

Masterarbeit

Sorptionsisothermen von Chromat für ausgewählte Bodenproben

erstellt für

**Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und
Entsorgungstechnik**

Vorgelegt von:

Kristin Cirar

0335009

Betreuer/Gutachter:

Dipl.-Ing. Peter Müller

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Josef Draxler

Leoben, 02.06.2009

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei meinen Betreuern Herr Dipl.-Ing. Peter Müller und Herr Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing.Dr.techn. Josef Draxler für die umfassende und Unterstützung bei der Erstellung meiner Diplomarbeit bedanken.

Weiters möchte ich meiner Familie danken, die mich im Laufe meiner Diplomarbeit und auch während meines gesamten Studiums unterstützt hat und mir in manch schwieriger Situation zur Seite gestanden ist.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Studienkollegen und Freunden für die schöne Studienzeit in Leoben und Ihre Unterstützung auch in nicht so leichten Zeiten bedanken. Besonders möchte ich in dieser Hinsicht Patrick und Michael erwähnen, die mich vor allem bei den Laborversuchen unterstützt haben und ohne die eine Fertigstellung dieser Arbeit in dieser Art und Weise schwer möglich gewesen wäre.

Kurzfassung

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit dem Sorptionsverhalten von Chromat an verschiedenen Bodenproben. Dafür erfolgt zuerst eine ausführliche Literaturrecherche über die verschiedenen Sorptionsarten, das Verhalten von Schwermetallen in der Umwelt und die Zusammensetzung und Eigenschaften der Böden. Anschließend werden Sorptionsversuche, die im praktischen Teil dieser Arbeit beschrieben sind, durchgeführt. Anhand dieser Versuche sollen Aussagen über die Abhängigkeit des Sorptionsverhaltens von der Bodenmaterie und dem vorhandenen pH-Wert getroffen werden können. Die dadurch erworbenen Erkenntnisse sollen Aufschluss über das Verhalten von sechswertigem Chrom in Böden geben. Die Durchführung der Sorptionsversuche findet in Batch-Reaktoren statt, indem die Änderung der Chromatkonzentration einer Lösung, die mit einem bestimmten Boden in Kontakt steht, gemessen wird und die Gleichgewichtskonzentrationen bestimmt werden. Im Anschluss an diese Versuche werden Berechnungen zur Ermittlung der Sorptionsisothermen erstellt.

Abstract

This diploma thesis deals with the mechanism of chromate sorption by variable soils. Therefore first of all a detailed literature research about the different ways of sorption, the behaviour of heavy metals in environment and the composition and properties of soils take place. The practical part of this thesis describes the sorption experiment, which should be the base for evidences concerning the sorption behaviour of chromate by different soils and at different pH-values. Foremost conclusions about the behaviour of chromate in soils should be able to make. The experiment is realized in batch-reactors, while measuring the change of chromate concentration in a dilution which is in contact with definite soils. These values are needed to make the calculations for defining the sorption isotherms.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	3
1.1	Problemstellung	3
1.2	Zielsetzung	3
2	GRUNDLAGENTEIL.....	5
2.1	Sorption	5
2.1.1	Absorption	5
2.1.2	Extraktion.....	5
2.1.3	Fällung.....	5
2.1.4	Ionenaustausch	6
2.1.5	Komplexbildung.....	6
2.2	Adsorption.....	6
2.2.1	Adsorptionsgleichgewicht	8
2.2.2	Nernst' sches Verteilungsgesetz	11
2.2.3	Freundlich'sche Adsorptionsisotherme.....	12
2.2.4	Langmuir' sche Adsorptionsisotherme	14
2.2.5	Henry-Adsorptionsisotherme	15
2.2.6	BET-Adsorptionsisotherme.....	17
2.2.7	Slygin-Frumkin-Adsorptionsisotherme (Temkin)	19
2.2.8	Volmer-Adsorptionsisotherme	20
2.2.9	Kelvin-Adsorptionsisotherme	20
2.2.10	Wichtige Einflussgrößen auf die Adsorption.....	21
2.2.11	Adsorptionsgleichgewichte in Mehrstoffgemischen.....	21
2.2.12	Adsorptionskinetik	22
2.2.13	Diskontinuierliche Adsorption	24
2.2.14	Kontinuierliche Adsorption.....	26
2.3	Definition und Eigenschaften von Böden	27
2.3.1	Definition.....	27
2.3.2	Anorganische Substanzen.....	28
2.3.3	Organische Substanzen	30

2.4	Verhalten von Schwermetallen bzw. Chrom in der Umwelt	31
2.4.1	Eigenschaften und Vorkommen von Schwermetallen	32
2.4.2	Schwermetalle in der Umwelt	32
2.4.3	Aufnahme von Schwermetallen durch Böden	34
2.4.4	Verhalten von Chrom in der Umwelt.....	36
3	PRAKTISCHER TEIL.....	45
3.1	Durchführung der Versuche	45
3.1.1	Verwendete Geräte und Chemikalien.....	47
3.1.2	Herstellung der Lösungen	48
3.1.3	Vorbereitung der Bodenproben	51
3.1.4	pH Wert-Einstellung.....	52
3.1.5	Schüttelversuch.....	53
4	ERGEBNISSE.....	60
4.1	Auswertung der Laborversuche	60
4.1.1	Berechnung des Sorptionsanteils.....	60
4.1.2	Berechnung der Gleichgewichtskonzentration im Boden	65
4.1.3	Darstellung der Sorptionsisothermen	67
4.2	Ergebnisse der Laborversuche	67
4.2.1	Ergebnisse der Feuchtebestimmung.....	67
4.2.2	Ergebnisse der Schüttelversuche.....	68
4.3	Diskussion der Ergebnisse	84
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	86
6	VERZEICHNISSE	88
6.1	Literatur.....	88
6.2	Abkürzungsverzeichnis	91
6.3	Tabellen	95
6.4	Abbildungen	96
6.5	Formeln.....	98
ANHANG.....	I

1 Einleitung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit dem Sorptionsverhalten von Chromat in Böden. Dazu wird zuerst der theoretische Hintergrund geschaffen, indem die verschiedenen Arten der Sorption näher erklärt werden, wobei der Ermittlung von Sorptionsisothermen ein besonderer Wert zukommt. Weiters erfolgt auch eine Betrachtung der verschiedenen Bodenbestandteile, da diese unterschiedliche Bedeutungen für das Sorptionsverhalten haben, und eine Auseinandersetzung mit dem Verhalten verschiedener Schwermetalle in der Umwelt. Aufbauend auf diesen aus der Literaturrecherche hervorgehenden theoretischen Grundlagen erfolgt anschließend die Durchführung der Sorptionsversuche im Batch-Reaktor anhand von Schüttelversuchen am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik. Die daraus gewonnenen Werte dienen als Grundlage für die in Kapitel 4 erstellten Berechnungen zur Ermittlung der Sorptionsisothermen. Diese sollen Aufschluss über das Sorptionsverhalten von Chromat im Boden geben.

1.1 Problemstellung

Böden können aus dem sie durchfließenden Sicker- und Grundwasser Schwermetalle aufnehmen, die wiederum bei Erreichen der Sorptionskapazität abgegeben werden können. Dieses Aufnahmevermögen ist sehr stark von der Zusammensetzung und dem pH-Wert des Bodens abhängig. Vor allem Chrom in seiner sechswertigen Form stellt in diesem Zusammenhang und aufgrund seiner Mobilität eine potentielle Gefahr für die Umwelt dar. Durch den Eintrag ins Grundwasser und die Aufnahme des sechswertigen Chroms durch Pflanzen kann dieses auch sehr leicht in den Nahrungskreislauf gelangen.

Die Fixierung des Chromats durch Sorption an der festen Bodenmatrix hängt sehr stark von den chemischen und physikalischen Zuständen im zu behandelnden Boden ab. Eine große Bedeutung für Sorptionsvorgänge ist hier den organischen und anorganischen Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche, wie etwa Tonmineralien oder Huminstoffen, zuzuschreiben. Diese weisen aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche nämlich ein erhöhtes Sorptionsvermögen auf. Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Mobilität von Chrom ist der pH-Wert, da bei hohen pH-Werten die Mobilität von Chromat steigt.

1.2 Zielsetzung

Die Zielsetzung dieser Diplomarbeit ist es in erster Linie Abschätzungen über das Sorptionsverhalten von sechswertigem Chrom an verschiedenen Bodenarten und bei definierten pH-Werten machen zu können.

Zur Bewertung des Sorptionsverhaltens sollen deswegen Sorptionsisothermen bestimmt werden. Dafür ist es notwendig Sorptionsversuche an Bodenproben durchzuführen, um zahlenmäßig zu erfassen wie viel Chromat nach einer gewissen Zeit aufgenommen wird. Anhand dieser Werte kann der Sorptionsanteil und die Gleichgewichtskonzentration im



Boden sowie in der Lösung ermittelt werden. Diese Gleichgewichtskonzentrationen bilden die Grundlage für die Erstellung der Sorptionsisothermen.

Abschließend soll eine Aussage über die Abhängigkeit der Sorption von den verwendeten Bodenproben und dem pH-Wert erfolgen.

2 Grundlagenteil

2.1 Sorption

Die Sorption beinhaltet Trennverfahren, die auf der Verteilung der zu trennenden Stoffe zwischen verschiedenen Phasen beruhen, ohne dass es dabei zu einer thermischen Phasenumwandlung (Verdampfung, Kondensation, Kristallisation) kommt. Es kann dabei zwischen Adsorption (Aufnahme des Stoffes an der Oberfläche des Sorptionsmittels) und Absorption bzw. Extraktion (Aufnahme des Stoffes im Inneren des Sorptionsmittels) unterschieden werden. [1, S.3]

Die Sorption umfasst aber nicht nur diese zwei Vorgänge sondern ist ein Sammelbegriff für Vorgänge wie Adsorption, Absorption, Fällung, Komplexbildung und Ionenaustausch, bei denen Stoffe durch andere mit ihnen in Berührung stehenden Stoffen selektiv aufgenommen (immobilisiert) werden. [2, S.5]

2.1.1 Absorption

Absorption tritt ein, wenn der aufzunehmende Stoff in die Volumenphase des Sorbens (sorbierender Stoff) eindringt und sich dort homogen verteilt. Hierbei hat die Oberfläche des aufnehmenden Stoffes keine Bedeutung. Es kommt meistens zu einer Volumensvergrößerung des Sorbens. Der Vorgang der Absorption wird durch eine Affinität des einen Stoffes für den anderen hervorgerufen, da eine gewisse Löslichkeit der Stoffe ineinander besteht. [2, S.7]

2.1.2 Extraktion

Bei der Extraktion wird die unterschiedliche Löslichkeit eines Stoffes ausgenutzt. Mit Hilfe eines Extraktionsmittels wird ein Stoff, der in einer flüssigen Phase gelöst ist, aufgrund der besseren Löslichkeit im Extraktionsmittel, aus dieser herausgelöst.

2.1.3 Fällung

Bei der Fällung kommt es zur Ausscheidung eines gelösten Stoffes als unlöslicher Niederschlag durch Zusätze geeigneter Substanzen. Dabei kann durch das Fällungsmittel die chemische Zusammensetzung verändert werden oder auch nicht. Von Bedeutung ist nur, dass das Produkt der Ionenkonzentrationen in einer Lösung den Wert des Löslichkeitsproduktes übersteigt, wodurch es zu einer Überschreitung der Sättigungskonzentration kommt und somit zur Ausfällung des Niederschlages. Jedoch kann es im Boden zu Abweichungen kommen, weil noch eine Vielzahl anderer Ionen und Moleküle vorhanden sind, die das Löslichkeitsprodukt beeinträchtigen können. Das Auftreten einer Fällung kann auch leicht aus dem Verlauf der Sorptionsisothermen heragelesen



werden, da die Gleichgewichtskonzentration der Lösung bei ansteigender Beladung annähernd gleich bleibt oder rückläufig ist. [2, S.7]

2.1.4 Ionenaustausch

Wie der Name schon verrät, werden beim Ionenaustausch Ionen, die an der Oberfläche geladener Teilchen angelagert sind, durch andere Ionen mit gleichsinniger Ladung aus einer Lösung ersetzt. Die geladene Oberfläche fungiert dabei als Ionenaustauscher, wobei bei einer positiv geladenen Oberfläche von einem Anionentauscher gesprochen wird und bei negativ geladener Oberfläche von einem Kationentauscher. [2, S.7]

2.1.5 Komplexbildung

Besitzen Atome freie Elektronenpaare oder mit Elektronen besetzbare freie Orbitale wird von Verbindungen höherer Ordnung oder von Komplexen gesprochen. Dabei erfolgt die Verknüpfung des Liganden mit dem Zentralion wie bei der Atombindung durch ein gemeinsames Elektronenpaar. Diese Vorgänge spielen vor allem in Böden eine große Rolle, wobei Schwermetallionen durch funktionelle Gruppen wie Carboxyl-, Carbonyl-, phenolisch Hydroxyl- Methoxy-, Amino-, und Sulfhydrylgruppen an die organischen Komplexbildner gebunden werden. [2, S.7] [3, S.156] [4, S.26]

Im folgenden Kapitel 2.2 wird auf die Eigenschaften und Vorgänge bei der Adsorption näher eingegangen.

2.2 Adsorption

Unter Adsorption wird die Anlagerung und Bindung bestimmter Komponenten aus Gas- und Flüssigkeitsgemischen an der Oberfläche poröser grenzflächenaktiver Feststoffe verstanden. Die Adsorption zählt wie schon erwähnt zu den Sorptionsverfahren. Die Adsorption in der Gasphase kommt vor allem in der Lufttrocknung und Gasreinigung zum Einsatz, während die Adsorption in flüssiger Phase ihren Einsatz im Entfärben von Lösungen, in der selektiven Trennung von Kohlenwasserstoffen und in der Wasseraufbereitung findet. [1, S.3] [5, S.1] [6, S.355]

Adsorptive Prozesse erfolgen nach folgendem Prinzip (siehe auch Abbildung 2.1):

Eine oder mehrere Komponenten (Adsorptive) werden aus einem Fluid (Flüssigkeit oder Gas) an Feststoffe (Adsorptionsmittel, Adsorbens) gebunden. Der dabei entstehende Komplex wird Adsorbat genannt. Die Adsorption von Fremdmolekülen findet vorzugsweise an den aktiven Zentren der Oberfläche der Feststoffe statt, an denen die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Atomen des Feststoffverbandes nicht voll abgesättigt sind. Dabei kommt es zuerst zu einer monomolekulare Bedeckung der Oberfläche, die in eine Mehrschichtadsorption übergehen kann. Der zu adsorbierende Stoff wird im nicht adsorbierten Zustand als Adsorptiv und im adsorbierten Zustand als Adsorpt bezeichnet.



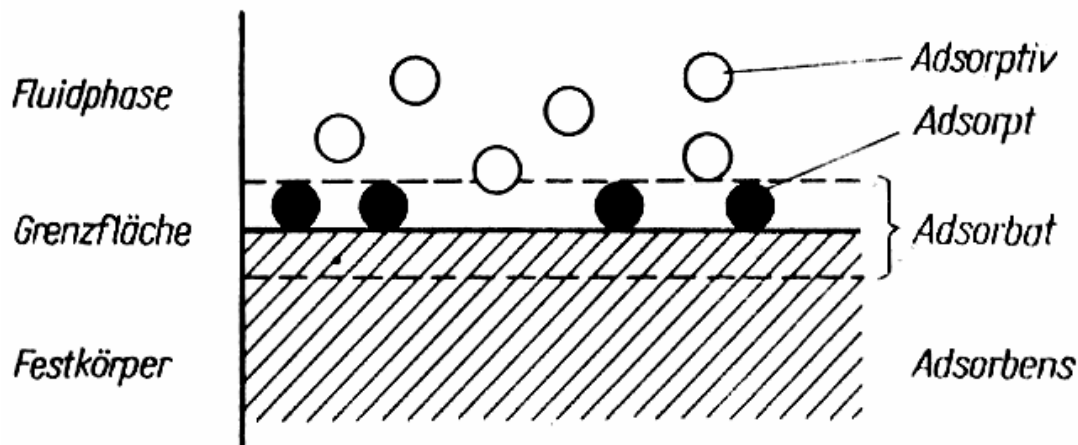


Abbildung 2.1: Adsorptionsterminologie [1, S.10]

Jeder freiwillig unter definierten Temperatur- und Druckbedingungen ablaufender Adsorptionsvorgang ist außerdem durch eine Abnahme der freien Enthalpie ΔG gekennzeichnet. Adsorptionsvorgänge verlaufen im Allgemeinen freiwillig und exotherm ab, das bedeutet, dass Energie abgegeben wird ($\Delta G < 0$). Nach dem Absolutbetrag der Enthalpie und der Art der Wechselwirkungen erfolgt eine Unterscheidung zwischen physikalischer Adsorption (Physisorption) und chemischer Adsorption (Chemisorption). [2, S. 6]

Die physikalische (Physisorption) beruht auf Van-der-Waals-Kräften, die chemische Adsorption (Chemisorption) auf chemischen Bindungen. Als weitere Form der Adsorption wäre noch die Kapillarkondensation zu nennen. Die Wärmeeffekte, die sich dabei bei der Chemisorption ergeben sind mit Reaktionswärmen zu vergleichen, während sich die Wärmetönung bei der Physisorption etwa in der Größenordnung der Kondensationswärme bewegt. [1, S.5-7] [5, S.4]

Wie schon erwähnt, werden bei der Physisorption, die bei großen Abständen erfolgt, relative schwache Kräfte wirksam. Tritt zwischen dem Fluidmolekül und dem Oberflächenmolekül des festen Stoffes eine chemische Wechselwirkung auf, wird diese als Chemisorption bezeichnet. In diesem Fall werden Energiebeträge größer 100 kJ mol^{-1} frei und die Bindung des Adsorbates entspricht einer Vorstufe einer chemischen Verbindung, die häufig sogar zur Bildung einer echten Oberflächenverbindung führen kann. Durch diese Grenzflächenvorgänge im Zweiphasensystem Feststoff/Fluid kann die Abtrennung von Komponenten, die in niedriger Konzentration in einem Fluid enthalten sind, erfolgen. Ein entscheidender Punkt für die Adsorption ist auch die Größe der Oberfläche, da die Reichweite der Bindungskräfte begrenzt ist und die Adsorption nur bei hochporösen Oberflächen technisch nutzbar wird. [1, S.5-7] [5, S.4]

Bei der industriellen Nutzung der Adsorption ist jedoch auch deren Umkehrvorgang, die Desorption, entscheidend, da nach der Beladung der Adsorbentien, diese wieder regeneriert werden müssen. Entweder erfolgt die Desorption in die Gasphase (thermische Desorption, Absenkung des Partialdrucks der zu desorbierenden Komponente, Desorption mit Wasserdampf) oder in die flüssige Phase (Extraktion mit Lösungsmitteln, Desorption durch pH-Wert-Verschiebung). Zur Einbringung der für die Desorption notwendigen Wärme, um die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichtes auszunutzen, werden je nach Art der zu desorbierenden Stoffe unterschiedliche Wärmeträger verwendet (Luft, Stickstoff oder Wasserdampf) oder die Erwärmung erfolgt indirekt über Heizflächen. [1, S.5-7] [5, S.4]

2.2.1 Adsorptionsgleichgewicht

Bei der Adsorption stellt sich ein von den jeweiligen Bedingungen abhängiges Gleichgewicht ein, jedoch lässt sich keine allgemeine Zustandsgleichung, die mit den Zustandsgrößen Druck p im Gasraum, Temperatur T und adsorbiertes Gasvolumen V_{ads} auskommt, formulieren. Deswegen wird das Adsorptionsgleichgewicht unter Konstanthaltung einer der Zustandsgrößen T , p oder V anhand von den daraus entstehenden Isothermen, Isobaren und Isochoren beschrieben (siehe Abbildung 2.2). [5, S.5]

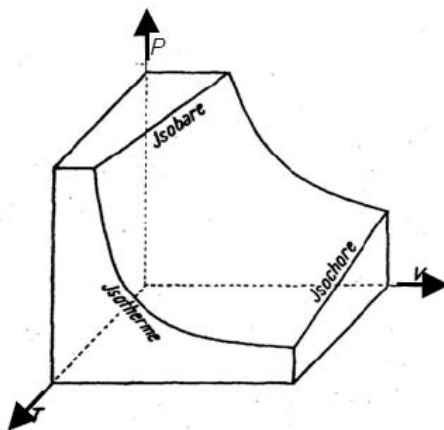


Abbildung 2.2: Darstellung des Adsorptionsgleichgewichts in Form der Isothermen, der Isobaren und der Isochoren [5, S.5]

Bei der Ermittlung von Gleichungen zur Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen kommen Adsorptionsisothermen zur Anwendung. Diese zeigen, wie auch in Formel (2.1) ersichtlich die Abhängigkeit der bei konstanter Temperatur adsorbierten Stoffmenge (Beladung q) von der Konzentration des Adsorptivs in der flüssigen Phase auf. Im Gegensatz zur Temperatur hat der pH-Wert auf dissoziierbare Adsorptive einen erheblichen Einfluss. [1, S.9-10]

Dabei gilt:

$$q = f(c) \quad (2.1)$$

T, pH = konstant

c... Rest- bzw. Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in der Lösung (Molkonzentration c in mol/l bzw. Massenkonzentration in mg/l)

q... Beladung des Adsorbens (mmol Adsorptiv/g Adsorbens bzw. mg Adsorptiv/g Adsorbens)

T... Temperatur (°C)

Über die Massenbilanz des Adsorptionsvorganges lässt sich die Beladung des Adsorbens berechnen, da die aus der flüssigen Phase abgegebene Stoffmenge gleich der aufgenommenen sein muss.

Mit Hilfe mathematischer Modelle kann das Adsorptionsgleichgewicht beschrieben werden. Bisher war es jedoch nicht möglich, eine allgemein gültige Isothermengleichung zu formulieren, da die Isothermenverläufe, die experimentell ermittelt wurden, sehr vielfältige Formen, wie in Abbildung 2.3 ersichtlich, aufweisen. [1, S.10]

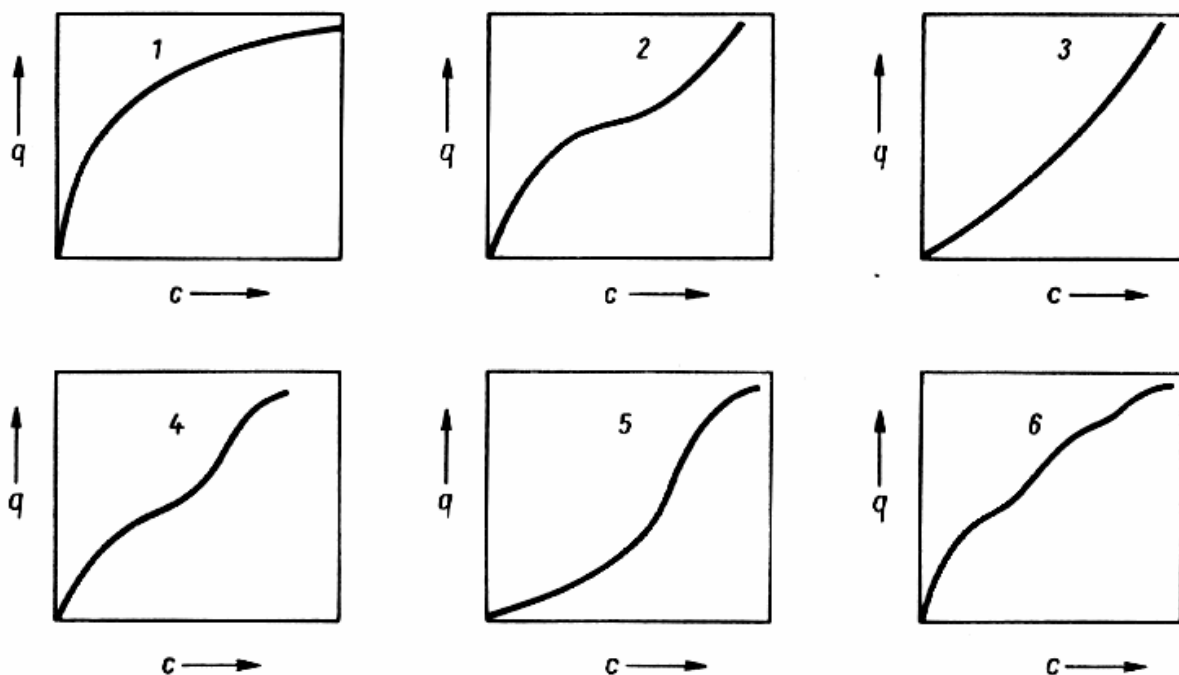


Abbildung 2.3: Isothermentypen

Typ 1 konkave Isotherme, Typ 2 Mehrschichtenisotherme, Typ 3 konvexe Isotherme ohne Sättigung, Typ 4 Mehrschichtenadsorption mit Sättigung, Typ 5 konvexe Isotherme mit Sättigung, Typ 6 stufenweise Ausbildung einer multimolekularen Schicht [1, S.10]

Zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen wurden verschiedene Modelle entwickelt, wobei es ca. 50 Gleichungen zur Beschreibung von Adsorptionsisothermen gibt. Im Folgenden wird auf die am häufigsten verwendeten näher eingegangen (vgl. auch Abbildung 2.4). [7, S.100-101]

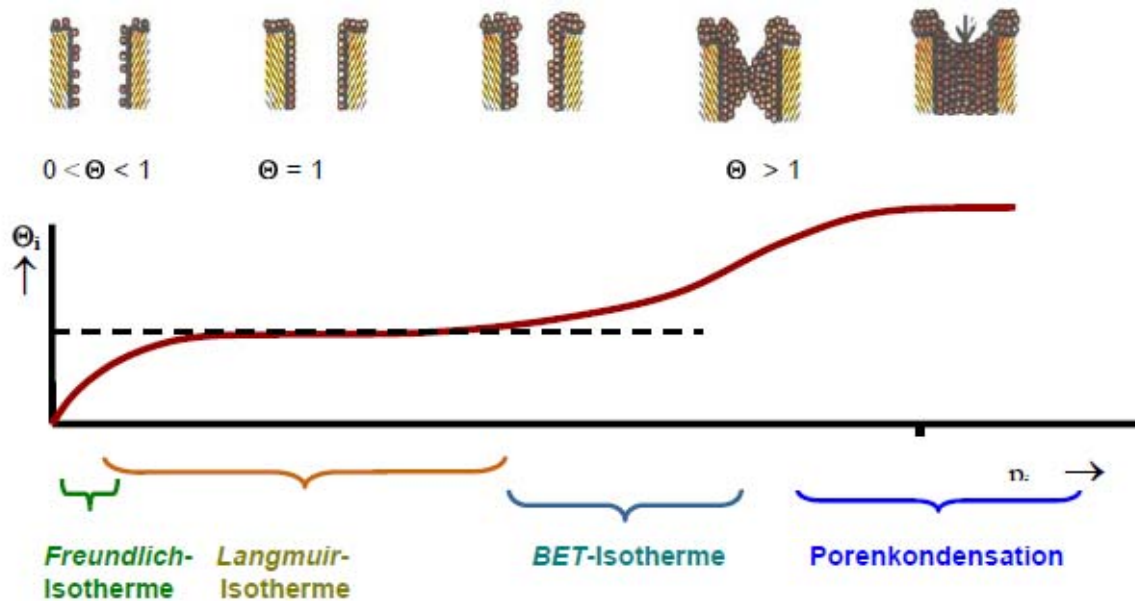


Abbildung 2.4: Adsorptionsvorgang

Adsorptionsvorgang bzw. Adsorptionsisotherme für mesoporöse Adsorbentien in Abhängigkeit vom normierten Partialdruck anhand der Bildung mono- und polymolekularer Schichten sowie der Kapillarkondensation [5, S. 5]

Je nach der Tendenz zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht und der Neigung zur Porenkondensation wird zwischen verschiedenen Isothermenformen unterschieden. Dies erfolgt normalerweise nach der Klassifikation von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Klassifikation). Die Langmuir-Isotherme stellt das typische Aussehen einer Isotherme bei der Ausbildung einer monomolekularen Adsorbatschicht dar, die sich unter anderem bei der Adsorption von unpolaren Gasen wie Methan, Ethan oder Stickstoff an Zeolithen zeigt. Zusätzlich gibt es Isothermenformen, bei denen es zur Ausbildung einer mehrschichtigen Adsorbatschicht kommt. Formen, bei denen es bei polaren Komponenten wie Methanol oder Wasser zuerst aufgrund des hydrophoben Charakters des Adsorbens nur zu einer geringen Aufnahme des Adsorptivs kommt und anschließend durch die Anwesenheit einer Adsorbatschicht zu einer erleichterten Adsorption. Eine weitere Isothermenform tritt vor allem bei der Kapillarkondensation in Mesoporen auf. [5, S.5-6]

Von der Oberfläche des Adsorbens und der Konzentration des Adsorptivs in der umgebenden fluiden Phase (entsprechend dem Partialdruck) hängt es ab, welche Menge adsorbiert wird und wie der Isothermenverlauf aussieht. Dies wird anhand der Abbildung 2.4 dargestellt. Bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen verläuft eine Adsorptionsisotherme normalerweise linear und ist durch die Henry-Gleichung gut beschreibbar. Bei größeren Konzentrationen wird die Beziehung zwischen Lösungskonzentration und Beladung jedoch nichtlinear, da bei konstanter Zunahme der Lösungskonzentration die Zunahme der Beladung sinkt. Solange es noch nicht zur Maximalbeladung kommt, kann dieser Zusammenhang gut durch die Freundlich-Gleichung beschrieben werden. Jedoch ist die Anzahl der Sorptionsplätze begrenzt und die Beladung strebt bei einer weiteren Erhöhung der Lösungskonzentration einem Grenzwert zu, der durch die Langmuir-Gleichung erfasst werden kann. [2, S.11] [5, S.6]

Neben diesen für die Beschreibung der Chemisorption verwendbaren Gleichungen entwickelten Brunauer, Emmett und Teller die BET-Theorie, die auch die Physisorption und damit die Möglichkeit zur Mehrfachbedeckung berücksichtigt. Für die Bildung mehrerer Adsorbatschichten sind die van der Waals-Kräfte verantwortlich, die durch hohe Gasdrücke und tiefe Temperaturen begünstigt werden. Bei der BET-Isotherme erfolgt keine Sättigung und der Verlauf folgt bis hin zum Wendepunkt der Langmuir-Isotherme. [5, S.6]

Bei der Aufnahme von Adsorptionsisothermen sollte darauf Wert gelegt werden, den gesamten Konzentrationsbereich bis zur Sättigungskonzentration zu untersuchen. Isothermengleichungen können auch zur Beschreibung von Sorptionsdaten angewendet werden, auch wenn nicht nur Adsorption stattfindet. So ist es zum Beispiel auch gängige Praxis, die genannten Isothermengleichungen zur Beschreibung von Sorptionsprozessen in Böden zu verwenden. [2, S.12]

2.2.2 Nernst'sches Verteilungsgesetz

Das Nernst'sche Verteilungsgesetz bildet die theoretische Grundlage des K_d -Konzepts, das zur quantitativen Beschreibung der Sorption von organischen und anorganischen Stoffen herangezogen wird. Es beschreibt die Adsorption eines Stoffes anhand eines Verteilungsquotienten (K_d), indem es besagt, dass das Verhältnis der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes im Gleichgewichtszustand bei gegebener Temperatur konstant ist. Dies gilt jedoch nur wenn der Stoff in beiden Phasen denselben Molekularzustand aufweist. Für Metalle ergäben sich laut Nernst folgende in den Formeln (2.2) und (2.3) beschriebene Zusammenhänge:

$$R = \frac{Me_s}{Me_{gelöst}} = \frac{m_{Me_s} * V}{m_{Me_{gelöst}} * m} \quad (2.2)$$

$$R_s \approx R_D = K_d \quad (2.3)$$

R...	Verteilungsquotient [dm ³ /kg]
Me _s ...	Metalle sorbiert [kg/kg]
Me _{gelöst} ...	Metalle gelöst [kg/dm ³]
m _{Mes} ...	Masse der sorbierten Metalle [kg]
m _{Megelöst} ...	Masse der gelösten Metalle [kg]
V...	Volumen der Lösung [dm ³]
m...	Masse des Feststoffes [kg]
R _s ...	Verteilungsquotient der Adsorption [dm ³ /kg]
R _D ...	Verteilungsquotient der Desorption [dm ³ /kg]

Der Verteilungsquotient R ergibt sich somit aus den Massen der gelösten Metalle und seiner Komplexe, den adsorbierten Metallen, dem Volumen der Lösung und der Masse des Feststoffes. Bei annähernd gleichen Verteilungsquotienten der Ad- (R_s) und der Desorption (R_D) kann das Adsorptionsgleichgewicht angenommen werden und der Verteilungsquotient als Verteilungskoeffizient nach dem Nernst'schen Verteilungsgesetz betrachtet werden. Somit kann der Verteilungskoeffizient auf andere Konzentrationen extrapoliert werden. Jedoch bringt das K_d-Konzept das Problem mit sich, dass es nur zur Charakterisierung für ein Feststoff-Lösung-System herangezogen werden kann, da es den Einfluss einzelner Lösungs- oder Feststoffparameter nicht erfasst. [8, S.218-219]

2.2.3 Freundlich'sche Adsorptionsisotherme

Dieser Isothermentyp wurde bereits 1854 von Boedeker vorgeschlagen und im Jahre 1906 von Freundlich weiterentwickelt. Wie in Abbildung 2.5 und Formel (2.4) ersichtlich handelt es sich hierbei um eine rein empirische Ausgleichskurve, die eine exponentielle Abhängigkeit der Beladung (S in g/g_{Boden}) von der Gleichgewichtskonzentration (c in g/ml_{Lösung}) der Lösung beschreibt, wobei die Konstanten K_F (Freundlich-Konstante) und n (Freundlich-Exponent) systemabhängig sind. Der Freundlich-Exponent n liegt für viele Stoffe im Bereich zwischen 0,1 und 0,6. Die Adsorptionskonstante K_F schwankt dagegen erheblich und drückt die Adsorbierbarkeit eines Stoffes aus. Die Freundlich-Isotherme gilt häufig nur für bestimmte



Konzentrationsbereiche und geht für $n = 1$ in die Henry-Isotherme (siehe Kapitel 2.2.5) über. Der Ableitung dieser Isothermen liegt die Vorstellung zu Grunde, dass die Adsorptionsenergie mit steigendem Bedeckungsgrad exponentiell abnimmt. K_F beschreibt die Adsorptionskapazität des Adsorbens und n die dimensionslose Adsorptionsintensitätskonstante des Vorganges. Diese beiden Isothermenparameter können durch Regressionsrechnung oder mit grafischen Methoden (Auftragen der logarithmierten erte) ermittelt werden. Dabei gilt, dass je größer die Adsorptionskapazität ist, die Gleichgewichtsbeladung umso höher liegt und je kleiner der Adsorptionsexponent ist, der Adsorptionsvorgang umso effektiver verläuft. [1, S.10-11] [8, S.220] [9, S.10]

$$q = K_F \times c^n \quad (2.4)$$

- c... Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in der Lösung [mol/l] bzw. [mg/l]
 q... Beladung des Adsorbens im Gleichgewicht [mol/g] bzw. [mg/g]
 K_F ... Freundlich-Konstante [l/g]
 n... dimensionslose Adsorptionsintensitätskonstante

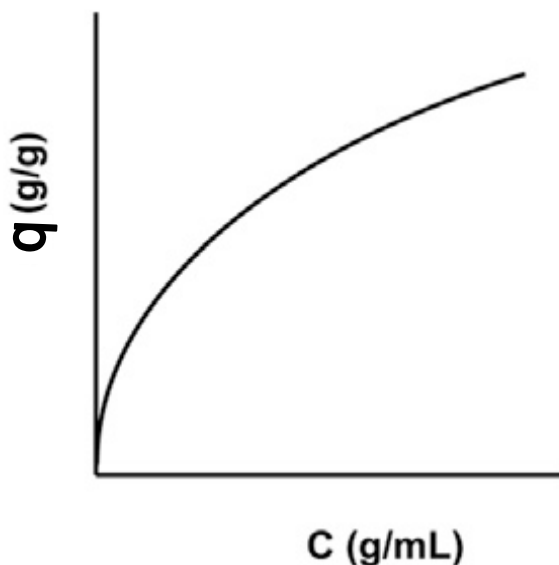


Abbildung 2.5: Freundlich Isotherme [10, S.408]

Es gilt, dass die Parameter K_F und n für ein bestimmtes Sorbens-Sorptiv-System immer konstant sind. Erfolgt eine Logarithmierung der vorhergehenden Gleichung ergibt sich die Geradengleichung (2.5) mit folgender Form:

$$\ln q = \ln K_F + n \times \ln c \quad (2.5)$$

[2, S.10]

2.2.4 Langmuir' sche Adsorptionsisotherme

1918 beschrieb Langmuir eine Gleichung, die den Eigenplatzbedarf der adsorbierten Moleküle in der monomolekularen Adsorptionsschicht berücksichtigt.

Langmuir ging von folgenden Annahmen aus:

- Die Oberfläche ist homogen, d.h. sie enthält eine abzählbare Anzahl energetisch gleichartiger Adsorptionsplätze
- Es gibt keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen
- Alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig
- Es tritt eine monomolekulare Schicht auf
- Es besteht ein dynamisches Gleichgewicht: Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit sind gleich groß

Die Adsorptionsisotherme nach Langmuir, wie in Abbildung 2.6 dargestellt (siehe auch Formel (2.6)), wurde theoretisch für die Adsorption von Gasen an festen Stoffen hergeleitet und setzt voraus, dass die Oberfläche nur mit einer monomolekularen Schicht belegt wird.

$$q = \frac{q_m \times K_L \times c}{1 + K_L \times c} \quad (2.6)$$

K_L ... Langmuir-Adsorptionskoeffizient [l/g]

q_m ... höchst mögliche Metallkonzentration, die vom Adsorbens aufgenommen werden kann [mg/g]

Der Sättigungswert q_m ist charakteristisch für jede Adsorbens-Adsorptiv-Kombination und weitgehend temperaturunabhängig. Im Gegensatz dazu hängt die Konstante K_L sowohl von den zu adsorbierenden Stoffen und dem Adsorbens als auch von der Temperatur ab. Die beiden Parameter können aus Messergebnissen entweder durch nichtlineare Regressionsrechnung oder aber auch grafisch nach geeigneter Auftragung bestimmt werden. [1, S.10-12] [8, S.220-222] [9, S.101-102]



Häufig findet vor allem aber die linearisierte Form der Langmuir-Gleichung wie in Formel (2.7) Anwendung:

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_m} \times c + \frac{1}{K_L \times q_m} \quad (2.7)$$

Bei niedrigen Konzentrationen ist die Formel (2.7) annähernd linear, wohin sie sich dagegen bei hohen Konzentrationen an ein Sorptionsmaximum annähert und damit die Endlichkeit der Sorptionsplätze berücksichtigt, was in der Henry- bzw. Freundlich-Gleichung nicht geschieht. [2, S.11]

Jedoch hat auch die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme nur eingeschränkte Bedeutung für die Modellierung der Metalladsorption, da in natürlichen Sedimenten keine homogenen Adsorptionsplätze zu erwarten sind. [1, S.10-12] [8, S. 220-222]

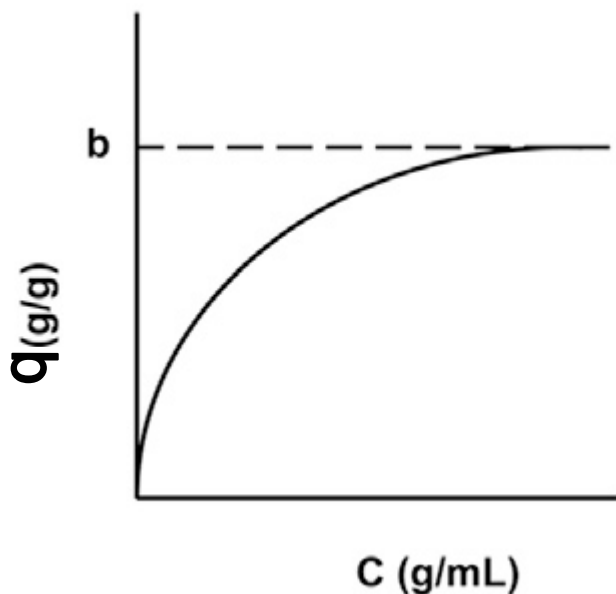


Abbildung 2.6: Langmuir Isotherme [10, S.408]

2.2.5 Henry-Adsorptionsisotherme

Diese Gleichung zur Beschreibung der Adsorptionsisotherme wurde ca. 1903 von Henry und Dalton entwickelt. Generell besitzt die Gleichung, wie in Formel (2.8) ersichtlich, für monomolekulare Gasadsorption an Festkörperoberflächen Gültigkeit, kann aber auch für Adsorption aus verdünnten Lösungen verwendet werden. Die einparametrische Henry-Isotherme gibt wie in Abbildung 2.7 erkannt werden kann den linearen Zusammenhang zwischen Beladung und Konzentration im Grenzbereich (Grenzfall des Isothermenverlaufs $c \rightarrow 0$) wieder, wobei K_H die Henry-Konstante beschreibt. Diese gibt das Verhältnis von Beladung des Sorbens zur Gleichgewichtskonzentration der Lösung an und ist bei eingestelltem Gleichgewicht konstant. Die sorbierte Menge eines Stoffe pro Sorbens (q)

verhält sich demnach direkt proportional zur Gleichgewichtskonzentration der Lösung (c) und ist nur von der Henry- Konstante abhängig. [1, S.10-12] [2, S.10] [9, S.101]

$$q = K_H \times c \quad (2.8)$$

K_H ... Henry Konstante [l/g]

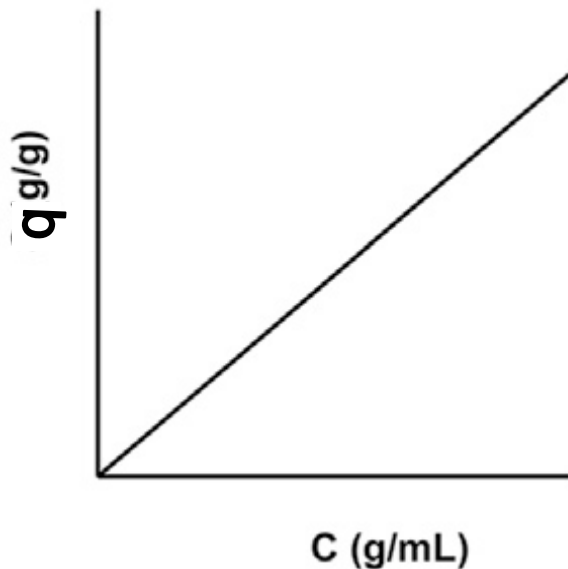


Abbildung 2.7: Henry Isotherme [10, S.408]

Aus den vorher genannten Problemen, die sich aus den verschiedenen Modellen ergeben, ergab sich das Bestreben Modelle zu entwickeln, die im Stande sind experimentelle Ergebnisse zu interpretieren und zu inter- und extrapolieren. Außerdem trat auch die Bestimmung des Einflusses verschiedener Parameter verstärkt in den Vordergrund. Vor allem der pH-Wert hat einen großen Einfluss auf das Metalladsorptionsverhalten wie in Abbildung 2.8 ersichtlich ist. Bei steigendem pH-Wert nimmt bei den meisten Metallen auch der adsorbierte Anteil zu. [8, S. 220-222]

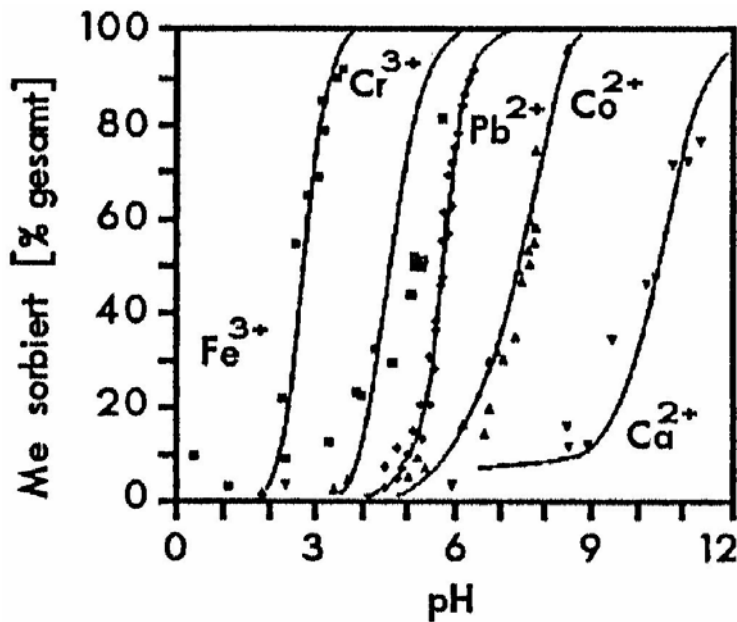


Abbildung 2.8: Adsorption von Metallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert [8, S. 221]

Zusätzlich wurde versucht mit Hilfe eines Oberflächenkomplexmodells die Adsorption zu berechnen, wenn die Zusammensetzung der Lösung und die Oberfläche bekannt sind indem die Sorption formal wie eine Komplexbildung betrachtet wird. Jedoch gibt es zurzeit kein einheitlich anerkanntes Oberflächenkomplexmodell. [8, S. 220-222]

2.2.6 BET-Adsorptionsisotherme

Dieser Isothermentyp wurde 1938 von Brunauer, Emmet und Teller vorgeschlagen und behandelt die Polyschichtadsorption von Gasen an Festkörperoberflächen. Während sich andere Theorien mit der Ausbildung von Adsorptionsmonolagen beschäftigen, dient die BET-Isotherme der Beschreibung von Multilag. Wie bei der Langmuir-Isotherme wird davon ausgegangen, dass sich eine monomolekulare Schicht bildet. Auf dieser Schicht können jedoch weitere Schichten kondensieren, für die die Gesetzmäßigkeiten reiner kondensierter Stoffe gelten. Alle Schichten bis auf die erste verhalten sich so, als wären sie Teil des verflüssigten Gases, so dass von der Annahme kurzreichweitiger van-der-Waals-Kräfte ausgegangen werden kann.

Folgende Randbedingungen werden für Ableitung der BET-Gleichung angenommen:

- Bildung polymolekularer Adsorptionsschichten aus kugelförmigen Partikeln
- Existenz von Adsorptionszentren
- Alle vorhandenen Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig
- Keine seitlichen Wechselwirkung unter den adsorbierten Molekülen

- Vorhandensein einer unbegrenzten Zahl von adsorbierten Schichten

Daraus resultiert die BET-Isothermengleichung, die anhand der Formel (2.9) beschrieben werden kann, wobei p_0 der Sättigungsdruck bei T_0 ist, V_m das Volumen der Monoschicht und C eine Materialkonstante bei T_0 .

$$\frac{p}{V_{ads} \times (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{(C-1)}{C \times V_m} \times \frac{p}{p_0} \quad (2.9)$$

p ... Dampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorption [Pa]

p_0 ... Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs [Pa]

V_{ads} ... Volumen der adsorbierten Stoffmenge [m^3]

V_m ... Volumen der Monoschicht [m^3/m]

C ... Materialkonstante [m]

Mit Hilfe der Formel (2.10) kann C berechnet werden.

$$C = e^{\frac{(H_1 - H_2)}{R \times T}} \quad (2.10)$$

H_1 und H_2 beschreiben die Adsorptions- und Kondensationswärme in J/mol.

Wird der vordere Term der Gleichung (2.9)

$$\frac{p}{V_{ads} \times (p_0 - p)} \quad (2.11)$$

gegen das Druckverhältnis

$$\frac{p}{p_0} \quad (2.12)$$

aufgetragen, ergibt sich eine Gerade mit der Steigung S und dem Achsenabschnitt I , wodurch sich das adsorbierte Volumen für eine monomolekulare Schicht V_m laut Formel (2.13) berechnen lässt.

$$V_m = \frac{1}{(I + S)} \quad (2.13)$$

In Abbildung 2.9 wird diese linearisierte Form der BET-Gleichung graphisch dargestellt.

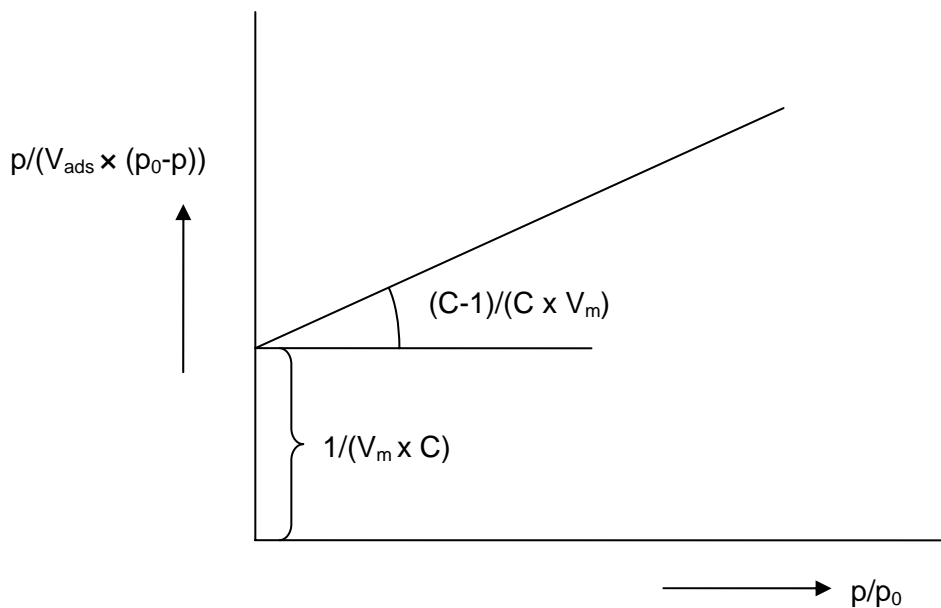


Abbildung 2.9: Graphische Auswertung der BET-Isotherme

[7, S.103-105] [11, S.29-31] [15, S.7-8]

2.2.7 Slogin-Frumkin-Adsorptionsisotherme (Temkin)

Die Temkin-Isotherme ist eine Adsorptionsisotherme, die im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme berücksichtigt, dass die Adsorptionsplätze bei beliebiger Bedeckung nicht gleichartig sind sondern, wie in Formel (2.14) erkannt werden kann, dass die Adsorptionenthalpie linear mit zunehmender Bedeckung abnimmt. θ steht für den Bedeckungsgrad und k_1 und k_2 sind Konstanten, die unabhängig von der Temperatur sind.

$$\theta = k_1 \times \ln \left(k_2 \times \frac{p}{p_0} \right) \quad (2.14)$$

θ ... Bedeckungsgrad [-]

k_1, k_2 ... Konstanten [-]

Die Temkin-Isotherme hat sich insbesondere bei der Beschreibung der Kinetik der Ammoniaksynthese bewährt. [11, S.43-44] [15, S.7-8]

2.2.8 Volmer-Adsorptionsisotherme

Volmer entwickelte diese Isotherme (siehe Formel (2.5) und (2.6)) 1925 für die monomolekulare Adsorption unter Berücksichtigung des Eigenplatzbedarfs der adsorbierten Moleküle. Es kommt jedoch zu keiner Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen. Der exponentielle Teil in der Adsorptionsgleichung berücksichtigt die Wärmebewegung der Moleküle.

$$\frac{\theta}{1-\theta} \times \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = b \times c \quad (2.15)$$

bzw.

$$p = b \times \frac{\theta}{1-\theta} \times \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (2.16)$$

- b... Adsorptionskoeffizient (Dimension abhängig von der Wahl des Konzentrationsmaßes für c)
- c... Rest- bzw. Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in der Lösung [mol/l] bzw. [mg/l]
- p... Gasdruck als Konzentrationsmaß

Ist der Bedeckungsgrad Θ klein, geht die Volmer-Isotherme in die Langmuir-Isotherme über. [7, S.103]

2.2.9 Kelvin-Adsorptionsisotherme

Diese Isothermengleichung weicht in ihrer Form von den bisher genannten etwas ab, da sie den Zusammenhang zwischen dem Radius zylindrischer Poren und dem Dampfdruck p der in den Poren befindlichen Flüssigkeit anhand der Formel (2.17) beschreibt.

$$R \times T \times \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \times \sigma \times V}{r} \times \cos \theta \quad (2.17)$$

R...	Gaskonstante [Nm mol ⁻¹ K ⁻¹]
T...	Temperatur [K]
σ...	Oberflächenspannung des Adsorbats [N/m]
V...	molares Volumen des in der Pore kondensierten Gases [m ³ /mol]
Θ...	Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Kapillarwand [-]

[7, S.103]

2.2.10 Wichtige Einflussgrößen auf die Adsorption

In wässrigen Lösungen, in denen nur eine adsorbierbare Substanz vorliegt, hängt die im Gleichgewichtszustand vom Adsorbens aufgenommene Adsorptivmenge von verschiedenen Einflussgrößen ab. Dazu zählen die Konzentration in der Lösung als auch die Temperatur, der pH-Wert, die Ionenstärke, die Partikelgröße, die Molekulargröße und die Polarität des Adsorptivs. Da es sich bei der Adsorption um einen exothermen Vorgang handelt, führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Verringerung der Adsorptionskapazität. Außerdem sind auch die Viskosität, die Diffusionsrate sowie die Löslichkeit des Adsorptivs von der Temperatur abhängig. Der pH-Wert beeinflusst sowohl die Ladung der Adsorbensoberfläche als auch das Ionenaustauschvermögen durch seinen Einfluss auf den Dissoziationsgrad von Verbindungen. [1, S.11-12]

2.2.11 Adsorptionsgleichgewichte in Mehrstoffgemischen

Wenn in der Lösung mehrere adsorbierbare Komponenten vorliegen und diese miteinander um die Belegung der Plätze auf der Oberfläche des Adsorbens konkurrieren hat dies einen Rückgang der Adsorptionsplätze zur Folge und die erreichbare Einzelstoffbeladung im Mehrstoffgemisch verringert sich gegenüber dem erzielbaren Wert des Einstoffsystems. Die Gleichgewichtskonzentration jeder Komponente hängt dann nicht nur von der eigenen Konzentration, sondern auch von den Gleichgewichtskonzentrationen aller anderen Komponenten ab (siehe auch Formel (2.18)). Für ein binäres System würde in diesem Fall folgende allgemeine Isothermengleichung gelten:

$$q_i = f(c_i, c_j) \quad (2.18)$$

$T = \text{konstant}$

$c_i, c_j \dots$ Konzentration der Komponenten i und j [mol/l] bzw. [mg/l]

Wichtig ist es festzustellen, wie sich die Beladung der Komponente i mit der Restkonzentration ändert. Dafür sind jedoch experimentelle Daten notwendig, bei denen die Restkonzentration der Komponente j konstant ist. Jedoch ist eine solche Darstellung sehr aufwändig, weil eine große Anzahl von experimentellen Gleichgewichtsmessdaten benötigt werden. Zur Beschreibung solcher Mehrstoffadsorptionen sind verschiedene Modelle, wie die Ideal Adsorbed Solution Theory (IAS-Theorie) oder das Simplified Competitive Adsorption Model (SCA-Modell), entwickelt worden. [1, S.12]

2.2.12 Adsorptionskinetik

Neben dem Adsorptionsgleichgewicht, das durch die Adsorptionsisotherme beschrieben wird, ist für die Bewertung eines Adsorptionsprozesses auch die Adsorptionskinetik entscheidend. Die Adsorptionskinetik beschreibt den zeitlichen Ablauf des Adsorptionsvorganges, der sich in der flüssigen Phase im Wesentlichen in vier Einzelschritte, die auch in Abbildung 2.10 ersichtlich sind, unterteilen lässt:

- Freie Diffusion aus der Abgeberphase an den Grenzfilm um das Adsorbenskorn (Turbulenztransport, äußerer Stofftransport)
- Diffusion durch einen das Teilchen umgebenden Wasserfilm (Grenzfilm) an die äußere Oberfläche des Adsorbens (Grenzfilmdiffusion, äußere Diffusion)
- Transport ins Korninnere durch Diffusion im Porensystem des Adsorbens (Korndiffusion)
- Adsorption an der inneren freien Porenoberfläche (eigentlicher Adsorptionsprozess)

Dabei gilt der langsamste Transportschritt als geschwindigkeitsbestimmend. [1, S.9], [6, S.374]

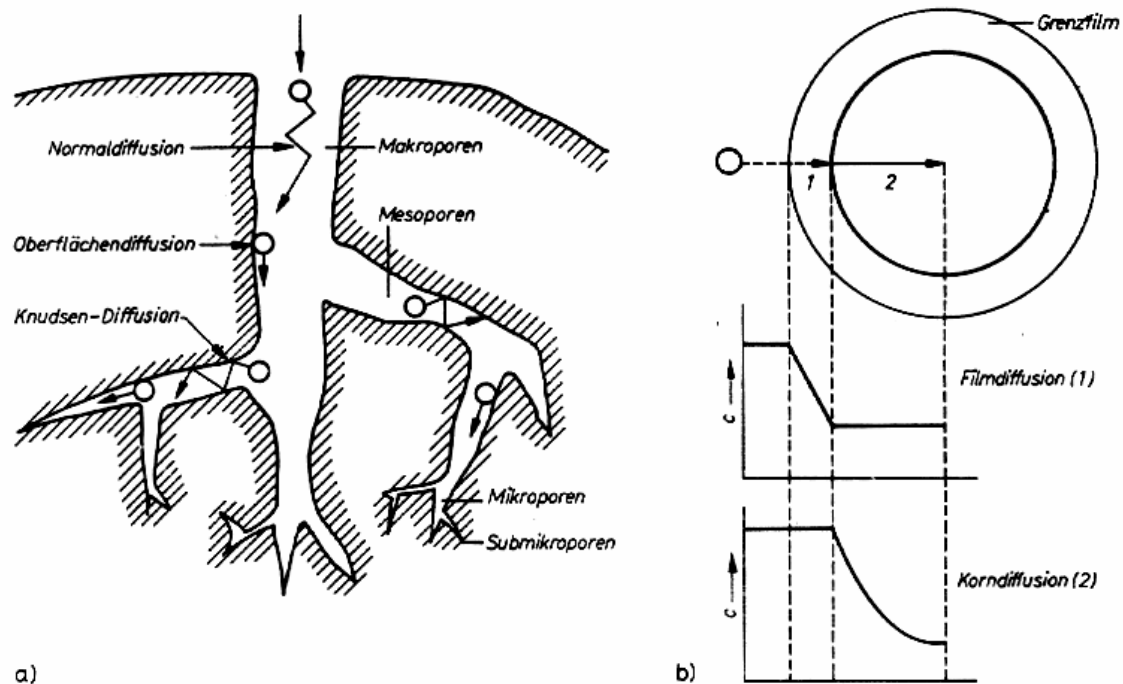


Abbildung 2.10: Kinetik der Adsorption

a) Transportmechanismen im Korninneren, b) Konzentrationsprofile für die Grenzfälle Filmdiffusion und Korndiffusion (Poren- und Oberflächendiffusion) [1, S.13]

Zuerst müssen die Moleküle an die äußere Adsorbensfläche transportiert werden. Um zu verhindern, dass der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, wird beispielsweise durch die Erzeugung starker Turbulenz der Transport in der freien Lösung beschleunigt.

Die Diffusion am und im Adsorbekorn wird als effektiver Transportwiderstand angenommen. Nach Durchdringen des Grenzfilms erfolgt eine so genannte Porendiffusion, bei der es sich um den Stofftransport in den von außen zugänglichen Makro- und Mesoporen handelt. Diese wird durch die zunehmende Konzentration der Moleküle im Mikroporenbereich im Laufe der Adsorptionsvorgänge stark verlangsamt. Die treibende Kraft ist das Konzentrationsgefälle in der Porenflüssigkeit zum Korninneren hin. Neben der Porendiffusion findet auch die sogenannte Oberflächendiffusion statt, bei der adsorbierte Moleküle im Oberflächenbereich zu unbesetzten Flächenanteilen diffundieren. Die Oberflächendiffusion ist in den Mikroporen, deren Durchmesser im Bereich der Adsorptivmoleküle liegt, der wichtigste Transportmechanismus. Hier bildet das Beladungsgefälle innerhalb des Kornes die treibende Kraft. In porösen Medien kommt es auch oft zur Knudsen-Diffusion, bei der die Fluidteilchen öfter mit Fließbegrenzungen als mit anderen Teilchen zusammenstoßen. Die Film- und die Korndiffusion sind die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge, denn die eigentliche Anlagerung an der Adsorbensoberfläche läuft im Vergleich schnell ab. Es hängt vor allem von der Korngröße des Adsorbens, der Art und Konzentration des Adsorptivs, den Strömungsbedingungen sowie von der Form und Größe der Adsorbensporen ab, welcher der

Transportmechanismen dominiert. Für die Beschreibung der Adsorptionskinetik ist es von großer Bedeutung, verschiedene parallel ablaufende Mechanismen zu berücksichtigen. Vor allem in der Praxis ist es notwendig, die Gesetzmäßigkeiten der Adsorptionskinetik zu kennen um eine möglichst hohe Adsorptionsgeschwindigkeit zu erreichen. Zur Beschreibung des Transportes der Moleküle von der äußeren Oberfläche ins Zentrum der Partikel ist das erste Fick'sche Gesetz, wie in Formel (2.19) dargestellt, geeignet.

$$\dot{n}_F = -D_L \times \frac{\partial c}{\partial \delta} \quad (2.19)$$

\dot{n}_F ...	molare Stoffstromdichte (Stoffstrom pro Einheit der äußeren Partikeloberfläche) [mol/m ² s]
D_L ...	Diffusionskoeffizient des Adsorptivs in der wässrigen Phase [m ² /s]
c ...	Molkonzentration [mol/m ³]
δ ...	Dicke der Grenzschicht [m]
$\partial c/\partial \delta$...	Konzentrationsgradient [mol/m ⁴]

Zur Bestimmung der grundlegenden Stofftransportmechanismen und der jeweiligen Stofftransportparameter (Stoffübergangskoeffizient, Diffusionskoeffizient) erfolgt die Durchführung adsorptionskinetischer Messungen. [1, S.9-15]

2.2.13 Diskontinuierliche Adsorption

Adsorptionsprozesse können grundsätzlich in diskontinuierliche oder absatzweise Adsorption im Batch-Reaktor (Kontaktbecken) und in kontinuierliche Adsorption im Festbettadsorber unterteilt werden. Die Berechnung der diskontinuierlichen Adsorption kann mit Hilfe der Annahme einer Gleichgewichtseinstellung erfolgen, wobei die diskontinuierliche Adsorption in folgende Schritte eingeteilt werden kann:

- Zugabe des Adsorbens zur Lösung
- Adsorption bis zur Gleichgewichtseinstellung
- Abtrennung des beladenen Adsorbens durch Sedimentation, Filtration oder Flockung

Es wird dabei einem Volumen der wässrigen Phase mit der Konzentration c_0 eine Masse m_A mit der Beladung q_0 zugegeben. Nach Ablauf der Adsorption beträgt die Restkonzentration

des Volumens V , c_E . Daraus ergibt sich für die feste Phase die Beladung q_E , die durch die Gleichgewichtsisotherme, wie in Abbildung 2.11 und Formel (2.20) ersichtlich, bestimmt ist. Dadurch lässt sich das System mit folgender Massenbilanz beschreiben:

$$V \times (c_0 - c_E) = m_A \times (q_E - q_0) \quad (2.20)$$

V ...	Volumen der wässrigen Phase [m^3]
c_0 ...	Ausgangskonzentration der wässrigen Phase [mol/m^3]
m_A ...	Masse des Feststoffes [kg]
q_0 ...	Ausgangsbiladung des Feststoffes m_A [mol/kg]
c_E ...	Endkonzentration der wässrigen Phase [mol/m^3]
q_E ...	Endkonzentration des Feststoffes [mol/kg]

Der Adsorptionsprozess in Abbildung 2.11 verläuft vom Punkt P_0 (c_0 , q_0) zum Punkt P_E (c_E , q_E) entlang der Gleichgewichtskurve. Die Gerade zwischen P_0 und P_E ist die Arbeitsgerade des Prozesses, mit der Steigung $-V/m_A$. Wenn unbeladenes Adsorbens zum Einsatz kommt, liegt P_0 auf der Abszisse bei c_0 . [1, S.15-16]

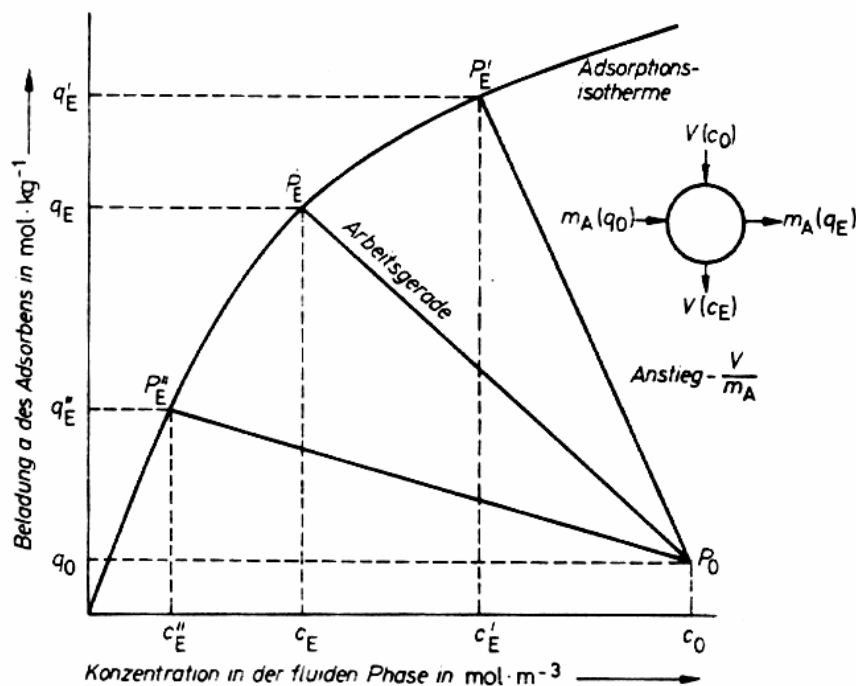


Abbildung 2.11: Diskontinuierliche Adsorption [1, S.16]

2.2.14 Kontinuierliche Adsorption

Auch kontinuierlich durchströmte Kontaktbecken können mathematisch mit Hilfe der Annahme der Gleichgewichtseinstellung und vollständiger Durchmischung wie Batch-Reaktoren behandelt werden. Bei der Festbettadsorption bestimmen zusätzlich kinetische Effekte die Dynamik des Prozesses, wodurch es notwendig ist, die Adsorptionskinetik miteinzubeziehen. Außerdem kann bei der kontinuierlichen Durchströmung eines Festbettadsorbers durch ein als Adsorbens wirkendes Fluid beobachtet werden, dass die endliche Adsorptiongeschwindigkeit die Ausbildung einer Adsorptionszone hervorruft. Zu einem beliebigen Zeitpunkt t gilt folgendes (siehe auch Abbildung 2.12):

In der ersten Zone, in Zulaufnähe, ist die maximale Beladung bereits erreicht, es wird nichts mehr adsorbiert und die Konzentration des Adsorptivs in der Flüssigphase bleibt konstant. Danach folgt die Adsorptionszone, in der die Adsorption abläuft und innerhalb der die Konzentration des Adsorptivs vom Eingangswert auf null fällt. Die Beladung nimmt bis zum Gleichgewichtswert zu. Die Adsorptiongeschwindigkeit bestimmt die Größe der Adsorptionszone, deren Länge bei unendlich hoher Adsorptiongeschwindigkeit gegen null geht, d.h. der Gleichgewichtswert stellt sich an jedem Ort augenblicklich ein. In der letzten Zone liegt noch unbeladenes Adsorbens vor. [1, S.17-19]

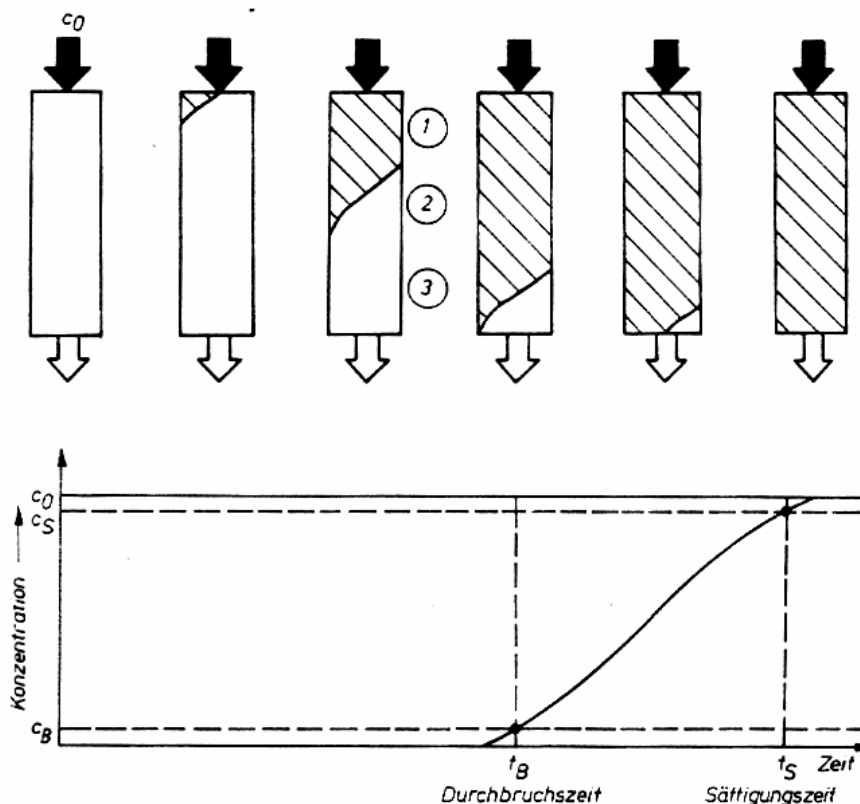


Abbildung 2.12: Zeitlicher Verlauf der Adsorption im Festbettadsorber und Entstehung der Durchbruchkurve

1. beladenes Adsorbens, 2. Beladungsverlauf in der Adsorptionszone, 3. unbeladenes Adsorbens [1, S.18]

Durch die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Adsorption im Festbettadsorber kann festgestellt werden, dass die Adsorptionszone mit einer konstanten Geschwindigkeit durch den Adsorber wandert. Die sogenannte Durchbruchskurve wird durch die kontinuierliche Messung der Adsorptivkonzentration am Adsorberausgang ermittelt. Die Verschiebung der Adsorptionszone und die Durchbruchskurve sind ebenfalls in Abbildung 2.12 dargestellt. Weiters kann durch den Verlauf der Durchbruchskurve auch bestimmt werden, ob es sich um ein Adsorptionssystem mit „guter“ oder „schlechter“ Kinetik handelt. Bei guter Kinetik läuft der Adsorptionsvorgang so schnell ab, dass die Adsorptivbeladung am Adsorberausgang zuerst kaum messbar ist. Nach erfolgtem Durchbruch (es kann kein Stoff mehr adsorbiert werden) steigt die Konzentration sprunghaft an und der Durchbruch erfolgt mit steiler Durchbruchskurve. Bei schlechter Kinetik hingegen ist die Adsorptionsgeschwindigkeit klein und die Adsorptivbeladung steigt mit zunehmender Beladedauer nur langsam an und erreicht erst spät ihren Endwert. Somit bedeutet eine gute Kinetik einen hohen, und eine schlechte Kinetik einen niedrigen Grad der Adsorbensnutzung. Werden Festbettadsorber zum Beispiel zur Wasserreinigung eingesetzt, können die Adsorber nur solange betrieben werden, bis am Adsorberausgang eine festgelegte Durchbruchskonzentration c_B auftritt. Die Festlegung dieser Durchbruchskonzentration erfolgt anhand zulässiger Schadstoffgrenzwerte. Außerdem ist in Abbildung 2.12 ersichtlich, dass ein Teil des Adsorbens aufgrund der Ausbildung der Adsorptionszone ungenutzt bleibt, was jedoch durch das Hintereinanderschalten zwei oder mehrerer Adsorber verhindert werden kann. Prinzipiell ist es möglich die Durchbruchskurve bei Kenntnis des Adsorptionsgleichgewichtes, der Adsorptionskinetik und den Strömungsbedingungen zu berechnen. [1, S.17-19] [6, S.375]

2.3 Definition und Eigenschaften von Böden

Um die verschiedenen Sorptionsvorgänge besser verstehen zu können, ist es notwendig, die Eigenschaften der verschiedenen Bodenbestandteile zu kennen. Im folgenden Kapitel wird daher näher auf die Zusammensetzung und Eigenschaften des Bodens eingegangen.

2.3.1 Definition

Als Boden wird der obere belebte und poröse Teil der Erdkruste bezeichnet, der durch Gesteinsverwitterung und die Zersetzung von organischen Rückständen entsteht. Daraus folgend kann das Umweltkompartiment Boden in organische und anorganische Substanzen eingeteilt werden. Eine weitere Einteilung kann nach der jeweiligen Phase, wie in Abbildung 2.13 ersichtlich, erfolgen. Hierbei wird zwischen flüssig, fest und gasförmig unterschieden. [12, S.13-14]

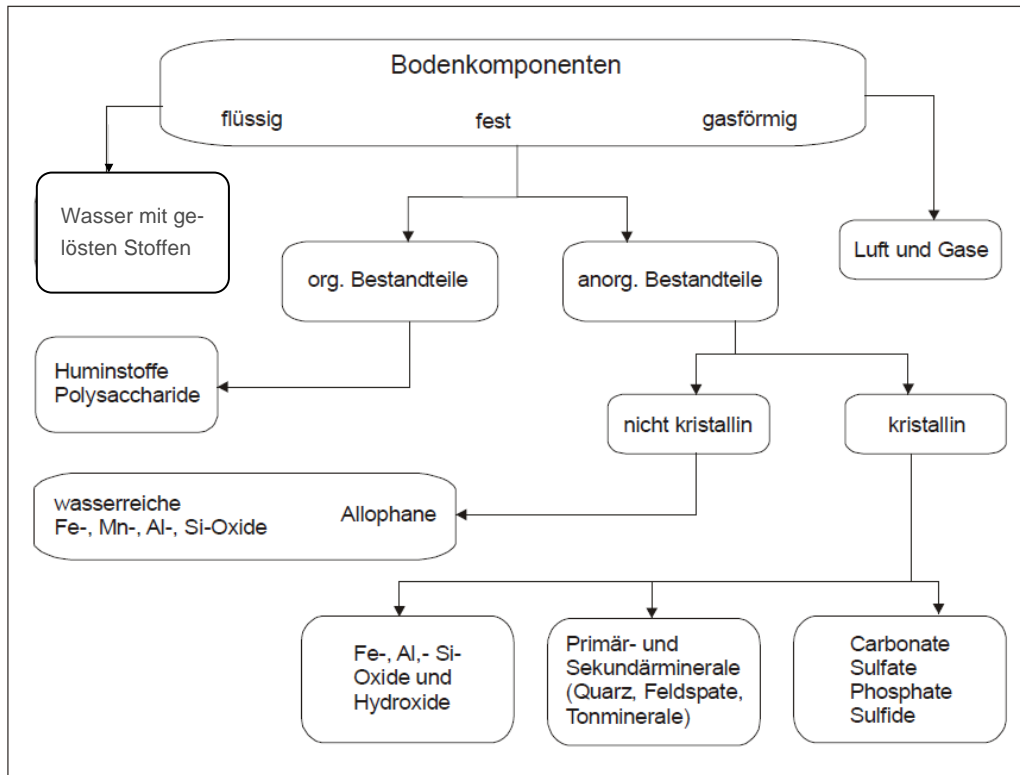


Abbildung 2.13: Einteilung des Bodens nach Komponenten [4, S.22]

2.3.2 Anorganische Substanzen

Anorganische oder auch mineralische Bestandteile der Böden sind feste und lockere Gesteine mit den sie zusammensetzenden Mineralen. Diese bilden den überwiegenden Anteil der festen Bodensubstanz (Mineralkörper) und bestehen zum größten Teil aus Silikatmineralien. Die Gesteine der Erdkruste werden grundsätzlich in folgende drei Gruppen unterteilt:

- Magmatite oder Erstarrungsgesteine, die direkt durch die Erstarrung von Magma entstehen
- Metamorphite oder Umwandlungsgesteine, die durch die Umwandlung von Gesteinen durch hohen Druck und hohe Temperatur zustande kommen
- Sedimente oder Ablagerungsgesteine, die aus Magmatiten und Metamorphiten durch Verwitterung, Transport und Ablagerung gebildet werden

Im Gegensatz zu Magmatiten und Metamorphiten sind Sedimente an der Zusammensetzung der Erdkruste nur mit weniger als 5 % beteiligt, dafür machen sie aber ca. 75 % der Erdoberfläche aus und sind deshalb als Ausgangsmaterial der Böden von großer Bedeutung. [12, S.14-15]

2.3.2.1 Textur und Bodenarten

Die anorganischen Bestandteile der Böden lassen sich weiters nach der Bodenkörnung oder Bodentextur, d.h. hinsichtlich der Korngrößenzusammensetzung ihrer mineralischen Substanz in verschiedene Fraktionen unterteilen. Diese Unterteilung nach Korndurchmessern wird in Abbildung 2.14 dargestellt.

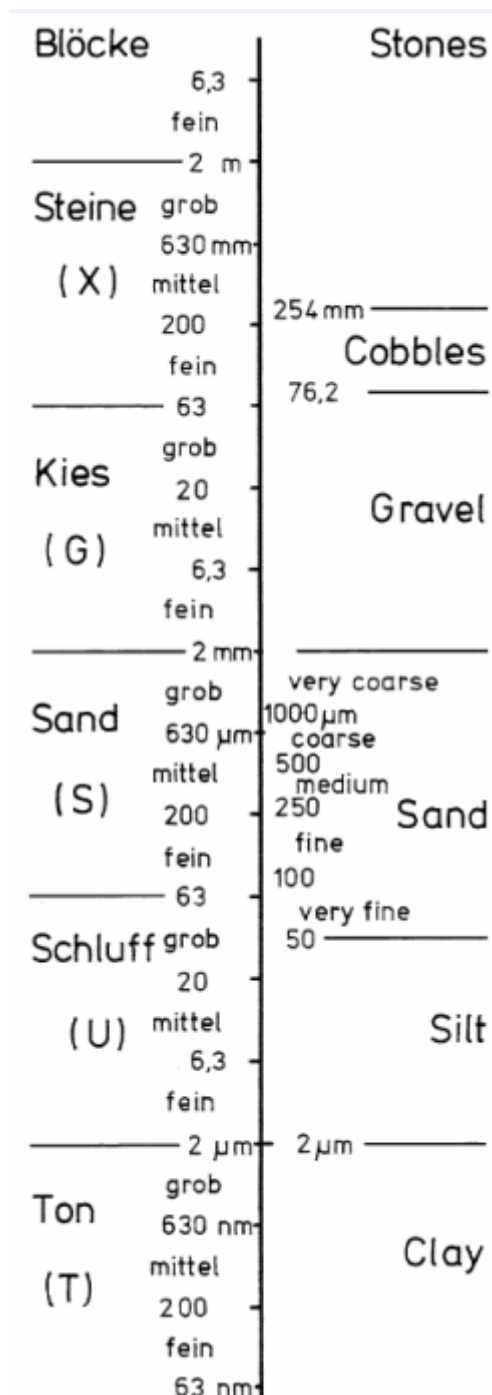


Abbildung 2.14: Einteilung der Korngrößenfraktion. Deutsche und amerikanische Nomenklatur [13, S.157]

2.3.2.2 Tonminerale

Tone sind Schichtsilikate, deren Kristallstrukturen aus regelmäßigen Wechselfolgen von SiO_4 -Tetraedern aufgebaut sind. Die Entstehung der Tonminerale, die die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Bodens wesentlich beeinflussen, beruht auf der Verwitterung von Gesteinen. Aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche und der beträchtlichen negativen Beladung agieren Tone als Zwischenträger für positiv geladene Nährstoffe, welche bei Bedarf wieder via Bodenlösung an die Pflanzenwurzeln abgegeben werden können. Selten treten Tonminerale in reiner Form auf, sondern können dank ihrer Ladung und ihrer aktiven Oberfläche relativ stabile Verbindungen mit Humuskolloiden und gefällten Hydroxiden eingehen und verleihen somit Tongesteinen und tonigen Böden die Eigenschaft, Ionen und Moleküle zu sorbieren. [13, S.13] [14, S.15-17]

2.3.2.3 Oxide

Minerale die zu den Oxiden zählen können sowohl primär oder auch sekundär entstanden sein und können einen erheblichen Einfluss auf das chemische Verhalten von Metallen in Böden haben. Das am häufigsten auftretende Oxid in Gesteinen und Böden ist der Quarz. Die Hydroxide und Oxide des Al, Fe und Mn sowie teilweise auch die Oxide des Si und Ti entstehen überwiegend sekundär durch Verwitterung und sind in Böden und Sedimenten anzutreffen. Durch die Fällung von Eisen- und Manganoxiden werden oft verschiedene Ionen adsorbiert, wobei auch von Mitfällung gesprochen werden kann. Im Gegensatz werden Ionen bei reduzierenden Bedingungen wieder abgegeben, da bei der Abnahme von Porenluft oder Staunässe die Oxide wieder in Lösung gehen. [13, S.22] [14, S.17-18]

2.3.3 Organische Substanzen

Zu den organischen Substanzen zählen nicht nur alle im Boden befindlichen abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffe und deren Umwandlungsprodukte, sondern auch die vom Menschen in den Boden eingebrachten synthetischen organischen Stoffe, wie zum Beispiel Pestizide. Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist sehr heterogen, da sich sowohl tierische als auch pflanzliche Stoffe zu Huminstoffen umwandeln. Je nach Grad dieser Umwandlung können organische Substanzen im Boden eingeteilt werden. Nicht oder nur schwach umgewandelte Gewebestrukturen werden als Streustoffe bezeichnet, wie etwa oberirdisch abgestorbene Pflanzenreste oder tote Wurzeln. Stark umgewandelte Substanzen werden hingegen Huminstoffe genannt. [12, S.21] [13, S.51]

2.3.3.1 Huminstoffe und Humus

Huminstoffe entstehen durch Humifizierungsprozesse aus Abbauprodukten des Lignins sowie aus aromatischen Carbonsäuren, Chinonen, Zuckerspaltprodukten, Aminosäuren und sauerstoff- und stickstoffhaltigen Heterozyklen. Aufgrund ihrer Größe von unter $2 \mu\text{m}$ zählen Huminstoffe zu den Bodenkolloiden. Außerdem weisen sie eine große spezifische



Oberfläche auf, die oftmals auch größer als die der Tonminerale sein kann. Aufgrund der höheren Kationenaustauschkapazität humushaltiger Böden können neben Metallen auch eine Vielzahl organischer Verbindungen mit Huminstoffen reagieren. Eine Unterteilung der Huminstoffe erfolgt anhand ihrer Säure-Base-Löslichkeit:

- Fulvosäuren unterscheiden sich von anderen Huminstoffen durch ihren nicht so hohen Polymerisationsgrad, den höheren Gehalt an funktionalen Gruppen und den geringeren Anteil an Aromaten und stickstoffhaltigen Verbindungen. Sie sind sowohl in Säuren und Basen als auch in Wasser löslich und treten vor allem in stark sauren Böden auf. Ionen können nur in geringem Maß von Fulvosäuren sorbiert werden. Verbindungen, die von Fulvosäuren mit Metallen eingegangen werden, erhalten die Bezeichnung Vulvate.
- Huminsäuren hingegen weisen ein höheres Molekulargewicht und höhere Gehalte an Aromaten, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel auf und sind nicht in Wasser löslich, jedoch in Natronlauge. Die aromatischen Strukturen sind vor allem für die Komplexbildung von Metallen verantwortlich. Sie treten vor allem in schwach sauren bis schwach basischen Böden mit starker biologischer Aktivität auf und sind gekennzeichnet durch ihr hohes Sorptionsvermögen für Ionen.
- Zu den Huminen gehören Huminstoffe, die einen hohen Polymerisationsgrad, Kohlenstoffgehalt und eine hohe chemische Stabilität besitzen. Im Gegensatz zu den beiden zuvor genannten sind sie weder in Wasser noch in Säuren oder in Basen löslich. Daraus folgend sind sie auch wenig mobil und besitzen ein niedriges Sorptionsvermögen für Ionen.

Huminstoffe und Nichthuminstoffe, wie die übrigen nicht zu den Huminstoffen zählenden organischen Stoffe genannt werden, stellen den Humuskörper des Bodens dar. Die Nichthuminstoffe dienen vor allem Mikroorganismen als Nahrungsquelle, da sie mikrobiell nicht so resistent sind wie Huminstoffe.

[12, S.31-41] [13, S.51;117-118]

2.4 Verhalten von Schwermetallen bzw. Chrom in der Umwelt

In den folgenden Abschnitten wird näher auf die Eigenschaften von Schwermetallen, insbesondere von Chrom, und deren Verhalten in Böden eingegangen.

2.4.1 Eigenschaften und Vorkommen von Schwermetallen

Die Bezeichnung Schwermetall erhalten Metalle mit einer Dichte von mehr als 5 g cm^{-3} . Die wichtigsten Vertreter sind Eisen (Fe), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Chrom (Cr), Nickel (Ni), Cadmium (Cd), Blei (Pb), Thallium (Tl), und Quecksilber (Hg). Eine Einteilung der Schwermetalle kann nach ihrer Bedeutung für Lebewesen erfolgen. Diejenigen Elemente, die von den Lebewesen benötigt werden, werden als essentielle Schwermetalle (z.B. Fe, Cu, Zn, Cr) und diejenigen, die nicht benötigt werden, als nicht essentielle Schwermetalle (Cd, Tl, Pb oder Hg) bezeichnet. Jedoch können auch essentielle Schwermetalle bei höheren Konzentrationen toxisch sein. Wichtig für die Toxizität ist auch die chemische Form in der das Schwermetall auftritt. So ist zum Beispiel flüssiges Hg nicht unmittelbar toxisch, Methylquecksilberchlorid hingegen ein sehr gefährliches Gift. [16, S.178]

Schwermetalle kommen als Oxide, Sulfide, Carbonate und Silikate in den Gesteinen der Erdkruste vor. Durch den Abbau als Erz, den Beginn des industriellen Zeitalters und dem damit einhergehenden technischen und industriellen Einsatz der Schwermetalle gelangten diese in zunehmendem Maße in die Atmosphäre, Hydrosphäre und Pedosphäre. Darauf beruht auch das Umweltproblem dieser Stoffe, da sie durch solche Tätigkeiten zunehmend in die Umwelt gelangen. Böden und Sedimente der Gewässer dienen den Schwermetallen als Senke. Dort werden diese akkumuliert, da sie nicht wie andere Umweltchemikalien chemisch oder biologisch abbaubar sind. In weiterer Folge können sie von Pflanzen aufgenommen werden oder durch Prozesse, wie Versauerung durch sauren Regen sowie durch bakterielle Tätigkeiten, wieder aus den Böden und Sedimenten herausgelöst werden. Die Stoffströme in diesem Kreislauf erhöhen sich wegen des fehlenden chemischen Abbaus langsam aber stetig, jedoch stellt der Eintrag von Schwermetallen, abgesehen von speziellen lokalen Fällen wie bei Altlasten, kein akutes Umweltproblem dar. Die biologische Verfügbarkeit von Schwermetallen wird durch ihre Löslichkeit und die Freisetzung der Metalle aus gesteinsbildenden Mineralien sowie durch Adsorptions- und Ausfällungsreaktionen, die in Böden und Sedimenten auftreten, bestimmt. [16, S.178-179] [17, S.165]

2.4.2 Schwermetalle in der Umwelt

Böden und Lockergesteine tauschen mit dem Sicker- und Grundwasser neben organischen Stoffen auch anorganische Stoffe wie zum Beispiel Schwermetalle aus. Dabei beruht der Stoffaustausch auf verschiedenen Mechanismen, einerseits auf Löse- und Fällungsvorgänge und andererseits auf Ad- und Desorptionsreaktionen. Für Zweitere kann im porösen Sediment-Grundwasser-System meist Gleichgewicht angenommen werden. Eine deutliche Abgrenzung der Mechanismen ist nicht immer einfach, und so ist zum Beispiel der Übergang von Adsorption zu Fällung nicht eindeutig erfasst. Dies wäre jedoch für die Transportmodellierung wichtig, da bei der Adsorption die Konzentration des Stoffes in Lösung der am Sediment proportional, bei der Fällung jedoch unabhängig davon ist. Entscheidend für Adsorptionsvorgänge sind Stoffe mit einer spezifischen Oberfläche ≥ 1

m^2g^{-1} und einer Teilchengröße $< 2\mu\text{m}$. Neben organischen Stoffen kommen somit vor allem Stoffe der Tonfraktion, Tonminerale wie FeIII-, MnIV- und Al-Oxidhydrate als Adsorbentien in Frage. Durch die Adsorption zahlreicher Metalle an die Humus- und Tonkolloide der Böden steigt die Belastung mit Schwermetallen im Umweltmedium Boden am stärksten. Wie schon erwähnt bleiben die Metalle als Metallionen vorhanden, auch wenn sich mit der Zeit der Oxidationszustand und die Koordinationssphäre durch die Zersetzung der organischen Moleküle, die sie binden oder durch Änderung der Bodenbedingungen, ändern können. Ob Schwermetallionen durch Kationentausch oder durch nichtspezifische Adsorption gebunden werden, hängt von folgenden verschiedenen Parametern des Schwermetalls,

- Oxidationszustand
- Radius
- Ausmaß der Hydrathülle
- Bindung mit Sauerstoff

des Bodens,

- pH-Wert
- Redoxbedingungen
- Adsorptionsmittel (permanente oder pH-abhängige Ladung, komplexbildende Liganden

und vom Vorhandensein löslicher Liganden in den umgebenden Flüssigkeiten ab.

Allgemein kann gesagt werden, dass nahezu alle Metalle bei niedrigen pH-Werten am besten löslich sind, und ihre biologische Verfügbarkeit somit im sauren Bereich auch am größten ist.

Die Aufnahme von Schwermetallen durch Pflanzen über die Wurzeln kann durch Austauschkoeffizienten (siehe Tabelle 2.1) quantifiziert werden. Dieser gibt die Konzentration des Metalls im oberirdischen Anteil der Pflanze im Verhältnis zur Gesamtkonzentration im Boden an. Jedoch können sich der pH-Wert des Bodens, das organische Bodenmaterial und der Genotyp der Pflanze deutlich auf die Aufnahme von Metallen auswirken.

Tabelle 2.1: Austauschkoefizienten für Schwermetalle zwischen Boden und Pflanzen [17, S.178]

Element	Austauschkoefizient	Element	Austauschkoefizient
As	0,01 - 0,1	Ni	0,1 - 1
Be	0,01 - 0,1	Pb	0,01 - 0,1
Cd	1 - 10	Se	0,1 - 10
Co	0,01 - 0,1	Sn	0,01 - 0,1
Cr	0,01 - 0,1	Tl	1 - 10
Cu	0,01 - 0,1	Zn	1 - 10
Hg	0,1 - 1		

In Tabelle 2.1 ist ersichtlich, dass Metalle wie Kupfer, Cobalt, Chrom und Blei geringe Austauschkoefizienten haben, weil sie in der Regel stark an Bodenkolloide gebunden sind. [8, S.217-218] [17, S.177-179]

2.4.3 Aufnahme von Schwermetallen durch Böden

Böden zeigen nur eine begrenzte Aufnahmefähigkeit für Schwermetalle, bei deren Überschreitung es zu verschiedenen Konsequenzen, wie zum Beispiel einen Anstieg der Mobilität kommen kann. Geochemisch gesehen kann ein Element, dass in den Boden eingebracht wurde, in eine oder mehrere der folgenden Formen auftreten:

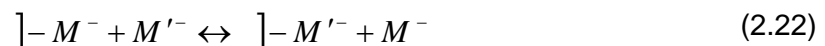
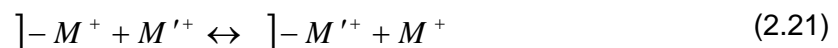
- Gelöst in der Bodenlösung
- Gebunden an organischen Feststoffen oder an anorganischen Bestandteilen
- Eingeschlossen oder fixiert in den Bodenmineralien
- Gefällt mit anderen Verbindungen im Boden
- Im biologischen Material integriert

Die ersten zwei Formen sind mobile Formen, die für die Pflanzen verfügbar sind, während die letzten drei Formen nicht mobil sind, es aber mit der Zeit können werden. Die Kinetik, die das chemische Gleichgewicht der Schwermetalle zwischen Lösung und Boden beschreibt, ist sehr kompliziert, da sie von vielen Faktoren abhängt. [18, S.14-15]

Allgemein kann gesagt werden, dass die Aufnahmefähigkeit der Böden für Metalle mit steigendem pH-Wert auch steigt mit einem Maximum im neutralen oder leicht basischen Bereich. Ausnahmen sind As, Mo, Se und einige Formen von Chrom, die bei basischen und

kalkhaltigen Böden mobiler sind. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Kationenaustauschfähigkeit (cation exchange capacity CEC). Sie ist abhängig von der Menge und der Art der tonhaltigen Bestandteile, von organischen Anteilen, Eisen, Mangan und Aluminiumoxiden im Boden. Je höher die Kationenaustauschfähigkeit ist, umso mehr Schwermetalle können vom Boden aufgenommen werden ohne dass es dabei zu einer Gefährdung kommt. Manche Elemente haben eine hohe Affinität zu organischen Bodenbestandteilen und es können sich stabile lösliche und nicht lösliche Verbindungen zwischen den Schwermetallen und den organischen Bodenbestandteilen bilden. Diese Komplexe beruhen auf Verbindungen mit funktionalen Carboxyl- oder Phenolgruppen im organischen Material. Entscheidend ist auch die Menge der tonhaltigen Bestandteile im Verhältnis zu den lehmigen und sandigen Anteilen im Boden. Dabei gilt: je höher der Tongehalt ist, umso höher ist auch die Aufnahmefähigkeit. [18, S.14-15]

Im Bodensystem gibt es zwei unterschiedliche Kompartimente, einerseits das mineralische (abiotische) und das organische (biotische). Metallionen sind verschiedensten Reaktionen in der festen Bodenphase und in der Bodenlösung ausgesetzt. Zu den wichtigsten biochemischen Vorgängen gehören Ionenaustausch (Adsorption-Desorption), Löslichkeit (Fällung-Auflösung) und Absorption (Aufnahme oder Immobilisierung). Da Schwermetalle als Ionen auftreten, wird der Vorgang des Ionenaustausches näher erklärt. Dabei handelt es sich meistens um Kationenaustausch, es gibt aber auch Metalle, die als Anionen in Erscheinung treten können (As, Cr, Sb, V, Mo). Es gilt, dass Ionen umso stärker gebunden werden je höher das Ladungs/Ionenradius – Verhältnis ist. Die gebundenen Ionen können somit durch Ionen, die sich in der Bodenlösung befinden, ersetzt werden. Allgemein kann gesagt werden, dass Al^{3+} -Ionen die am schwersten auszutauschenden Kationen darstellen und Na^+ die am leichtesten auszutauschenden Kationen sind. Generell gelten also für Kationen- und Anionenaustausch folgende zwei Gleichungen (2.21) und (2.22):



M^+/M^- Kation, Anion das desorbiert wird

M'^+/M'^- Kation, Anion das an der Oberfläche adsorbiert wird

] Oberfläche an der die Kationen gebunden sind

[19, S.35-39]

2.4.4 Verhalten von Chrom in der Umwelt

2.4.4.1 Eigenschaften von Chrom

Chrom ist ein stahlgraues, glänzendes, hartes und sprödes Metall mit einer relativen Atommasse von 51,996 g/mol und einem Schmelzpunkt von 1.857 °C. Es ist sehr beständig gegenüber oxidierenden Säuren und vielen anderen Chemikalien. Deswegen kommt es auch in korrosionsbeständigen Stählen zum Einsatz. Am häufigsten kommt Chrom in den Oxidationsstufen 0, III, und VI vor, wobei Chrom(III) in der Natur die stabilste Form darstellt. In Böden, abhängig vom pH-Wert und dem Redoxpotential, tritt es in zwei dreiwertigen Formen (Cr^{3+} Kationen und CrO_2^- Anionen) und zwei sechswertigen Formen ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und CrO_4^{2-}) auf. Chromverbindungen mit Oxidationsstufen $< \text{III}$ wirken reduzierend und mit Oxidationsstufen $> \text{III}$ oxidierend. [18, S.156]

Chrom zählt zu den essentiellen Spurenelementen und ist für den Kohlenhydratstoffwechsel bei Tieren bedeutsam. Durch die Ablagerung chromhaltiger Abfälle aus Gerbereien, Galvaniesierbetrieben oder durch die Entsorgung von Klärschlamm und Aufbringung auf dem Land kommt es zu einer Verschmutzung der Böden. Das besondere an Chrom ist jedoch, dass es im Gegensatz zu anderen Schwermetallen dreiwertig und sechswertig vorkommen kann. Aufgrund der Wichtigkeit der Redoxbedingungen bei diesem Metall enthalten wassergesättigte Böden, in denen reduzierende Bedingungen vorherrschen, das weniger toxische Cr(III). Jedoch kann es aber auch in zahlreich gut entwässerten und belüfteten Böden zur Reduktion des Cr(VI) zu Cr(III) durch das organische Bodenmaterial kommen. Dabei zeigen bereits Konzentrationen des löslichen Chromats von 0,5 µg/ml nachweislich schädliche Wirkung auf Pflanzen. [17, S.183]

2.4.4.2 Herstellung und Verwendung von Chrom

Das wichtigste Erz für die Chromgewinnung stellt Chromit $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ dar, das zu 68 % aus Cr_2O_3 besteht. Chrom kommt vor allem in der Stahlindustrie als Legierungselement für rostfreien Stahl, in der Feuerfestindustrie und in der chemischen Industrie zur Anwendung. Die wichtigste industrielle Anwendung ist die Erzeugung von rostfreiem Stahl, in die 75 % der jährlichen Ferrochromproduktion fließen. Weiters wird es aufgrund seines hohen Schmelzpunktes und seiner Eigenschaft nahezu chemisch inert zu sein für die Erzeugung von Feuerfestmaterialien verwendet. In der chemischen Industrie kommt es vor allem als Natriumchromat und Natriumdichromat zur Anwendung, wie zum Beispiel bei der Gerbung von Leder, bei der Herstellung von Holzschutzmitteln oder in der Textilindustrie. [19, S.317]

2.4.4.3 Toxizität von Chrom

Während dreiwertiges Chrom ein für Tiere und Menschen essentielles Spurenelement darstellt und dessen Toxizität nicht mit Sicherheit nachgewiesen ist, lösen Chrom(VI)-Verbindungen beim Menschen sowohl akute als auch chronische Vergiftungen aus.



Seit dem späten 19. Jahrhundert ist die karzinogene und mutagene Wirkung von Chrom(VI) bekannt, wobei vor allem die Atemwege betroffen sind. Um eine genaue Aussage über die toxikologische Wirkung zu treffen, ist es zuerst wichtig zu unterscheiden, auf welche Art und Weise und in welchem Zeitraum die Schadstoffaufnahme stattfindet. Dabei wird einerseits zwischen oraler, dermalen und inhalativer Aufnahme unterschieden und andererseits zwischen der akuten (Zeitraum < 14 Tage), intermediären (zwischen 14 und 365 Tagen) und chronischen Aufnahme (> 365 Tage). Von der oralen Aufnahme, z.B. durch den Konsum von chromhaltigen Lebensmitteln oder Wasser geht nur eine sehr geringe Gefahr aus, da nur ca. 2 – 3 % vom Körper über den Verdauungstrakt aufgenommen werden und das sechswertige Chromat, von dem eine höhere toxische Wirkung ausgeht, sehr schnell zu dreiwertigem Chrom umgewandelt wird. Durch die höhere Wasserlöslichkeit des Chrom(VI) wird dieses von der Haut, also dermal, bis zu 10.000 mal besser aufgenommen als Chrom(III) und führt zu Hautreizungen. Um eine Gefährdung der Gesundheit von Menschen auszuschließen, wurden Grenzwerte festgelegt. In der ÖNORM S 2088-1 werden Mindestanforderungen an die Qualität des Grundwassers formuliert. Hierbei wurde eine Konzentration von 10 µg/l für den Prüfwert, der gleichzeitig dem Maßnahmen-Schwellenwert entspricht, für sechswertiges Chrom festgelegt. [20, S.46-47] [19, S.335-336] [21, S.217-220] [22, S.18]

2.4.4.4 Verhalten von Chrom im Wasser

Das Verhalten der Chromspezies und deren Konzentration in verschiedenen Gewässern wird durch unterschiedliche Mechanismen wie Adsorption und Desorption, Redoxreaktionen, Lösungs- und Fällungsvorgänge bestimmt. Als Reduktionsmittel treten vor allem Eisen(II), organisches Material sowie Sulfide auf, wobei es beim Vorhandensein von Mangan(VI) hauptsächlich zur Oxidation kommt. Weiters kann davon ausgegangen werden, dass Fällungs- oder Lösungsreaktionen die Konzentration des dreiwertigen Chroms im Wasser bestimmen, wohingegen die Chromatkonzentration in annähernd neutralem bis saurem Bereich zusätzlich noch durch Adsorption und Desorption beeinträchtigt wird. [23, S.10-11]

Ein wichtiger Einflussfaktor für das Vorhandensein verschiedener Cr-Spezies ist der pH-Wert und das Redoxpotential. Anhand der folgenden Abbildung 2.15 ist ersichtlich, in welchen pH-Bereichen welche Spezies überwiegend auftreten. In den oberen pH-Bereichen (zwischen pH 6 und pH 11,5) ist die unlösliche $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Form vorherrschend, während bei einem pH-Wert von 4 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ gleichverteilt sind und sich oberhalb von pH 12 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ bildet. [23, S.11]

Chrom(VI) liegt im pH-Bereich von 1 bis 6 als HCrO_4^- vor und über pH 6 als CrO_4^{2-} . $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ bzw. HCr_2O_7^- kann erst ab einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ M (~0,52 g Cr/l) gebildet werden. [23, S.12]

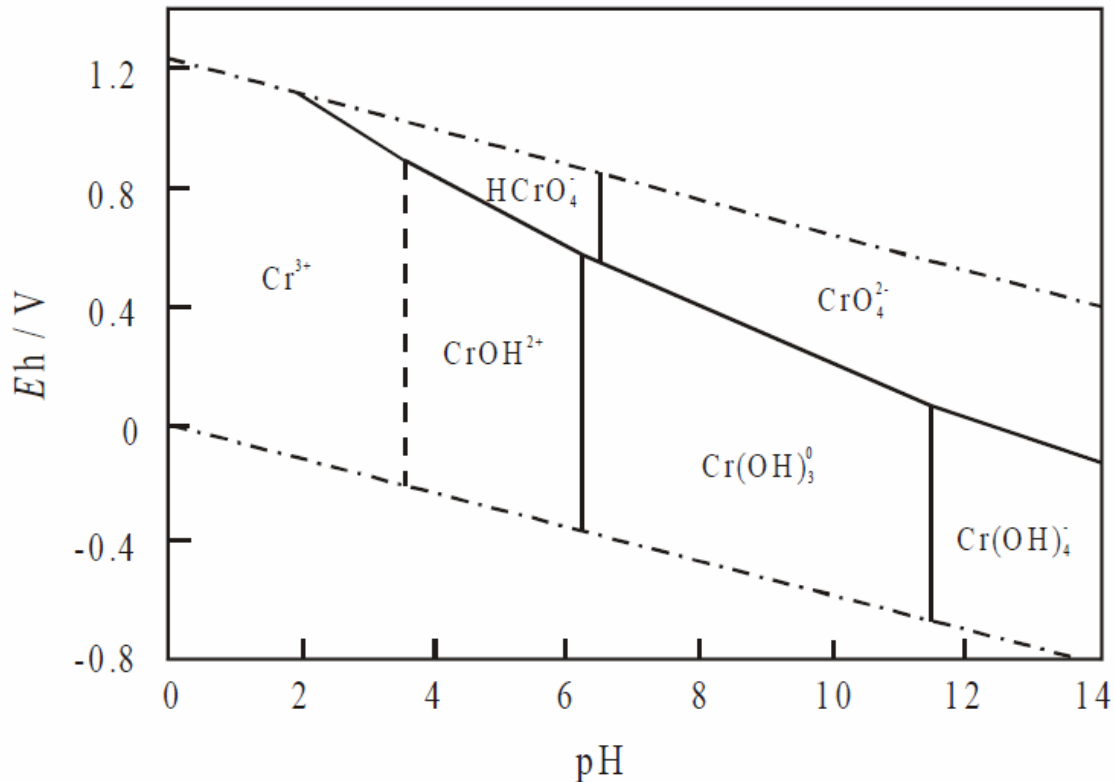


Abbildung 2.15: Eh/pH-Diagramm für Chrom

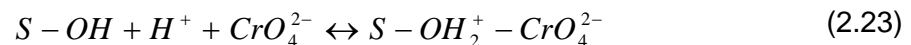
Allgemein gilt, dass die meisten Chromatverbindungen leicht löslich und damit sehr mobil sind, wobei unter sauren bis leicht alkalischen Bedingungen Chrom(VI) durch die Hydroxidgruppen von Mineralien wie Aluminium oder Eisenoxid adsorbiert werden kann. [23, S.12]

2.4.4.5 Verhalten von Chrom im Boden

Die Eigenschaften und Zusammensetzung des Kompartiments Boden wurden zuvor schon näher betrachtet. Chrom kommt im Boden vor allem in der Oxidationsstufe +III vor und nur selten als sechswertiges Chrom. Auch in Serpentinböden, die sehr viel Chrom enthalten, liegt der Anteil an löslichem Chrom(VI) nur bei ca. 50 mg/kg. Normalerweise liegt die natürliche Chrombelastung bei 30 mg/kg bis 300 mg/kg. Das Transportverhalten von Chrom aus der Festphase über die Bodenlösung wird durch pH-Wert, Sauerstoff- oder Kohlendioxidgehalt, Löslichkeit, Kationen- oder Anionenaustauschkapazität sowie Porengröße beeinflusst. [23, S.12-13]

Wie bei allen anderen Schwermetallen auch gibt es verschiedene Einflussfaktoren, die die Sorption von Chrom beeinflussen. Dazu gehören das Redoxpotential, Vorhandensein von Elektronenempfängern oder -abgebern, die Oxidationsstufe, pH-Wert, Bodenmineralien, konkurrierende Ionen und komplexierende Stoffe. Diese Faktoren beeinflussen die Hydrolyse von Cr(III), die Ausfällung/ Auflösung von Cr(III) und Cr(VI), Redoxreaktionen von Cr(VI) und

Cr(III), und die Adsorption und Desorption von Cr(VI). Im sauren bis neutralem pH-Bereich werden die Cr(VI)-Konzentrationen primär durch Adsorption kontrolliert, da hexavalentes Chrom von Bodenphasen adsorbiert wird, die freiliegende Hydroxylgruppen enthalten. Dazu zählen Fe-, Mn-, und Al-Oxide, Kaolinit und Montmorillonit. Mit sinkendem pH-Wert steigt dabei die Adsorption des Cr(VI), wie auch in Abbildung 2.16 ersichtlich, infolge der Protonierung der Hydroxylgruppen. Daraus kann erkannt werden, dass bei positiv geladener Adsorbentoberfläche Cr(VI) vorzugsweise adsorbiert wird, also im Bereich von niedrigen bis neutralen pH-Werten. Dieser Vorgang kann durch eine Oberflächenkomplexierungsreaktion zwischen Cr(VI) als CrO_4^{2-} oder HCrO_4^- und den Hydroxylgruppen der Oberfläche anhand Gleichung (2.23) beschrieben werden:



S-OH Hydroxylgruppe des Minerals

S-OH₂⁺-CrO₄²⁻ Oberflächenkomplex (Adsorbent-Cr Komplex)

Eisenoxide weisen die höchste Affinität für CrO_4^{2-} auf, gefolgt von Al_2O_3 , Kaolinit und Montmorillonit.

Cr(III) hingegen wird wie andere kationische Metalle schnell und spezifisch von Fe- und Mn-Oxiden und Tonmineralien adsorbiert. Die Adsorption von Cr(III) steigt im Gegensatz zur Adsorption von Cr(VI) mit steigendem pH-Wert und sinkt bei gegenwärtigen konkurrierenden Ionen oder gelösten organischen Liganden in der Lösung. Zur Beschreibung des Adsorptionsverhalten wurden sowohl die Freundlich- als auch die Langmuir-Isotherme herangezogen.

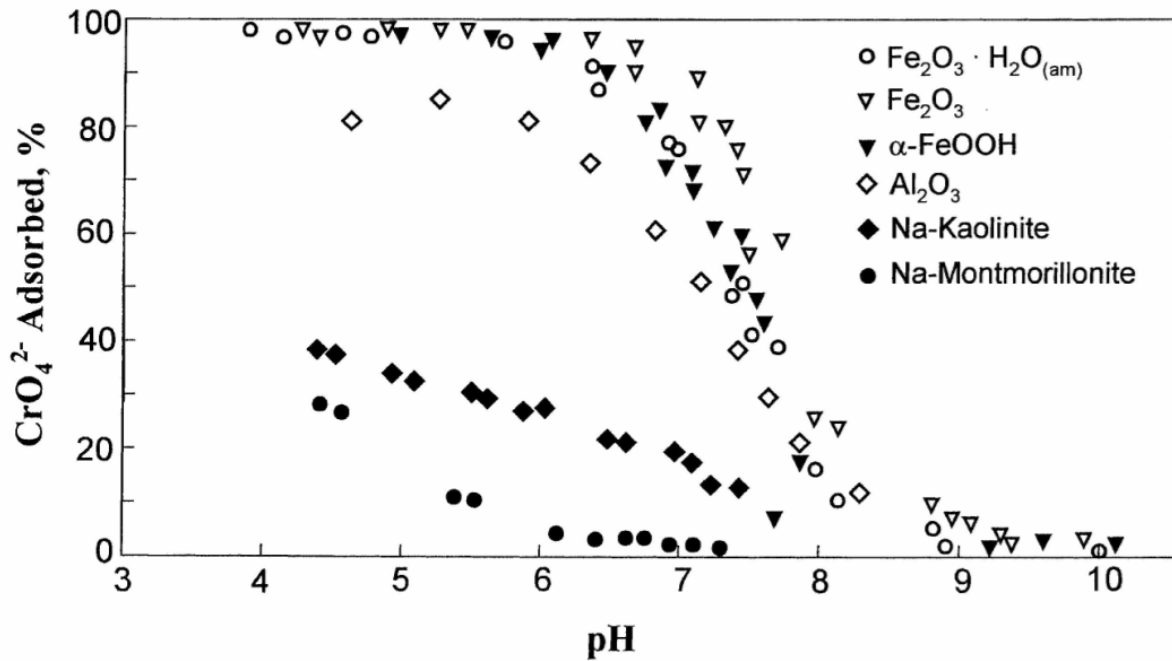
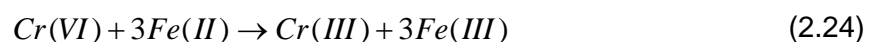


Abbildung 2.16: Chromatadsorption für verschiedene Adsorbensmaterialien in Abhängigkeit vom pH-Wert [19, S.322]

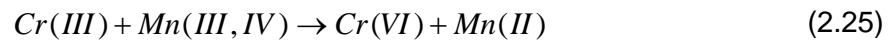
Eine wichtige Rolle spielt auch die Löslichkeit der einzelnen Chromspezies für die Abschätzung der Verfügbarkeit. Im Gegensatz zu Cr(III) sind die meisten Cr(VI)-Salze unter gewöhnlichen Umweltbedingungen relativ gut löslich.

Ein entscheidender Faktor für die Adsorption von Cr(VI) ist außerdem das Vorhandensein von Phosphaten, die mit Cr(VI) konkurrieren, da sie dieselben Adsorptionsplätze in Anspruch nehmen. Chromationen sind zum Unterschied zu Anionen wie Chloride, Nitrate oder Sulfate stark gebunden, können aber durch die Reaktionen des Bodens mit anderen spezifisch adsorbierbaren Anionen wie Phosphate oder Sulfate desorbiert werden.

Die wichtigsten Oxidationsstufen des Chroms sind wie schon oben erwähnt Cr(III) und Cr(VI). Durch Oxidations- und Reduktionsreaktionen wie in den Gleichungen (2.24) und (2.25) kann die eine Spezies in die andere umgewandelt werden und umgekehrt. Obwohl in der Natur Reduktionsreaktionen begünstigt sind, können beide Formen gleichzeitig auftreten. Beim Vorhandensein von Fe²⁺-Ionen kann es zu einer Reduktion des sechswertigen Chroms zu dreiwertigem Chrom kommen:



Die Anwesenheit von Manganoxiden mit hoher Wertigkeit (III, IV) können eine Oxidation des Cr(III) in Cr(VI) bewirken.



Im Laufe verschiedener wissenschaftlicher Arbeiten wurde das Verhalten von Chrom in Böden näher untersucht. Vor allem *Bartlett und Kimble* beschäftigten sich ausführlich auf diesem Gebiet. So stellten sie fest, dass es bei einem pH-Wert > 4 zur Bildung von Hydroxokomplexen (Chromhydroxid) aus dem den Boden zugeführten Chrom(III) kommt, während es unter diesem pH-Wert in gelöster Form vorliegt. Ebenfalls konnten sie keine Oxidation des dreiwertigen Chroms zu Chrom(VI) in getrockneten Proben feststellen. [23, S.13] [24, S.380-382]

In ihrem Artikel über hexavalente Formen ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und CrO_4^{2-}) beschreiben sie das spontane Auftreten einer Reduktion des Chrom(VI) bei der Anwesenheit organischer Substanzen selbst bei höheren pH-Werten, wohingegen das gleiche Phänomen bei Böden mit geringem organischen Anteil nicht beobachtet werden konnte. Durch Phosphatzugabe verringerte sich die Chromatadsorption in allen Böden. Daraus folgte ihr Vorschlag, dass sich Kaliumdihydrogenphosphat als Extraktionsmittel für Chromat sehr gut eignet. Aufgrund ihrer Untersuchungen stellten sie auch fest, dass Chromat nur mobil bleibt, wenn es die Reduktions- und Adsorptionskapazität des Bodens übersteigt. [23, S.13] [25, S.384-386]

Zu einem späteren Zeitpunkt entdeckten *Bartlett und James*, dass es zur Oxidation von dreiwertigem Chrom, welches frischen Bodenproben zugegeben wurde, selbst bei pH-Werten < 5 kommen kann mit darauf folgender Reduktion. Ebenfalls fanden sie heraus, dass Mangan großen Einfluss auf das Oxidationsverhalten hat. So kam es in Böden mit geringen Mangangehalten und in nicht sauren Böden, in denen Mangan bevorzugt reduziert vorliegt, zu keiner Oxidation des dreiwertigen Chroms. [23, S.13] [26, S.31-35]

Zusätzlich beschäftigten sich *Bartlett und James* in ihren Untersuchungen auch mit bereits mit Chrom belasteten Böden. Durch die Zugabe von Komplexierungsreagenzien erkannten sie, dass praktisch unlösliches Chromhydroxid zu geringen Teilen wieder mobilisiert werden kann. [23, S.14] [26, S.169-172] [27, S.173-16]

Schließlich untersuchten sie das Adsorptions- und Reduktionsverhalten von Chromat an verschiedenen Bodenproben vor allem hinsichtlich der unterschiedlichen pH-Werte. Wie erwartet adsorbierten saure Böden mehr Chromat. Dies lässt sich durch die positive Oberflächenbeladung der Aluminium- und Eisenoxide erklären. Ebenfalls wird die Reduktion zu schwerlöslichem Cr(III) beschleunigt. [23, S.14] [29, S.177-181]

Aufgrund der Arbeiten von *Bartlett und James* kann ein Redoxkreislauf, wie in Abbildung 2.17 ersichtlich ist, für Chrom im Boden dargestellt werden. Dieser beginnt mit Cr(III), das am stärksten in der Regel an Hydroxiden, Huminsäuren oder Phosphaten des Bodens gebunden ist. Die stabilsten Cr(III)-Verbindungen entstehen bei der Substitution von Fe-Ionen, die in Magmatiten oder Al-Ionen, die in Tonmineralien enthalten sind. Bei Anwesenheit

niedermolekularer Säuren, wie zum Beispiel der Citronensäure, kann es zu einer Mobilisierung des dreiwertigen Chroms kommen. Wie bereits erwähnt, beeinflussen Manganoxide das Oxidationsverhalten des Chroms und es kommt bei Einfluss von atmosphärischem Sauerstoff zur Bildung von Cr(VI), wobei das Citrat wieder freigesetzt wird. Bei Anwesenheit von Huminsäure wird diese Oxidation jedoch gehemmt. [30, S.7] [31, S.151-208]

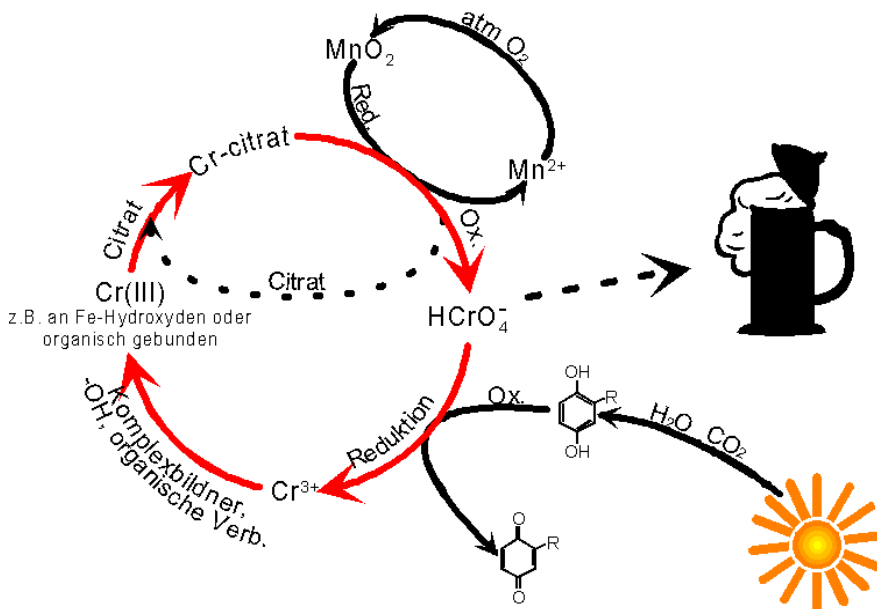


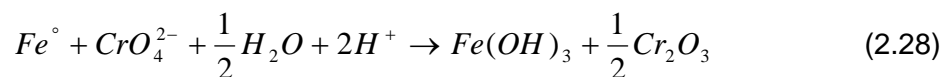
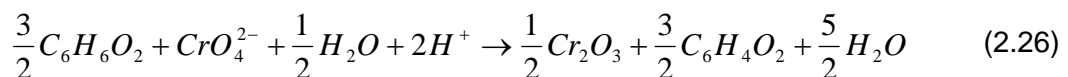
Abbildung 2.17: Redoxkreislauf für Chrom in Böden [30, S.7] [31, S.151-208]

Im Wesentlichen sind die auftretenden Reaktionen in nachstehender Tabelle 2.2 stark vom pH-Wert und der Hydratation des Bodens abhängig. [26, S.31-35]

Tabelle 2.2: Halbzellenreaktionen für die Oxidation von Chrom und die Reduktion von Mangan [30, S.8] [26, S.33]

Reaktion	log K
Oxidation von Cr	
a $1/3 \text{CrO}_2^- + 2/3 \text{H}_2\text{O} = 1/3 \text{CrO}_4^{2-} + 4/3 \text{H}^+ + \text{e}^-$	-15,2
b $1/3 \text{Cr}(\text{OH})_2 + 1/6 \text{H}_2\text{O} = 1/6 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4/3 \text{H}^+ + \text{e}^-$	-18,6
c $1/3 \text{Cr}^{3+} + 7/6 \text{H}_2\text{O} = 1/6 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7/3 \text{H}^+ + \text{e}^-$	-22,5
d $1/3 \text{Cr}^{3+} + 4/3 \text{H}_2\text{O} = 1/3 \text{CrO}_4^{2-} + 8/3 \text{H}^+ + \text{e}^-$	-25,0
e $1/3 \text{Cr}^{3+} + 4/3 \text{H}_2\text{O} = 1/3 \text{HCrO}_4^- + 7/3 \text{H}^+ + \text{e}^-$	-22,8
Reduktion von Mn	
1 $1/2 \text{Mn}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}^+ + \text{e}^- = 3/2 \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+30,7
2 $\text{MnOOH} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+26,1
3 $1/2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	+24,4
4 $1/2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+21,8

Das gebildete Cr(VI) liegt meist als CrO_4^{2-} vor, welches aufgrund seiner Mobilität leicht ins Grundwasser gelangen kann. Die Reduktion zu Cr(III) wird durch organisches Material sowie auch durch Elektronendonatoren wie Fe(II) hervorgerufen, wobei vor allem bei der organischen Bodenmatrix die Huminsäure für den Cr(VI)-Abbau verantwortlich ist. Im Folgenden (siehe Gleichungen (2.26), (2.27) und (2.28)) werden mögliche Abbaureaktionen aufgezeigt. [30, S.8-9]



In stark sauren Böden kann das gebildete Cr(III) leicht mobilisiert werden, wohingegen es bei höheren pH-Werten zur Bildung von Komplexen mit organischen Materialien, Hydroxiden oder polymeren Strukturen kommt. [30, S.9]

Abschließend ergibt sich zusammenfassend folgendes:

- Normalerweise kann davon ausgegangen werden, dass in Oberflächenböden eine Reduktion von sechswertigem Chrom zu dreiwertigem Chrom stattfindet, infolge der höheren Mengen an vorhandenen Reduktionsmitteln.
- Sind jedoch starke Oxidationsmittel, wie etwa Mn(III,IV) vorhanden, kann Cr(III) zu Cr(VI) oxidiert werden.
- Beim Vorhandensein von Reduktionsmitteln wie OM, Fe(II) und Sulfiden kann eine Reduktion von hexavalentem Chrom zu trivalentem Chrom auftreten.
- Wässrige Konzentrationen werden einerseits für Cr(III) durch Fällungs- und Auflösungsreaktionen und andererseits für Cr(VI) durch Adsorptions- und Desorptionsreaktionen sowie ebenfalls durch Fällungs- und Auflösungsreaktionen bestimmt.
- Infolge des kationischen Verhaltens von Cr(III) und des anionischen Verhaltens von Cr(VI) wird die Adsorption der beiden Formen bei hohem bzw. niedrigem pH-Wert begünstigt.
- Cr(VI) kann im Boden durch Redoxreaktionen mit wässrigen anorganischen Spezies, Elektronentransfer an Mineraloberflächen, Reaktionen mit nicht huminstoffhaltigen organischen Substanzen wie Kohlenhydrate oder Proteine, oder durch Reaktion mit Bodensubstanzen, die Huminstoffe enthalten, reduziert werden.

[19, S.321-329]

3 Praktischer Teil

Um das Verhalten von Schwermetallen in der Umwelt zu verstehen ist es unter anderem wichtig deren Sorptionsverhalten zu kennen. Wie in Kapitel 2 erwähnt eignen sich vor allem Sorptionsisothermen dafür. Anhand von Sorptionsversuchen, durchgeführt am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, wird das Sorptionsverhalten für Chromat an verschiedenen Bodenproben untersucht. Die Bodenproben bestehen aus Sand, Ton und Huminsäure. Die Adsorptionsisothermen werden in Anlehnung an die Verordnung (EG) Nr.440/2008 bestimmt. [32, S.627-665]

Dabei erfolgt zuerst die Ermittlung der Gleichgewichtplateaus, jener Zeit, ab der sich ein Gleichgewicht zwischen der Chrom(VI)-Konzentration in der Lösung und im Boden einstellt, durch die Beobachtung der Konzentrationen der Testsubstanz in der wässrigen Phase im Batchreaktor über die Zeit. Daraus folgen die Gleichgewichtswerte, aus denen sich auch die Sorptionsisothermen ergeben. Die Auswertung der Versuche erfolgt mittels Excel.

3.1 Durchführung der Versuche

Es werden insgesamt zehn Sorptionsversuche zu je drei Tagen durchgeführt (je drei Versuche bei drei unterschiedlichen pH-Werten für jede der drei Bodenarten Sand, Ton und Huminsäure und ein Versuch bei einem pH-Wert von vier für eine Mischung aus den drei Bodenproben). Die Versuche sind als Schüttelversuche mit unterschiedlichen Boden-Lösungs-Verhältnissen, wie in Tabelle 3.1 dargestellt, ausgeführt.

Tabelle 3.1: Boden-Lösungsverhältnisse

Boden	Boden - Lösungsverhältnis	→ Trockenmasse Boden [g]
Sand	1/5	50
Huminsäure	1/20	12,5
Ton	1/10	25
Sand, Huminsäure, Ton	1/5	46,5; 1; 2,5

Die Versuche werden in doppelter Ausführung bei pH-Werten von vier, sechs und acht durchgeführt. Dazu werden die Bodenproben in Schüttlerflaschen gegeben und die Lösungen mit den Chrom(VI)-Anfangskonzentrationen 0,1 mg/l, 1,0 mg/l, 10 mg/l, 100 mg/l und 1000 mg/l zugefügt. Die Ermittlung der Isothermen für die verschiedenen Bodenproben erfolgt, indem die Konzentrationsänderungen der Testsubstanz über die Zeit beobachtet werden. Bei jedem Versuch werden auch zwei Blindproben untersucht. Für die Durchführung der Versuche bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten: die Gesamtbeprobungsmethode,

die zeitaufwendiger ist aber deren mathematische Aufarbeitung leichter ist und die Aliquotenbeprobungsmethode.

- Gesamtbeprobungsmethode:

Proben mit dem gleichen Boden-Lösungs-Verhältnis werden verwendet, und zwar so viele, wie Zeitintervalle zur Untersuchung der Adsorptionskinetik vorgesehen sind. Nach der Zentrifugation wird die wässrige Phase möglichst vollständig erhalten und nach beispielsweise 4 Stunden gemessen. Bei der zweiten Probe erfolgt die Messung nach 6 Stunden und bei der dritten nach 24 Stunden.

- Aliquotenbeprobungsmethode:

Für jedes Boden-Lösungs-Verhältnis wird lediglich eine Probe vorbereitet. Zu festgelegten Zeitintervallen wird eine kleine Menge der wässrigen Phase entnommen, zentrifugiert und anschließend analysiert.

Aufgrund der hohen Anzahl an durchzuführenden Versuchen kommt die Aliquotenbeprobungsmethode zum Einsatz.

Die Versuche werden bei Umgebungstemperatur (zwischen 20 und 25 °C) durchgeführt und lassen sich allgemein in folgende Schritte unterteilen:

- Herstellung der Lösungen
- Vorbereitung der Bodenproben
- pH Wert – Einstellung
- Schüttelversuch zur Bestimmung der Gleichgewichtszeit für die Sorption, der bei Gleichgewicht adsorbierten Menge an Testsubstanz, der Sorption der Testsubstanz an der Oberfläche der Testgefäße, der Stabilität der Testsubstanz während des Testzeitraums und der Sorptionsisothermen zur Ermittlung des Einflusses der Konzentration auf die Sorption an Böden.

3.1.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Folgende Geräte kamen zum Einsatz:

- Reagenzgläser
- Schüttelwerk: Überkopfschüttler Heidolph Reax 20 (10 U/min)
- Laborflaschen: 12 Stück
- Zentrifuge: Sigma 3 K 18 (14600 U/min)
- Photometer zur Messung der Konzentration der Testchemikalie: Merck Spectroquant NOVA 60
- Laborofen (mit dem sich eine Temperatur von 103 °C bis 110°C halten lässt)
- Waage
- Pipetten (25 ml, 50 ml, 100 ml)
- Spatel
- Schaufel
- Messbecher
- Messkolben (25 ml) sechs Stück

Nachfolgende Chemikalien wurden verwendet:

- Testsubstanz Cr(VI)-Lösung (10g/l)
- CaCl₂-Lösung (0,01 M)
- Verdünnte HCl-Lösung (zur pH-Wert Einstellung)
- Verdünnte NaOH-Lösung (zur pH-Wert Einstellung)
- Puffer pH 4 (1 mol Essigsäure auf 0,17 mol Natriumacetat)

Sicherheitshinweise zu den verwendeten Chemikalien

- Natriumdichromat-Dihydrat (Na₂Cr₂O₇ * 2 H₂O) ist eine sehr giftige, brandfördernde, umweltschädliche, kanzerogene und mutagene Substanz. Bei der Handhabung müssen folgende Schutzmaßnahmen getroffen werden: Verwenden von Kautschukhandschuhen, Schutzbrille, Labormantel und Atemschutzmaske. [33]
- CaCl₂-Lösung ist eine Substanz, die Reizungen der Augen hervorrufen kann. Aus diesem Grund sollen folgende Maßnahmen zum persönlichen Schutz getroffen werden: das Tragen von Augenschutz, Schutzhandschuhen und Arbeitsschutzkleidung sowie bei Staubentwicklung die Verwendung einer Atemschutzmaske. [34]
- Salzsäure (HCl): beim Umgang mit Salzsäure sollten ebenfalls ein Labormantel, Kautschukhandschuhe und eine Schutzbrille getragen werden. Kommt es zur Bildung von Dämpfen ist auch das Tragen einer Atemschutzmaske unerlässlich. [35]

- Natronlauge (NaOH) ist eine stark ätzende Substanz. Deswegen ist das Tragen eines Labormantels und einer Schutzbrille notwendig, ebenso wie der Einsatz von Handschuhen aus z.B. Naturlatex. [36]
- Essigsäure (C₂H₄O₂) ist eine entzündliche Substanz, die schwere Verätzungen hervorrufen kann. Aus diesem Grund sollte eine angemessene Schutzkleidung, ein Augenschutz und Handschuhe aus Butylkautschuk getragen werden. Beim Auftreten von Dämpfen ist außerdem ein Atemschutz erforderlich. [37]
- Natriumacetat ist eine nicht entzündliche Substanz bei deren ordnungsgemäßer Verwendung keine besonderen Maßnahmen erforderlich sind. Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit Chemikalien sind jedoch dennoch zu beachten (Tragen von Labormantel, Schutzbrille und Handschuhen). [38]

3.1.2 Herstellung der Lösungen

3.1.2.1 Chromatlösung

Zur Herstellung der Testsubstanz (Chrom(VI)-Lösung mit $c = 10 \text{ mg/l}$), siehe Abbildung 3.1 wird kristallines Natriumdichromat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) verwendet, welches mit 0,01 molarer CaCl_2 -Lösung verdünnt wird. Danach werden die verschiedenen benötigten Konzentrationen durch Verdünnungen hergestellt (3 mal 25 ml an 1,0 mg/l, da auch die Blindprobe mit einer Konzentration von 1,0 mg/l bestimmt wird, und je 2 mal 25 ml an 1,0 mg/l, 10 mg/l, 100 mg/l, 1000 mg/l und 10000 mg/l), siehe Abbildung 3.2.

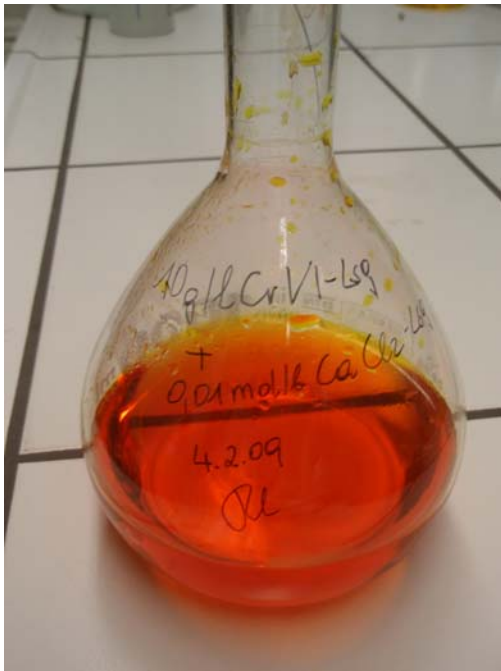


Abbildung 3.1: Chromatlösung



Abbildung 3.2: Verdünnungsreihe der Chromatlösung

3.1.2.2 Calciumchloridlösung

Für die 0,01 M CaCl_2 -Lösung werden 1,83 g CaCl_2 -Salz in Messkolben mit einem Volumen von einem Liter eingewogen und mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Pufferlösung

Zur Berechnung der Pufferlösung wurde die Henderson-Haselbach-Gleichung (siehe Formel (3.1)) für schwache Säuren und ihre konjugierten Basen verwendet. Wenn der negative dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstante der Säure (pK_a -Wert) > 2 ist, also genügend schwache Säure vorhanden ist, und das Konzentrationsverhältnis zwischen Säure und ihrer konjugierten Base zwischen 0,1 und 10 liegt, kann der pH-Wert auf folgende Weise berechnet werden:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_0}{[HA]_0} \quad (3.1)$$

Zur Herstellung einer sauren Pufferlösung wird eine Säure gewählt, deren pK_a -Wert sich nicht mehr als um eine Einheit vom gewünschten pH-Wert unterscheidet. Für einen pH-Wert von vier eignet sich eine Essigsäure/Natriumacetat-Mischung deren pK_a -Wert 4,76 beträgt. Daraus folgt laut Formel (3.1):

$$4 = 4,76 + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Daraus folgt ein Säure-Base-Verhältnis:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{-0,76} = 0,17$$

[39, S.21-25]

Um einen pH-Wert von vier einzustellen werden demnach 1 mol Essigsäure auf 0,17 mol Natriumacetat pro Liter destilliertem Wasser benötigt. Die daraus folgenden Mengen in g und cm^3 ergeben sich anhand der folgenden Formeln (3.2) und (3.3):

$$V_{\text{Essigsäure}} = \frac{n * MM}{\rho} \quad (3.2)$$

$V_{\text{Essigsäure}}$...	Volumen der benötigten Essigsäure pro Liter Lösung in [ml/l]
n...	Stoffmenge der benötigten Essigsäure pro Liter Lösung [mol/l]
MM...	Molare Masse der Essigsäure [g/mol]



ρ ... Dichte der Essigsäure [g/cm^3]

$$m_{\text{Natriumacetat}} = n * MM \quad (3.3)$$

$m_{\text{Natriumacetat}}$... Masse des benötigten Natriumacetats pro Liter Lösung in [g/l]

n ... Stoffmenge des benötigten Natriumacetats pro Liter Lösung [mol/l]

MM ... Molare Masse des Natriumacetats [g/mol]

Daraus folgt für eine Stoffmenge von einem Mol pro Liter Essigsäure bei einer molaren Masse von $60,05 \text{ g}/\text{mol}$ und einer Dichte von $1,05 \text{ g}/\text{cm}^3$ ein Volumen von $57,19 \text{ ml}$ pro Liter und für eine Stoffmenge von $0,17 \text{ mol}$ pro Liter Natriumacetat bei einem molaren Volumen von $82,04 \text{ g}/\text{mol}$ eine Masse von $14,42 \text{ g}$ Natriumacetat, die auf einen Liter Wasser aufgefüllt wird. Das Natriumacetat wird in einem Messkolben mit einem Volumen von einem Liter eingewogen und die Essigsäure hinzugegeben. Danach wird auf einen Liter aufgefüllt.

3.1.3 Vorbereitung der Bodenproben

Die Böden werden bei Umgebungstemperatur luftgetrocknet um anschließend die Trockenmasse bestimmen zu können. Dazu wird der Feuchtegehalt an drei aliquoten Proben gemessen. Dies erfolgt durch Trocknung im Wärmeschrank bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ bis es zu keiner signifikanten Gewichtsänderung mehr kommt (ca. 12h). Die getrockneten Proben sind in Abbildung 3.3, Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5 dargestellt. Alle Berechnungen beziehen sich auf die Bodentrockenmasse.



Abbildung 3.3: Getrockneter Sand



Abbildung 3.4: Getrocknete Huminsäure



Abbildung 3.5: Getrockneter Ton

Die Bodenproben werden durch Schütteln mit einem Lösungsvolumen von 125 ml 0,01 M CaCl_2 und 100 ml Puffer (bei pH 4) bzw. mit 225 ml CaCl_2 bei den restlichen Versuchen über Nacht (12 Stunden) ins Gleichgewicht gebracht.

3.1.4 pH Wert-Einstellung

Jede Versuchsreihe wird bei drei verschiedenen pH-Werten (4, 6, 8) durchgeführt. Der pH-Wert von vier wird mit Hilfe eines Puffers eingestellt. Die Herstellung dieser Pufferlösung wurde bereits in Kapitel 3.1.2 besprochen. Zur Einstellung der anderen zwei pH-Werte kommen verdünnte NaOH- und HCl-Lösungen zum Einsatz. Dies erfolgt nachdem die Proben mittels CaCl_2 über Nacht ins Gleichgewicht gebracht worden sind und die Testlösungen hinzugefügt wurden.

3.1.5 Schüttelversuch

3.1.5.1 Testproben

Wie in Kapitel 3.1.4 erwähnt, erfolgt bevor der pH-Wert eingestellt wird die Zugabe der 25 ml Testlösungen mit den unterschiedlichen Konzentrationen auf ein Endvolumen von 250 ml. Somit ergeben sich für die vier Versuchsreihen folgende in den Tabelle 3.2, Tabelle 3.3, Tabelle 3.4 und Tabelle 3.5 angeführten Probenvolumen und –zusammensetzungen:

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Proben der Versuchsreihe Sand

Versuchsreihe Sand	pH 4	pH 6	pH 8
Trockenmasse Sand [g]	50	50	50
Calciumchloridlösung [ml]	125	225	225
Pufferlösung [ml]	100	/	/
Chromatlösung [ml]	25	25	25

Tabelle 3.3: Zusammensetzung der Proben der Versuchsreihe Huminsäure

Versuchsreihe Huminsäure	pH 4	pH 6	pH 8
Trockenmasse Huminsäure [g]	12,5	12,5	12,5
Calciumchloridlösung [ml]	125	225	225
Pufferlösung [ml]	100	/	/
Chromatlösung [ml]	25	25	25

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der Proben der Versuchsreihe Ton

Versuchsreihe Sand	pH 4	pH 6	pH 8
Trockenmasse Ton [g]	25	25	25
Calciumchloridlösung [ml]	125	225	225
Pufferlösung [ml]	100	/	/
Chromatlösung [ml]	25	25	25

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Proben Mischungsversuches aus Sand, Huminsäure und Ton

Versuchsreihe Mischung	pH 4
Trockenmasse Sand, Huminsäure und Ton [g]	46,5; 1; 2,5
Calciumchloridlösung [ml]	125
Pufferlösung [ml]	100
Chromatlösung [ml]	25

Außerdem ergeben sich für die pro Versuch verwendeten 12 Lösungen (fünf Konzentrationen im doppelten Ansatz und zwei Blindproben) folgende in Tabelle 3.6 dargestellten Anfangskonzentrationen:

Tabelle 3.6: Chrom(VI)-Konzentrationen

Bezeichnung der Laborflaschen	Cr(VI)-Konzentration [mg/l]
K1,A/B	0,1
K2,A/B	1,0
K3,A/B	10
K4,A/B	100
K5,A/B	1000
KLP (Blindwert ohne Testlösung)	0,0
KBP (Blindwert ohne Bodenprobe)	0,1

3.1.5.2 Blindproben

Ein Leerdurchlauf je Boden mit der gleichen Menge Boden, jedoch ohne Testsubstanz, und einem Gesamtvolumen von 250 ml 0,01 M CaCl₂-Lösung wird dem gleichen Testverfahren unterzogen. Dies dient als Leerkontrolle zum Nachweis störender Substanzen oder bereits kontaminierter Böden. Eine Kontrollprobe mit lediglich der Testsubstanz in 0,01 M CaCl₂-Lösung (kein Boden) wird den gleichen Schritten unterzogen wie die der eigentlichen Testsubstanzen, um die Stabilität der Testsubstanz und ihre mögliche Adsorption an den Oberflächen der Testgefäße zu prüfen.

3.1.5.3 Versuch

Nachdem der pH-Wert eingestellt und die Chromatlösungen hinzugefügt wurden werden die Laborflaschen verschlossen und in den Überkopfschüttler eingespannt (siehe Abbildung 3.6). Mit Hilfe eines Drehreglers kann die Drehzahl des Überkopfschüttlers eingestellt werden. Es wird eine Drehzahl von 10 U/min verwendet.



Abbildung 3.6: Überkopfschüttler

In festgelegten Abständen (nach 2h, 4h, 6h und 24 h) wird der Schüttler wieder abgestellt, die Flaschen herausgenommen und jeder Flasche ein Probenvolumen von 3 ml mittels einer Pipette entnommen. Die Proben kommen in dafür bereitgestellte Zentrifugenbehälter, um sie anschließend bei der maximalen Drehzahl von 14600 U/min fünf Minuten lang zu zentrifugieren. Somit soll eine vollständige Abtrennung der festen von der wässrigen Phase gewährleistet werden. Zum Einsatz kommt eine Sigma 3 K 18 Zentrifuge, wie in Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 dargestellt.



Abbildung 3.7: Zentrifuge mit Behälter



Abbildung 3.8: Zentrifuge geschlossen

Danach erfolgt die Analyse der Proben mittels Photometer, um die verbleibende Chrom(VI)-Konzentration in den Lösungen zu bestimmen. Dafür müssen zuerst Verdünnungen hergestellt werden, um den Messbereich des Photometers nicht zu unter- oder überschreiten. Vor der photometrischen Messung werden die Proben mit Chemikalien versetzt, um die Bildung eines färbigen Chrom-Komplexes zu bewirken. Diese Färbung kann photometrisch gemessen werden.

Analyseverfahren mittels Photometer

Das verwendete Verfahren zur Analyse der Chrom(VI)-Konzentration bezieht sich auf die Norm DIN 38405 D24. Es wird ein Chromatest von Merck verwendet, der sich in folgende Schritte gliedern lässt:

- Ein gestrichener Mikrolöffel des pulverförmigen Reagens Cr-1 wird in ein trockenes Reagenzglas gegeben.
- Zugabe von sechs Tropfen der Cr-2 Reagens in das Reagenzglas und anschließendes Schütteln bis zum vollständigen Auflösen des Pulvers.
- 5 ml der Probe werden mittels Pipette zugegeben.
- Wartezeit von mindestens einer Minute um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen.
- Die Probe wird in eine 20 mm Glasküvette gefüllt um sie im Photometer messen zu können.

Wichtig ist es vorher sicher zu gehen dass sich keine Trüb- oder Schwebstoffe in der Probenlösung befinden, da diese das Ergebnis beeinflussen können.

Durch die zwei Reagenzien Cr-1 und Cr-2 reagieren die vorhandenen Chrom-VI-Ionen mit Diphenylcarbazid in einer schwach phosphorsauren Lösung. Diphenylcarbazid wird zu Diphenylcarbazon oxidiert, während Chrom-VI zu Chrom-III reduziert wird. Chrom(III) und Diphenylcarbazon bilden einen Komplex, der wiederum die rotviolette Färbung der Lösung, wie in Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10 ersichtlich, hervorruft und somit photometrisch bestimmt werden kann. Je mehr Chromat-Ionen sich in der Lösung befinden umso intensiver ist diese Färbung. [40]

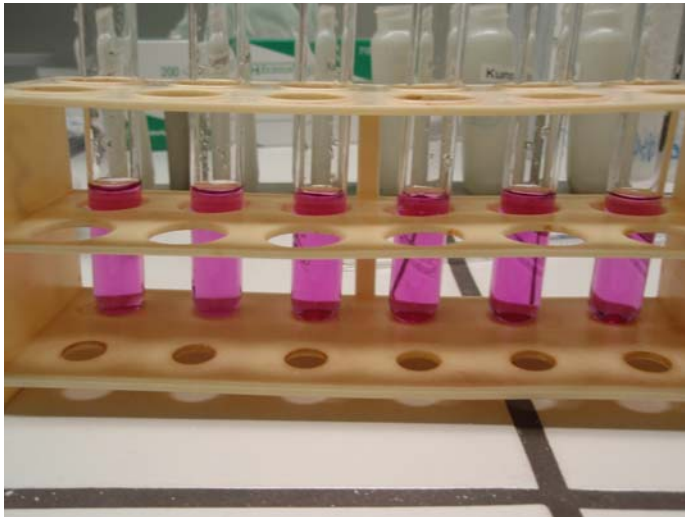


Abbildung 3.9: Färbung der Proben bei hohen Chromatkonzentrationen

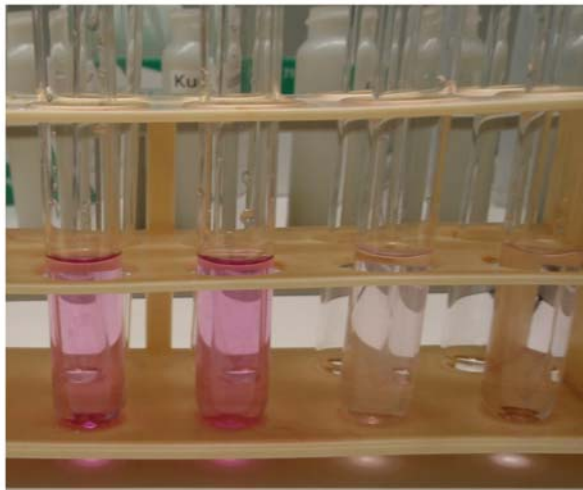


Abbildung 3.10: Färbung der Proben bei niedrigen Chrom(VI)-Konzentrationen

Mit Hilfe des Photometers Spectroquant NOVA 60 erfolgt die zerstörungsfreie, schnelle und einfache Messung der Konzentration, wobei eigentlich die Abschwächung der Strahlung, die durch die Probe geschickt wird, gemessen wird. Je stärker die Probe nämlich gefärbt ist, also

je stärker die Chrom(VI)-Konzentration ist, desto mehr wird die Strahlung, die durch die Flüssigkeit tritt, abgeschwächt. [41]

Dieser Zusammenhang wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben:

$$E = \varepsilon * c * d \quad (3.4)$$

E...	Extinktion (Abschwächung des Lichtes) [-]
c...	Konzentration der absorbierenden Substanz in der Flüssigkeit [mol/l]
ε ...	Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ [l/(mol cm)]
d...	Schichtdicke des durchstrahlten Körpers [cm]

Das Photometer „Spectroquant NOVA 60“ (siehe Abbildung 3.11) der Firma Merck ist ein Filterphotometer mit Referenzstrahl-Absorptionsmessung, das eine Simultanerfassung der Wellenlängen zwischen 340 nm und 820 nm ermöglicht. Der färbige Chromkomplex wird bei einer Wellenlänge von 550 nm erfasst. Als Strahlungsquelle wird eine vorjustierte Wolfram-Halogenlampe verwendet. [42, S. 64]



Abbildung 3.11: Photometer

Bevor die Messung stattfinden kann, wird das Photometer durch das Öffnen der Abdeckung aktiviert und führt daraufhin automatisch eine Überprüfung der Funktionstüchtigkeit durch.

Eine mit einem Barcode versehene Rundküvette wird in die dafür vorgesehene Öffnung gesteckt. Dieser Barcode enthält Informationen zur Chromat-Konzentrationsmessung, die vom Photometer erkannt werden. Danach wird die Probe, die sich in einer 20 mm Rechteckküvette befindet zur Analyse in einen dafür vorgesehenen Schacht gesteckt. Die Analyse startet automatisch und nach kurzer Zeit erscheint das Ergebnis der Analyse auf dem Display des Photometers. Sollten die Konzentrationen den Messbereich übersteigen, müssen Verdünnungen hergestellt werden. Der Messbereich liegt zwischen 0,03 und 1,5 mg/l Chrom. [42, S.5]

Somit wird die Konzentrationsänderung der Chromatstanz über den Zeitverlauf untersucht. Die Auswertung der Ergebnisse und diese selbst werden im folgenden Kapitel 4 behandelt.

4 Ergebnisse

4.1 Auswertung der Laborversuche

4.1.1 Berechnung des Sorptionsanteils

Für jede der fünf Konzentrationen wird der Sorptionsanteil in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Dazu werden zuerst die Mittelwerte aus den Konzentrationen, die aus der Analyse hervorgehen, bestimmt, da bei jeder Konzentration ein Doppelversuch durchgeführt wurde. Die sorbierte Masse nach einer gewissen Zeit ergibt sich aus der Anfangsmasse der Testsubstanz in Lösung minus der Endmasse der Testsubstanz in Lösung zu einer gewissen Zeit. Die Differenz entspricht somit der Masse die vom Boden aufgenommen wurde. Daraus folgt laut Formel (4.1) für das erste Zeitintervall:

$$ms_{sor}(\Delta t_1) = m_0 - mm_{sor}(t_1) * \left(\frac{V_0}{v_{aA}}\right) \quad (4.1)$$

Folgendermaßen gilt für das zweite Zeitintervall, dass sich die Masse die am Boden sorbiert wird aus der Masse die sich zum Zeitpunkt $t = 1$ in der Lösung befunden hat minus der Masse die sich zum Zeitpunkt $t = 2$ in der Lösung befindet (siehe Formel (4.2)):

$$ms_{sor}(\Delta t_2) = mm_{sor}(t_1) * \left(\frac{V_0}{v_{aA}}\right) - mm_{sor}(t_2) * \left(\frac{V_0 - v_{aA}}{v_{aA}}\right) \quad (4.2)$$

und somit ergibt sich für das n-te Zeitintervall Formel (4.3):

$$ms_{sor}(\Delta t_n) = mm_{sor}(t_{n-1}) * \left(\frac{V_0 - (n-2) * v_{aA}}{v_{aA}}\right) - mm_{sor}(t_n) * \left(\frac{V_0 - (n-1) * v_{aA}}{v_{aA}}\right) \quad (4.3)$$

Dafür müssen zuerst die Masse der Testsubstanz in μg im Reaktor zu Beginn des Tests und die Masse in μg der entnommenen Aliquote v_{aA} von 3 ml zu einem Zeitpunkt $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ bestimmt werden. Diese beiden Massen ergeben sich aus der Anfangskonzentration der Testsubstanz in der Lösung und aus der Konzentration, die zu einer gewissen Zeit gemessen wird laut Formel (4.4) und (4.5).



$$m_0 = c_0 * V_0 \quad (4.4)$$

$$mm_{sor}(t_i) = c_i * v_{aA} \quad (4.5)$$

Mit Hilfe der berechneten Massen, die am Boden adsorbiert werden, kann der Sorptionsanteil für jedes Zeitintervall und zu einem beliebigen Zeitpunkt laut Formel (4.6) und (4.7) bestimmt werden. Dafür muss das Verhältnis zwischen der am Boden sorbierten Masse der Testsubstanz und der Masse der Testsubstanz, die sich anfangs im Reaktor befunden hat, gebildet werden.

$$A(\Delta t_i) = \frac{ms_{sor}(\Delta t_i)}{m_0} * 100 \% \quad (4.6)$$

$$A(t_i) = \frac{\sum_{j=\Delta t_1}^{\Delta t_i} ms_{sor}(j)}{m_0} * 100 \% \quad (4.7)$$

A...	Sorptionsanteil für ein beliebiges Zeitintervall bzw. einen beliebigen Zeitpunkt [%]
$ms_{sor}(\Delta t_1, \dots)$...	Masse der am Boden während der Zeitintervalle $\Delta t_1, \dots, \Delta t_n$ sorbierten Substanz [μg]
$\Delta t_1, \dots, \Delta t_n$...	Zeitintervalle
m_0 ...	Masse der Testsubstanz im Reagenzglas am Beginn des Sorptionstests
$mm_{sor}(t_i)$...	Masse der Testsubstanz, gemessen in einer Aliquote (v_{aA}) zum Zeitpunkt t_j [μg]
t_1, \dots, t_n ...	Zeitpunkt
V_0 ...	Anfangsvolumen der wässrigen Phase in Kontakt mit dem Boden während des Sorptionstests [cm^3]

$V_{aA}...$	Volumen der Aliquote, in der die Testsubstanz gemessen wird [cm^3]
$n...$	natürliche Zahl beginnend mit eins
$C_0...$	Ausgangsmassenkonzentration der Testsubstanz in Kontakt mit dem Boden [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]
$C_i...$	Konzentration der Testsubstanz, gemessen in einer Aliquote (V_{aA}) zum Zeitpunkt t_j [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]

Zur Darstellung der Gleichgewichtseinstellungszeit werden die Massenkonzentrationen der Testsubstanz in der Lösung und der Sorptionsanteil über die Zeit aufgetragen. Aus diesen beiden Darstellungen kann entnommen werden, ab wann sich ca. das Gleichgewicht einstellt.

Berechnungsbeispiel: Sand bei einem pH-Wert von vier

Im Folgenden wird die Berechnung anhand der Auswertung für die erste Konzentration ($K_1 = 0,1 \text{ mg/l}$) behandelt. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse aus dem ersten Versuch dargestellt. In dieser Tabelle sind jedoch nur mehr die berechneten blindwertkorrigierten Mittelwerte enthalten. Die vollständigen Tabellen sind im Anhang dargestellt. Auch auf die Erwähnung der Blindwerte wird hier verzichtet, da sie für das folgende Berechnungsbeispiel nicht relevant sind.

Tabelle 4.1: Analysenergebnisse von Sand bei einem pH-Wert von vier

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	$K_1 \text{ M}$	$K_2 \text{ M}$	$K_3 \text{ M}$	$K_4 \text{ M}$	$K_5 \text{ M}$
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,18	0,985	9,85	103	1105
nach 2 h (t_1)	0,17	0,95	10,1	101	1055
nach 4 h (t_2)	0,13	0,97	9,7	95,5	990,5
nach 6 h (t_3)	0,125	0,975	9,6	94,5	970
nach 24 h (t_4)	0,12	0,97	9,2	95	960

Zuerst erfolgt die Berechnung der Masse der Testsubstanz, die in unserem Fall sechswertiges Chrom darstellt, im Reagenzglas am Beginn des Adsorptionstests laut Formel (4.4) und der Masse der Testsubstanz, gemessen in einer Aliquote (V_{aA}) zum Zeitpunkt t_1 laut Formel (4.5).

$$m_0 = 0,18[\text{mg} / \text{l}] * 250[\text{ml}] * \frac{1000}{1000} = 45 [\mu\text{g}]$$

$$mm_{sor}(t_1) = 0,17 [mg / l] * 3 [ml] * \frac{1000}{1000} = 0,51 [\mu g]$$

Es ergibt sich ein Wert von 45 μg für die Anfangsmasse und 0,51 μg für die Masse, die nach dem ersten Zeitintervall in einer Aliquote gemessen wurde. Durch die Durchführung dieser Berechnung für die weiteren Zeitintervalle ergeben sich die in Tabelle 4.2 dargestellten Werte.

Tabelle 4.2: Masse der Testsubstanz, gemessen in einer Aliquote zum Zeitpunkt t_j

	t_1 (2h)	t_2 (4h)	t_3 (6h)	t_4 (24h)
$mm_{sor}(t_i)$ [μg]	0,51	0,39	0,375	0,36

Somit lassen sich die Massen, der vom Boden sorbierten Testsubstanz, mit den Formeln (4.1), (4.2) und (4.3) berechnen. Es sei zu beachten, dass für V_0 nicht 250 ml eingesetzt werden sondern 247 ml, da zur Ermittlung der Anfangskonzentration schon 3 ml der Probe entnommen wurden.

$$ms_{sor}(\Delta t_1) = 45 [\mu g] - 0,51 [\mu g] * \left(\frac{(250 - 3) [ml]}{3 [ml]} \right) = 3,01 [\mu g]$$

$$ms_{sor}(\Delta t_2) = 0,51 [\mu g] * \left(\frac{247 [ml]}{3 [ml]} \right) - 0,39 [\mu g] * \left(\frac{(247 - 3) [ml]}{3 [ml]} \right) = 10,27 [\mu g]$$

$$ms_{sor}(\Delta t_3) = 0,39 [\mu g] * \left(\frac{247 - (3 - 2) * 3 [ml]}{3 [ml]} \right) - 0,375 [\mu g] * \left(\frac{(247 - (3 - 1) * 3) [ml]}{3 [ml]} \right) = 1,60 [\mu g]$$

Die aus diesen Berechnungen folgenden adsorbierten Massen sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Masse der am Boden während gewisser Zeitintervalle sorbierten Substanz

	Δt_1 (0h – 2h)	Δt_2 (2h – 4h)	Δt_3 (4h – 6h)	Δt_4 (6h – 24h)
$ms_{sor}(\Delta t_i)$ [μg]	3,01	10,27	1,60	1,57

Somit können die Sorptionsanteile, wie bereits in den beiden Formeln (4.6) und (4.7) beschrieben, bestimmt werden. Für das zweite Zeitintervall bzw. für den Zeitpunkt nach 4h ergeben sich nachstehende Werte.



$$A(\Delta t_2) = \frac{10,27 [\mu\text{g}]}{45 [\mu\text{g}]} * 100 \% = 22,82 \%$$

$$A(t_2) = \frac{(3,01 + 10,27) [\mu\text{g}]}{45 [\mu\text{g}]} * 100 \% = 29,51 \%$$

In Tabelle 4.4 werden alle Ergebnisse des Versuches (Sand bei pH 4 und einer Ausgangskonzentration von 0,1 mg/l) aufgelistet.

Tabelle 4.4: Sorption von Chrom(VI) an Sand bei einem pH-Wert von vier

	$mm_{\text{sor}}(t_i)$ [μg]	$ms_{\text{sor}}(\Delta t_i)$ [μg]	$A(\Delta t_i)$ [%]	$A(t_i)$ [%]
Δt_1 (0h-2h)	0,51	3,01	6,69	6,69
Δt_2 (2h-4h)	0,39	10,27	22,82	29,51
Δt_3 (4h-6h)	0,38	1,60	3,54	33,06
Δt_4 (6h-24h)	0,36	1,57	3,48	36,53

Diese Ergebnisse können auch als Diagramme dargestellt werden (siehe Abbildung 4.1), um den Verlauf der Konzentration und des Sorptionsanteils anschaulicher darzustellen.

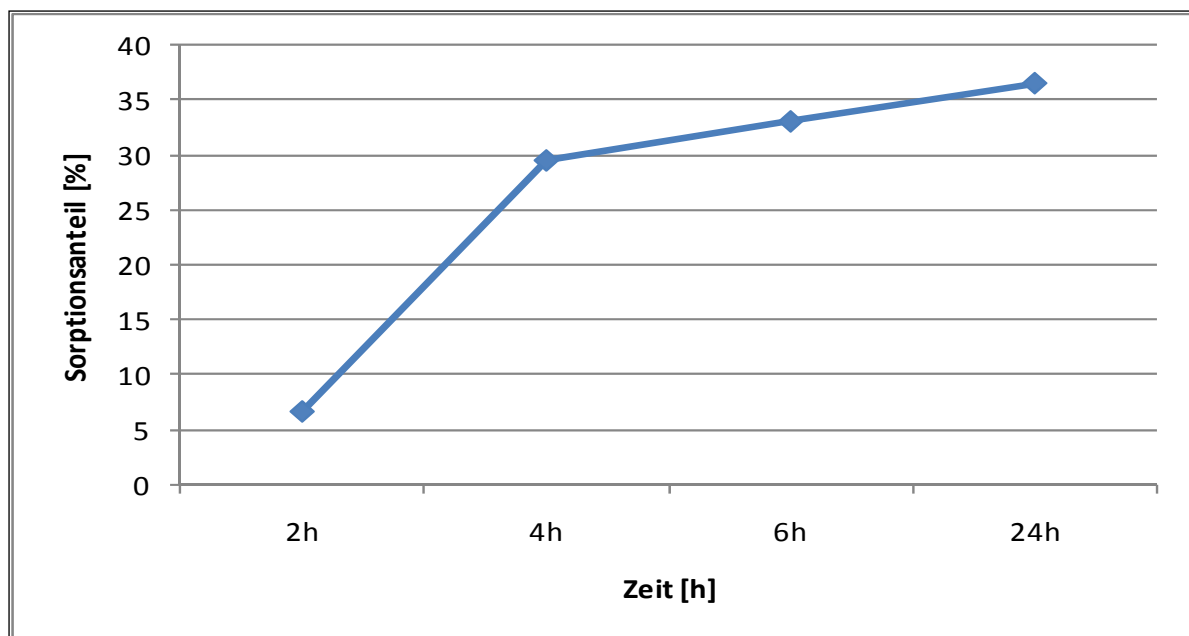


Abbildung 4.1: Verlauf des Sorptionsanteiles über die Zeit

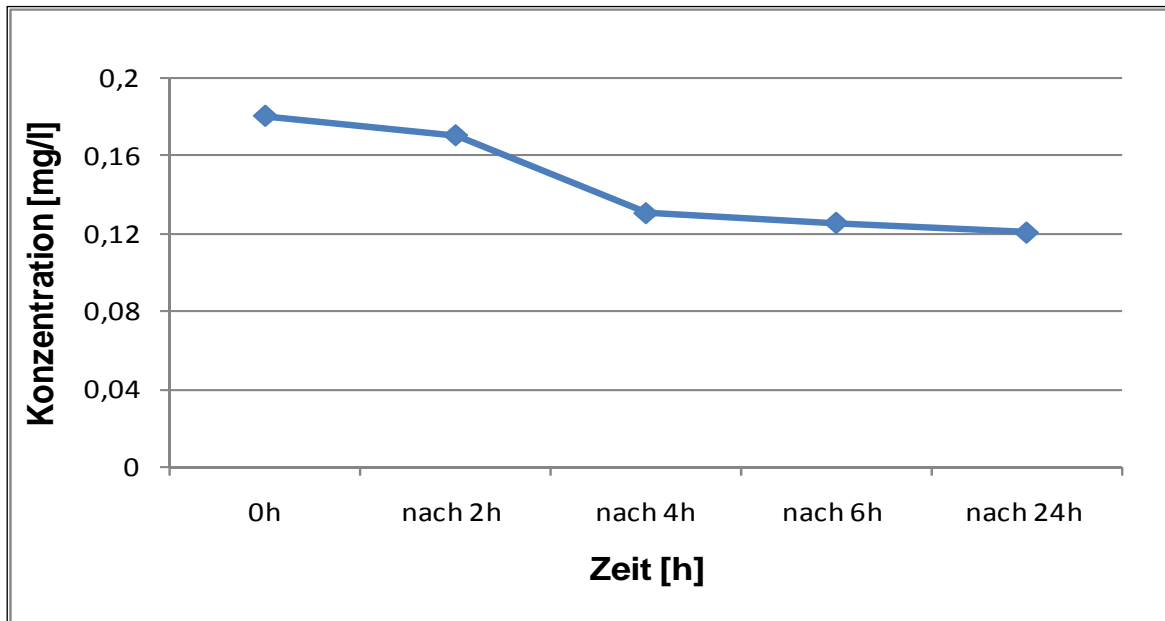


Abbildung 4.2: Verlauf der Massenkonzentration über die Zeit

Aus den gewonnenen Werten kann nun festgestellt werden, wann sich das Gleichgewicht eingestellt hat und welche Gleichgewichtskonzentrationen sich somit ergeben.

4.1.2 Berechnung der Gleichgewichtskonzentration im Boden

Es wird für alle Versuche angenommen, dass sich nach 24h ein Gleichgewicht eingestellt hat und somit der Wert der letzten Analyse als Gleichgewichtswert für die Lösung herangezogen werden kann. Die dazu gehörigen Gleichgewichtskonzentrationen im Boden werden mit Hilfe der nachstehenden Formel berechnet. Dafür wird das Verhältnis zwischen im Boden adsorbierter Masse zur Masse des Bodens herangezogen. Die sorbierte Masse ergibt sich aus Anfangsmasse der Testsubstanz in Lösung minus der Masse der Testsubstanz in Lösung am Ende des Versuches.

$$C_{s_{sor}}(eq) = \frac{ms_{sor}(eq)}{m_{soil}} = \frac{(C_0 * V_0) - (C_{aquads}(eq) * (V_0 - 12))}{m_{soil}} \quad (4.8)$$

$C_0...$	Ausgangsmassenkonzentration der Testlösung im Kontakt mit dem Boden [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]
$C_{\text{aquads}}(\text{eq})...$	Massenkonzentration der Substanz in der wässrigen Phase bei Sorptionsgleichgewicht [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]
$C_{S_{\text{sor}}}(\text{eq})...$	Massenkonzentration der Substanz im Boden bei Sorptionsgleichgewicht [$\mu\text{g}/\text{g}$]
$m_{\text{soil}}...$	Menge der Bodenphase, ausgedrückt als Bodentrockenmasse [g]
$ms_{\text{sor}}(\text{eq})...$	Masse der am Boden im Gleichgewicht sorbierten Testsubstanz [μg]

Berechnungsbeispiel: Sand bei einem pH-Wert von vier

Die Gleichgewichtswerte der Testsubstanz in der Lösung können der letzten Zeile in Tabelle 4.1 entnommen werden. Für die Gleichgewichtskonzentration der Testsubstanz im Boden folgt mit Hilfe der Formel (4.8) somit:

$$C_{S_{\text{sor}}}(\text{eq}) = \frac{0,18 [\mu\text{g} / \text{cm}^3] * 250 [\text{cm}^3] - (,12 [\mu\text{g} / \text{cm}^3] * (250 - 12) [\text{cm}^3])}{50 [\text{g}]} = 0,33 [\mu\text{g} / \text{g}]$$

Durch das Berechnen aller Gleichgewichtskonzentrationen in der wässrigen Phase und im Boden kann anschließend die Sorptionsisotherme dargestellt werden. Die Ergebnisse des Berechnungsbeispiels sind in Tabelle 4.5 ersichtlich.

Tabelle 4.5: Gleichgewichtskonzentrationender Testsubstanz im Boden (Sand, pH 4)

Gleichgewichtskonzentration	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]
K_1	0,12	0,33
K_2	0,97	0,31
K_3	9,20	5,46
K_4	95,00	62,80
K_5	960,00	955,40

4.1.3 Darstellung der Sorptionsisothermen

Mit Hilfe der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Berechnungen wurden die Gleichgewichtskonzentrationen, die für die Erstellung der Sorptionsisothermen benötigt werden, ermittelt. Diese werden gegeneinander aufgetragen. Die x-Achse entspricht der Gleichgewichtskonzentration der Testsubstanz in der wässrigen Lösung, während die y-Koordinate der Gleichgewichtskonzentration der Testsubstanz im Boden entspricht. Die dadurch entstehenden Sorptionsisothermen können auf verschiedenste Arten verlaufen. Als Beispiel wird die Sorptionsisotherme des Versuches mit Sand bei einem pH-Wert von vier herangezogen.

Beispiel für eine Sorptionsisotherme

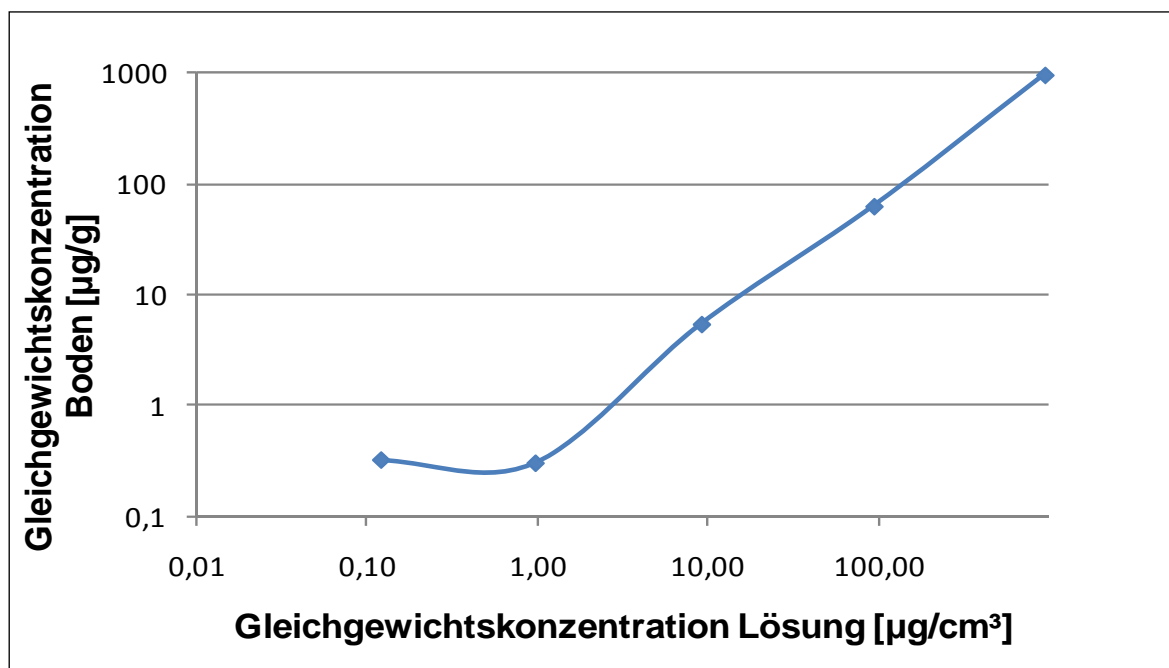


Abbildung 4.3: Sorptionsisotherme für Sand bei einem pH-Wert von 4

4.2 Ergebnisse der Laborversuche

4.2.1 Ergebnisse der Feuchtebestimmung

Die gerundeten Ergebnisse der Feuchtebestimmung der Böden sind in der Tabelle 4.6 dargestellt. Für Sand wurde der Feuchtegehalt vernachlässigt, da er annähernd null beträgt.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Feuchtigkeitsbestimmung

Bodenprobe	Masse feucht [g]	Masse trocken [g]	Feuchtigkeit [%]	Feuchtigkeit Mittel [%]
Huminsäure A	11,54	8,54	25,98	26,17
Huminsäure B	10,97	8,09	26,24	
Huminsäure C	10,05	7,41	26,29	
Ton A	3,69	2,76	25,20	24,63
Ton B	2,72	2,10	22,80	
Ton C	7,84	5,81	25,90	

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass um eine Trockensubstanz von 12,5 g Huminsäure zu erhalten 16,93 g in die Laborflaschen eingewogen werden müssen und für eine Trockenmasse von 25 g Ton 33,17 g Ton.

4.2.2 Ergebnisse der Schüttelversuche

Die Gesamtheit der gemessenen Werte, deren Auflistung und die zugehörigen pH-Werte sind im Anhang ersichtlich. Im Folgenden erfolgt die Darstellung dieser Ergebnisse vor allem in graphischer Form. Die exakten Werte können dem Anhang entnommen werden.

4.2.2.1 Sorptionsanteil und Massenkonzentration über die Zeit

In den folgenden Abbildungen werden die zeitlichen Verläufe der Sorptionsanteile und der Massenkonzentration dargestellt. Die Darstellungen werden nach pH-Werten unterteilt, um einen Vergleich zwischen dem Aufnahmevermögen der verschiedenen Böden zu erhalten. Die einzelnen Diagramme erfassen die Verläufe für je einen Konzentrationsbereich. Insgesamt wurden fünf Konzentrationsbereiche untersucht. Allgemein wird von einer Gleichgewichtseinstellungszeit von 24h ausgegangen. Da die letzte Analyse des Mischungsversuches jedoch nach 48h stattfand, wird dies im Folgenden berücksichtigt.

pH 4

Die Darstellung der Sorptionsanteile und der Massenkonzentrationen über die Zeit bei einem pH-Wert von vier erfolgt in Abbildung 4.4, Abbildung 4.5, Abbildung 4.6, Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8.

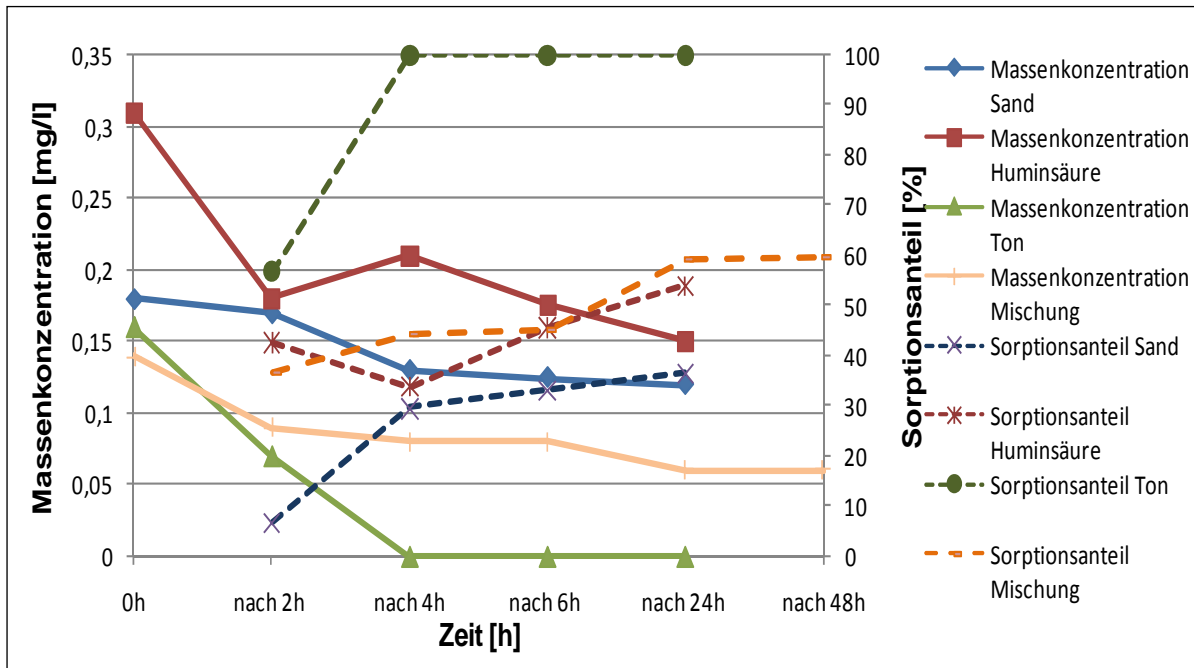


Abbildung 4.4: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_1) bei pH 4

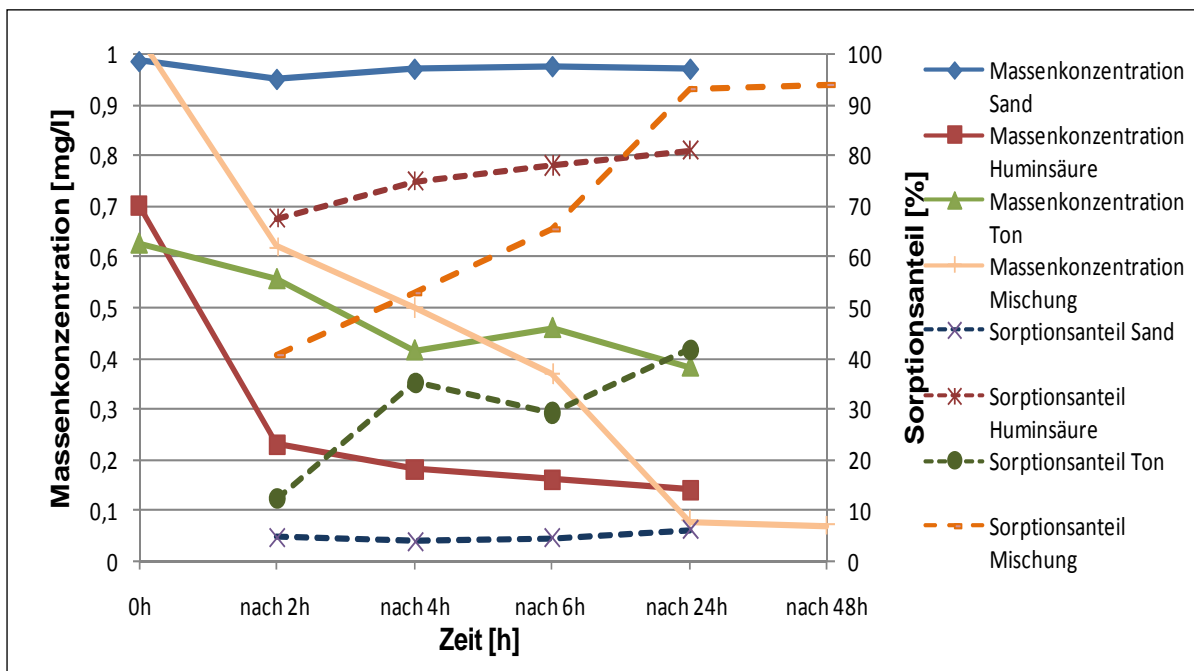


Abbildung 4.5: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_2) bei pH 4

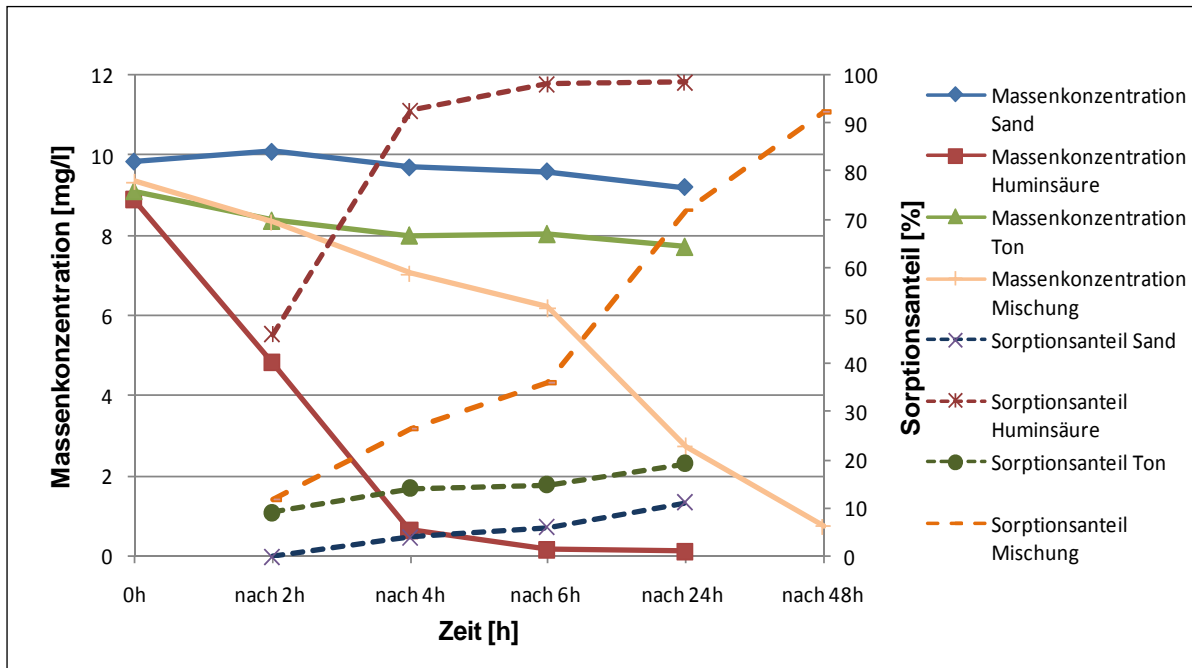


Abbildung 4.6: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_3) bei pH 4

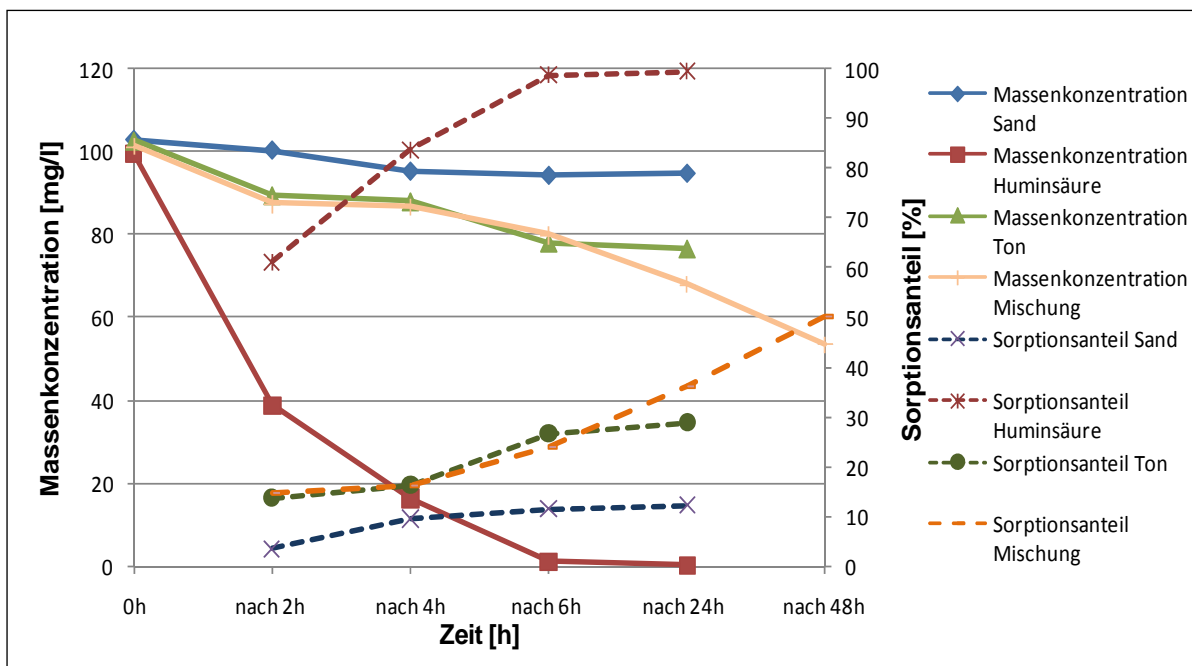


Abbildung 4.7: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_4) bei pH 4

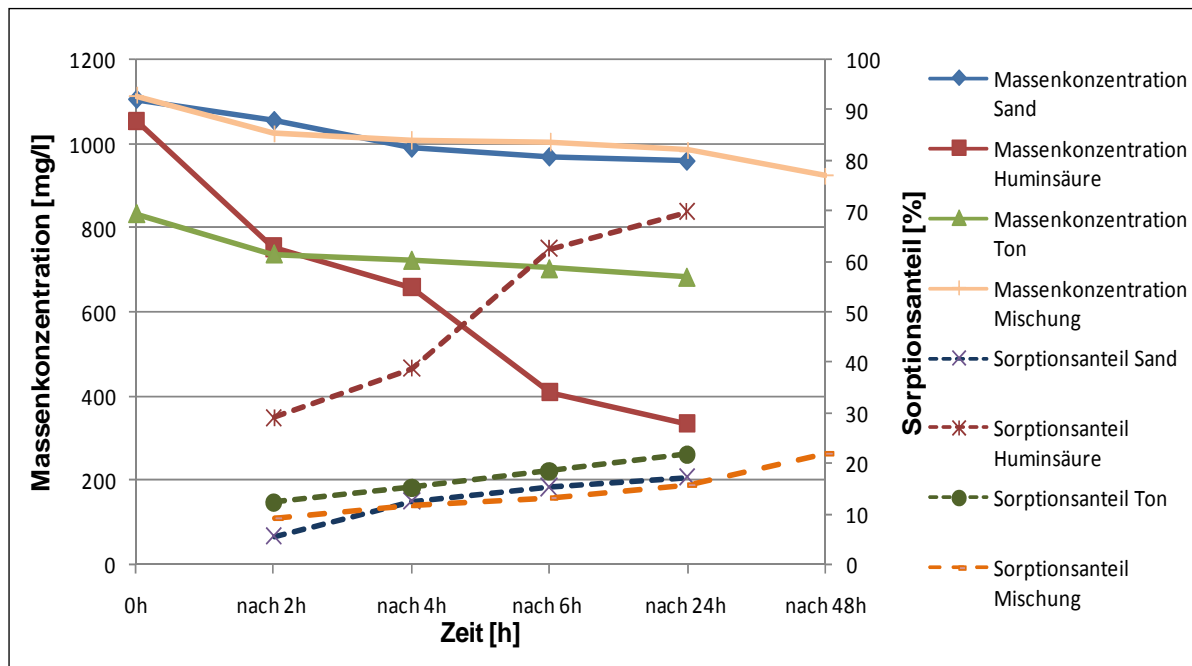


Abbildung 4.8: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_5) bei pH 4

Es ist ersichtlich, dass sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Konzentrationen Huminsäure am meisten sechswertiges Chrom aufnimmt. Nur in Abbildung 4.4 ist der Sorptionsanteil von Ton am höchsten, was wahrscheinlich auf das Boden-Lösungs-Verhältnis zurückzuführen ist. Dieses beträgt bei Ton nämlich 1/10, wohingegen es bei Huminsäure 1/25 beträgt. Betrachtet man die Konzentrationen 1,0; 10 und 100 mg/l so fällt auf, dass von der Mischung auch sehr viel Chromat aufgenommen wird, was sehr wahrscheinlich durch den Huminsäureanteil zu begründen ist. Bei höheren Konzentrationen zeigt jedoch die Huminsäure das größte Aufnahmevermögen. Weiters wird trotz des Boden-Lösungsverhältnisses von 1/5 nur sehr wenig Chrom(VI) vom Sand aufgenommen, was daran ersichtlich ist, dass der Sorptionsanteil bei Sand immer am niedrigsten liegt und auch die Massenkonzentration nicht maßgebend sinkt. Wie in Abbildung 4.7 sehr gut abgebildet ist, kommt es nach 6 h zu keiner bemerkenswerten Konzentrationsänderung mehr. Dies gilt für die meisten Konzentrationsverläufe, außer in der Abbildung 4.4 und Abbildung 4.8 ist der Verlauf der Huminsäurekonzentration noch sinkend.

pH 6

In den folgenden Abbildungen (Abbildung 4.9, Abbildung 4.10, Abbildung 4.11, Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13) erfolgt die Darstellung der Sorptionsanteile und der Massenkonzentrationen über die Zeit bei einem pH-Wert von sechs.

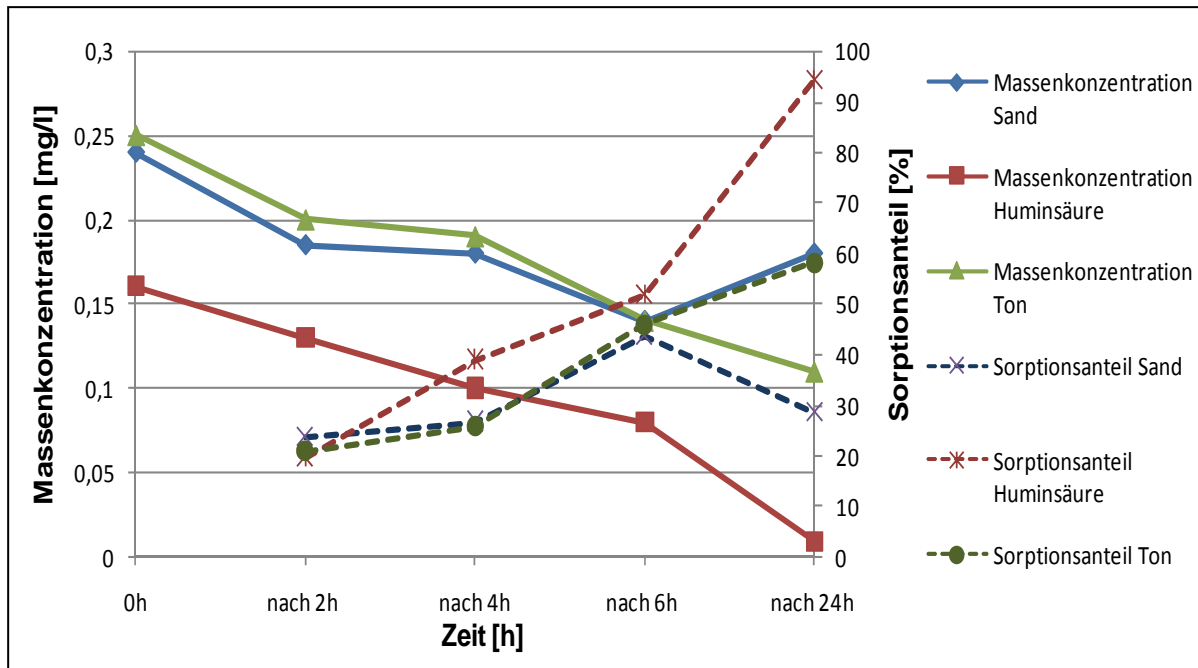


Abbildung 4.9: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_1) bei pH 6

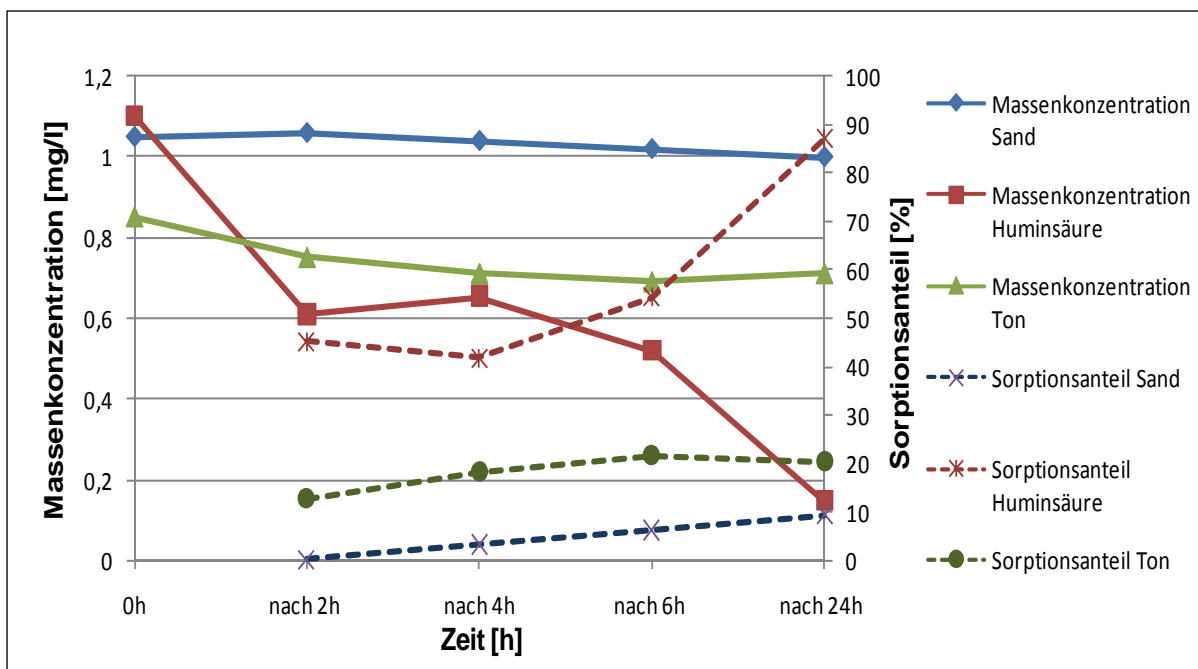


Abbildung 4.10: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_2) bei pH 6

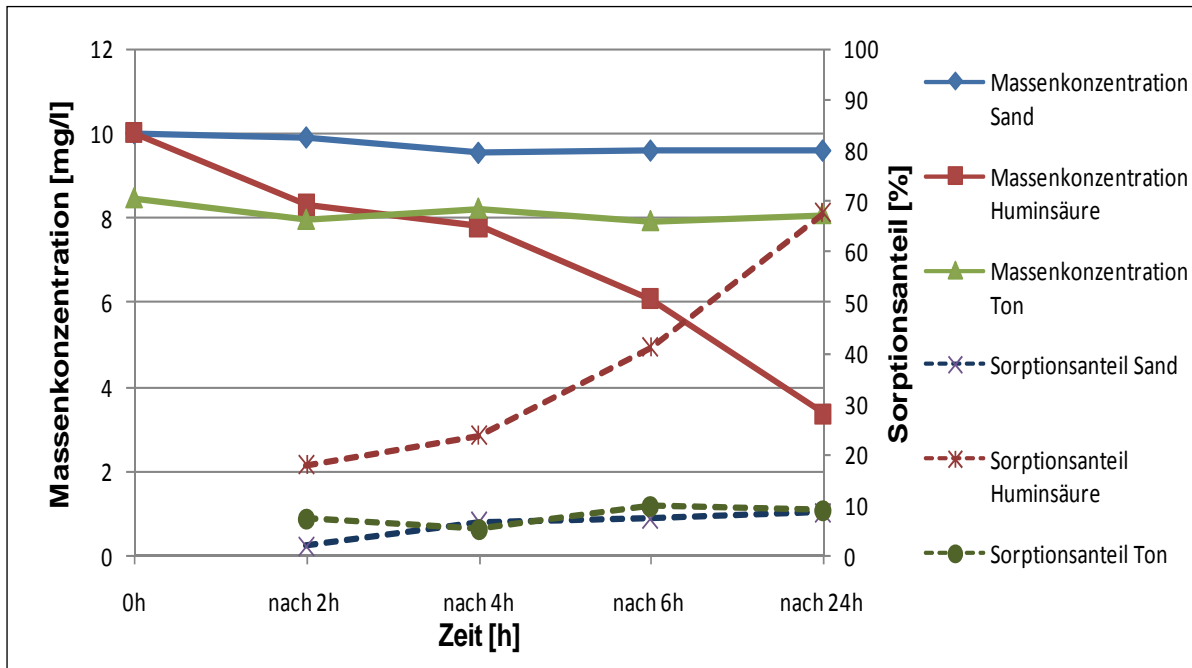


Abbildung 4.11: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_3) bei pH 6

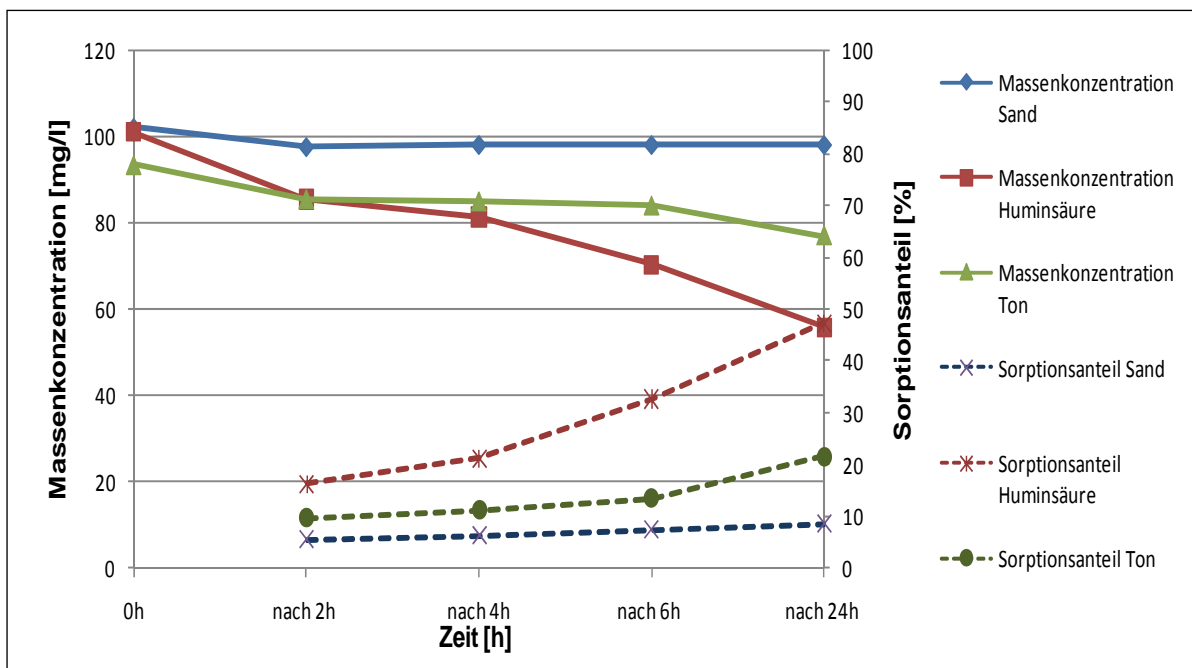


Abbildung 4.12: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_4) bei pH 6

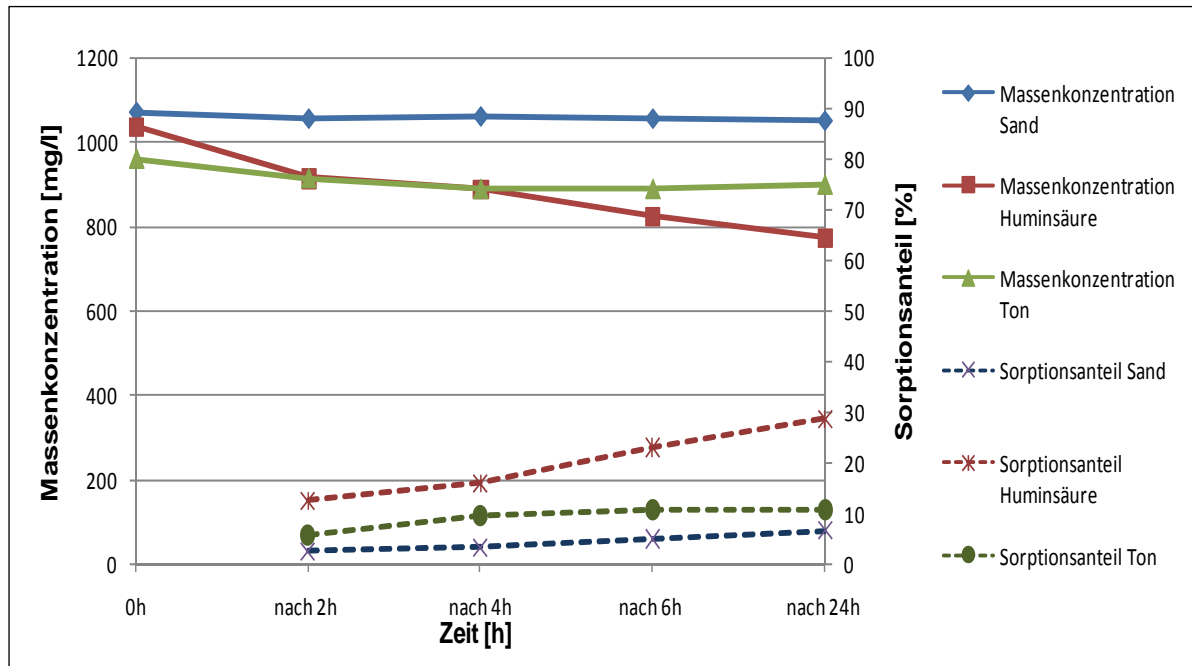


Abbildung 4.13: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_5) bei pH 6

Wie auch bei den Verläufen bei einem pH-Wert von vier zeigen auch diese das hohe Aufnahmevermögen für Chrom(VI) durch die Huminsäure. Jedoch ist ersichtlich, dass aufgrund des höheren pH-Wertes nicht mehr so große Mengen aufgenommen werden können. Während in Abbildung 4.8 der Sorptionsanteil bei der Huminsäure noch über 70 % liegt, beträgt er in Abbildung 4.13 nur mehr 25 - 30 %. Auffällig ist, dass sich, wie zum Beispiel in Abbildung 4.11 ersichtlich ist, schon nach 4h die Verläufe der Massenkonzentration nicht mehr nennenswert ändern jedoch die der Huminsäure wieder sinkendes Verhalten andeuten. Weiters müssen die starken Schwankungen im untersten Konzentrationsbereich erwähnt werden, die in der anschließenden Diskussion in Kapitel 4.3 näher betrachtet werden.

pH 8

In Abbildung 4.14, Abbildung 4.15, Abbildung 4.16, Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 sind die Verläufe der Sorptionsanteile und der Massenkonzentrationen des sechswertigen Chroms an Sand, Huminsäure und Ton über die Zeit bei einem pH-Wert von acht dargestellt.

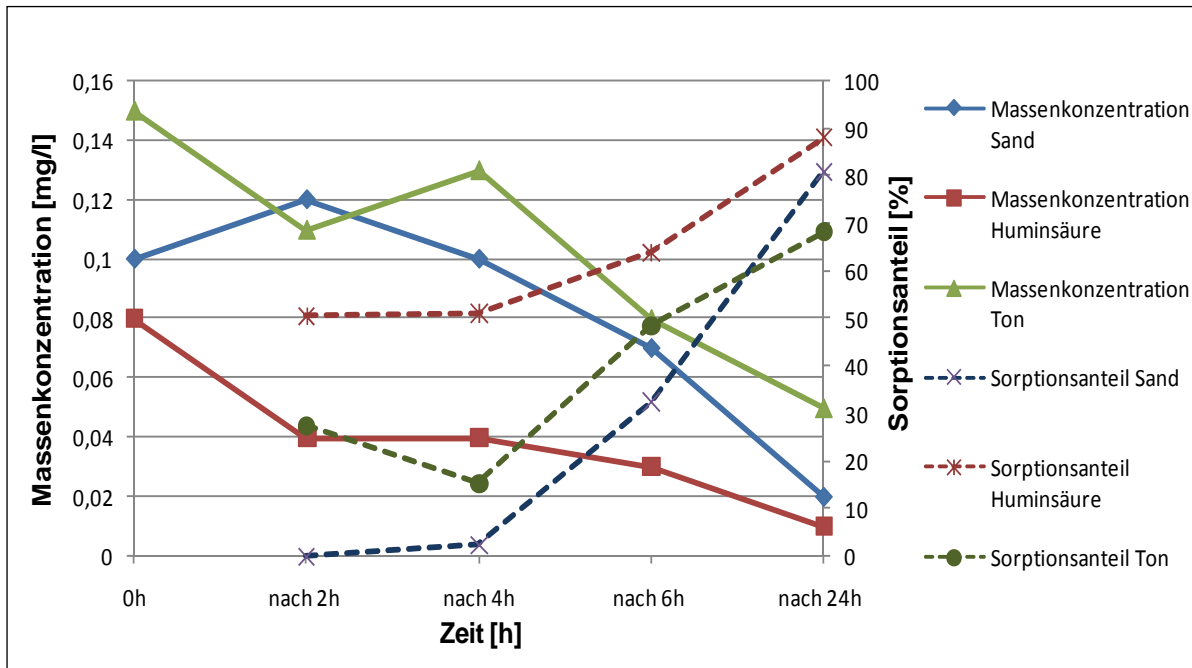


Abbildung 4.14: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_1) bei pH 8

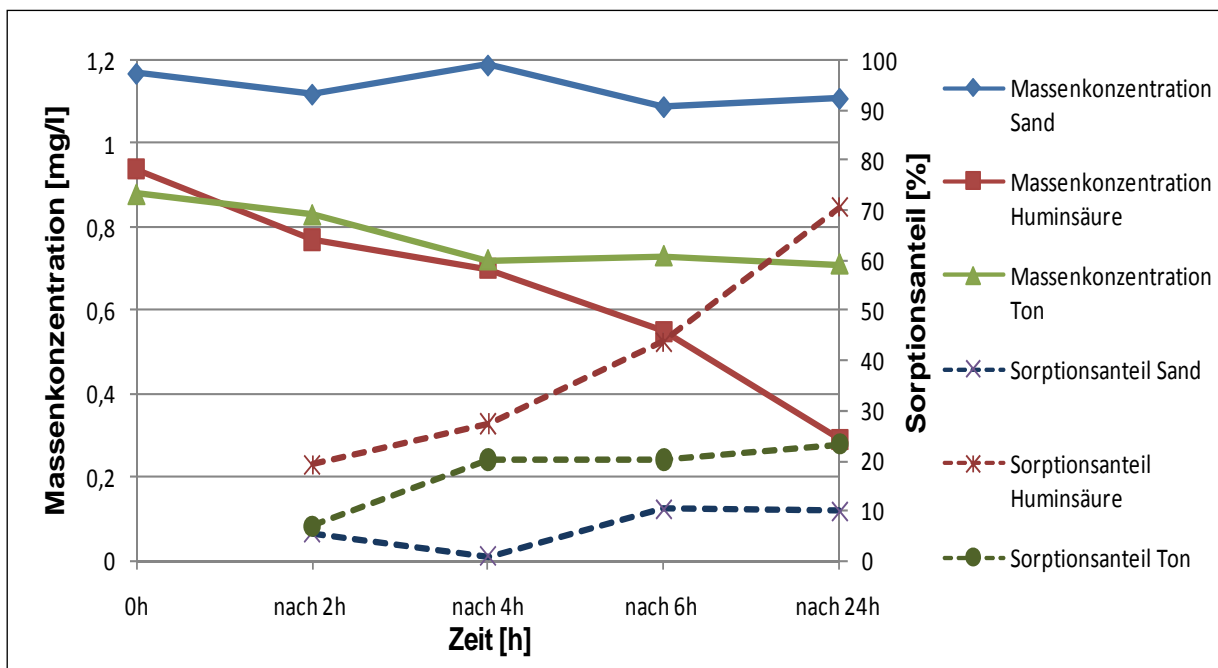


Abbildung 4.15: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_2) bei pH 8

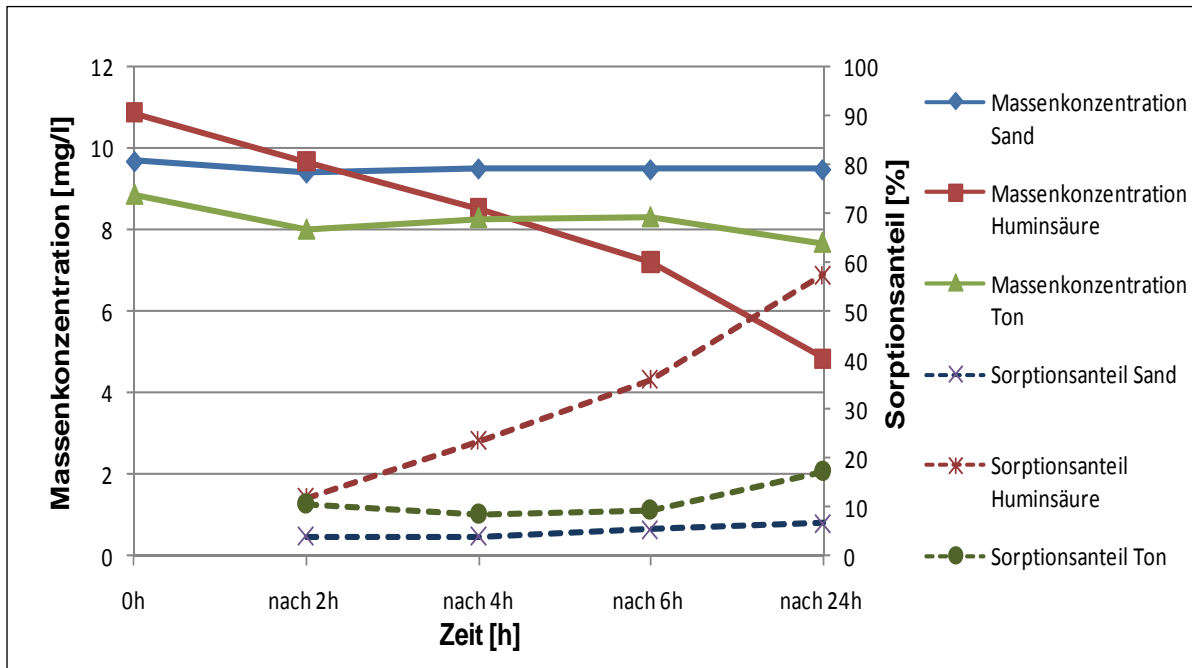


Abbildung 4.16: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_3) bei pH 8

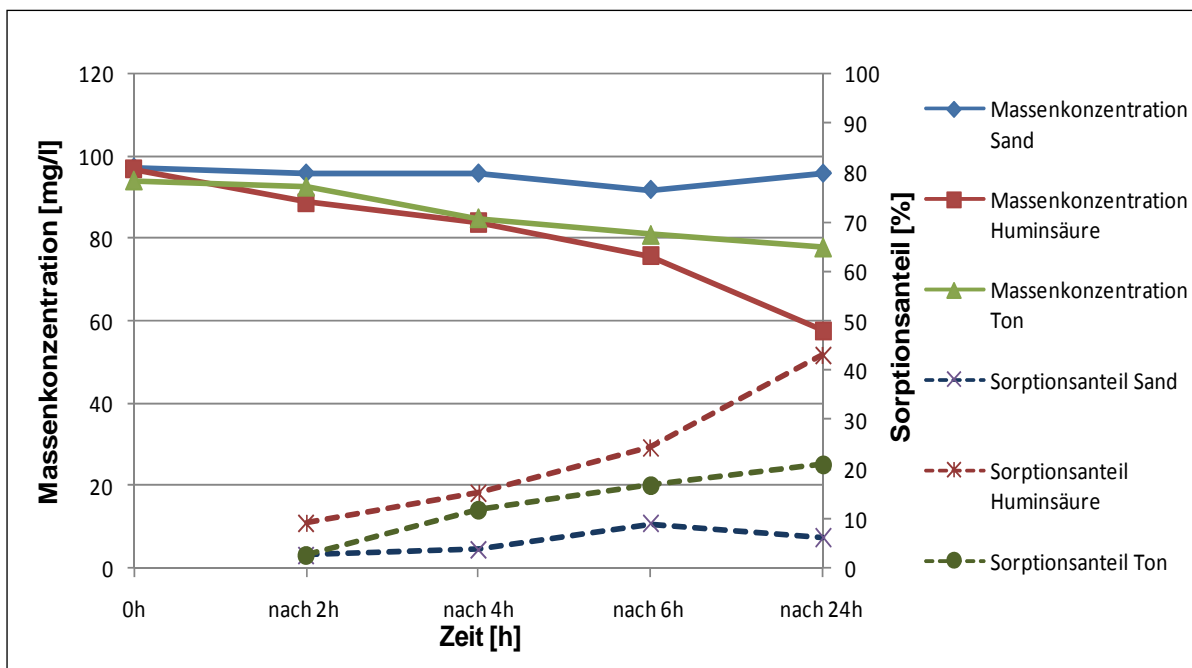


Abbildung 4.17: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_4) bei pH 8

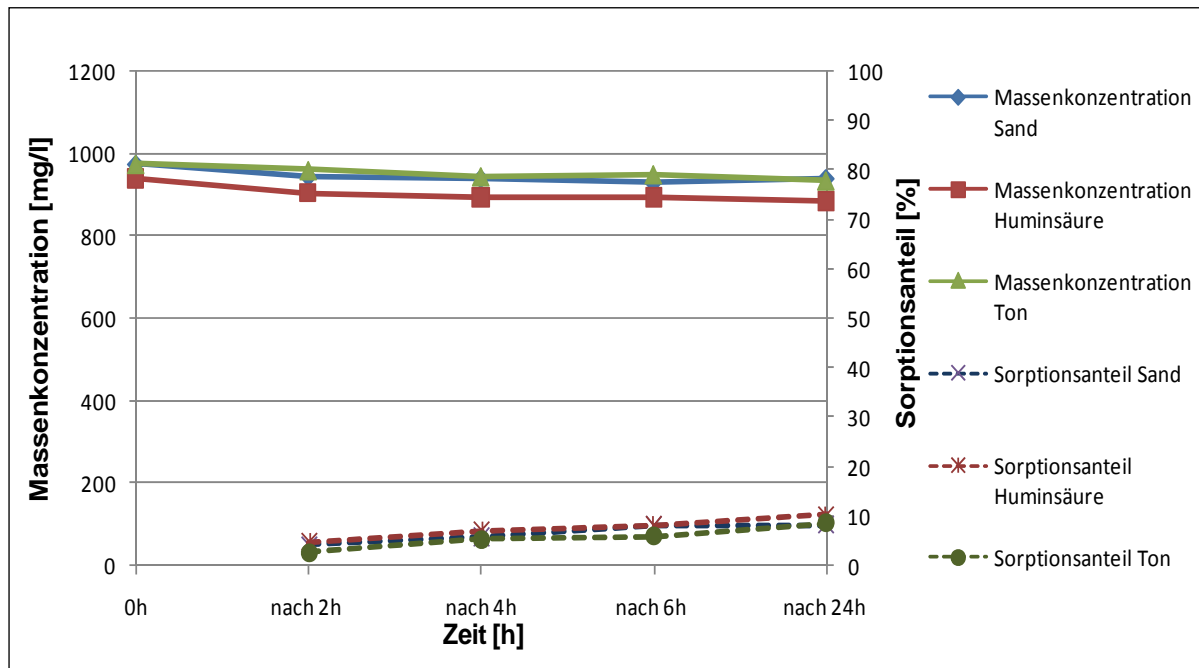


Abbildung 4.18: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K_5) bei pH 8

Bei diesem pH-Wert ist die Aufnahmefähigkeit der Böden am geringsten. So liegt sie z.B. in Abbildung 4.8 für Ton bei einem pH-Wert von vier noch bei knapp über 20 %, hingegen in Abbildung 4.18 im gleichen Konzentrationsbereich nur noch bei rund 10%. Nennenswert ist, dass sich nun selbst bei der Huminsäure (ersichtlich in Abbildung 4.18) ein Gleichgewicht schon nach 4 – 6h im höchsten Konzentrationsbereich einzustellen scheint. Die Massenkonzentrationsverläufe bei Ton und Sand zeigen dieses Verhalten wie auch bei den anderen betrachteten pH-Werten schon in den unteren Konzentrationsbereichen.

Eine nähere Betrachtung und Interpretation dieser Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4.3.

4.2.2.2 Sorptionsisothermen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen in den Böden und in den Lösungen in tabellarischer und graphischer Form dargestellt. Zweitens gibt somit die Sorptionsisothermen wieder. Diese werden zusätzlich mit Hilfe von logarithmisierten Skalen dargestellt, da die Konzentrationsbereiche stark von einander abweichen und somit eine übersichtlichere Darstellung möglich ist. Dabei wird von einer Gleichgewichtseinstellungszeit von 24 h ausgegangen. Die letzte Messung des Mischungsversuches wurde nach 48h durchgeführt. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse werden jedoch die Werte nach 24h herangezogen und der Reihe nach behandelt.

pH 4

In der folgenden Tabelle 4.7 und in den Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 sind die Gleichgewichtskonzentrationen in den Böden und in den Lösungen bei einem pH-Wert von vier dargestellt.

Tabelle 4.7: Gleichgewichtskonzentrationen bei einem pH-Wert von vier nach 24h

Konzentration	Sand		Huminsäure		Ton		Mischung	
	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]
K ₁	0,12	0,33	0,15	3,34	0,01	1,60	0,06	0,41
K ₂	0,97	0,31	0,14	11,33	0,38	2,61	0,08	4,77
K ₃	9,20	5,46	0,14	175,33	7,72	17,52	2,75	33,66
K ₄	95,00	62,80	0,42	1982,03	76,77	296,21	68,00	183,82
K ₅	960,00	955,40	335	14721,60	684,77	1827,01	985,00	891,40

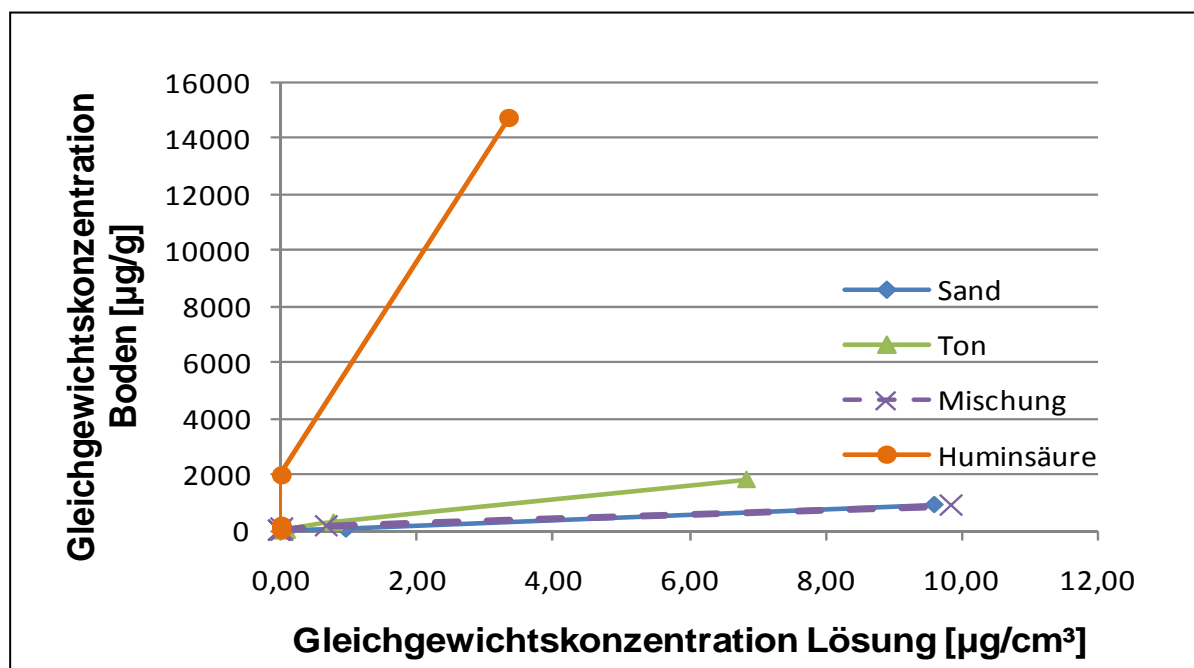


Abbildung 4.19: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von vier

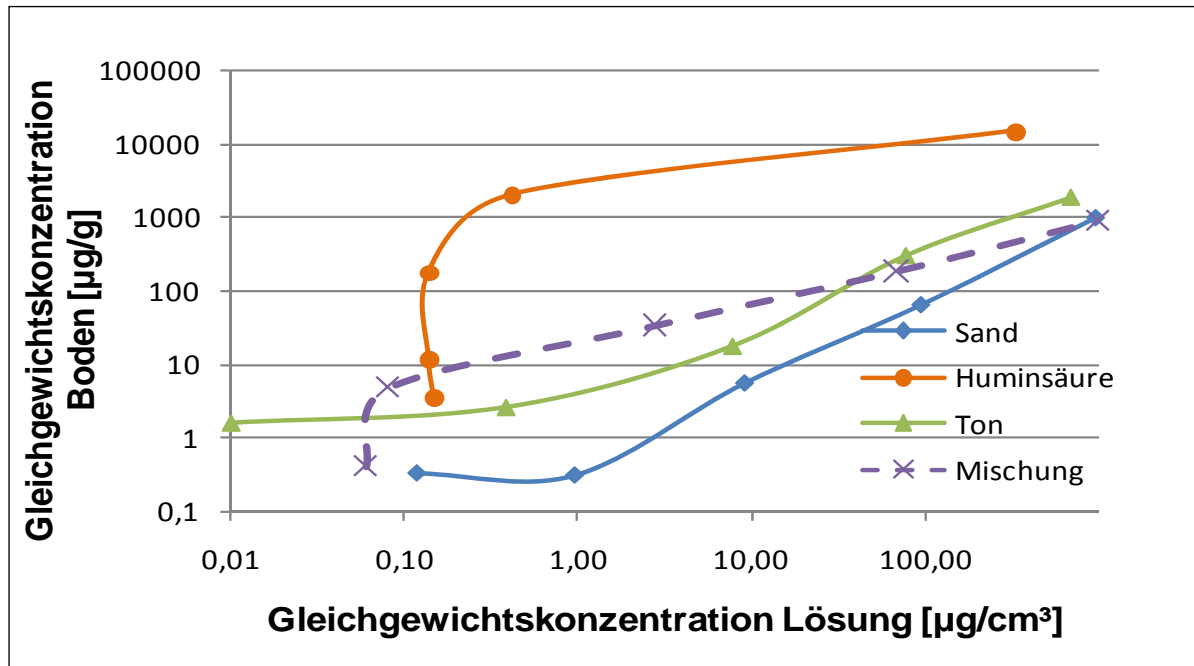


Abbildung 4.20: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von vier mit logarithmischen Skalen

Wie in Abbildung 4.20 ersichtlich, liegt die Gleichgewichtskonzentration im Boden bei der Huminsäure deutlich höher als bei Ton und Sand, was, wie schon in Kapitel 4.2.2.1 besprochen wurde, an deren höheren Aufnahmefähigkeit für Chrom(VI) liegt.

pH 6

Die Ergebnisse der Berechnungen der Gleichgewichtskonzentrationen in den Böden und in den Lösungen bei einem pH-Wert von sechs sind in der Tabelle 4.8 und in der Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 dargestellt.

Tabelle 4.8: Gleichgewichtskonzentrationen bei einem pH-Wert von sechs

Konzentration	Sand		Huminsäure		Ton	
	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]
K_1	0,18	0,34	0,01	3,01	0,11	1,45
K_2	1,00	0,49	0,15	20,45	0,71	1,74
K_3	9,60	4,30	3,39	164,82	8,09	7,68
K_4	98,00	43,52	55,94	1441,50	76,94	201,73
K_5	1050,00	352,00	774,94	5943,94	899,94	1031,71

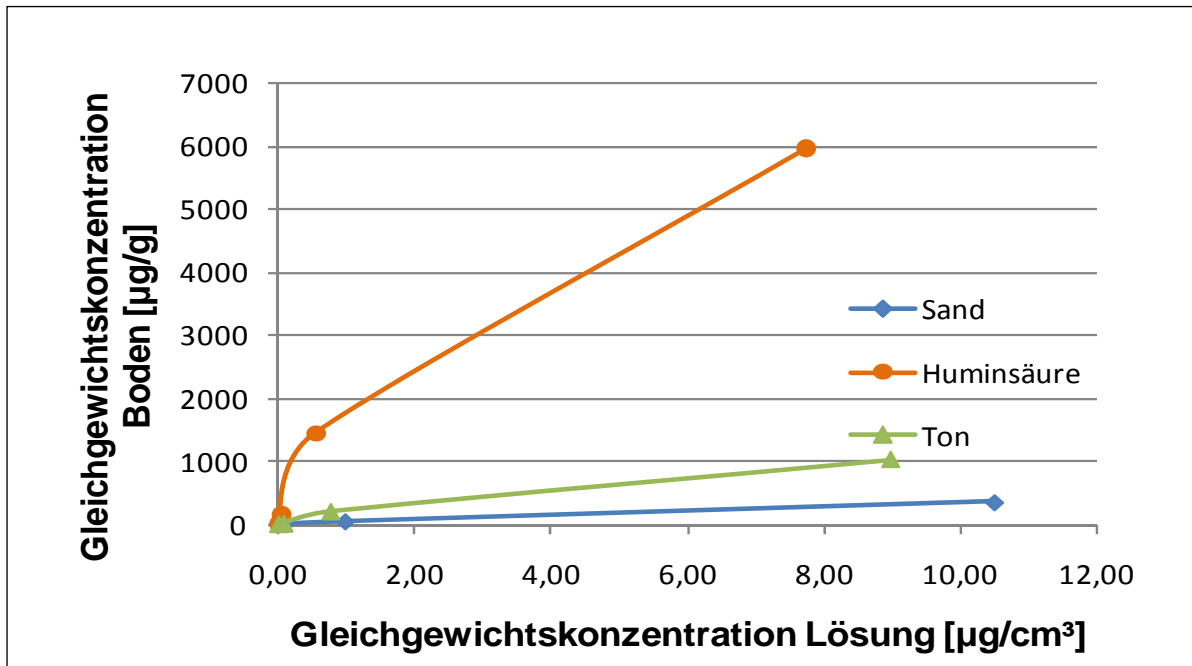


Abbildung 4.21: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von sechs

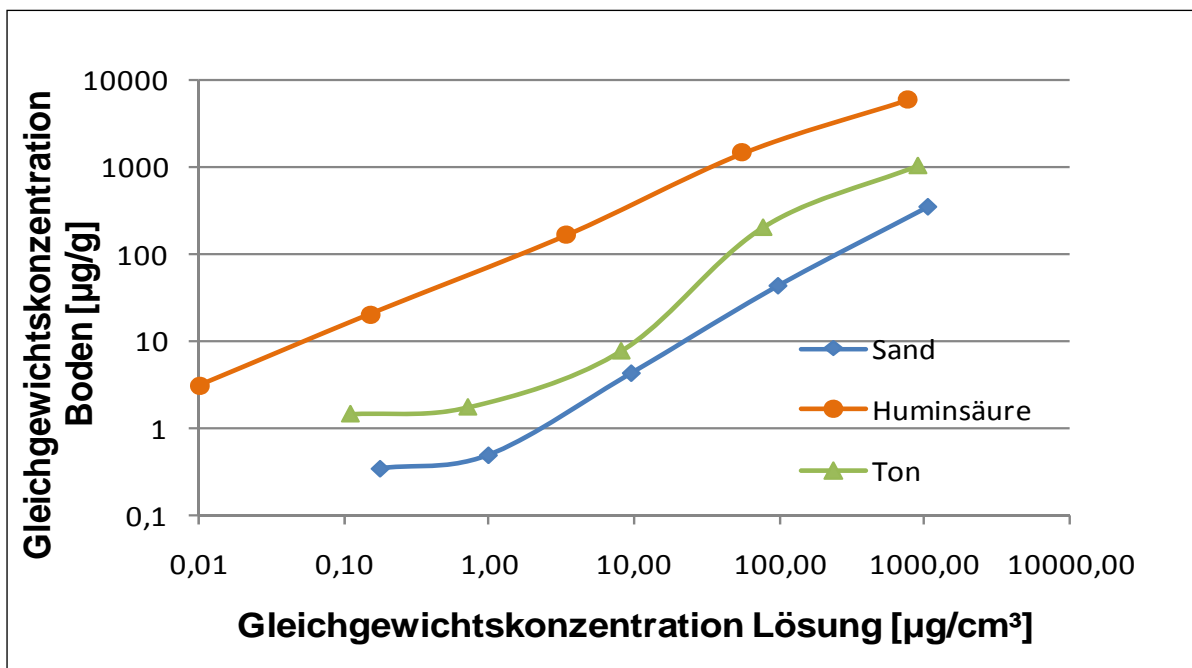


Abbildung 4.22: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von sechs mit logarithmischen Skalen

Auch bei den Ergebnissen der Versuche bei einem pH-Wert von sechs lässt sich das hohe Sorptionsvermögen der Huminsäure für Chrom(VI) bestätigen. Weiters nimmt der Verlauf der Sorptionsisothermen bei diesem pH-Wert zwar in den höheren Konzentrationsbereichen wieder einen linearen Verlauf an, unterscheidet sich jedoch in den niedrigen Konzentrationsbereichen - vor allem beim Vergleich der Huminsäure-Sorptionsisothermen - vom Verlauf bei einem pH-Wert von vier.

pH 8

Die Gleichgewichtskonzentrationen in den Böden und in den Lösungen bei einem pH-Wert von acht sind in der Tabelle 4.9 und in der Abbildung 4.23 und Abbildung 4.24 dargestellt.

Tabelle 4.9: Gleichgewichtskonzentrationen bei einem pH-Wert von acht

Konzentration	Sand		Huminsäure		Ton	
	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]	wässrige Phase [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	Boden [$\mu\text{g}/\text{g}$]
K_1	0,02	0,41	0,01	1,41	0,05	1,024
K_2	1,11	0,57	0,29	13,28	0,71	2,04
K_3	9,49	3,28	4,85	124,86	7,68	15,39
K_4	95,84	30,51	57,90	834,78	77,88	197,58
K_5	939,84	400,56	884,90	1948,70	934,88	848,94

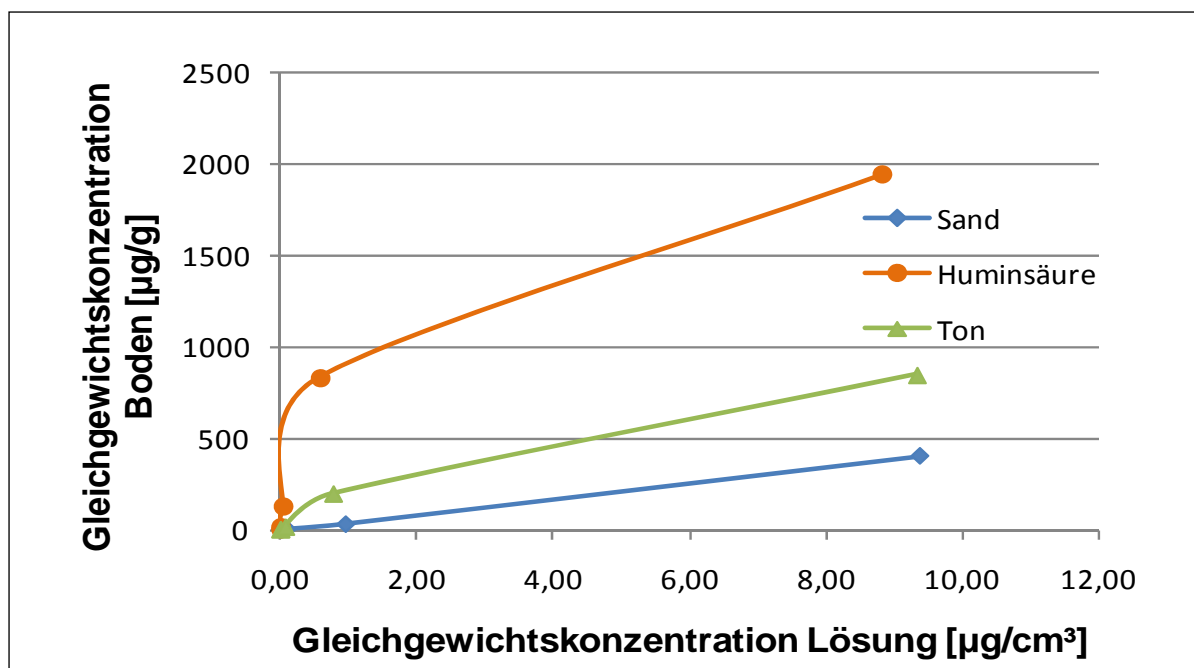


Abbildung 4.23: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von acht

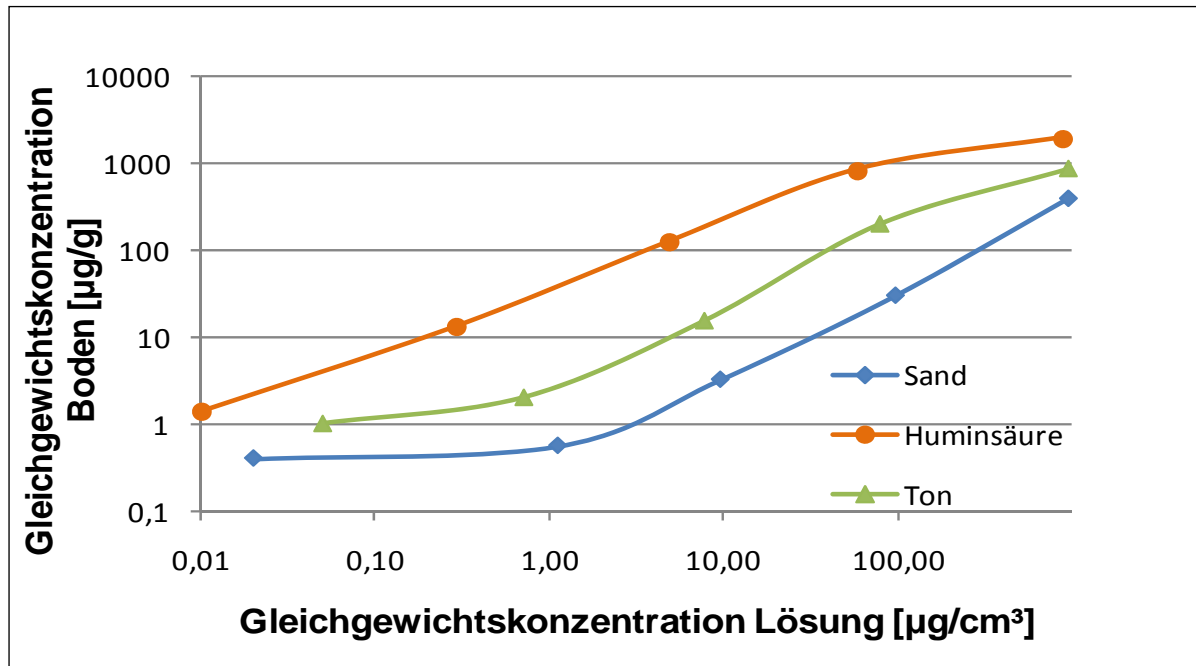


Abbildung 4.24: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von acht mit logarithmischen Skalen

Im Gegensatz zu den beiden anderen zuvor betrachteten pH-Werten, vor allem zu den Ergebnissen bei einem pH-Wert von vier, fällt in Abbildung 4.23 sofort auf, dass es sich hier - hauptsächlich im unteren Konzentrationsbereich - nicht mehr um einen linearen sondern einen konkaven Verlauf handelt.

4.2.2.3 Auswirkungen des pH-Wertes auf die Sorption

Im Folgenden wird versucht die Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert anschaulich darzustellen. Dies erfolgt mit Hilfe von 3D-Darstellungen in Abbildung 4.25, Abbildung 4.26, und Abbildung 4.27, in denen die Auswirkungen des pH-Wertes auf die Sorption in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration abgebildet sind.

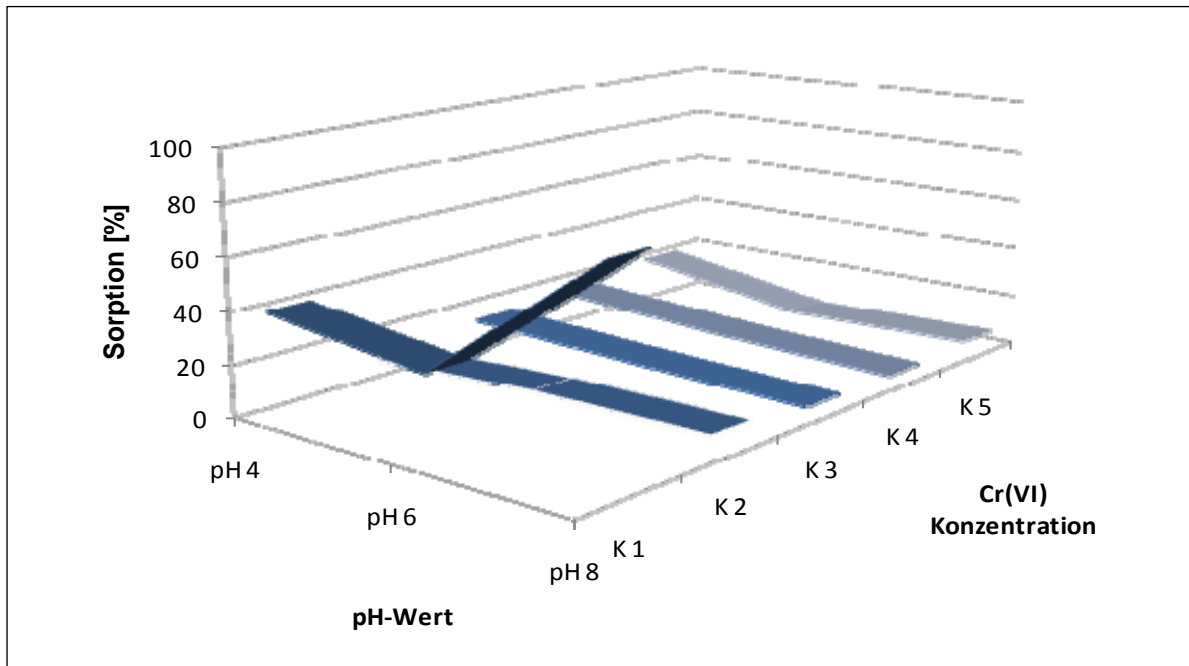


Abbildung 4.25: Sorption von Chrom(VI) an Sand

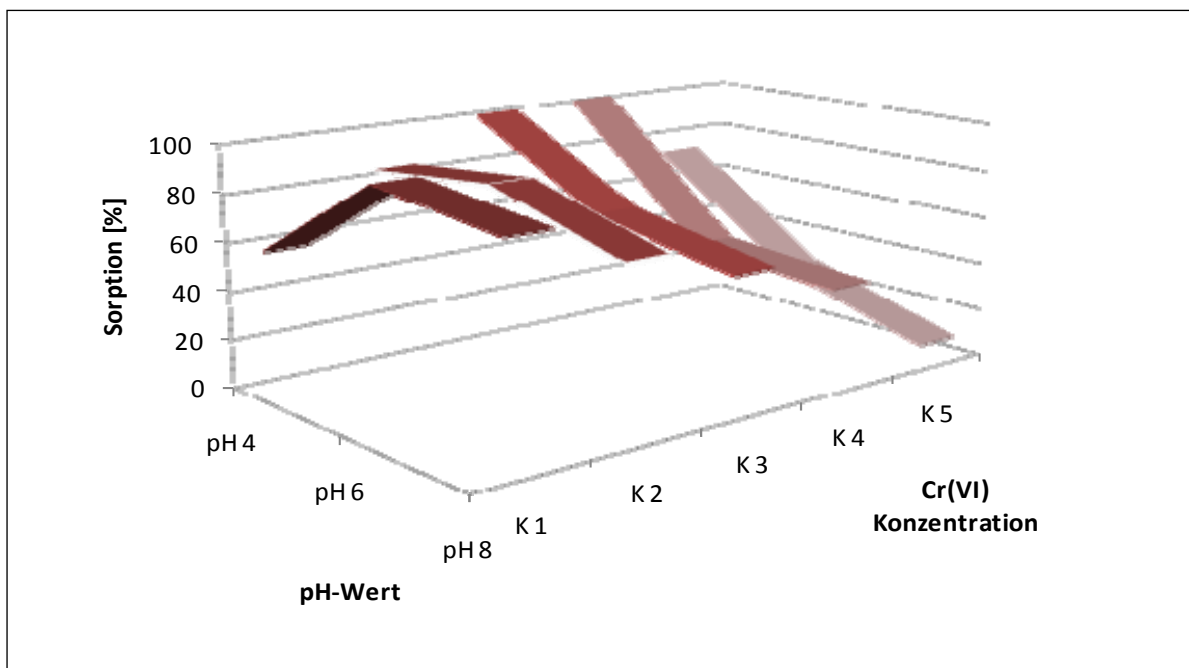


Abbildung 4.26: Sorption von Chrom(VI) an Huminsäure

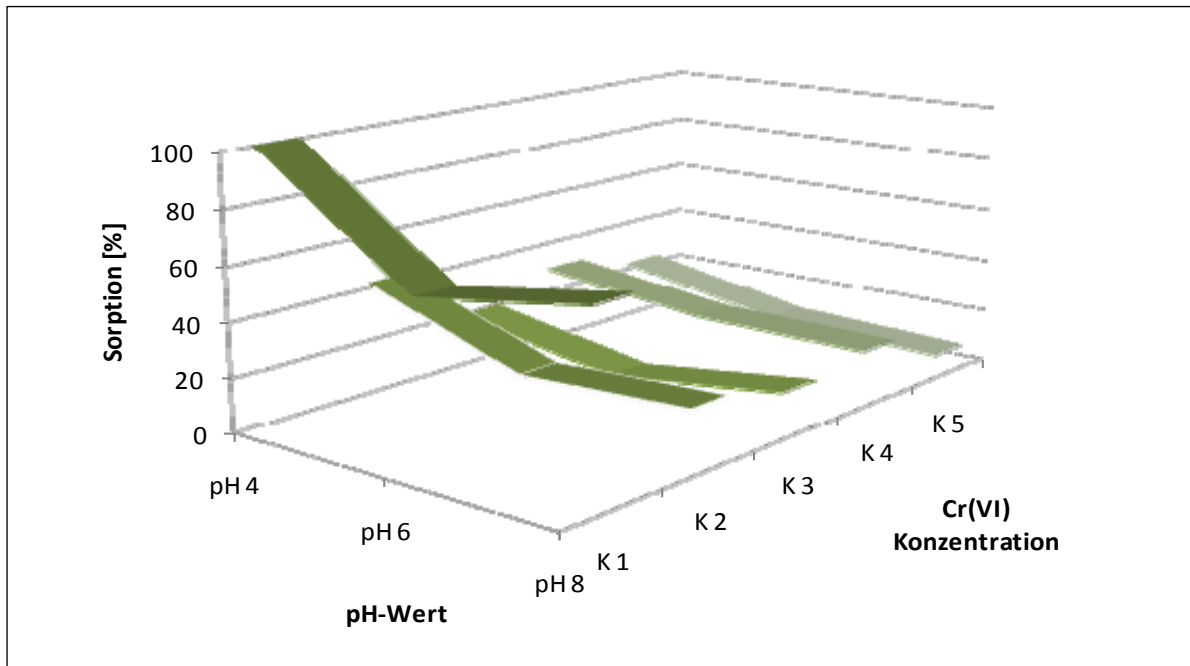


Abbildung 4.27: Sorption von Chrom(VI) an Ton

Eine Interpretation der dargestellten Ergebnisse dieses Kapitels findet im nächsten Kapitel 4.3 statt.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Wie aus den Ergebnissen der Laborversuche in Kapitel 4.2 hervorgeht, variiert das Aufnahmevermögen für Chrom(VI) an den unterschiedlichen Bodenbestandteilen sehr. Aufgrund der Resultate aus den Sorptionsversuchen kann festgestellt werden, dass vor allem Huminsäure ein hohes Sorptionsvermögen für Chrom(VI) besitzt, gefolgt von Ton und Sand. Die hohe Komplexität der Einflussfaktoren in der Bodenmatrix erschwert die Interpretation dieser Ergebnisse. Huminsäure weist einerseits eine sehr hohe spezifische Oberfläche auf, andererseits zeigt sie auch ein hohes Sorptionsvermögen für Ionen aufgrund der organischen Bestandteile und den vorhandenen Hydroxylgruppen. Es ist jedoch zu beachten, dass diese organischen Bestandteile dafür verantwortlich sein können, dass das sechswertige Chrom zu dreiwertigem Chrom reduziert und es auch dadurch zur Erniedrigung der Chrom(VI)-Konzentration kommen kann.

Auf dieses Reduktionsverhalten bei der Anwesenheit organischer Substanzen verweisen auch *Bartlett und James*. [25, S.383-385]

Im Zusammenhang mit der Huminsäure ist auch zu beachten, dass die Massenkonzentrationsverläufe in der Lösung nach 24 h anscheinend noch weiter sinken und die Verläufe der Sorptionsanteile noch weiter steigen. Hier wäre es notwendig, Langzeitversuche durchzuführen. Auch Ton nimmt Chrom(VI) noch verhältnismäßig gut auf (im Vergleich zu Sand). Dies wird vor allem durch die große innere Oberfläche der

Tomineralien und dessen Bestandteile wie Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) und Montmorillonit ($\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{3,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) begründet. Diese beiden Bestandteile weisen Hydroxylgruppen auf, die im sauren Bereich durch Protonierung CrO_4^{2-} und HC_1O_4^- aufnehmen können (vgl. Gleichung (2.23)). Bei Sand hingegen lässt sich ein sehr geringes Sorptionsvermögen feststellen. Dies ist vor allem auf die geringe Oberfläche zurückzuführen. Zu bemerken sei auch, dass diese Abstufung der Sorptionsfähigkeit der einzelnen Böden aufgrund der unterschiedlichen Boden-Lösungsverhältnisse in Wirklichkeit noch viel deutlicher ist, da bei den Versuchsreihen mit Huminsäure ein Verhältnis von 1/ 25 verwendet wurde und bei Ton und Sand nur 1/10 und 1/5. Wäre für die Huminsäure ebenfalls ein Verhältnis von 1/5 zum Einsatz gekommen, hätte sehr wahrscheinlich eine vollständige Sorption stattgefunden. Durch den Vergleich der Sorptionsversuche von Sand, Ton und Huminsäure bei einem pH-Wert von vier und dem Mischungsversuch beim selben pH-Wert wird nochmals ersichtlich, dass Huminsäure ein starkes Adsorptionsvermögen aufweist. Denn obwohl der Huminsäuregehalt in der Mischung nur 2% der Trockensubstanz beträgt, wird im Vergleich zu den anderen Böden sehr viel Chrom(VI) aufgenommen. Lediglich bei einer Konzentration von 1000 mg/l fällt das Aufnahmevermögen der Mischung hinter dem des Tons zurück.

Die pH-Abhängigkeit der Adsorption ist vor allem bei der Huminsäure ersichtlich, da es hier im unteren pH-Bereich anscheinend vermehrt zur Protonierung von Hydroxylgruppen kommt. (siehe Abbildung 4.25, Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27) Bei Sand und Ton lässt sich keine eindeutige Abhängigkeit des Sorptionsvorganges vom pH-Wert beobachten.

Dieses Phänomen wurde auch schon von *M. Bittner* festgestellt. In seiner Dissertationsschrift zur Speziation von Chrom in Böden konnte auch er bei Sorptionsversuchen mit Quarzsand, toniger Erde und sandiger Erde feststellen, dass die Aufnahme von sechswertigem Chrom nahezu unabhängig vom pH-Wert ist. [30, S.84]

Wie in allen Auswertungen beobachtet werden kann, weisen die Verläufe bei der niedrigsten Konzentration (K1) sehr hohe Schwankungen auf. Aus diesem Grund wurde auch bei der Isothermenformbestimmung darauf verzichtet, diese Werte miteinzubeziehen. Erklärung für diese Abweichungen im untersten Konzentrationsbereich ist die Ungenauigkeit der Messung durch das Photometer im unteren Messbereich.

Abschließend kann gesagt werden, dass es noch genügend Forschungspotential gibt. Vor allem die Speziation von Chrom in den Lösungen aber auch des Chroms, das am Boden sorbiert wurde, wäre ein wichtiger, wenn auch aufwendiger nächster Schritt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die sechswertige Form des Chroms stellt aufgrund ihrer hohen Toxizität und Mobilität eine Gefahr für die Umwelt und den Menschen dar. Aus diesem Grund besteht auch ein Grenzwert von 50 µg/l für Trinkwasser. Vor allem Böden spielen im Zusammenhang mit dem Verhalten von Chrom(VI) eine wichtige Rolle, da sie teilweise in der Lage sind dieses zu sorbieren und zu immobilisieren. Das Aufnahmevermögen ist jedoch sehr stark von der Zusammensetzung und zum Teil vom pH-Wert des Bodens abhängig.

Eine entscheidende Rolle in dieser Hinsicht haben organische und anorganische Stoffe mit großer spezifischer Oberfläche, wie etwa Tonmineralien oder Huminstoffe. Diese weisen aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche ein erhöhtes Sorptionsvermögen auf. Von großer Bedeutung ist auch der pH-Wert, da bei hohen pH-Werten die Mobilität von Chromat steigt und die Aufnahmefähigkeit sinkt.

Anhand von Schüttelversuchen im Batchreaktor wurde das Aufnahmeverhalten verschiedener Böden untersucht. Um auch den Einfluss des pH-Wertes zu berücksichtigen wurden mittels Puffer, verdünnter Säure und verdünnter Lauge die entsprechenden pH-Werte eingestellt.

Wie aus den Ergebnissen in Kapitel 4.2.2.1 hervorgeht, weist vor allem Huminsäure ein hohes Aufnahmepotential auf, was auf die organischen Bestandteile und die große spezifische Oberfläche zurückzuführen ist. Auch Ton nimmt im Verhältnis zu Sand noch relativ viel Chromat auf, obwohl das Boden-Lösungs-Verhältnis doppelt so hoch ist. Zusätzlich wurde ein Versuch mit einer Mischung aus den drei Böden durchgeführt. Dabei kamen 2 % Huminsäure, 5 % Ton und 93 % Sand zum Einsatz (die Angaben beziehen sich auf Trockenmassen). Wie in Abbildung 4.4, Abbildung 4.5, Abbildung 4.6, Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 ersichtlich, weist diese Mischung trotz Ihres geringen Huminsäuregehaltes ein viel höheres Sorptionsvermögen als Sand auf. Hierbei ist zu beachten, dass für die Versuchsreihe Sand das gleiche Boden-Lösungsverhältnis wie für die Mischung zum Einsatz kam (1/5) jedoch für die Versuchsreihen Huminsäure und Ton Verhältnisse von 1/25 und 1/10. Weitere Versuche mit verschiedenen Boden-Lösungsverhältnissen und auch verschiedenen Mischungszusammensetzungen könnten genaueren Aufschluss über das Sorptionsverhalten dieser Böden geben.

Den pH-Einfluss betreffend wird in Kapitel 4.3 erläutert, dass es nur im Falle der Huminsäure zu einer wirklichen Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert kommt. Sand und Ton zeigen in Ihrem Sorptionsverhalten keine wesentliche Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die angewandten Schüttelversuche stellen jedenfalls ein geeignetes Instrument dar, um die komplizierten Vorgänge im Boden abzuschätzen. Vor allem kann mit Hilfe dieser Versuche bestimmt werden welche Bestandteile des Bodens hauptsächlich für die Aufnahme von Chromat verantwortlich sind und wie sich eine pH-Wert-Änderung auf diese Sorption auswirkt. In weiteren Versuchen wäre es sinnvoll, die Speziation der sorbierten und in der



Lösung verbleibenden Mengen durchzuführen, um bestimmen zu können, in welcher Form das eingesetzte Chrom schlussendlich vorliegt und ob es eventuell zu einer Reduktion des sechswertigen Chroms zu dreiwertigem Chrom gekommen ist. Zur weiteren Bestimmung des Verhaltens von Chrom(VI) in der Umwelt wäre es auch interessant, Langzeitversuche mit Säulenreaktoren und natürlichem Boden durchzuführen, um Bedingungen zu schaffen, die denen in der Natur möglichst nahe kommen.

6 Verzeichnisse

6.1 Literatur

- [1] Rübiger: Vorlesungsskript, Wasserreinigung durch Adsorption/Kennzeichnung des Adsoptionsverhaltens von organischen Substanzen an Aktivkohle; Institut für Umweltverfahrenstechnik; Bremen, 2008
- [2] Fehse, Kay-Uwe: Dissertation, Zur Sorption von Zink-Ionen an natürliche und technische Sorbentien unter Berücksichtigung des Feststoff Lösung-Verhältnisses; Landwirtschaftlichen Fakultät der Martin-Luther-Universität; Halle-Wittenberg, 2004
- [3] Hollemann; Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter Co., 1985. – ISBN 3-11-007511-3
- [4] Sonnenberg, Andreas: Dissertation, Simultane Sorption von Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) in Säulenversuchen mit ungestörten, versauerten Waldböden; Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Paderborn; Paderborn, 2003
- [5] Brehm: Praktikumsskript, Praktikum der technischen Chemie, Adsorption; Universität Oldenburg, Oldenburg 2008
- [6] Sattler, Klaus: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate; Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. – ISBN 3-527-28636-5
- [7] Dörfler, Hans-Dieter: Grenzflächen und Kolloidchemie; Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994. – ISBN 3-527-29072-9
- [8] Koß, Volker: Umweltchemie: Eine Einführung für Studium und Praxis. Berlin Heidelberg New York: Springer – Verlag, 1997. – ISBN 3-540-61830-9
- [9] Savric, Irena: Dissertation, Einflussfaktoren auf die Bindung und Mobilität organischer und anorganischer Stoffe in kontaminierten Rieselfeldböden; Fakultät für Prozesswissenschaften an der technischen Universität Berlin; Berlin, 2001
- [10] Goldberg et al.: Adsorption-Desorption Processes in Subsurface Reactive Transport Modelling. In: Soil Science Society of America: Vadose Zone Journal, Volume 6, Number 3: Seiten: 407-435 (2007); Madison, USA
- [11] Ulbricht, Mathias: Vorlesungsskript: Technische Chemie III: Chemische Reaktionstechnik Teil 4; Universität Duisburg – Essen; Duisburg, 2008



- [12] Schinner, F.; Sonnleitner, R.: Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik I – Grundlagen, Klima, Vegetation und Bodentyp. Berlin Heidelberg New York: Springer – Verlag, 1996. - ISBN 3-540-61010-3
- [13] Scheffer, Fritz: Lehrbuch der Bodenkunde; Heidelberg: Spektrum, 2002. – ISBN 3-8374-1324-9
- [14] Alloway, Brian J.: Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen. Berlin Heidelberg: Springer – Verlag, 1999. – ISBN 3-540-62086-9
- [15] Vorlesungsskript: Physikalische Chemie: BET-Oberfläche einer mesoporösen Substanz; Universität Münster; Münster, 2007
- [16] Heintz, Andreas; Reinhardt, Guido: Chemie und Umwelt. 3.Aufl., Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg & Sohne Verlagsgesellschaft mbH, 1993. – ISBN 3-528-26349-0
- [17] Alloway, B.J.; Ayres, D.C.: Schadstoffe in der Umwelt: Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen; Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 1996. – ISBN 3-86025-36-1
- [18] Adriano, D.C.: Trace elements in the terrestrial environment; New York: Springer Verlag, 1986. – ISBN 3-540-96158-5
- [19] Adriano, D.C.: Trace elements in the terrestrial environment; 2. Aufl., New York: Springer Verlag, 2001. – ISBN 0-387-98678-2
- [20] Schinner, F.; Sonnleitner, R.: Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik IV – Anorganische Schadstoffe. Berlin Heidelberg New York: Springer – Verlag, 1997. - ISBN 3-540-61027-8
- [21] Guertin, Jacques; Jacobs, James A.; Avakian, Cynthia P.: Chromium(VI) Handbook. Boca Raton London New York Washington, D.C.: CRC Press, 2005. – ISBN 1-56670-608-4
- [22] Norm ÖNORM S 2088-1:2004: Altlasten – Gefährdungsabschätzung für das Schutzgut Grundwasser.
- [23] Ludwig, Axel: Dissertation, Chrom(III) und Chrom(VI) in einer mit Gerbereischlamm belasteten Ackerfläche bei Weinheim; Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg; Heidelberg, 1996

- [24] Bartlett, R.J.; Kimble, J.M.: Behaviour of Chromium in Soils: I. Trivalent Forms. In: Soil Science Society of America: Journal of Environmental Quality, Volume 5, Number 4: Seiten 379-383 (1976); Madison, USA
- [25] Bartlett, R.J.; Kimble, J.M.: Behaviour of Chromium in Soils: II. Hexavalent Forms. In: Soil Science Society of America: Journal of Environmental Quality, Volume 5, Number 4: Seiten 383-386 (1976); Madison, USA
- [26] Bartlett, R.J.; James, B. R.: Behaviour of Chromium in Soils: III. Oxidation. In: Soil Science Society of America: Journal of Environmental Quality, Volume 8, Number 1: Seiten 31-35 (1979); Madison, USA
- [27] Bartlett, R.J.; James, B. R.: Behaviour of Chromium in Soils: V. Fate of Organically Complexed Cr(III) Added to Soil. In: Soil Science Society of America: Journal of Environmental Quality, Volume 12, Number 2: Seiten 169-172 (1983); Madison, USA
- [28] Bartlett, R.J.; James, B. R.: Behaviour of Chromium in Soils: VI. Interaction between Oxidation-Reduction and Organic Complexation. In: Soil Science Society of America: Journal of Environmental Quality, Volume 12, Number 2: Seiten 173-176 (1983); Madison, USA
- [29] Bartlett, R.J.; James, B. R.: Behaviour of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms. In: Soil Science Society of America: Journal of Environmental Quality Volume 12 Number 2: Seiten 177-181 (1983). Madison USA
- [30] Bittner, Martin: Dissertation, Speziation von Chrom in Böden durch Mitteldruck-Flüssigextraktion der Dithioat-Komplexe von Cr und anschließende Bestimmung mittels RP-HPLC in Verbindung mit verschiedenen spektrometrischen Bestimmungsmethoden; Universität Dortmund; Dortmund, 1999
- [31] Bartlett, R.J.; James, B.R.: Redox Chemistry of soil. In Advances in Agronomy Volumn 50: Seiten 151-208 (1983); Delaware, USA. – ISBN 0-387-98678-2
- [32] EG-Verordnung 440/2008: Verordnung zur Festlegung von Prüfmethode gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH); 30. Mai 2008
- [33] EG-Richtlinie 91/155/EWG: Silbermann Sicherheitsdatenblatt – Artikelbezeichnung 06300200, Natriumdichromat-Dihydrat; Stand: 07.07.2004

- [34] EG-Richtlinie 91/155/EWG: Roth Sicherheitsdatenblatt – Artikelbezeichnung T885, Calciumchlorid-Dihydrat; Stand: 19.07.2006
- [35] EG-Richtlinie 91/155/EWG: gwt Sicherheitsdatenblatt – Artikelbezeichnung 109060, Salzsäure; Stand: 18.02.2004
- [36] VO (EG) 1907/2006: Hedinger Sicherheitsdatenblatt, Natronlauge; Stand: 28.09.2007
- [37] EG-Richtlinie 91/155/EWG: Merck Sicherheitsdatenblatt – Artikelbezeichnung 100063, Essigsäure; Stand: 20.01.2004
- [38] EG-Richtlinie 91/155/EWG: Silbermann Sicherheitsdatenblatt – Artikelbezeichnung 06200200, Natriumacetat krist.techn.; Stand: 13.12.2007
- [39] Chimie generale On-Line; <http://chimge.unil.ch/De/ph/ressources/abdec.pdf>; Stand 27.04. 2009.
- [40] Merck KGaA: Chromat-Test zur Bestimmung von Chrom(VI) – Methodenbeschreibung; Darmstadt, 2005
- [41] Photometer (optische Messtechnik), <http://www.photometer.org>; Stand 27.04.2009
- [42] Lactan – Chemikalien und Laborgeräte Vertriebsgesellschaft m.b.H. & KG – Funktionsbeschreibung Photometer; Graz, 2002.

6.2 Abkürzungsverzeichnis

∂	partielle Ableitung
σ	Oberflächenspannung
θ	Bedeckungsgrad
Δ	Differenz
Θ	Kontaktwinkel
δ	Grenzschichtdicke
%	Prozent
<	kleiner als
>	größer als
\leq	kleiner gleich
\geq	größer gleich
III	dreiwertig
VI	sechswertig

§	Paragraph
°C	Grad Celsius
µg	Mikrogramm
A	Adsorptionsanteil
A ⁻	konjugierte Base
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid (Tonerde)
Al ₂ Si ₂ (OH) ₄	Kaolinit
Al _{0,1} Si _{3,9} O ₁₀ (OH) ₂	Motmorillonit
As	Arsen
b	Adsorptionskoeffizient
Be	Beryllium
BET	Brunnauer, Emmet, Teller
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
C	Materialkonstante
ca	cirka
C _{aquads}	Massenkonzentration der Substanz in der wässrigen Phase
C _B	Durchbruchkonzentration
C _E	Endkonzentration
C _i	Konzentration der Komponente i
C _j	Konzentration der Komponente j
C _o	Anfangskonzentration
C _s	Sättigungskonzentration
C _{S_{sor}}	Massenkonzentration der Substanz sorbiert am Boden
C ₂ H ₄ O ₂	Essigsäure
CaCl ₂	Calciumchlorid
Ca ²⁺	Calciumion (zweiwertig)
CEC	Cation exchange capacity
Cd	Cadmium
Co	Kobalt
Co ²⁺	Kobaltion (zweiwertig)
Cr	Chrom (metallisch)
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Dichromat
CrO ₄ ²⁻	Chromat
cm ³ /g	Kubikzentimeter pro Gramm
cm ³	Kubikzentimete
Cu	Kupfer
d	Schichtdicke
d.h.	das heißt

dm^3	Kubikdezimeter
D_L	Diffusionskoeffizient
E	Extinktion
EG	Europäische Gemeinschaft
ϵ	Extinktionskoeffizient
eq	im Gleichgewicht
Fe	Eisen (metallisch)
Fe(II)	zweiwertiges Eisen
Fe^{3+}	Eisenion (dreiwertig)
Fe_2O_3	Hämatit (Eisen(III)-oxid)
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$	Eisenoxidhydrat
$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	Chromit
G	freie Enthalpie, Kies
g	Gramm
h	Stunden
H_2O	Wasser
H_1	Adsorptionswärme
H_2	Kondensationswärme
HA	Säure
HCl	Salzsäure
Hg	Quecksilber
i	Bezeichnung für Komponente
j	Bezeichnung für Komponente
K	Kelvin
k_1, k_2	Konstanten
K_1, K_2, K_3, K_4, K_5	Lösungskonzentrationen
$K_1M - K_5M$	Mittelwerte der Lösungskonzentrationen
K_F	Freundlichkonstante
K_d	Verteilungskoeffizient
kg	Kilogramm
K_H	Henrykonstante
kJ	Kilojoule
K_L	Langmuirkonstante
l	Liter
M	Molarität
m	Masse, Meter
M^+	positives Ion
M^-	negatives Ion
m_0	Anfangsmasse
m^2	Quadratmeter
m^3	Kubikmeter

m^4	Meter hoch vier
Mn	Mangan (metallisch)
Mn^{2+}	Mangan zweiwertig
MnO_2	Mangandioxid
Mn_2O_3	Manganoxid
Mn_3O_4	Trimangantetroxid
$MnOOH$	Manganoxidhydroxid
m_A	Masse Feststoff
Me	Metall
Me_s	Metalle sorbiert
$Me_{gelöst}$	Metalle gelöst
m_{Me_s}	Masse der sorbierten Metalle
$m_{Me_{gelöst}}$	Masse der gelösten Metalle
mm_{sor}	Masse der Testsubstanz in einer Aliquote
M^{2+}	Metallion
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mmol	Millimol
$mmol/cm^3$	Millimol pro Kubikzentimeter
Mo	Molybdän
m_{soil}	Masse des Bodens
$m_{s_{sor}}$	Masse der sorbierten Testsubstanz
N	Newton
n	Stoffmenge, Freundlich Exponent
\dot{n}_F	molare Stromdichte
Na	Natrium
NaOH	Natronlauge
Ni	Nickel
OM	Organisches Material
p	Druck
p_0	Sättigungsdruck
p_o	Anfangsdruck
p_E	Enddruck
pH-Wert	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
pKa	Gleichgewichtskonstante der Säure
Pb	Blei
Pb^{2+}	Bleiion (zweiwertig)
q	Beladung
q_0	Anfangsbeladung
q_E	Endbeladung

q_i	Beladung der Komponente i
q_m	Maximalbeladung
R	Verteilungsquotient
R_D	Verteilungsquotient der Desorption
R_S	Verteilungsquotient der Adsorption
S	Sand
S-OH	Hydroxylgruppe des Minerals
$S-OH^+-CrO_4^{2-}$	Oberflächenkomplex
Sb	Antimon
SCA	Simplified Competitive Adsorption
Se	Selen
Sn	Zinn
T	Ton, Temperatur
T_0	Temperatur bei Sättigung
t, t_1 , t_2 , t_3 , t_4	Zeit
t_B	Durchbruchzeit
t_S	Durchbruchkonzentration
Ti	Titan
Tl	Thallium
TWV	Trinkwasserverordnung
V	Vanadium
V_{ads}	adsorbiertes Volumen
V_m	Volumen der Monoschicht
X	Steine
x, y, z	Variablen der Koordinatenachsen
z.B.	zum Beispiel
Zn	Zink
β	Kompressibilität
η	dynamische Viskosität
ρ	Dichte
ρ_s	Rohdichte der Feststoffphase

6.3 Tabellen

Tabelle 2.1: Austauschkoeffizienten für Schwermetalle zwischen Boden und Pflanzen [17, S.178].....	34
Tabelle 2.2: Halbzellenreaktionen für die Oxidation von Chrom und die Reduktion von Mangan [30, S.8] [26, S.33]	43
Tabelle 3.1: Boden-Lösungsverhältnisse	45
Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Proben der Versuchsreihe Sand.....	53



Tabelle 3.3: Zusammensetzung der Proben der Versuchsreihe Huminsäure.....	53
Tabelle 3.4: Zusammensetzung der Proben der Versuchsreihe Ton.....	53
Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Proben Mischungsversuches aus Sand, Huminsäure und Ton.....	54
Tabelle 3.6: Chrom(VI)-Konzentrationen.....	54
Tabelle 4.1: Analyseergebnisse von Sand bei einem pH-Wert von vier	62
Tabelle 4.2: Masse der Testsubstanz, gemessen in einer Aliquote zum Zeitpunkt t_j	63
Tabelle 4.3: Masse der am Boden während gewisser Zeitintervalle sorbierten Substanz	63
Tabelle 4.4: Sorption von Chrom(VI) an Sand bei einem pH-Wert von vier	64
Tabelle 4.5: Gleichgewichtskonzentrationender Testsubstanz im Boden (Sand, pH 4).....	66
Tabelle 4.6: Ergebnisse der Feuchtigkeitsbestimmung.....	68
Tabelle 4.7: Gleichgewichtskonzentrationen bei einem pH-Wert von vier nach 24h	78
Tabelle 4.8: Gleichgewichtskonzentrationen bei einem pH-Wert von sechs.....	79
Tabelle 4.9: Gleichgewichtskonzentrationen bei einem pH-Wert von acht	81

6.4 Abbildungen

Abbildung 2.1: Adsorptionsterminologie [1, S.10]	7
Abbildung 2.2: Darstellung des Adsorptionsgleichgewichts in Form der Isothermen, der Isobaren und der Isochoren [5, S.5].....	8
Abbildung 2.3: Isothermentypen.....	9
Abbildung 2.4: Adsorptionsvorgang	10
Abbildung 2.5: Freundlich Isotherme [10, S.408]	13
Abbildung 2.6: Langmuir Isotherme [10, S.408]	15
Abbildung 2.7: Henry Isotherme [10, S.408]	16
Abbildung 2.8: Adsorption von Metallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert [8, S. 221].....	17
Abbildung 2.9: Graphische Auswertung der BET-Isotherme.....	19
Abbildung 2.10: Kinetik der Adsorption	23
Abbildung 2.11: Diskontinuierliche Adsorption [1, S.16].....	25
Abbildung 2.12: Zeitlicher Verlauf der Adsorption im Festbettadsorber und Entstehung der Durchbruchskurve	26
Abbildung 2.13: Einteilung des Bodens nach Komponenten [4, S.22]	28
Abbildung 2.14: Einteilung der Korngrößenfraktion. Deutsche und amerikanische Nomenklatur [13, S.157]	29
Abbildung 2.15: Eh/pH-Diagramm für Chrom.....	38
Abbildung 2.16: Chromatadsorption für verschiedene Adsorbensmaterialien in Abhängigkeit vom pH-Wert [19, S.322].....	40
Abbildung 2.17: Redoxkreislauf für Chrom in Böden [30, S.7] [31, S.151-208]	42
Abbildung 3.1: Chromatlösung	49
Abbildung 3.2: Verdünnungsreihe der Chromatlösung	49
Abbildung 3.3: Getrockneter Sand	51

Abbildung 3.4: Getrocknete Huminsäure	52
Abbildung 3.5: Getrockneter Ton	52
Abbildung 3.6: Überkopfschüttler	55
Abbildung 3.7: Zentrifuge mit Behälter	56
Abbildung 3.8: Zentrifuge geschlossen	56
Abbildung 3.9: Färbung der Proben bei hohen Chromatkonzentrationen	57
Abbildung 3.10: Färbung der Proben bei niedrigen Chrom(VI)-Konzentrationen.....	57
Abbildung 3.11: Photometer.....	58
Abbildung 4.1: Verlauf des Sorptionsanteiles über die Zeit.....	64
Abbildung 4.2: Verlauf der Massenkonzentration über die Zeit.....	65
Abbildung 4.3: Sorptionsisotherme für Sand bei einem pH-Wert von 4	67
Abbildung 4.4: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K1) bei pH 4	69
Abbildung 4.5: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K2) bei pH 4	69
Abbildung 4.6: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K3) bei pH 4	70
Abbildung 4.7: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K4) bei pH 4	70
Abbildung 4.8: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K5) bei pH 4	71
Abbildung 4.9: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K1) bei pH 6	72
Abbildung 4.10: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K2) bei pH 6	72
Abbildung 4.11: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K3) bei pH 6	73
Abbildung 4.12: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K4) bei pH 6	73
Abbildung 4.13: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K5) bei pH 6	74
Abbildung 4.14: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K1) bei pH 8	75
Abbildung 4.15: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K2) bei pH 8	75
Abbildung 4.16: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K3) bei pH 8	76
Abbildung 4.17: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K4) bei pH 8	76
Abbildung 4.18: Sorptionsanteil und Massenkonzentration (K5) bei pH 8	77
Abbildung 4.19: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von vier	78
Abbildung 4.20: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von vier mit logarithmischen Skalen	79
Abbildung 4.21: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von sechs	80
Abbildung 4.22: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von sechs mit logarithmischen Skalen	80
Abbildung 4.23: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von acht.....	81
Abbildung 4.24: Sorptionsisothermen bei einem pH-Wert von acht mit logarithmischen Skalen	82
Abbildung 4.25: Sorption von Chrom(VI) an Sand	83
Abbildung 4.26: Sorption von Chrom(VI) an Huminsäure	83
Abbildung 4.27: Sorption von Chrom(VI) an Ton	84

6.5 Formeln

Formel (2.1): Allgemeine Form der Adsorptionsisotherme [1,S.9-10]	9
Formel (2.2): Verteilungsquotient (R) in kg kg ⁻¹ [8;S.218-219].....	12
Formel (2.3): Verteilungsquotient K _d [8;S.218-219]	12
Formel (2.4): Freundlich'sche Adsorptionsisotherme [1, S.10]	13
Formel (2.5): Linearisierte Freundlich-Isotherme [2,S.10].....	14
Formel (2.6): Langmuir Gleichung [2,S.11]	14
Formel (2.7): Linearisierte Langmuir Gleichung [2,S.11].....	15
Formel (2.8): Henry-Gleichung [2,S.10]	16
Formel (2.9): BET-Gleichung [11,S.29-31]	18
Formel (2.10): Berechnung der Materialkonstante der BET Gleichung [11, S.29-31].....	18
Formel (2.11): Vordere Term der Gleichung (2.10) [11,S. 29-31]	18
Formel (2.12): Druckverhältnis [11,S. 29-31]	18
Formel (2.13): Linearisierte BET-Gleichung [11, S.29-31]	18
Formel (2.14): Slynin-Frumkin (Temkin)-Isotherme [11, S.44].....	19
Formel (2.15): Volmer Isotherme [7, S.103]	20
Formel (2.16):Volmer-Isotherme (andere Form) [7, S.103]	20
Formel (2.17): Kelvin Isotherme [7, S.103].....	21
Formel (2.18): Adsorptionsgleichgewicht für Mehrstoffgemische [1, S.12]	21
Formel (2.19): Erstes Fick'sches Gesetz [1, S.14]	24
Formel (2.20):Diskontinuierliche Adsorption [1, S.15-16].....	25
Formel (2.21): Kationen-,Anionendesorption [19, S.39]	35
Formel (2.22): Kationen-,Anionenadsorption [19, S.39]	35
Formel (2.23): Oberflächenkomplexierungsreaktion [19, S.322]	39
Formel (2.24): Reduktion von sechswertigem Chrom mit Eisenionen [19, S.325].....	40
Formel (2.25): Oxidation des dreiwertigen Chroms mit Manganionen [19, S.325].....	41
Formel (2.26): Abbaureaktion eins [30, S.9].....	43
Formel (2.27): Abbaureaktion zwei [30, S.9]	43
Formel (2.28): Abbaureaktion drei [30, S.9]	43
Formel (3.1): Henderson-Hasselbalch-Gleichung	50
Formel (3.2): Volumen der benötigten Essigsäure	50
Formel (3.3): Masse des benötigten Natriumacetats	51
Formel (3.4): Lambert-Beersches Gesetz	58
Formel (4.1): Adsorbierte Masse für das erste Zeitintervall	60
Formel (4.2): Adsorbierte Masse für das zweite Zeitintervall	60
Formel (4.3): Adsorbierte Masse für das n-te Zeitintervall	60
Formel (4.4): Masse der Testsubstanz im Reaktor zu Beginn	61
Formel (4.5): Masse der in einer Aliquote zu einem gewissen Zeitpunkt gemessenen Substanz	61
Formel (4.6): Adsorptionsanteil in einem Zeitintervall	61
Formel (4.7): Adsorptionsanteil zu einem beliebigen Zeitpunkt	61



Formel (4.8): Gleichgewichtskonzentration im Boden65



Anhang

Im Folgenden sind die exakten Ergebnisse aller Versuche in tabellarischer Form dargestellt.

Versuchsreihe Sand (Verhältnis Boden/Lösung: 1/5)

pH 4

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	K ₁ [0,1 mg/l]			K ₂ [1,0 mg/l]			K ₃ [10 mg/l]			K ₄ [100 mg/l]			K ₅ [1000 mg/l]			KBP	KLP
	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M		
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,2	0,16	0,18	0,98	0,99	0,985	9,9	9,8	9,85	108	98	103	1100	1110	1105	0,06	<0,03
nach 2 h (t ₁)	0,2	0,14	0,17	0,96	0,94	0,95	10,1	10,1	10,1	105	96	101	1030	1080	1055	0,06	<0,03
nach 4 h (t ₂)	0,14	0,12	0,13	0,96	0,98	0,97	9,8	9,6	9,7	96	95	95,5	960	1021	990,5	0,06	<0,03
nach 6 h (t ₃)	0,13	0,12	0,125	0,97	0,98	0,975	9,6	9,6	9,6	94	95	94,5	960	980	970	0,06	<0,03
nach 24 h (t ₄)	0,11	0,13	0,12	0,97	0,97	0,97	8,8	9,6	9,2	116	95	95	970	950	960	0,06	<0,03



pH 6

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	K ₁ [0,1 mg/l]			K ₂ [1,0 mg/l]			K ₃ [10 mg/l]			K ₄ [100 mg/l]			K ₅ [1000 mg/l]			KBP	KLP
	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M		
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,24	0,24	0,24	1,06	1,04	1,05	10,2	9,8	10	106	98	102	1000	1140	1070	0,06	<0,03
nach 2 h (t ₁)	0,14	0,23	0,185	1,08	1,04	1,06	9,7	10,1	9,9	98	97	97,5	970	1140	1055	0,06	<0,03
nach 4 h (t ₂)	0,14	0,22	0,18	1,06	1,02	1,04	9,5	9,6	9,55	99	97	98	970	1150	1060	0,06	<0,03
nach 6 h (t ₃)	0,14	0,14	0,14	1,04	1,00	1,02	9,6	9,6	9,6	99	97	98	970	1140	1055	0,06	<0,03
nach 24 h (t ₄)	0,14	0,22	0,18	1,02	0,98	1,00	9,6	9,6	9,6	99	97	98	960	1140	1050	0,06	<0,03

pH 8

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	K ₁ [0,1 mg/l]			K ₂ [1,0 mg/l]			K ₃ [10 mg/l]			K ₄ [100 mg/l]			K ₅ [1000 mg/l]			KBP	KLP
	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M		
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,12	0,08	0,10	1,16	1,18	1,17	9,94	9,44	9,69	101	94	97	990	960	975	0,14	0,16
nach 2 h (t ₁)	0,14	0,10	0,12	1,20	1,04	1,12	9,66	9,16	9,41	100	92	96	950	940	945	0,14	0,14
nach 4 h (t ₂)	0,06	0,14	0,10	1,16	1,22	1,19	9,46	9,56	9,51	95	97	96	930	950	940	0,14	0,14
nach 6 h (t ₃)	0,04	0,10	0,07	1,14	1,04	1,09	9,44	9,54	9,49	91	93	92	920	940	930	0,14	0,16
nach 24 h (t ₄)	0,04	0,00	0,02	1,12	1,10	1,11	9,44	9,54	9,49	100	96	96	930	950	940	0,14	0,16



Versuchsreihe Huminsäure (Verhältnis Boden/Lösung: 1/20)

pH 4

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	K ₁ [0,1 mg/l]			K ₂ [1,0 mg/l]			K ₃ [10 mg/l]			K ₄ [100 mg/l]			K ₅ [1000 mg/l]			KBP	KLP
	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M		
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,34	0,28	0,31	0,76	0,64	0,7	8,6	9,2	8,9	102	97	99,5	1070	1040	1055	0,14	0,06
nach 2 h (t ₁)	0,18	0,18	0,18	0,22	0,24	0,23	1,1	8,6	4,85	42	36	39	780	730	755	0,14	0,14
nach 4 h (t ₂)	0,2	0,22	0,21	0,2	0,16	0,18	0,6	0,74	0,67	18	15	16,5	690	630	660	0,12	0,16
nach 6 h (t ₃)	0,16	0,19	0,175	0,18	0,14	0,16	0,14	0,2	0,17	1,4	1	1,2	430	390	410	0,12	0,14
nach 24 h (t ₄)	0,12	0,18	0,15	0,14	0,14	0,14	0,08	0,2	0,14	0,7	0,42	0,42	350	320	335	0,14	0,16



pH 6

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	K ₁ [0,1 mg/l]			K ₂ [1,0 mg/l]			K ₃ [10 mg/l]			K ₄ [100 mg/l]			K ₅ [1000 mg/l]			KBP	KLP
	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M		
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,14	0,18	0,16	1,10	1,10	1,10	9,84	10,14	9,99	103	99	101	1070	1000	1035	0,14	0,06
nach 2 h (t ₁)	0,12	0,14	0,13	0,34	0,88	0,61	8,24	8,34	8,29	91	80	85	890	940	915	0,16	0,06
nach 4 h (t ₂)	0,12	0,08	0,10	0,60	0,71	0,66	7,44	8,14	7,79	85	78	81	890	890	890	0,16	0,06
nach 6 h (t ₃)	0,08	0,08	0,08	0,54	0,50	0,52	5,84	6,34	6,09	77	64	70	840	810	825	0,16	0,06
nach 24 h (t ₄)	0,00	0,02	0,01	0,12	0,18	0,15	3,34	3,44	3,39	65	56	56	770	780	775	0,14	0,06

pH 8

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	K ₁ [0,1 mg/l]			K ₂ [1,0 mg/l]			K ₃ [10 mg/l]			K ₄ [100 mg/l]			K ₅ [1000 mg/l]			KBP	KLP
	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M		
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,1	0,06	0,08	0,96	0,92	0,94	10,96	10,76	10,86	98	96	97	930	950	940	0,16	0,1
nach 2 h (t ₁)	0,06	0,02	0,04	0,78	0,76	0,77	9,88	9,48	9,68	92	86	89	920	890	905	0,16	0,08
nach 4 h (t ₂)	0,04	0,04	0,04	0,72	0,68	0,7	8,5	8,5	8,5	87	81	84	910	880	895	0,14	0,06
nach 6 h (t ₃)	0,04	0,02	0,03	0,58	0,52	0,55	7,1	7,3	7,2	78	74	76	910	880	895	0,16	0,06
nach 24 h (t ₄)	0,02	0	0,01	0,28	0,3	0,29	5,1	4,6	4,85	71	58	58	900	870	885	0,18	0,06



Versuchsreihe Ton (Verhältnis Boden/Lösung: 1/10)

pH 4

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	K ₁ [0,1 mg/l]			K ₂ [1,0 mg/l]			K ₃ [10 mg/l]			K ₄ [100 mg/l]			K ₅ [1000 mg/l]			KBP	KLP
	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M		
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,2	0,12	0,16	0,6	0,65	0,625	9,1	9,1	9,1	112	94	103	860	810	835	0,14	0,4
nach 2 h (t ₁)	0,14	0	0,07	0,57	0,54	0,555	8,33	8,4	8,365	89	90	90	730	750	740	0,14	0,32
nach 4 h (t ₂)	0	0	0	0,45	0,38	0,415	7,8	8,2	8	88	88	88	710	740	725	0,12	0,4
nach 6 h (t ₃)	0	0	0	0,53	0,384	0,459	7,884	8,184	8,034	79	77	78	690	720	705	0,16	0,22
nach 24 h (t ₄)	0	0	0	0,45	0,318	0,383	7,868	7,568	7,718	79	77	77	680	690	685	0,14	0,23



pH 6

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	K ₁ [0,1 mg/l]			K ₂ [1,0 mg/l]			K ₃ [10 mg/l]			K ₄ [100 mg/l]			K ₅ [1000 mg/l]			KBP	KLP
	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M		
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,28	0,22	0,25	0,88	0,82	0,85	8,32	8,62	8,47	93	94	93	960	960	960	0,14	0,08
nach 2 h (t ₁)	0,24	0,16	0,20	0,72	0,78	0,75	7,90	8,00	7,95	86	85	85	920	910	915	0,16	0,10
nach 4 h (t ₂)	0,22	0,16	0,19	0,70	0,72	0,71	8,12	8,32	8,22	87	83	85	900	880	890	0,16	0,08
nach 6 h (t ₃)	0,16	0,12	0,14	0,68	0,70	0,69	7,92	7,92	7,92	86	82	84	890	890	890	0,14	0,08
nach 24 h (t ₄)	0,14	0,08	0,11	0,70	0,72	0,71	7,94	8,24	8,09	85	77	77	910	890	900	0,14	0,06

pH 8

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	K ₁ [0,1 mg/l]			K ₂ [1,0 mg/l]			K ₃ [10 mg/l]			K ₄ [100 mg/l]			K ₅ [1000 mg/l]			KBP	KLP
	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M		
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,14	0,16	0,15	0,9	0,86	0,88	8,9	8,8	8,85	96	92	94	980	970	975	0,12	0,1
nach 2 h (t ₁)	0,08	0,14	0,11	0,84	0,82	0,83	7,9	8,1	8	95	90	92	960	960	960	0,2	0,1
nach 4 h (t ₂)	0,04	0,22	0,13	0,72	0,72	0,72	8,48	8,08	8,28	86	84	85	950	940	945	0,2	0,12
nach 6 h (t ₃)	0,06	0,1	0,08	0,74	0,72	0,73	8,3	8,3	8,3	86	76	81	950	950	950	0,14	0,1
nach 24 h (t ₄)	0,06	0,04	0,05	0,72	0,7	0,71	7,28	8,08	7,68	86	78	78	940	930	935	0,14	0,12



Mischungsversuch (Verhältnis Boden/Lösung: 1/5)

pH 4

Zeit [h]/ Konzentration [mg/l]	K ₁ [0,1 mg/l]			K ₂ [1,0 mg/l]			K ₃ [10 mg/l]			K ₄ [100 mg/l]			K ₅ [1000 mg/l]			KBP	KLP
	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M	A	B	M		
t = 0 h (Anfangskonzentration)	0,1	0,18	0,14	0,98	1,08	1,03	9,6	9,1	9,35	101	102	102	1116	1116	1116	0,08	<0,03
nach 2 h (t ₁)	0,08	0,1	0,09	0,6	0,64	0,62	7,6	9,1	8,35	87	88	87,5	1000	1050	1025	0,1	<0,03
nach 4 h (t ₂)	0,08	0,08	0,08	0,5	0,5	0,5	6,9	7,2	7,05	90	84	87	990	1030	1010	0,08	<0,03
nach 6 h (t ₃)	0,08	0,08	0,08	0,38	0,36	0,37	6	6,4	6,2	85	75	80	980	1030	1005	0,08	<0,03
nach 24 h (t ₄)	0,06	0,06	0,06	0,1	0,06	0,08	2,9	2,6	2,75	72	64	68	960	1010	985	0,1	<0,03
nach 48 h (t ₅)	0,06	0,06	0,06	0,08	0,06	0,07	1,1	0,4	0,75	55	52	53,5	890	960	925	0,08	<0,03

