Monod-Ausdruck.

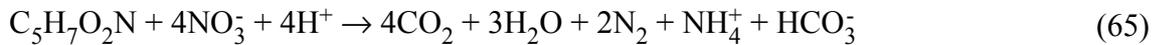
Biomasseabbau aerob und mit Nitrat

Biomasse, Substrat und ggf. Detritus haben bzgl. CHON die gleiche Zusammensetzung.

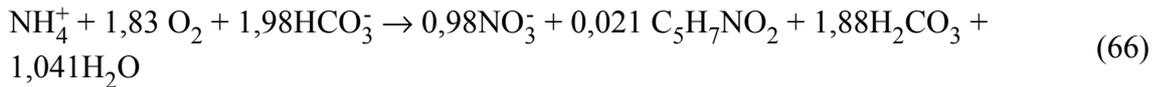
Biomassebildung durch Veratmung gelösten Substrates beschreibt Gl.(64):



Für den Biomasseabbau mit Nitrat als Elektronenakzeptor (endogene Atmung) zitiert LOPP (2004):



Die Gesamtreaktion für die Anwendung der Nitrifikation in der Abwassertechnik zitiert SCHOLZ (2002) wie folgt:



Der Basisdatensatz Wateq4f enthält die Kinetik für den Abbau von Organic_C unter Nutzung der Elektronenakzeptoren O₂, NO₃ und SO₄ als multiplen Monod-Ansatz.

Tab. 3: Konstanten für den Abbau von organischen Stoffen in Wateq4f.dat (APPELO & POSTMA 1993)

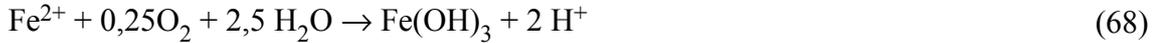
Elektronenakzeptor	K _i [mmol/L]	K [mg/L]	μ _{max} [10 ⁻³ d ⁻¹]
Sauerstoff O ₂	0,294	9,4	0,1356
Nitrat NO ₃	0,155	9,6	0,001443
Sulfat SO ₄	0,100	9,6	0,0000086

Die zugehörigen Reaktionsgleichungen sind nicht angegeben. Die nicht temperatur- und pH-abhängige Reaktionskinetik beschreibt Gl.(6.2-9):

$$\frac{\partial c_{\text{Organic_C}}}{\partial t} = \left(\begin{array}{l} 1,57 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{c_{O_2}}{2,94 \cdot 10^{-4} + c_{O_2}} \\ + 1,67 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{c_{NO_3}}{1,55 \cdot 10^{-4} + c_{NO_3}} \\ + 10^{-13} \cdot \frac{c_{SO_4}}{10^{-4} + c_{SO_4}} \end{array} \right) \cdot c_{\text{Organic_C}} \quad (67)$$

Biochemische Eisen(II)-oxidation

MÜLLER (2003) verwendete die biochemische Eisen(II)oxidation bei der Modellierung von Prozessen in sauren Tagebauseen. Für die Reaktion nach Gl.(68) wurde die chemische Oxidation in homogener Lösung nach Gl.(69) bis (71) mit der biochemischen Oxidation nach Gl.(72) und (73) kombiniert:



Die im Kinetikterm von PhreeqC implementierten Zeitgesetze weichen von den in der theoretischen Beschreibung genannten Gleichungen leicht ab:

$$\text{pH} < 2 \quad \frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = -k \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{O}_2} \quad (69)$$

$$2 \leq \text{pH} \leq 5 \quad \frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = -\left(2,91 \cdot 10^{-9} + k \cdot \frac{a_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}^+}} \right) \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \quad (70)$$

$$5 \leq \text{pH} \leq 8 \quad \frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = -\left(2,91 \cdot 10^{-9} + k \cdot \frac{a_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \quad (71)$$

$$\text{pH} < 2 \quad \frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = -k_{\text{Bio}} \cdot c_{\text{Bact}} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{O}_2} \quad (72)$$

$$\text{pH} > 2 \quad \frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = -k_{\text{Bio}} \cdot c_{\text{Bact}} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+} \quad (73)$$

mit

$$k_{273,15} = 2,32 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$$

Alternativ lässt sich die chemische Eisenoxidation auch über einzelne Species formulieren:

$$\frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = -\left(7,9 \cdot 10^{-6} a_{\text{Fe}^{2+}} + 25 \cdot a_{\text{Fe}(\text{OH})^+} + 7,9 \cdot 10^6 a_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \right) \cdot a_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \quad (74)$$

Die Konstanten haben die Dimension s^{-1} . Durch Verwendung von Aktivitäten in den Gl.(69) bis (71) ändern sich die Dimensionen nicht. Für Gl.(74) ist keine Temperaturabhängigkeit angegeben.

Bezogen auf 273,15K ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante zu $k_{\text{bio}, 273,15} = 0,936 \text{ s}^{-1}$. MÜLLER (2003) setzt $c_{\text{bact}}=3$ ein. Die Oxidationsrate setzt sich aus beiden Reaktionen zusammen

3 Humifizierungsreaktion nach COLARIETI et al. (2002)

Die Autooxidation von Phenolen spielt eine zentrale Rolle. Eingesetzt wurde allerdings das reaktivere Brenzkatechin (1,2-Dihydroxybenzol= $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(OH)}_2$). Gute Abbauergebnisse wurden nach >150 ...350 h bei Braunfärbung der Reaktionslösung erhalten.

Die Reaktionskinetik verlief je erster Ordnung nach Phenol nach Gl.(75) und dem eingesetzten *Katalysator* (Bodenmaterial):

$$\frac{\partial c_{\text{Phn}}}{\partial t} = k \cdot c_{\text{Phn}} \cdot \frac{m_{\text{Katalysator}}}{V_{\text{R}}} \quad (75)$$

Die angegebenen Konstanten beziehen sich auf die eingesetzten Bodenproben, die auch aus kontaminierten Bereichen stammten und sind dadurch nur eingeschränkt übertragbar.

Tab. 4: Geschwindigkeitskonstanten nach COLARIETI et al. (2002)

Bodenprobe	k (L/h (g fines))	k (L /h (g roher Boden))
33/10	$8 \cdot 11 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 30 \cdot 10^{-5}$
4/99/10	$1 \cdot 71 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 54 \cdot 10^{-4}$
<i>Uncontaminated</i>	$1 \cdot 34 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 09 \cdot 10^{-3}$

Die Lösung nach der Reaktion hinterließ schwarzen Filterkuchen auf Membranfiltern. Als Katalysator eignete sich auch oxidasehaltiges zerhacktes Pilzmycel. Dabei wurde eine Stöchiometrie von 1 Mol atomarerer Sauerstoff pro Mol Brenzcatechin angegeben.

Anlage 4

Zusammenstellung aufbereitungsorientierter Pseudokomponenten

1 Flockbarkeit

Die Pseudokomponenten sind UV-spektrometrisch (E_{254}) und als Oxidierbarkeit angegeben.

Tab. 1: Mit Aluminiumsulfat flockbare und nichtflockbare Pseudokomponenten (Mittelwerte aus Versuchen mit Spreewasser bei Sdier nach SCHÖPKE 1989)

Versuchsbedingungen		Laborflockung Al=2...3 mg/l		Batchversuchsreihe	
Pseudokomponente		flockb	nicht flockb.	flockb	nicht flockb.
E_{254}	m^{-1}	6,2	6,6	8,3	5,9
Oxidierbarkeit (CSV-Mn)	mg/L O_2	1,4	3,3	3,3	3,0
Spektrenteilheit nach Gl.(9.1-9)	$10^{-2} nm^{-1}$	1,50	2,22	1,20	2,10
a_{CSV} nach Gl. (4)	g/m^2	0,23	0,50	0,40	0,50

Die für eine Schnellfiltration optimale Aluminiumdosis entfernte die flockbaren Stoffe nicht vollständig. Die aus den Batchversuchsreihen ermittelten Pseudokomponenten kennzeichnen dagegen die prinzipielle Aufbereitungsgrenze. Die charakteristische Eigenschaft a_{CSV} und die Spektrenteilheit wurden zum Vergleich mit den analog ermittelten Eigenschaften zur Aktivkohleadsorption herangezogen. Damit sollte überprüft werden, inwieweit durch Flockung die Aktivkohlebehandlung entlastet werden kann um entsprechende gezielte Versuche zu konzipieren.

2 Wasserwerksrelevante und trinkwasserrelevante Stoffe

Ergebnisse aus Versuchen

Tab. 2 enthält die in Versuchen ermittelten aufbereitbaren und nichtaufbereitbaren Pseudokomponenten von organischen Summenparametern bei biochemischen Behandlungsprozessen. Dabei wurden die in Pkt. 9.1.2 definierten Parameter zur Interpretation der verschiedenen Summenparameter eingesetzt.

Tab. 2: Aufbereitbare und nichtaufbereitbare Pseudokomponenten der Langsam-sandfiltration / GWA

	aufbereitbar				nichtaufbereitbar (WWR)			
	E_{254}	Oxidierbarkeit CSV	m	a_{CSV}	E_{254}	Oxidierbarkeit CSV	m	a_{CSV}
Spre/NZi (in SCHÖPKE et al. 1985)	2,68	3,3	1,19	1,23	13,9	5,0	2,26	0,36
im GWL	5,04	1,6	1,16	0,32	8,1	3,3	2,41	0,40
Müggelsee (SCHÖPKE et al. 1984)	3,47	1,4	0,39	0,35	4,9	0,49	0,12	
Neiße/Görlitz (SCHÖPKE et al. 1982)	5,00	1,6	0,32	0,54	2,7	0,54	0,20	

Bei der Bodenpassage wurden hauptsächlich Stoffe mit flachem UV-Spektrum abgebaut. Für die Eliminierung der biochemisch abbaubaren Stoffe der Neißة (SCHÖPKE et al. 1982) genügten in den Langsamfilterversuchen $FP=30\ 000...50\ 000\text{h/m}$. Diese Aufbereitungsleistung wurde auf die Bodenpassage übertragen. Biologisch aktive Schnellfilter mit $FP < 700\text{ h/m}$ erreichten diese Leistung nicht. Auch mit der Kombination von Schnell- und Langsamfiltern konnte keine weitere Leistungssteigerung erzielt werden.

Die Langsamfiltration von Grundwasser (SCHÖPKE et al. 1990) zeigte keine sichtbare Wirkung auf die Konzentration organischer Stoffe. Phasen der Eliminierung wechselten mit der Erhöhung der UV-Absorption.

Tab. 3: Aufbereitungsleistung von zwei Versuchslangsamfiltern mit enteistem Uferfiltrat der Oder im WW Frankfurt/O nach SCHÖPKE et al. (1990)

WWR	Zulauf	LF 1/2	Differenz - Zul-LF
E_{254}	$7,5 \pm 0,8$	$7,2 \pm 1,3$	$0,48 \pm 0,43$
Oxidierbarkeit	$3,4 \pm 0,9$	$3,5 \pm 1,3$	
m	$2,18 \pm 0,26$	$2,2 \pm 0,25$	

Bei der Auswertung der humintypischen UV-Spektren fällt ebenfalls auf, dass überwiegend Stoffe mit flacheren Spektrenverläufen eliminiert werden.

Die prozentualen Anteile der wasserwerksrelevanten Stoffe an verschiedenen Summenparametern enthält Tab. 10.2-1. Die recherchierten Einzeldaten enthält Tab. 4. In MÜLLER et al. (1993) wurde die Uferfiltration als biologische Stufe im Vergleich zum Testfiltersystem bewertet. Dabei unterschieden sich die Ergebnisse unter Beachtung nichtidentischer Probenahmen nicht erheblich.

Nach DREWES & JEKEL (1997) lag der trinkwasserrelevante Anteil des DOC im Ablauf der kommunalen Kläranlage Berlin-Ruhleben zwischen 50 und 77% und liegt damit im Schwankungsbereich der in Tab. 10.2-1 angegebenen Grenzen. Innerhalb des DOC verhielt sich dabei AOX wie ein Einzelstoff.

Tab. 4: Wasserwerksrelevante Stoffe

		DOC [mg/L]		E_{254} [1/m]		AOX [$\mu\text{g/L}$]		AOS [$\mu\text{g/L}$]		Einzelstoff [$\mu\text{g/L}$]	
		RW	WWR	RW	WWR	RW	WWR	RW	WWR	RW	WWR
Rohwasser											
Havel	GIMBEL et al. (1996)	7,5	6,5	18,5	16,4	21	18				
Havel		7,3	6,0	18,7	16,1	23	20	190	156		
Saale		4,8	3,6	9,8	8,3	28	18				
Saale		4,4	3,2	10,4	8,6	29	22	253	191		
Elbe vor Saalemündung		4,9	3,7	12,1	9,9	35	20				
Elbe vor Saalemündung		4,8	3,8	13,5	10,9	29	23	219	126		
Elbe bei Magdeburg		4,9	3,7	11,5	9,4	37	20				
Elbe bei Magdeburg		4,7	3,8	12,9	10,6	28	21	203	116		
Elbe bei Dresden 1992	MÜLLER et al. (1993)	6,1	4,5	14,5	12,5	74	57				
Elbe Testf.= Uferfiltration		6,3	4,8	16,5	15,6	101	48				

Anlage 4: Aufbereitungsorientierte Pseudokomponenten

		DOC [mg/L]		E ₂₅₄ [1/m]		AOX [µg/L]		AOS [µg/L]		Einzelstoff [µg/L]	
KA Weißenburg i.B.	HOBBY & GIMBEL (1988)	6,2	4,1			39	31				
KA Speyer		17,6	5,4			73	43				
KA Rüsselsheim/Raunheim		10,5	6,3			54	41				
KA Ansbach		9,7	4,9			44	34				
KA Mainz		19,9	10,4			222	130				
KA Krefeld		12,8	5,8			96	51				
KA Mannheim-Scharnhof		20,2	6,5			99	49				
KA Düsseldorf-Süd		33,5	9,2			122	87				
KA Emschermündung		13,8	7,6			115	100				
PWA Waldhof GmbH, Mannheim		174,0	86,0			13	6				
PWA Graf.Papiere, Werk Stockstadt		185,0	91,8			25	13				
Rhein, Basel	GIMBEL & SONTHEIMER (1987)	2,06	1,45	4,7	3,1	27	14	62,6	32,6		
Rhein, Wiesbaden		2,93	2,07	6,0	4,2	66	34	88,3	53,8		
Rhein, Bonn		3,03	2,16	7,4	5,1	59	37	128	79,9		
Rhein, Köln		3,36	2,07	7,5	4,9	57	34	103	71		
Rhein, Düsseldorf		3,11	2,28	8,0	5,5	44	28	94,7	62,3		
Rhein, Wittlaer		3,34	2,46	7,7	5,7	56	35	99,7	85,5		
Rhein, Lobith		3,26	2,22	8,3	5,1	69	32	91,7	50,7		
Ruhr bei Halingen		3,22	1,84	5,4	3,7	60	38	66,1	39,6		
Ruhr bei Mühlheim		3,05	1,79	5,4	3,8	27	20	67,8	49		
Elbe, Barby	GERLACH (1998)	4,50	3,40	11,7	9,7	31	21	219	126		
HYO-Elbe, Barby		4,50	3,80	12,7	10,8	26	17				
Neiße/Görlitz	SCHÖPKE et al. (1982)			14,0	5,0						
A: KA mit Chemieabwasser	LINDNER et al. (1996)	28,40	18,70	80,2	55,7	0,49	0,32	2,2	1,6		
B: KA mit Chemieabwasser		44,60	33,30	281,0	223,0	0,99	0,75	8,6	7,6		
C: KA mit Chemieabwasser		74,60	33,20	338,0	162,0	1,9	1,3	8,6	4,8		
Elbe/Pillnitz	EPPINGER et al. (1999)										
aromatische Amine (Anilineq)		5,70		16,3		36,9				8,4	2,7 7,0

EPPINGER et al. (1999) untersuchte das Verhalten aromatischer Amine als Anilinequivalente, im Elbewasser und erhielt einen Anteil wasserwerksrelevanter aromatischer Amine zwischen 32 % und 83 %. Das steht im Einklang mit Untersuchungen von PIETSCH et al. (2001), der für einzelne polare Amine unterschiedliche Wasserwerksrelevanzen ermittelte:

- nicht wasserwerksrelevant: Dimethylamin, Ethylendiamin, Ethanolamin, Pyrrolidin, Piperidin
- wasserwerksrelevant: Morpholin, Piperazin, Diethylamin, Cyclohexylamin

3 Kinetische Daten zum Schadstoffabbau aus Testfilteruntersuchungen

MÄLZER et al. (1992) untersuchten das Abbauverhalten vom DOC (c_0) im Rheinwasser (Anlage 4.2) an Wasserwerksstandorten und passten die Ergebnisse an Gl.(7.7-6) an.

Tab. 5: Aufteilung des DOC im Rhein nach verschiedener biologischer Abbaubarkeit (MÄLZER et al. 1992)

Standort	c_0	c_1	c_2	c_{WWR}	k_1	k_2
	mg/L				h^{-1}	
Wittlaer	3,05	0,37	0,46	2,22	0,113	0,013
Düsseldorf	3,08	0,39	0,50	2,19	0,298	0,026
Mündelheim	3,09	0,39	0,40	2,30	0,428	0,080

Gut- und schwerabbaubare Stoffe unterscheiden sich in ihrer Abbaukonstante etwa um eine Größenordnung. Die in Tab. 6 zusammengestellten Einzelstoffe sind im Vergleich eher als schwerabbaubar einzustufen.

Die recherchierten Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau nach 1. Ordnung enthält Tab. 6. Einige Geschwindigkeitskonstanten wurden aus Grafiken oder Halbwertszeiten erschlossen. Die Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Autoren lassen sich nur schwer miteinander vergleichen, da der Abbau nicht allein in den Filtern erfolgte und die mikrobiologischen Randbedingungen sehr unterschiedlich waren. Für die qualitative Bewertung des Abbauvermögens im Gewässer oder bei der Bodenpassage reichen diese Daten jedoch aus.

Für Chloressigsäuren wurden von KARRENBROCK et al. (1999) die höchsten Abbau-geschwindigkeiten bestimmt. Möglicherweise liegt das an der zusätzlich berücksichtigten Adaptationszeit, die andere Autoren nicht angaben.

PIETSCH et al. (2001) unterschieden biologisch abbaubare und biologisch nichtabbaubare Stickstoffverbindungen danach, ob deren Geschwindigkeitskonstante größer oder kleiner als $0,005 \text{ h}^{-1}$ war. Der aus den Anaerobreaktoren (SCHÖPKE et al. 2002) abgegebene organische Kohlenstoff müsste demnach als biologisch schwer abbaubar eingestuft werden, was nicht in diesem Untersuchungszusammenhang interpretiert werden kann. Hier zeigt sich wieder die problematische Übertragbarkeit von Ergebnissen unterschiedlicher Versuche.

Anlage 4: Aufbereitungsorientierte Pseudokomponenten

Tab. 6: Abbaukinetik von Summenparametern und Einzelstoffen

Zitat	Versuch/Substanz	Probewasser	k [1/h]	t ₀ [h]	Bemerkungen
NEITZEL et al. (1999)	Monochloressigsäure (MCE)	Elbewasser f.+400 MCE+400DCE+300TCE	0,071	2,8	
	Dichloressigsäure (DCE)	Elbewasser f.+400 MCE+400DCE+300TCE	0,038	12,4	
	Trichloressigsäure (TCE)	Elbewasser f.+400 MCE+400DCE+300TCE	0,014	18,4	
	Trichloressigsäure (TCE)	Elbewasser f.+260TCE	0,018	26,2	
KARRENBROCK et al. (1999)	NTA	Rheinwasser + 10 µg/L NTA	0,005		aus Halbwertszeit erschlossen
	Naphtalin-1 - sulfonsäure	Rheinwasser + 10 µg/L	0,029		
	N-Methyl-N- (phenylsulfonyl)- ε - aminocaprinsäure (HPS)	Rheinwasser + 10 µg/L HPS			
EPPINGER et al. (1999)	aromatische Amine	Elbe/Pillnitz mit 9,8µg/L Anilinequivalente	0,026		aus Angaben erschlossen
PIETSCH et al. (2001)	Dimethylamin	Elbe mit 1 µg/L Stoff	0,025		von Kontaktzeit umgerechnet
	<i>Diethylamin</i>		<i>0,003</i>		
	Ethylendiamin		0,016		
	Ethanolamin		0,071		
	<i>Cyclohexylamin</i>		<i>0,001</i>		
	Pyrrolidin		0,019		
	Piperidin		0,016		
	<i>Morpholin</i>		<i>0,002</i>		
	<i>Piperazin</i>		<i>0,002</i>		
SCHÖPKE et al. (2002)	DOC (Restmethanol und Metabolite)	Ablauf eines Anaerobreaktors zur Sulfatreduktion	0,002 bis 0,009		REV-Fluid- zirkulations- anlage

Anlage 5

Ermittlung von Parametern des Untergrundreaktors Neu Zittau

1. Bestimmung des Fließverhaltens im GWL über jahresperiodische Temperaturganglinien

An den Unterpegeln der Versuchsanlage Neu Zittau (Abb. 11.1-1) wurden im Abstand von ca. 2 Wochen die Tiefenprofile der Temperatur gemessen. Da die Ganglinien mehr als eine Jahresperiodik erfassen, liess sich über deren Laufzeitunterschiede das mittlere Strömungsverhalten von Infiltrat im Grundwasserleiter bestimmen (Abb. 1).

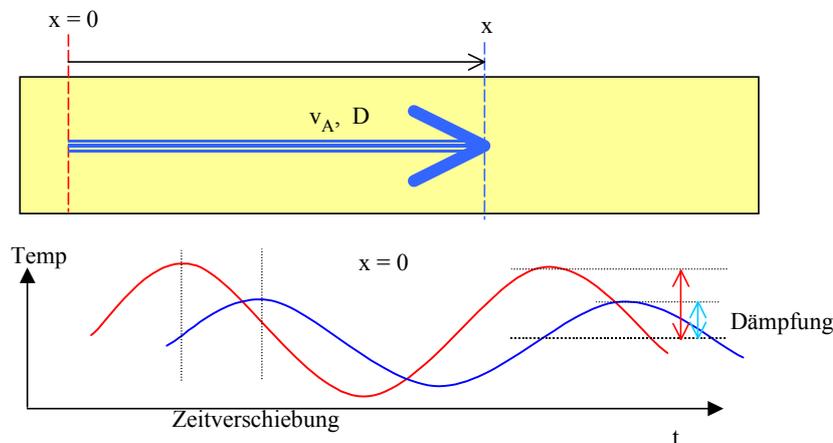


Abb. 1: Wärmemigration im durchströmten Grundwasserleiter

Dazu wurde die Veränderung eines harmonisch schwingenden Parameters $y(t)=\text{Temp}(t)$ in erster Näherung durch eine Sinusfunktion nach Gl.(1), ggf. mit linearem Trend γ_T , beschrieben:

$$y(t) = y_0 + A \cdot \sin(\omega \cdot (t - t_0 + \tau)) + \gamma_T \cdot (t - t_0) \quad (1)$$

Darin sind:

y periodisch schwankender Wert

y_0 Mittelwert

A halbe Schwingungsamplitude

t_0 Bezugszeitpunkt

T Schwingungsperiode = 1a

τ Zeitverschiebung

ω Kreisfrequenz

γ_T konstanter Trendfaktor

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \quad (2)$$

1 Jahr Periode entspricht $\omega = 2\pi/365,25 \text{ d} = 0,0172 \text{ d}^{-1}$.

Die Berechnung der Koeffizienten in Gl.(1) erfolgte über lineare Regression, nachdem diese über ein Additionstheorem zur Berechnung von Winkelsummen (BARTSCH 1972) in den Summenausdruck Gl.(3) überführt worden ist. Bei den jahreszeitlichen Temperaturschwankungen brauchte kein Trend berücksichtigt zu werden. Die Zeit wurde auf den Beginn der Messungen normiert ($t_0=0$):

$$y(t) = h_0 + A \cdot \cos(\omega\tau) \cdot \sin(\omega t) + A \cdot \sin(\omega\tau) \cdot \cos(\omega t) \quad (3)$$

Alle für eine Messstelle konstanten Größen (τ , A) in Koeffizienten des Regressionsansatzes (Gl.(4)) zusammengefasst:

$$y(t) = Y = b_0 + b_1 \sin(\omega(t - t_0)) + b_{-1} \cos(\omega(t - t_0)) \quad (4)$$

Mit

$Y = \text{Temp}(t)$ = Ergebnisfunktion der Regression

$\sin(\omega t)$ = 1. Ansatzfunktion der Regressionsanalyse

$\cos(\omega t)$ = 2. Ansatzfunktion der Regressionsanalyse

Durch Koeffizientenvergleich mit Gl.(3) folgt Gl.(5):

$$\begin{aligned} b_0 &= \text{Temp}_0 \\ b_1 &= A \cdot \cos(\omega \cdot \tau) \\ b_{-1} &= A \cdot \sin(\omega \cdot \tau) \end{aligned} \quad (5)$$

Die Zeitverschiebung τ berechnet sich:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \cdot \arctan\left(\frac{b_{-1}}{b_1}\right) \quad (6)$$

und die halbe Amplitude A folgt nach Gl.(7) aus dem berechneten τ :

$$A = \frac{b_1}{\cos(\omega \cdot \tau)} \quad (7)$$

Die Zeitverschiebung τ gibt die Phasendifferenz bezüglich des gewählten Zeitbezuges t_0 an. Die Phasenverschiebungen zwischen zwei Messstellen (0 und 1) erhält man durch Differenzbildung:

$$\Delta t = \tau(1) - \tau(0) \quad (8)$$

Dabei ist eine Verzögerung negativ. Ein Zeitvorlauf ($\Delta t > 0$) kann wegen der Periodizität auch als eine große Verzögerung interpretiert werden ($365,25 \text{ d} + \Delta t$). Eine berechnete negative Amplitude entspräche folglich einer Verschiebung um $\pi/2$ auf der Zeitachse. Aus der fließzeitproportionalen Zeitverschiebung und den zugehörigen Fließ-

wegen konnte das mittlere Strömungsfeld im Untergrund (s. Abb. 11.1-3) rekonstruiert und in charakteristische Stromröhren eingeteilt werden. Den meisten Unterpegeln wurde, der nichtschwankenden Temperaturganglinien entsprechend, *echtes* Grundwasser zugeordnet.

SCHÖPKE et al. (1999) und DGFZ/BTUC (2000) wendeten diese Interpretationsmethodik auch auf jahresperiodische Wasserstandsschwankungen, bzw. DGFZ/BTUC (2003) auf entsprechende Beschaffenheitsschwankungen an. Dabei war der lineare Trend mit zu berücksichtigen.

2. Transportmodell für die Wärmemigration im Grundwasserleiter

Stoff- und Wärmetransport lassen sich formal identisch beschreiben. LUCKNER & SCHESTAKOW (1986) formulierten den Sonderfall der Wärmemigration durch eine Schicht des GWL mit einer jahresperiodischen Temperaturperiode.

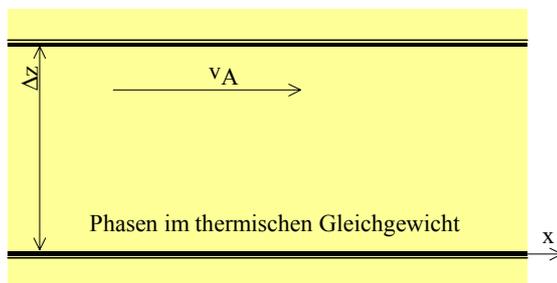


Abb. 2: Definition des GWL mit Wärmemigration

Zu den Nachbarschichten wird kein Wärmeaustausch zugelassen. Die stationäre Festphase und die mobile Grundwasserphase stehen wegen der relativ langsamen Strömungsgeschwindigkeit im thermischen Gleichgewicht. Die spezifischen Wärmekapazitäten c_p werden auf das Gesamtvolumen bezogen, d.h. es ist die Materialdichte unter Berücksichtigung des Poren- bzw. Feststoffvolumens einzusetzen. LUCKNER & SCHESTAKOW (1986) geben an:

- o $c_{p,ges} \cdot \rho_{ges} = 1,67 \text{ J}/(\text{cm}^3\text{K})$ für nassen Sand
- o $c_{p,W} \cdot \rho_W = 4,19 \text{ J}/(\text{cm}^3\text{K})$ für Wasser

Damit ergibt sich für ein wassergefülltes Porenvolumen von 35% der Materialkonstantenquotient im partiellen Differenzialgleichungssystem für die Wärmemigration Gl.(9) bzw. Gl.(10) zu 1,14. Die Diffusion wird durch den effektiven Mischkoeffizienten D_L nach Gl.(7.4-5) beschrieben:

$$D_L \cdot \frac{\rho_W \cdot c_{p,W}}{\rho_{ges} \cdot c_{p,ges}} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - v_A \cdot \frac{\rho_W \cdot c_{p,W}}{\rho_{ges} \cdot c_{p,ges}} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial t} \quad (9)$$

$$D_L \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - v_A \cdot \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\rho_{ges} \cdot c_{p,ges}}{\rho_W \cdot c_{p,W}} \cdot \frac{\partial y}{\partial t} \quad (10)$$

LUCKNER & SCHESTAKOW (1986) formulieren den Ansatz nach Gl.(11) und verweisen auf eine Verzögerung und Dämpfung der Temperaturfunktion:

$$y(t, x) = e^{-\alpha x} \cdot \sin(\omega t - \beta x) \quad (11)$$

Zum Einsetzen in Gl.(10) werden die Ableitungen der Ansatzfunktion Gl.(12) bis (14) gebildet:

$$\frac{\partial}{\partial x} y(t, x) = e^{-\alpha x} \cdot (-\alpha \cdot \sin(\omega t - \beta x) - \beta \cdot \cos(\omega t - \beta x)) \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} y(t, x) = e^{-\alpha x} \cdot ((\alpha^2 - \beta^2) \cdot \sin(\omega t - \beta x) + 2\alpha\beta \cdot \cos(\omega t - \beta x)) \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} y(t, x) = e^{-\alpha x} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t - \beta x) \quad (14)$$

In die partielle Differentialgleichung eingesetzt, werden Gl.(12) bis (14) separat für die Sinus- (15) und Cosinusterme (16) gelöst:

$$(D_L \cdot (\alpha^2 - \beta^2) + v_A \cdot \alpha) \cdot e^{-\alpha x} \cdot \sin(\omega t - \beta x) = 0 \quad (15)$$

$$(D_L \cdot 2\alpha\beta + v_A \cdot \beta) \cdot e^{-\alpha x} \cdot \cos(\omega t - \beta x) = \frac{\rho_{ges} \cdot c_{p,ges}}{\rho_w \cdot c_{p,w}} \cdot e^{-\alpha x} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t - \beta x) \quad (16)$$

Die Winkelfunktionsterme und der Exponentialterm werden zur Ermittlung der Nullstellen des Gleichungssystems nicht benötigt:

$$D_L \cdot (\alpha^2 - \beta^2) + v_A \cdot \alpha = 0 \quad (17)$$

$$D_L \cdot 2\alpha\beta + v_A \cdot \beta = \frac{\rho_{ges} \cdot c_{p,ges}}{\rho_w \cdot c_{p,w}} \cdot \omega \quad (18)$$

Durch Umstellen und Einsetzen erhält man:

$$D_L = \frac{\rho_{ges} \cdot c_{p,ges}}{\rho_w \cdot c_{p,w}} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{\omega}{(\alpha^2 + \beta^2)} \quad (19)$$

$$v_A = \frac{\rho_{ges} \cdot c_{p,ges}}{\rho_w \cdot c_{p,w}} \cdot \frac{(\beta^2 - \alpha^2)}{(\beta^2 + \alpha^2)} \cdot \frac{\omega}{\beta} = (\beta^2 - \alpha^2) \cdot \alpha \cdot D_L \quad (20)$$

Über die Definition der Bodenstein- oder Peclet-Zahl kann diese aus Gl.(17) abgeleitet werden:

$$Pe = Bo = \frac{v_A \cdot x}{D_L} = \frac{(\beta^2 - \alpha^2)}{\alpha \cdot x} \quad (21)$$

Über die Pe-Zahl lässt sich die Anzahl der Rührstufen bei der Modellierung abschätzen.

3. Auswertung der Wärmemigration zur Ermittlung von Parametern des Transportmodelles

Die Temperaturfunktionen werden analog zu Gl.(4) über Regressionen ohne linearen Trendeinfluss ermittelt:

$$\text{Temp}(t) = \text{Temp}_0 + A \cdot \sin(\omega \cdot (t - t_0 + \tau)) \quad (22)$$

Gl.(11) wird aus dem Vergleich von zwei Temperaturfunktionen gebildet. Dabei ist ω durch die Jahresperiode vorgegeben. Die mittlere Temperatur Temp_0 muss für beide Funktionen gleich groß sein da Wärmequellen und Senken ausgeschlossen worden sind. Die Dämpfung berechnet sich aus dem Vergleich der (halben) Amplituden:

$$e^{-\alpha x} = \frac{A(x)}{A(x=0)} \quad (23)$$

somit

$$\alpha = -2,303 \frac{\lg\left(\frac{A(x)}{A(x=0)}\right)}{x} \quad (24)$$

Wenn beide Funktionen für den gleichen Zeitbezug t_0 ermittelt worden sind, ist dieser auch in der Größe τ enthalten und hebt sich bei Differenzbildung auf. Somit gilt für β Gl.(25):

$$\beta = \frac{\omega \cdot \tau(x) - \omega \cdot \tau(x=0)}{x} = \frac{\omega}{x} \Delta t \quad (25)$$

Damit berechnet sich die Pe-Zahl über (26):

$$\text{Pe} = \frac{\left(\left(\frac{\omega}{x} \Delta t \right)^2 - \left(\frac{\ln \frac{A_0}{A_x}}{x} \right)^2 \right)}{\ln \frac{A_0}{A_x}} = \frac{(\omega \Delta t)^2 - \left(\ln \frac{A_0}{A_x} \right)^2}{x^2 \cdot \ln \frac{A_0}{A_x}} \quad (26)$$

Und weiter vereinfacht folgt Gl.(27):

$$\text{Pe} = \frac{1}{x^2} \left(\frac{(\omega \Delta t)^2}{\ln \frac{A_0}{A_x}} - \ln \frac{A_0}{A_x} \right) \quad (27)$$

Die Peclet-Zahl entspricht näherungsweise der doppelten Stufenzahl einer Rührstufenkaskade. Der Fließweg für jeweils $\text{Pe}=1$ ist gleich der Dispersivität nach Gl.(28) im Grundwasserleiter:

$$D_L = \alpha_L v_A = \frac{x}{Pe} v_A \quad (28)$$

$$\alpha_L = \frac{x}{Pe}$$

Damit ist der Zusammenhang zwischen dem Verhalten der Temperatur im GWL und der Dispersivität hergestellt.

Aus Gl.(29) leitet sich eine mathematische Plausibilität für $Pe > 0$ ab:

$$(\omega\Delta t)^2 \geq \ln \frac{A_0}{A_x} \quad (29)$$

Die Temperaturverläufe werden über Regressionsanalyse approximiert und anschließend miteinander verglichen. Dadurch sind die Fehler für geringe Unterschiede am größten. Geringe Dämpfungen A/A_0 sind praktisch nicht signifikant messbar.

Bei günstigen Standardabweichungen um $\pm 1K$ und Halbamplituden von $10K$ sind Dämpfungen erst unterhalb von 80% signifikant. Dabei wird der die Zeitverschiebung enthaltene Term bereits mit dem Faktor 4,5 multipliziert. Geringe Abweichungen bei Dämpfungen über 80% können bereits sehr hohe Pe -Zahlen vortäuschen, bei ebenfalls niedrigen Zeitverschiebungen aber auch unplausible Werte ergeben. In diesen Fällen kann die Dämpfung auf 80% beschränkt werden.

4. Anwendung auf den Untergrundreaktor der GWA-Versuchsanlage Neu Zittau

Die ermittelten jahreszeitlichen Temperaturfunktionen im Untergrund konnten für die drei verschiedenen Sickerbecken und das Uferfiltrat ausgewertet werden.

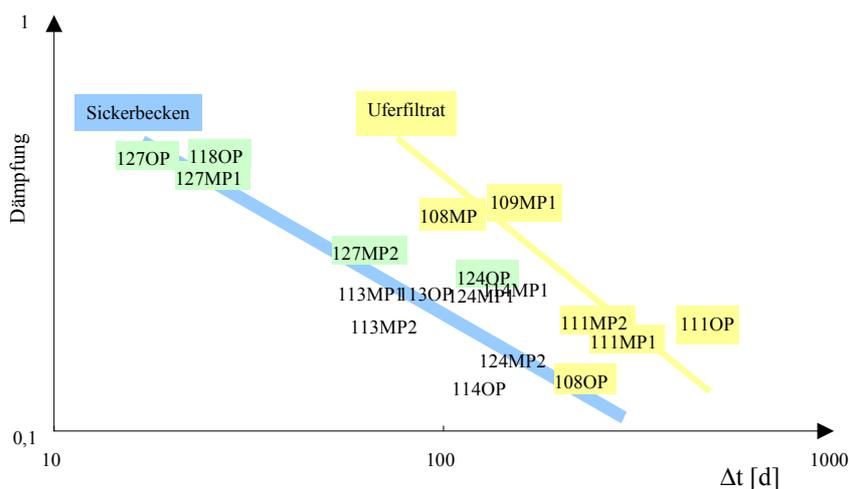


Abb. 3: Zusammenhang zwischen der Dämpfung und der Zeitverschiebung bei den Grundwasseranreicherungsversuchen Neu Zittau (SCHÖPKE et al. 1985)

Aus der Zeitverschiebung berechnete sich ein Richtwert für die Verweilzeit. Dadurch war es möglich, die an einer vertikalen Mehrfachmessstelle beprobten Tiefenbereiche nach der Verweilzeit des Infiltrates zu ordnen. Die Grundwassermessstellen im Abstrom der Sickerbecken unterschieden sich von denen der Uferfiltratfassung. Bei den an den Beckenrändern angeordneten Messstellen erschien der Temperaturverlauf bereits stark gedämpft. In diesem Bereich fließt das Infiltrat überwiegend vertikal. Auch die im Verhältnis zum Messbereich große Infiltrationsfläche führte zum Ausgleich durch Überlagerung unterschiedliche langer Fließwege.

Die unterschiedlich berechneten Abstandsgeschwindigkeiten stimmen dagegen meist relativ gut überein.

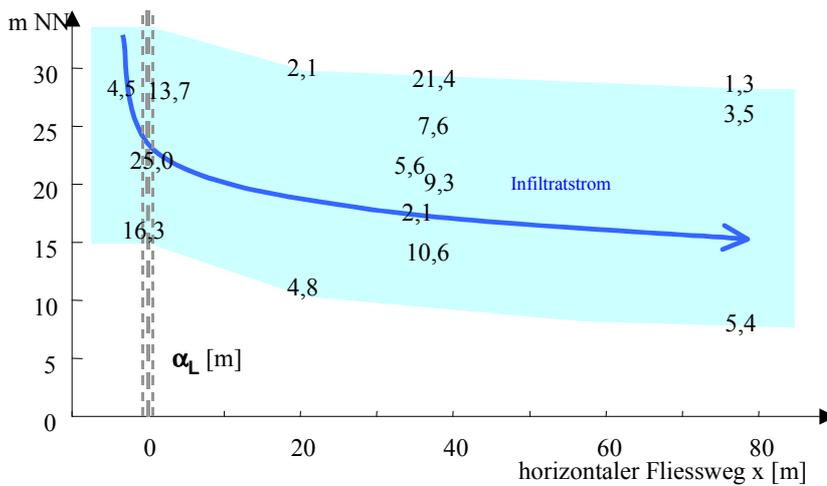


Abb. 4: Dispersivitäten α_L [m] im Infiltratstrombereich

Die Dispersivitäten im infiltratdurchströmten Bereich, berechnet nach Gl.(28), schwankten zwischen 5 und 10 m, d.h. der Fließweg von 80 m ließe sich durch nur 4 bis 8 mixed cells darstellen. Diese Ergebnisse liegen im Bereich der Erfahrungen nach Gl.(7.4-10), wenn auch mit großen Schwankungen.

Anlage 6

Methoden zu UV-Spektren

1 Zusammenführen von Verdünnungsspektren (Methodenbeschreibung)

Wenn ein Spektrum aus bei verschiedenen Verdünnungen gemessenen Einzelspektren zusammengestellt werden soll, wird die Genauigkeit jeder Einzelmessung über eine Wichtungsfunktion bewertet. Dabei sind die im optimalen Messbereich liegenden Werte stärker als die am Rande des Messbereiches liegenden zu berücksichtigen.

Die mittlere Extinktion bei jeder Wellenlänge $E_{m,\lambda}$ wird durch gewichtete Mittelwertbildung berechnet:

$$E_{m,\lambda} = \frac{\sum g(E_\lambda) \cdot E_\lambda}{\sum g(E_\lambda)} \quad (1)$$

Die Wichtungsfunktion $g(E_\lambda)$ berücksichtigt die Genauigkeit des jeweiligen Messwertes. Dabei wird eine Gauß-Funktion verwendet, die im nichtlinearen Bereich gegen Null strebt und auch kleine Werte gering bewertet:

$$g(E) = \exp\left(-8 \frac{(E - E_o) \cdot (E - E_U)}{(E_o - E_U)^2}\right) \quad (2)$$

mit

$$E_U = 0,1 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_o = 1,5 \text{ cm}^{-1}$$

Diese Wichtungsfunktion (s. Abb. 1) wurde derart gewählt, dass sie an den angegebenen Messbereichsgrenzen den Wert Eins annimmt. Das Maximum erreicht diese Funktion zwischen beiden Grenzen mit dem Wert 7,4.

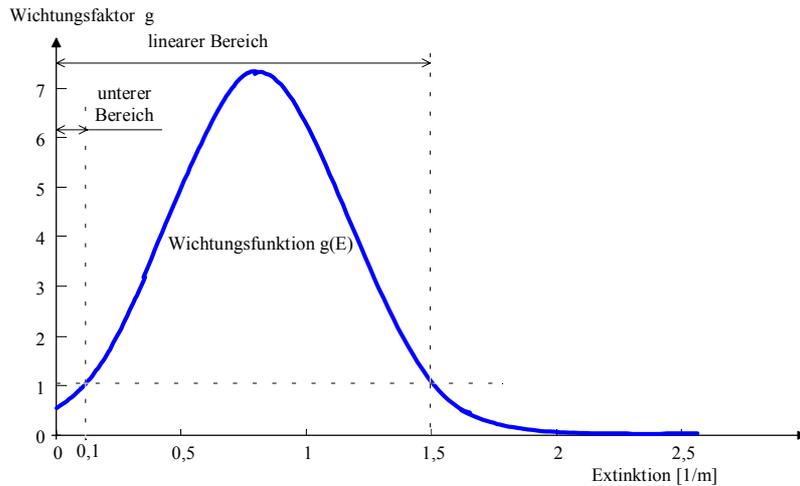


Abb. 1: Angewandte Wichtungsfunktion nach KOCH et al. (2002)

Durch diese Wichtung werden auch noch Werte nahe den angegebenen Grenzen berücksichtigt. Die untere Grenze E_U schließt auch noch Werte an der Nachweisgrenze mit ein. Die Genauigkeit der Wichtung wird über eine modifizierte Standardabweichung Gl.(3) berechnet:

$$s_{m,\lambda} = \frac{\sum (g(E_\lambda) \cdot (E_\lambda - E_{m,\lambda})^2)}{\sum g(E_\lambda)} \quad (3)$$

Dabei wird das Abweichungsquadrat zwischen Messwert und Mittelwert durch Multiplikation mit der Wichtungsfunktion gewichtet. Die Summe dieser gewichteten Abweichungsquadrate normiert man durch Division durch die Summe der verwendeten Gewichte. Dabei muss auf die Berechnung der Freiheitsgrade (Anzahl - 1) verzichtet werden. Ein Fehlerbereich kann allerdings nur dort angegeben werden, wo mindestens zwei Messungen im auswertbaren Bereich liegen. Deshalb ist die berechnete Fehlerangabe nur unter Vorbehalt zu betrachten.

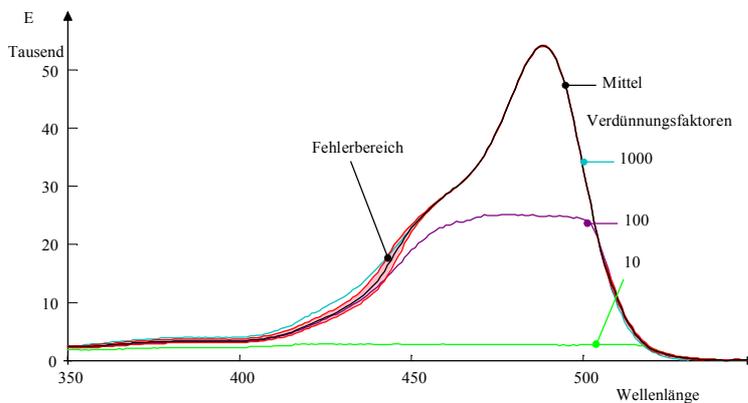


Abb. 2: Konstruktion des Spektrums für Rhodamin B aus Messungen unterschiedlicher Verdünnung

Die Anwendung des Algorithmus mittels Tabellenkalkulation ist in KOCH et al. (2002) beschrieben.

2 Hilfsmittel zur Nutzung älterer Spektrendaten

Die in Pkt.10.2 und Pkt.11.1.4 zusammengestellten Ergebnisse wurden aus älteren Daten konstruiert. Die Extinktionskoeffizienten wurden immer aus der eisenfreien, zentrifugierten Probe bestimmt. Meistens waren keine auswertbaren Farbextinktionskoeffizienten bei $\lambda > 400$ nm messbar. Am Rande des Messbereiches der eingesetzten Spektralkolorimeter vom Typ SPEKOL konnten bei $\lambda = 360$ nm auswertbare Extinktionswerte erhalten werden.

Die Ergebnisse von SCHÖPKE et al. (1980, 1982, 1984, 1985) und SCHÖPKE (1984, 1986) beruhen auf der Messung dieser beiden Extinktionskoeffizienten, zusammen mit der Oxidierbarkeit und der Kupplungsextinktion nach AMW (1981). Über die Kupplungsreaktion mit diazotiertem p-Nitroanilin wurden summarisch Phenole und Aromaten mit negativiertem C-Atom bestimmt.

In SCHÖPKE (1987, 1989, 1989a, 1990) und SCHÖPKE et al. (1990) wurden die UV-Spektren an 8 Stützstellen (E_{220} , E_{228} , E_{240} , E_{254} , E_{265} , E_{278} , E_{300} , E_{360}) gemessen und numerisch ausgewertet.

Danach wurden die gesamten Spektren (λ -scan ab 200nm im Abstand von 5nm, später 1nm) gemessen.

Zur Charakterisierung der Wässer und ermittelter Pseudokomponenten wurden charakteristische Eigenschaften nach Gl.(3.3-3) auf E_{254} bezogen:

$$a_{\text{CSV}} = \frac{\text{Oxidierbarkeit (CSV - Mn)}}{E_{254}} \quad (4)$$

Dabei steht CSV-Mn als ältere Bezeichnung für die Oxidierbarkeit mit Kaliumpermanganat. Für den Extinktionskoeffizienten E_{360} wurde ebenso formuliert:

$$a_{360} = \frac{E_{360}}{E_{254}} \quad (5)$$

Insbesondere der Zusammenhang zwischen E_{360} und E_{254} ermöglichte die Verwertung älteren Datenmaterials. Aus dem gesamten bis 1990 verfügbaren Datenmaterial wurden Beziehungen zur Beschreibung der Spektrensteilheit nach Gl.(9.1-8) ermittelt:

$$m = 0,661 + \frac{0,263}{a_{360}} \pm 0,13 \quad \text{Spreewaldgrundwässer} \quad (6)$$

$$m = 0,021 + \frac{0,497}{a_{360}} - \frac{0,021}{a_{360}^2}$$

$$m = 0,673 + \frac{0,307}{a_{360}} - \frac{0,0103}{a_{360}^2} \quad \text{Uferfiltrat der Oder} \quad (7)$$

$$m = 1,373 + \frac{0,1167}{a_{360}} - \frac{0,00216}{a_{360}^2} \quad \text{Oberflächenwässer (Neiße, Spree.)} \quad (8)$$

Trotz relativ großer Streuungen konnten mit diesen Beziehungen qualitative Zusammenhänge zwischen den Pseudokomponenten aufbereiteter und nicht aufbereiteter Stoffe hergestellt werden (s.Pkt. 11.1).

Anlage 7

Bemessung der Betriebszeiten von Langsamfiltern und künstlichen Grundwasseranreicherungsanlagen über Siebeffekte

Die Kolmation von schnellen Langsamsandfiltern lässt sich in erster Näherung als ein Siebprozess beschreiben. Vor allem bei niedrigen Infiltrationsgeschwindigkeiten und langen Betriebszeiten können folgende schwer kalkulierbare Einflüsse die hydraulischen Parameter zusätzlich bestimmen:

- Algenwachstum auf der Kolmationsschicht, Dichtung mit abfiltrierten Stoffen und biogen ausgeschiedenem Kalziumkarbonat
- Biologische Abbauvorgänge in der Kolmationsschicht,
- Temperaturänderungen

Diese Einsatzgrenzen sind bei der Bemessung auf der Grundlage von Siebeffekten zu beachten.

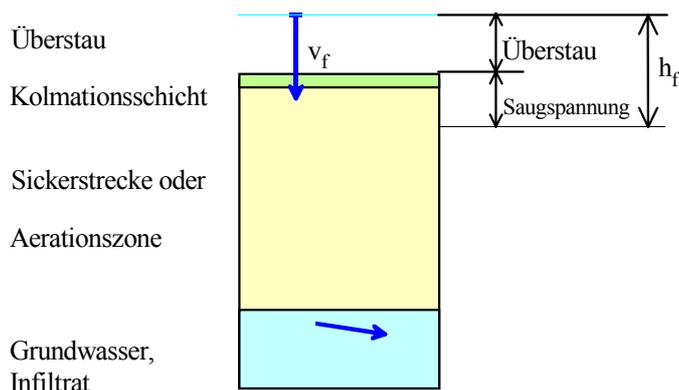


Abb. 1: GWA-Vertikalpassage

Bei Grundwasseranreicherungen wird meist eine Aerationsschicht vorgesehen, wohingegen Langsamsandfilter meist vollständig mit Wasser gesättigt sind.

Tab. 1: Bemessungsparameter

Größe	Einh.	Bedeutung
h_f	m	Filterwiderstandshöhe, Filterwiderstand
h_{fmax}	m	maximale Filterwiderstandshöhe
h_s	m	Saugspannung unter der Kolmationsschicht
h_U	m	Überstau, Einstauhöhe bezüglich der Beckenoberfläche
t_B	d	Betriebszeit zwischen zwei Regenerierungen
v_0	m/d	Anfangsfiltergeschwindigkeit
v_{soll}	m/d	geforderte Infiltrationsgeschwindigkeit für eine festgelegte Betriebszeit t_B

Der Filterwiderstand setzt sich aus dem Überstau h_U und der Saugspannung h_s zusammen.

Der Betrieb von Sickerbecken für die Grundwasseranreicherung läuft in folgenden Phasen ab (Abb. 2):

1. Beaufschlagung der Becken mit einer Anfangsmenge, die der Filtergeschwindigkeit v_0 entspricht. Zunächst versickert das Wasser ohne Anstau.
2. Im Becken bildet sich eine freie Wasserfläche, die bis h_{\max} ansteigt.
3. Der Zufluss wird schrittweise bis auf v_{soll} gesenkt, wobei h_{\max} nicht überschritten werden darf.
4. Der Zufluss wird eingestellt und das restliche Wasser versickert. Dabei kann es zu sehr langen Austrocknungszeiten kommen, sofern keine Möglichkeit zum Grundablass besteht.
5. Filterregenerierung durch Abtragen der Kolmationsschicht.

Das Becken auch mit konstantem Zufluss $v_f = v_{\text{soll}}$ bis zum Erreichen des Maximalanstaus betrieben werden. Für diesen Fall wird zunächst die Bemessung vorgenommen. Die maximale vertikale Sickergeschwindigkeit im Untergrund wird durch deren Durchlässigkeit k_f bestimmt. Das hydraulische Gefälle ist in diesem Fall ($h_f \approx L$) etwa 1. Die Sickergeschwindigkeit v_{soll} sollte kleiner als die maximale vertikale Sickergeschwindigkeit sein. Als Richtwert gilt Gl.(1):

$$v_{\text{soll}} < 0,5 \cdot k_f \quad (1)$$

Für die Bemessung sind aus den Daten plausible Szenarien für mittlere günstige und ungünstige Situationen auszuwählen.

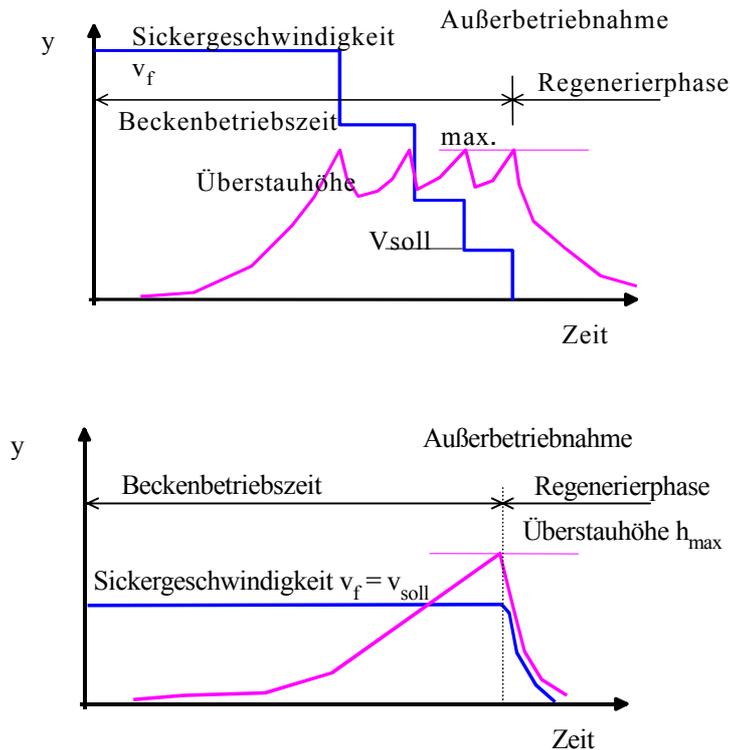


Abb. 2: Betriebsregime von Sickerbecken

Das Ende der Betriebszeit soll während der Kolmationsphase erreicht werden und ist dadurch festgelegt, dass bei der mittleren Infiltrationsleistung v_{soll} der maximale Überstau h_{max} erreicht wird. Die Veränderung der Infiltrationsgeschwindigkeit während der Invasionsphase ist dann von untergeordneter Bedeutung.

Die bis zu diesem Zeitpunkt infiltrierte Wassermenge ist abzuschätzen. Dabei wird der Anfangsfilterwiderstand und die nicht bekannte Saugspannung unter dem Becken vernachlässigt:

$$H_{\text{max}} = H_K + \frac{h_{\text{max}}}{\gamma \cdot v_{\text{soll}}} \quad (2)$$

Unter konstantem Förderstrom berechnet sich dann die zu erwartende Beckenbetriebszeit nach Gl.(3):

$$t_B = \frac{H_{\text{max}}}{v_{\text{soll}}} = \frac{H_K}{v_{\text{soll}}} + \frac{h_{\text{max}}}{\gamma \cdot v_{\text{soll}}^2} \quad (3)$$

Setzt man die Werte aus Tab. 11.1-1 ein, erhält man für die Becken und

- o $v_{\text{soll}} = 2,4 \text{ m/d}$ (sehr niedrig)
- o $h_{\text{max}} = 1 \text{ m}$ (relativ hoch)

$$t_B = \frac{29\text{m}}{0,1 \frac{\text{m}}{\text{h}}} + \frac{1\text{m}}{2,8 \frac{\text{h}}{\text{m}} \cdot 0,01 \frac{\text{m} \cdot \text{m}}{\text{h} \cdot \text{h}}} = 290\text{h} + 35,7\text{h} = 13,6\text{d} \quad (4)$$

Ein niedrigerer Wert von γ sollte nicht eingesetzt werden. Je höher v_{soll} gewählt wird, desto geringer wird der Einfluss der Kolmationsphase. Abb. 8.3-1 zeigt aber auch, dass die das Siebverhalten charakterisierenden Parameter im Bereich von 1 bis 2 Größenordnungen schwanken können. Diese Schwankungsbreite ist größer als die Unsicherheiten der Bemessung. Durch sorgfältige Auswahl der Szenarien ist deshalb eine hinreichend genaue Bemessung möglich.

Im Ergebnis der Pilotversuche wurde eine Vorreinigung des zu versickernden Wassers empfohlen. Die parallel entwickelte Methodik zur Bemessung von Siebprozessen bestätigte die Pilotversuche.

Anlage 8

Bestimmung von pH-abhängigen Phasengleichgewichten mit Feststoffen (Lockergesteine, Böden)

1 Versuchsmethodik

Jeweils 4 Kippensandproben (Bezeichnung: Zelle E, F, G, H) werden in einer REV-Fluidzirkulationsanlage mit Lauge titriert, in dem nacheinander definierte alkalische Lösungen mit den Proben ins Gleichgewicht gebracht werden. Das Elutionsmittel mit einer vorgegebenen Ionenstärke wird aus gipsgesättigtem und entionisiertem Wasser hergestellt und mit dem definierten Volumen Natronlauge (Maßlösung) versetzt.

Die Einmischung erfolgt diskontinuierlich nach folgendem Algorithmus (Abb. 1):

1. Probe im Kreislaufbetrieb ohne Behälter
2. Elutionsmittelbehälter wird intermittierend (Teilaustausch $\alpha=4\%$ nach SCHÖPKE 1999) in den Kreislauf geschaltet.
3. Nach Annäherung des Phasengleichgewichtes (pH, Lf, RedOx) wird der Elutionsmittelbehälter ständig durchströmt.
4. Das Elutionsmittel wird gegen neues ausgetauscht. Ablauf erneut bei 1. beginnen

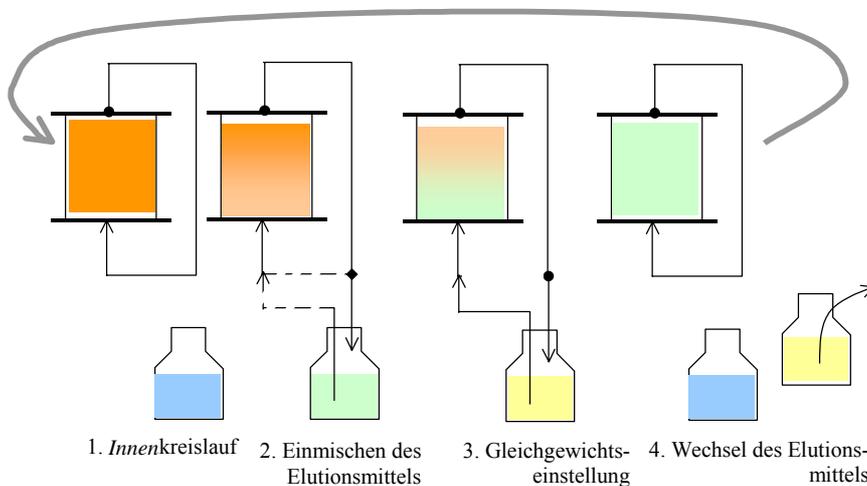


Abb. 1: Ablaufalgorithmus für einen Elutionsschritt

Die verschiedenen untersuchten Materialien zeigten prinzipiell die in Abb. 2 dargestellten pH-Versuchszeit-Abhängigkeiten.

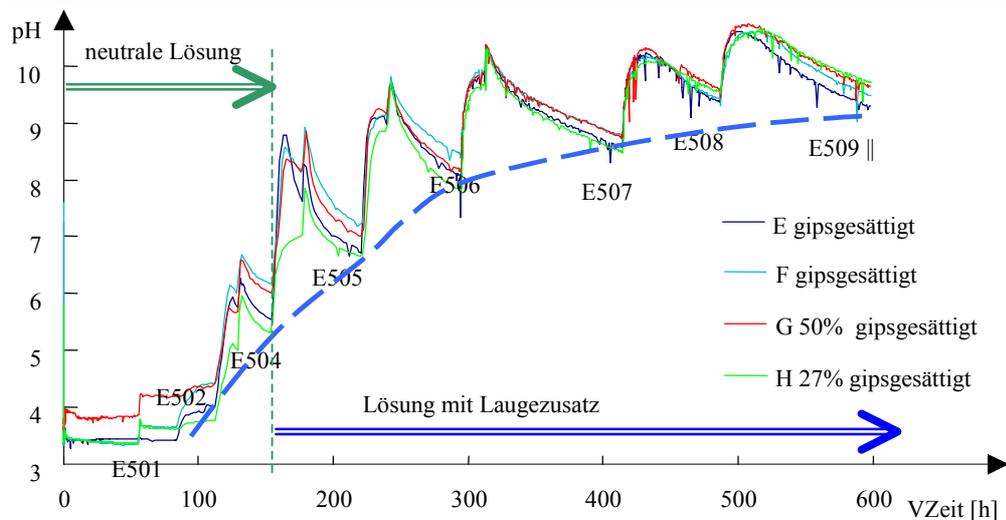


Abb. 2: Elution/Titration mit der REV-Fluidzirkulationsanlage: Material eines bergbaubeeinflusstes Wasser führenden Grundwasserleiters. Die Beschriftungen kennzeichnen die entnommenen Proben.

Auch nach langer Einstellungszeit im Kreislauf konnte keine zeitlich stabile Lösungsbeschaffenheit erhalten werden. Die gekennzeichneten Probewechsel stellen damit nur Kompromisse dar, die relativ gleichgewichtsnahe Zustände charakterisieren.

Ab $\text{pH} > 7,8$ wurden vor allem in die verdünnten Medien Tonminerale als Trübung ausgetragen. Mit zunehmendem pH -Wert stellten sich die Gleichgewichte immer langsamer ein. Deshalb konnte die Löslichkeit ab $\text{pH} > 8,5$ nicht mehr reproduzierbar ermittelt werden.

2 Ergebnisse (Auswahl)

Tab. 1: Probematerialien (Auswahl)

Probenbezeichnung	Zelle	Material	TR	GV	$K_{B4,3}$	$K_{B8,2}$	$\text{pH}^{1)}$
			1	1	mmol/kg		1
BULL04	E	Kippensand 4-1	0,975	2,22	-37,8	0,0	8,2
BULL04	F	Kippensand 4-3	0,893	3,19	-1,0	31,2	4,5
BULL04	G+H	B9/22-23m	0,988	0,44	5,3	16,1	3,6
BM106	E..H	B9/22-23m	0,988	0,44	5,3	16,1	3,6

¹⁾ in der Suspension mit entionisiertem Wasser 1:10 gemessen

Für die einzelnen Versuche erhält man jeweils Funktionen der scheinbaren Löslichkeitskonstanten in Abhängigkeit der ausgetragenen Huminstoffe, die umgekehrt auch als Summenfunktion der Löslichkeitskonstanten zur Berechnung von Verteilungen genutzt werden können. Die scheinbar höheren Gleichgewichtskonstanten waren durch die Lösekinetik beeinflusst. Abb. 3 stellt nach Gl.(12.2-4) und (12.2-5) berechnete Ergebnisse dar.

Anlage 8: Bestimmung von pH-abhängigen Phasengleichgewichten mit Feststoffen

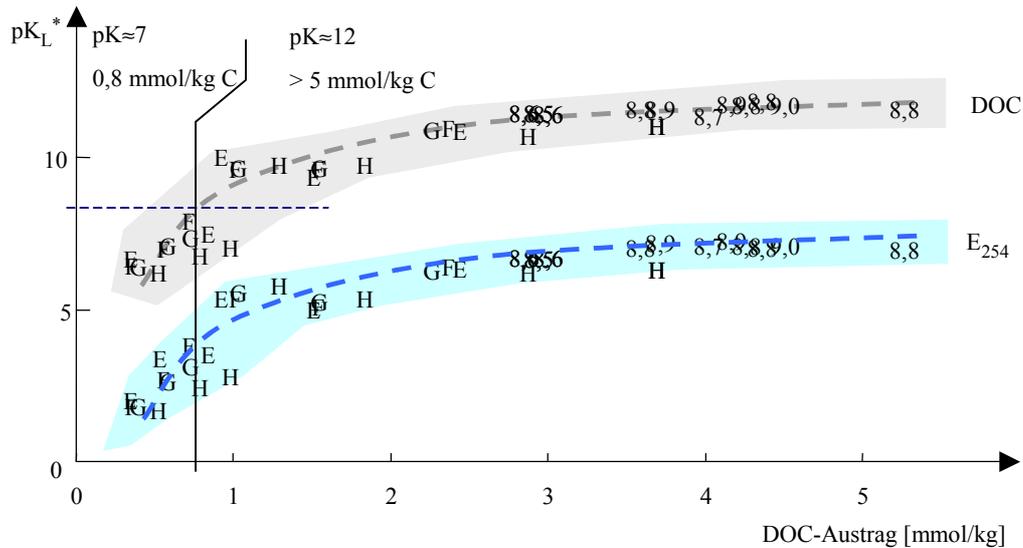


Abb. 3: Zusammenstellung der scheinbaren Löslichkeitsprodukte für DOC und E_{254} in Abhängigkeit vom ausgetragenen DOC für den pleistozänen GWL (BM06)

Tendenziell scheinen die Huminstoffe im gipsgesättigten Wasser (E, F) etwas schwerer löslich zu sein als die in verdünnten Lösungen (G, H). Die quantitative Beschreibung weiterer Einflussgrößen wird allerdings immer schwieriger. Die scheinbare Löslichkeitskonstante wächst mit dem Austrag von Huminstoffen.

Tab. 2 Daten für Pseudokomponenten der Huminsäuren

Versuchsmaterial	Fraktion	pK*(DOC)	DOC	v_C	m_{Spkt}	ϵ_{254}
			mmol/kg		1/100nm	m ² /mol
Kippensand (BULL2-3)	leichtlöslich	7,3	7 - 14		2,2	25
	alkalisch löslich	10	130 - 140		0,9	90 - 100
	Rest	>10	unbekannt			
GWL Pkt.12.1.1: E, F	alkalisch löslich	6,3	4	2,3		
	neutral löslich	6,3	4	12,8	2	40
	alkalisch löslich	11	> 5	6,7	1,7	75
G/H	neutral löslich	6,3	1	20	2,5	20
	alkalisch löslich	11	> 0,5	6,3	1,5	120
E ... H	neutral löslich	7	0,8			
	alkalisch löslich	12	>5			

Qualitativ sind die Huminsäuren in gipsgesättigten Medien schwerer mobilisierbar.

Das untersuchte alkalische Eluat (Probe H614, Abb. 12.1-2) aus dem Kippensand wurde bei

$$\text{pH} = 9,1 \text{ und}$$

$$c(\text{SO}_4) = 3,4 \text{ mmol/L}$$

gewonnen. Die Probe repräsentiert damit den Bereich der kinetisch gehemmten Gleichgewichtseinstellung. Es entspricht einem *Braunkohlen-Extrakt*, 83% des TOC sind

Huminstoffe und Building Blocks (=Huminstoff-Bausteine), weitere 11 % sind vermutlich schwerlösliche Humine (als HOC), gesamt also 95% Huminstoff.

Tab. 3: Ergebnisse LC-OCD Messung der Probe H614

Bezeichnung	alkalisches Kippsandeluat		
	DOC	E ₂₅₄	ε
	mg/L	l/m	m ² /g
TOC	17,8		
davon chromatografierbar: CDOC	15,8	134	8,45
hydrophob und partikulär: HOC+POC	2,0		
Huminstoffe (Fr.1)	12,4	104	8,42
building blocks (Fr.2)	2,2	19,4	8,79
niedermolekulare Säuren (Fr.3)	0	1,2	
polare Neutralstoffe: Amphiphile (Fr.4,Su)	1,2	7,4	6,07
Polysaccharide (Fr.5)	0,023	0	0

Im Chromatogramm gehen die Huminstoffe in die building blocks über. Zusammen mit den partikulären Anteilen (POC) bilden also eine Verteilung. Die Amphiphilen (*polare Neutralstoffe*) sind davon deutlich abgegrenzt.

Zwischen den Bandenparametern und dem gemessenen DOC wurden Beziehungen gesucht. Abb. 4 zeigt den Zusammenhang zwischen dem DOC und der Summe E_{int} der kurzwelligen (B0) und der mittleren Elementarbande (B2).

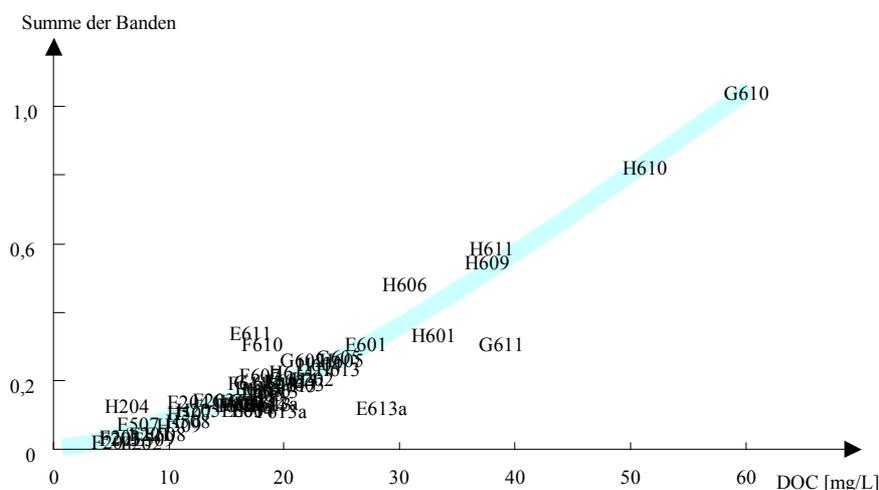


Abb. 4: Zusammenhang zwischen dem DOC und der Summe der integralen Extinktionskoeffizienten (mit der Probenbezeichnung gekennzeichnet)

Die höchsten DOC wurden in alkalischen Eluaten bestimmt. Die Färbung von Huminstoffen nimmt mit dem pH allgemein zu. Über eine Regressionsrechnung lässt sich eine korrelierte Beziehung zwischen DOC und den integralen Bandenextinctionen herstellen. Dabei wurden nur die in allen Spektren ermittelten B0 und B1 verwendet. Die dritte herausgerechnete Bande (B3) war zur Konzentrationsschätzung nicht mehr erforderlich:

$$\text{DOC} = (99,1 \pm 7,6)E_{\text{int},1} + (69,1 \pm 8,2)E_{\text{int},2} \quad (5)$$

Die reziproken Konstanten der Gl.(5) entsprechen (partiellen) spezifischen Extinktionskoeffizienten. Die Beziehungen zwischen dem DOC und den integralen Bandenextinktionskoeffizienten sind nur für die jeweiligen untersuchten Stoffgruppen charakteristisch.

Die Titrationskurven der Eluate wurden nach Pkt.4.1.5 ausgewertet. Die ermittelten Säurekonstanten korrelierten jedoch nicht mit den Löslichkeitskonstanten, wie nach Pkt.12.2.2.1 hätte erwartet werden können.

Anlage 9

Berechnungen mit PhreeqC

1. Überprüfung der Huminsäureacidität nach RITCHIE et al. (2003) in Pkt.4.2.1

Die Huminsäure wurde als Oberfläche mit zwei Säuregruppen definiert, damit auch elektrostatische Effekte mit einbezogen werden können:

```
SURFACE_MASTER_SPECIES
Hs_a Hs_aH0,29
Hs_b Hs_bH0,92
```

Und daraus folgen die Protolysegleichgewichte:

```
# Aciditaeten
Hs_aH0,29 = Hs_a-0,29 + 0,29H+
log_k -1,18
Hs_bH0,92 = Hs_b-0,92 + 0,92H+
log_k -8,92
```

Die Oberfläche wurde zunächst ohne elektrostatische Wirkungen definiert.

```
SURFACE 1-1 # Definition Huminstoff #
-equil solution 1
Hs_aH0,29 0,000858 9,97 0,078
Hs_bH0,92 0,000109
-equil solution 1
-no edl # ohne elektrostatischen Term
```

2. Titrationskurve nach dem Modell V (Pkt.4.3.3)

TITLE

Titration mit Modell V =>28.1.2004 18:34

Definitionen

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Nn Nn2 0.0 28.0134 14.0067

SOLUTION_SPECIES

Nn2 = Nn2

log_k 0.0

SURFACE_MASTER_SPECIES

einzähnige Bindungsstellen

Hs_a Hs_aOH

Hs_b Hs_bOH

Hs_c Hs_cOH

Hs_d Hs_dOH

Hs_e Hs_eOH

Hs_f Hs_fOH

Hs_g Hs_gOH

Hs_h Hs_hOH

zweizähnige Bindungsstellen

Hs_ab Hs_abOH2

Hs_ad Hs_adOH2

Hs_af Hs_afOH2

Hs_ah Hs_ahOH2

Hs_bc Hs_bcOH2

Hs_be Hs_beOH2

Hs_bg Hs_bgOH2

Hs_cd Hs_cdOH2

Hs_cf Hs_cfOH2

Hs_ch Hs_chOH2

Hs_de Hs_deOH2

Hs_dg Hs_dgOH2

SURFACE_SPECIES

Hs_aOH = Hs_aOH

log_k 0

Hs_bOH = Hs_bOH

log_k 0

Hs_cOH = Hs_cOH

log_k 0

Hs_dOH = Hs_dOH

log_k 0

Hs_eOH = Hs_eOH

log_k 0

Hs_fOH = Hs_fOH

log_k 0

Hs_gOH = Hs_gOH

log_k 0

Hs_hOH = Hs_hOH

log_k 0

Hs_abOH2 = Hs_abOH2

log_k 0

Hs_adOH2 = Hs_adOH2

log_k 0

Hs_afOH2 = Hs_afOH2

log_k 0

Hs_ahOH2 = Hs_ahOH2

log_k 0

Hs_bcOH2 = Hs_bcOH2

log_k 0

Hs_beOH2 = Hs_beOH2

log_k 0

Hs_bgOH2 = Hs_bgOH2

log_k 0

Anlage 9: Berechnungen mit PhreeqC

```

Hs_cdOH2 = Hs_cdOH2
log_k    0
Hs_cfOH2 = Hs_cfOH2
log_k    0
Hs_chOH2 = Hs_chOH2
log_k    0
Hs_deOH2 = Hs_deOH2
log_k    0
Hs_dgOH2 = Hs_dgOH2
log_k    0

# Aciditaeten
Hs_aOH  = Hs_aO-  + H+
log_k  -1.65
Hs_abOH2 = Hs_abOH- + H+
log_k  -1.65
Hs_adOH2 = Hs_adOH- + H+
log_k  -1.65
Hs_afOH2 = Hs_afOH- + H+
log_k  -1.65
Hs_ahOH2 = Hs_ahOH- + H+
log_k  -1.65

Hs_boH  = Hs_bo-  + H+
log_k  -2.75
Hs_bcOH2 = Hs_bcOH- + H+
log_k  -2.75
Hs_beOH2 = Hs_beOH- + H+
log_k  -2.75
Hs_bgOH2 = Hs_bgOH- + H+
log_k  -2.75
Hs_abOH- =Hs_abO-2 + H+
log_k  -2.75

Hs_cOH  = Hs_cO-  + H+
log_k  -3.85
Hs_cdOH2 = Hs_cdOH- + H+
log_k  -3.85
Hs_cfOH2 = Hs_cfOH- + H+
log_k  -3.85
Hs_chOH2 = Hs_chOH- + H+
log_k  -3.85
Hs_bcOH- = Hs_bcO-2 + H+
log_k  -3.85

Hs_dOH  = Hs_dO-  + H+
log_k  -4.95
Hs_deOH2 = Hs_deOH- + H+
log_k  -4.95
Hs_dgOH2 = Hs_dgOH- + H+
log_k  -4.95
Hs_adOH- = Hs_adO-2 + H+
log_k  -4.95
Hs_cdOH- = Hs_cdO-2+ H+
log_k  -4.95

Hs_eOH  = Hs_eO-  + H+
log_k  -6.85
Hs_beOH- = Hs_beO-2 + H+
log_k  -6.85
Hs_deOH- = Hs_deO-2 + H+
log_k  -6.85

Hs_fOH  = Hs_fO-  + H+
log_k  -8.68
Hs_afOH- = Hs_afO-2 + H+
log_k  -8.68
Hs_cfOH- = Hs_cfO-2 + H+
log_k  -8.68

```

```

Hs_gOH = Hs_gO- + H+
log_k -10.52
Hs_bgOH- = Hs_bgO-2 + H+
log_k -10.52
Hs_dgOH- = Hs_dgO-2 + H+
log_k -10.52

Hs_hOH = Hs_hO- + H+
log_k -12.35
Hs_ahOH- = Hs_ahO-2 + H+
log_k -12.35
Hs_chOH- = Hs_chO-2 + H+
log_k -12.35

# Ca-Sorption
Hs_aOH + Ca+2 = Hs_aOCa+ + H+
log_k -0.76
Hs_bOH + Ca+2 = Hs_bOCa+ + H+
log_k 0.34
Hs_cOH + Ca+2 = Hs_cOCa+ + H+
log_k 1.44
Hs_dOH + Ca+2 = Hs_dOCa+ + H+
log_k 2.54
Hs_eOH + Ca+2 = Hs_eOCa+ + H+
log_k -0.49
Hs_fOH + Ca+2 = Hs_fOCa+ + H+
log_k 1.34
Hs_gOH + Ca+2 = Hs_gOCa+ + H+
log_k 3.18
Hs_hOH + Ca+2 = Hs_hOCa+ + H+
log_k 5.01

Hs_abOH2 + Ca+2 = Hs_abOCa + 2H+
log_k -5.35
Hs_adOH2 + Ca+2 = Hs_adOCa + 2H+
log_k -3.15
Hs_afOH2 + Ca+2 = Hs_afOCa + 2H+
log_k 0.58
Hs_ahOH2 + Ca+2 = Hs_ahOCa + 2H+
log_k 4.25
Hs_bcOH2 + Ca+2 = Hs_bcOCa + 2H+
log_k -3.15
Hs_beOH2 + Ca+2 = Hs_beOCa + 2H+
log_k -0.15
Hs_bgOH2 + Ca+2 = Hs_bgOCa + 2H+
log_k 3.52
Hs_cdOH2 + Ca+2 = Hs_cdOCa + 2H+
log_k -0.95
Hs_cfOH2 + Ca+2 = Hs_cfOCa + 2H+
log_k 2.78
Hs_chOH2 + Ca+2 = Hs_chOCa + 2H+
log_k 6.45
Hs_deOH2 + Ca+2 = Hs_deOCa + 2H+
log_k 2.05
Hs_dgOH2 + Ca+2 = Hs_dgOCa + 2H+
log_k 5.72

PHASES
Nn2(g)
Nn2 = Nn2
log_k -3.260
delta_h -1.358 kcal

```

```
##### Definitionen #####
```

Anlage 9: Berechnungen mit PhreeqC

```

SOLUTION 1-1 Test
temp 10.00
pH 3.50
pe 7.00
redox O(-2)/O(0)

units mg/l
Na 276.00
K 0.00
Ca 480.000000
Mg 0.00
Fe(3) 0.000000
Fe(2) 0.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 4.00 charge
S(6) 0.00
C 0.00 as C
O(0) 0.000010 O2(g) -0.699

EQUILIBRIUM_PHASES 1-1
# Fe(OH)3(a) -5.00 0.000000
# Siderite 0.00 0.000000
# Calcite 0.00 0.000000
# Gypsum 0.00 0.000000
# FeS(ppt) 0.46 0.000000
# Gibbsite 0.00 0.000000
Halite 0.00 0.000000
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1-1
SAVE SOLUTION 1-1 Porenlsq.

KNOBS
# -i 1000
# -t 1e-16

PRINT
# -species false
# -sa false

SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetabelle #####
-file xin.prn
-total Ca Mg Fe Cl S(6) C
-molalities CO2 H+ HSO4- OH-
-molalities Hs_aOH Hs_bOH Hs_cOH Hs_dOH ;
Hs_eOH Hs_fOH Hs_gOH Hs_hOH
# -eq FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Siderite Sulfur #Calcite Gypsum
# -mu
# -total Mn Al Na
# -molalities HCO3- Ca+2 CaOH+ CO3-2
# # -eq Pyrite Calcite
# # -solid_solutions Huma Humb Hunc #Humd
# # Gypsum Calcite Fe(OH)2.7Cl.3
# # -kinetic_reactants Bio

SURFACE 1-1 # Definitionen: Oberflaeche vom Huminstoff #
-equil solution 1
Hs_aOH 0.000600 2500.00 1.000
Hs_bOH 0.000600
Hs_cOH 0.000600
Hs_dOH 0.000600
Hs_eOH 0.000300
Hs_fOH 0.000300
Hs_gOH 0.000300
Hs_hOH 0.000300

Hs_abOH2 0.000100
Hs_adOH2 0.000100
Hs_afOH2 0.000100
Hs_ahOH2 0.000100

```

```

Hs_bcOH2 0.000100
Hs_beOH2 0.000100
Hs_bgOH2 0.000100
Hs_cdOH2 0.000100
Hs_cfOH2 0.000100
Hs_chOH2 0.000100
Hs_deOH2 0.000100
Hs_dgOH2 0.000100

-equil solution 1
# mit Elektrik
SAVE SURFACE 1-1
USE SURFACE none
USE SURFACE 1-1

END

```

```

TITLE
Titration
USE SURFACE 1-1
USE SOLUTION 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1-1
REACTION 1
Na+ 1.0
OH- 1.0
# Ca+2 0.5
#Cl- 1.0
0.000900 moles in 240 step
END

```

3. Adsorptionsmodell für organische Oberflächenkomplexe

In das von PhreeqC implementierte Reaktionssystem müssen zusätzlich organischen Komponenten und unpolare Oberflächenkomplexbildner aufgenommen werden. Für die unpolare Hintergrundbelastung werden drei Pseudokomponenten definiert:

- Una stark unpolare Stoffe, wie höhere PAK
- Unb stark unpolare Stoffe, wie Naphthen
- Unc unpolare Stoffe, wie Benzen

Dazu werden noch die Stoffe A und B definiert:

- Sta
- Stb

mit ebenfalls freiwählbaren Eigenschaften.

Die Adsorption wird jeweils als Bildung eines Oberflächenkomplexes aus einem freien Oberflächenplatz mit einer Pseudokomponente beschrieben. Der Basisdatensatz enthält eine Standardeisenhydroxidoberfläche mit der Bezeichnung Hfo_, die stark bindende und schwach bindende Oberflächenplätze enthält Hfo_s (*strong*) und Hfo_w (*weak*). Diese kommen aber jeweils in drei, die Oberflächenacidität bestimmenden, Spezies vor und bestimmen die Kationenadsorption.

Die Sorption organischer Stoffe erfolgt an anderen Bindungsplätze, die wie folgt definiert werden:

Oc_h stark bindend

Oc_w schwach bindend

Für jede Oberflächenreaktion wird eine Reaktionsgleichung definiert und der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante angegeben. In erster Näherung wurde hier einfach für die stark bindenden Oberflächenplätze der unpolaren Hintergrundbelastung das Gleichgewicht mit n-Octanol übernommen. Diese können entsprechend modifiziert werden.

Tab. 4: Bildungsgleichgewichte für die Oberflächenreaktionen

Pseudokomponente	Oberflächenkomplex stark bindend	lg K	und	Oberflächenkomplex schwach bindend	lg K
Una	$Oc_h + Una = Oc_hUna$	5,0		$Oc_w + Una = Oc_wUna$	3,0
Unb	$Oc_h + Unb = Oc_hUnb$	3,4		$Oc_w + Unb = Oc_wUnb$	1,4
Unc	$Oc_h + Unc = Oc_hUnc$	2,1		$Oc_w + Unc = Oc_wUnc$	0,1

Der Unterschied zwischen den Komplexbildungsgleichgewichtskonstanten der stark bindenden und der schwach bindenden Oberflächen betrug in den durchgeführten Anpassungsrechnungen etwa 2 Größenordnungen. Dieses wurde bei der Definition der Gleichgewichtskonstanten in Tab. 4 berücksichtigt.

Die Reaktionen werden für ein Lösungsvolumen, Standard ist ein Liter, definiert. Auf dieses Volumen werden Oberflächen, Festphasen und Reaktionen bezogen. Zur Definition einer Oberfläche werden folgende Angaben benötigt:

- Masse der Oberflächenphase [g],
- spezifische Oberfläche [m^2/g] (nur erforderlich, wenn Oberflächenladung berücksichtigt werden soll, sonst Richtwert eingeben),
- Anzahl der Sorptionsplätze [mol] für jede Oberflächenspezies (Bindungsplätze) einzeln.

Diese Daten müssen aus den spezifischen Größen berechnet werden. Beispielrechnungen und Anwendungsbeispiele enthält KOCH et al. (2002).

Inputfile zur Sorption organischer Stoffe

```

TITLE                                     # Beginn des 1. Blocks
Saulensorption
##### Definitionen #####                # Block mit Definitionen:
SOLUTION_MASTER_SPECIES                  # Deklaration der zusätzlichen
Una  Una  0  1  1                          # organischen Masterspecies
Unb  Unb  0  1  1
Unc  Unc  0  1  1
Sta  Sta  0  1  1
Stb  Stb  0  1  1

SOLUTION_SPECIES                          # Definition zusätzlicher Lösungsspecies
Una = Una                                  # Bezeichner der organischen
log_k  0                                    # Stoffe
Unb = Unb
log_k  0
Unc = Unc
log_k  0
Sta = Sta
log_k  0
Stb = Stb
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

# Ads_Una                   # Definition Oberflächenkomplexbildungsreaktionen
Oc_h + Una = Oc_hUna      # Reaktionsgleichung
log_k 5.00                # log (Gleichgewichtskonstante)
Oc_w + Una = Oc_wUna
log_k 3.00

# Ads_Unb                   # für jeden Stoff und jede Oberfläche
Oc_h + Unb = Oc_hUnb
log_k 3.40
Oc_w + Unb = Oc_wUnb
log_k 1.40

# Ads_Unc
Oc_h + Unc = Oc_hUnc
log_k 2.10
Oc_w + Unc = Oc_wUnc
log_k 0.10

# Ads_Sta
Oc_h + Sta = Oc_hSta
log_k 1.90
Oc_w + Sta = Oc_wSta

log_k 1.90
# Ads_Stb
Oc_h + Stb = Oc_hStb
log_k 0.00
Oc_w + Stb = Oc_wStb
log_k -2.00

```


TITLE	# Titel des 2. Blocks
Oberflaechengleichgewicht	
USE SOLUTION 1-20	# Nutze die Lösungsanalysen
SURFACE 1-20	# Definition OC-Oberflächen 1-20
-equil solution 1	# Gleichgewicht mit Initiallösung einstellen
Oc_h 0.002900 100.00 4833	# mol, (spez Oberfl.) (Masse)
Oc_w 0.072500	# mol auf 1 L bezogen
-no_edl	# Berechnung ohne Ladungstern
SAVE SURFACE 1-20	# Speichern der Oberflächen
USE SURFACE none	# das muß so sein
USE SURFACE 1-20	# das muß so sein
END	# Ende des 2. Blocks

TITLE	# Titel des 3. Blocks
Durchfluss	
USE SOLUTION 0	# Benutze abgespeicherte Daten (Zulaufanalyse)
TRANSPORT	# Transportdefinitionen
-cells 20	# Anzahl der Zellen = 20
-dis 20*0.00	# Dispersivität für 20 Zellen = 0 m
-l 20*0.050	# Zellenlängen für 20 Zellen = 0,05 m
-shifts 200	# Anzahl der Austauschschritte = 200
-time_step 0.00	# zugehöriger Zeitschritt hier nicht erforderlich
-se 2	# in Ausgabetablelle jede 2.Rechnung
-print 5	# Anweisungen zum Ausgabefile (*.out)
END	# Ende des 3. Blocks

4. Modellierung der Wasserbeschaffenheit bei der Versickerung und Bodenpassage

Tab. 5: Variantenübersicht

Variante/Datei	ncell	shift			
1 Gwl1_01.wk3	10	60 60	Biomasse=0,1	10 °C	
2 Gwl1_02.wk3	10	60 60	Biomasse=0,1	10 12°C	
3 Gwl1_03.wk3	10	500 10	Biomasse=0,1 zuviel	10 °C	
4 Gwl1_04.wk3	10	500 10	Biomasse=0,01 noch zu kurz	10 °C	
5 Gwl1_05.wk3	3	2500 (10*)	unbegrenzt Biom..wachstum	10 °C	
6 Gwl1_06.wk3	3	2500	Begrenzung Biomasseaktivität	10 °C	
7 Gwl1_07.wk3	10	2500	nach 500 shift stationär	10 °C	
8 Gwl1_08.wk3	10	1500		25 °C	
9 Gwl1_09.wk3	10	1000 1000	Temp-Sprung in "RATES", riesig	10 25 °C	
10 Gwl1_10.wk3	10	gekürzt	Temp-Sprung in "RATES"		
11 Gwl1_11.wk3	10	1000 1000	Temp-Sprung in "RATES"	10 25 °C	Substrat=0,1
12 Gwl1_12.wk3	10	1000 300	Sprungfkt. $\Delta t=10$	10 25 °C	
13 Gwl1_13.wk3	10	1000 300	Sprungfkt. $\Delta t=50$	10 25 °C	
14 Gwl1_14.wk3	10	1000 300	Sprungfkt. $\Delta t=5$, Schadstoff Sta	10 25 °C	
15 Gwl1_15.wk3	10	1000 300	Sprungfkt. $\Delta t=15$, Schadstoff Sta	10 25 °C	
16 Gwl1_16.wk3	10	1000 300	. $\Delta t=5$, Schadstoff Sta	10 25 °C	Fe-Überschuss

input-file **Gwl1_14.wk3**

```

TITLE
Versuchssimulation GWL1 vom 4.3.2004 17:20
##### Definitionen #####
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Nn      Nn2      0.0      28.0134 14.0067
Sta      Sta      0 1 1
Stb      Stb      0 1 1
Biomass Biomass 0 1 1
Substrat Substrat 0 1 1

```

```

SOLUTION_SPECIES
#Nn2 secondary master species
Nn2 = Nn2
log_k 0.0
Sta = Sta
log_k 0
Stb = Stb
log_k 0
Substrat = Substrat
log_k 0
Biomass = Biomass
log_k 0

```

```

SURFACE_MASTER_SPECIES
Sand_w Sand_wOH

SURFACE_SPECIES
Sand_wOH = Sand_wOH
log_k 0.0
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
log_k 4.5 # = pKa1,int
Sand_wOH = Sand_wO- + H+
log_k -7.2 # = -pKa2,int

```

```

PHASES

Mist
StaFe(OH)3 + 3H+ = Fe+3 + 3H2O + Sta
log_k -1,0

Nn2(g)
Nn2 = Nn2
log_k -3.260
delta_h -1.358 kcal

Biomasse
Biomass = Biomass
log_k -15

Bio
##### Definitionen #####

```

```

SOLUTION 0 Zulauf
temp 10,00
pH 7,50
pe 7,00
redox O(-2)/O(0)
# 0,00 charge
units mg/l
Na 14,00
K 7,00
Ca 120,000000
Mg 24,00
Fe(3) 0,000100 Fe(OH)3(a) 0,00
#Fe(2) 0,0100
#Mn 0,00
#Al 0,00
Cl 30,00
S(6) 10,00 charge
C 36,00
Sta 0,0100
Stb 0,0000
Substrat 0,1000
O(0) 10,0000
Nn 0,0001 Nn2(g) -0,097

SAVE SOLUTION 0

```

```

KNOBS
-i 1000
-t 1e-17

PRINT
-species false
-sa false

```

```

RATES
Bio
-start
1 rem Abbau
2 rem parm(1) = ? parm(2) = ?
rem 10 ph1 = -1 * LA("H+")
rem 20 kt = 4 * (pH1 - 6,00 ) * (pH1 - 9,00 ) / 9,000
rem 30 my = 0.25 * 2 ^ (kt - 1)
50 my = 0,956 * (total_time - 1209600 )
55 my = my / ( ABS( total_time - 1209600 ) + 6048 )
60 my = my + 1,956
110 my = my * ACT("O2") * ACT("Substrat")
120 my = my / (ACT("O2") + 0,00001563)
130 my = my / (ACT("Substrat") + 0,000005)
150 my = my * equi("Biomasse") * 0,000300
151 my = my / (equi("Biomasse") + 0,000300)
160 my = my * 0,00004630
198 moles = my
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

```

Anlage 9: Berechnungen mit PhreeqC

```

Lyse
-start
  1 rem   Biomassezerfall
  2 rem   parm(1) = ?   parm(2) = ?

100 x = 0,00001157 * ( equi("Biomasse") - 0,00000100 )
110 y = 0,956 * ( total_time - 1209600 )
115 y = y / ( ABS( total_time - 1209600 ) + 6048 )
120 x = x * ( y + 1,956 )
198 moles = x
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

```

```

SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetabelle #####
-file   xinl.prn
#   -total Ca Fe Fe(2) S(6) S(-2) C(4) Sta
#   -molalities CO2 H+ HCO3- Sta
#   -molalities Ca+2 Mg+2 ;
#   Sand_wOHCa+2 Sand_wOHFe+2 Sand_wSO4- Sand_wOHSO4-2
#   -eq FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Siderite Mist #Calcite Gypsum
#
#   -total Substrat #Cl Mn Al
#   -molalities Substrat O2
#   -eq Biomasse Calcite Fe(OH)3(a)
#   -si CO2(g) Mist Fe(OH)3(a)
END # 1. Block mit Definitionen

```

```

TITLE
Porensystem

SOLUTION 1-10 Porenlsq.
temp 10,00
pH 7,50
pe 7,00
redox O(-2)/O(0)
units mg/l
Na 14,00
K 7,00
Ca 120,000000
Mg 24,00
Fe(3) 0,000100 Fe(OH)3(a) 0,00
Cl 30,00
S(6) 10,00 charge
C 36,00
Sta 0,0000
Stb 0,0000
Substrat 0,1000
O(0) 10,0000
Nn 0,0001 Nn2(g) -0,097

```

```

EQUILIBRIUM_PHASES 1-10
Fe(OH)3(a) 0,00 0,000000
Siderite 0,00 0,000000
Calcite 0,00 0,000000
Mist 0,00 0,000000
FeS(ppt) 0,00 0,000000
Biomasse 0,00 0,000010
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1-10
SAVE SOLUTION 1-10
END
##### Vorbereitung bis hier #####

```

```

TITLE
Durchfluss
USE SOLUTION 0

TRANSPORT
-cells 10
-shifts 1300
-time_step 1209,60
-l 10*0,200
-dis 10*0,060
-punch_f 5
-print 5
Kinetics 1-10
Bio #masse
-formula Substrat -1,40 O2 -5.75 CO2 5 H2O 3.5 Biomass 0,40 Fe(OH)3 0,14
-tol 1e-8
Lyse
-formula Biomass -1 H2O -2.25 CO2 2.125 CH4 2.875
-tol 1e-8
END

```

5. Modellierung der Sulfatreduktion im Untergrundreaktor

```

TITLE
Versuchssimulation GWL1 vom dd.mm.2003 hh:mm
##### Definitionen #####
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Nn      Nn2      0.0      28.0134 14.0067
Sta      Sta      0 1 1
Stb      Stb      0 1 1
Biomass Biomass 0 1 1
Substrat Substrat 0 1 1

SOLUTION_SPECIES
#Nn2 secondary master species
Nn2 = Nn2
log_k 0.0
Sta = Sta
log_k 0
Stb = Stb
log_k 0

Substrat = Substrat
log_k 0
Biomass = Biomass
log_k 0

```

```

SURFACE_MASTER_SPECIES
Sand_w Sand_wOH

SURFACE_SPECIES
Sand_wOH = Sand_wOH
log_k 0.0
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
log_k 4.5 # = pKa1,int
Sand_wOH = Sand_wO- + H+
log_k -7.2 # = -pKa2,int
Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2
log_k 16.00
Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2
log_k 16.00
Sand_wOH + SO4-2 + H+ = Sand_wSO4- + H2O
log_k 7.0
Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wOHSO4-2
log_k 0.0

```

Anlage 9: Berechnungen mit PhreeqC

```

PHASES
  Nn2(g)
  Nn2 = Nn2
  log_k      -3.260
  delta_h    -1.358 kcal

Biomasse
  Biomass = Biomass
  log_k      -15
Bio
#Lyse
##### Definitionen #####

```

```

SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)

units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.100000
Substrat 0.00

SAVE SOLUTION 0

```

```

KNOBS
# -i 1000
# -t 1e-16
PRINT
-species false
-sa false

```

```

RATES
Bio
-start
1 rem Sulfatreduktion
2 rem parm(1) = ? parm(2) = ?
10 pH1 = -1 * LA("H+")
20 kt = 4 * (pH1 - 5.00) * (pH1 - 7.50) / 6.250
30 my = 0.25 * 2 ^ (kt - 1)

110 my = my * ACT("SO4-2") * ACT("Substrat") * ACT("Stb")
120 my = my / (ACT("SO4-2") + 0.000500)
130 my = my / (ACT("Substrat") + 0.001000)
131 my = my / (ACT("Stb") + 0.000000)
rem 140 my = my - 0.00000116
150 my = my * equi("Biomasse")
rem 151 my = my - equi("Biomasse") * 0.00000116
160 my = my * 0.00003472
198 moles = my
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

```

```

Lyse
-start
  1 rem   Biomassezerfall
  2 rem   parm(1) = ?   parm(2) = ?
100 x = - 0.00000116 * equi("Biomasse")
198 moles = x
199 moles = moles * time
200 save moles
-end
####

```

```

SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetabelle #####
-file   xin1.prn
#   -total Ca Fe Fe(2) S(6) S(-2) C(4) Stb
#   -molalities CO2 H+ HSO4- Sta
#   -molalities Sand_wOH2+ Sand_wOH ;
#   Sand_wOHCa+2 Sand_wOHFe+2 Sand_wSO4- Sand_wHSO4-2
#   -eq FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Siderite Sulfur #Calcite Gypsum
#
#   -total Substrat #Cl Mn Al
#   -molalities HCO3-
#   -eq Pyrite Calcite Biomasse
#   -si CO2(g) H2S(g) Mackinawite Pyrite Greigite Sulfur ;
#   Gypsum Calcite Fe(OH)2.7Cl.3
#   # -kinetic_reactants Bio
END # 1. Block mit Definitionen

```

```

TITLE
Porensystemberechnung
SOLUTION 1-16 Porenlg.
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.000000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.100000
Substrat 0.000000

```

```

EQUILIBRIUM_PHASES 1-16
Fe(OH)3(a) -5.00 0.000000
Siderite 0.00 0.000000
Calcite 0.00 0.000000
Sulfur 0.10 0.000000
FeS(ppt) 1.00 0.000000
#Fe(OH)2.7Cl.3 0.00 0.000000
Biomasse 0.00 0.002000
#Greigite 0.00 0.000000
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1-16
SAVE SOLUTION 1-16

```

Anlage 9: Berechnungen mit PhreeqC

```
GAS_PHASE 1-16
-pressure 1.000
-volume 0.000
-temperature 10.00
CH4(g) 0.00
CO2(g) 0.00
H2S(g) 0.00
Nn2(g) 0.00
END
```

```
TITLE
Oberfl.gleichgewicht
# USE SOLUTION 1-16
SURFACE 1-16 # Definition Oberflaeche #
Sand_wOH 0.064000 0.003440 4000
-equil solution 1
SAVE SURFACE 1-16
USE SURFACE none
USE SURFACE 1-16
END
##### Vorbereitung bis hier #####
```

```
TITLE
1.Durchfluss ohne Reaktion
USE SOLUTION 0
#USE SURFACE 1-16
#USE SOLUTION 1-16
#USE EQUILIBRIUM_PHASES 1-16
TRANSPORT
-cells 16
-shifts 4
-time_step 27000.00
-l 16*1.000
-dis 16*0.50
-punch_f 4
-print 5
END
```

```
TITLE
2.Durchfluss mit Dosierung
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.100000
Substrat 15.00
```

```

TRANSPORT
  -cells 16
  -shifts 160
  -time_step 81000.00
-l 16*1.000
  -dis 16*0.50

Kinetics 1-16
Bio #masse
  -formula CH4 1.0 O 1.0 Sta 1.0 Substrat -1.0 Biomass 0.04 Stb 0.00
  -tol 1e-8
# -m0 0.002000
# -m 0.002000
Lyse
  -formula Substrat -1.0 Biomass 0.04 Stb 0.00
  -tol 1e-8
  -steps 27000 in 20
END

```

```

TITLE
3.Durchfluss Nachreaktion
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)

units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.100000
Substrat 0.00
SAVE SOLUTION 0

```

```

TRANSPORT
  -cells 16
  -shifts 80
  -time_step 81000.00
-l 16*1.000
  -dis 16*0.50
Kinetics 1-16
Bio #masse
  -formula CH4 1.0 O 1.0 Sta 1.0 Substrat -1.0 Biomass 0.04 Stb 0.00
  -tol 1e-8
# -m0 0.002000
# -m 0.002000
  -steps 27000 in 20
END # von alles

```