

Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser:

Analytik und Verfahrensentwicklung

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Chem. Axel Saft
geboren am 10.11.1969 in Hannover

1999

Referent: Prof. Dr. Gerold Wünsch

Korreferent: Prof. Dr. Karsten Levsen

Tag der Promotion: 19.07.1999

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	2
KURZZUSAMMENFASSUNG.....	6
ABSTRACT	6
1. EINLEITUNG UND LITERATURÜBERBLICK	8
1.1 ALLGEMEINE EINLEITUNG.....	8
1.2 ALTLASTEN.....	9
1.2.1 Einleitung	9
1.2.2 Begriffserläuterungen	9
1.2.3 Altablagerungen	10
1.2.4 Altstandorte	11
1.2.5 Ausbreitung der Schadstoffe in der Umwelt	12
1.2.6 Altlastenerkundung	16
1.3 RÜSTUNGSALTLASTEN	17
1.3.1 Einleitung	17
1.3.2 Begriffserläuterung	17
1.3.3 Allgemeines	18
1.3.4 Produktion von TNT.....	19
1.3.5 Rüstungsaltstandort WASAG Elsnig	20
1.3.6 Toxikologie	22
1.3.7 Migrationsverhalten von STV.....	23
1.3.8 Rüstungsaltlastensituation in Deutschland	24
1.4 GRUNDWASSERSANIERUNG.....	25
1.4.1 Sanierungsziele	26
1.4.2 Grundwassersanierungsverfahren.....	27
1.4.3 Entfernung von Sprengstoffkontaminationen	37
1.5 SPRENGSTOFFANALYTIK	39
1.6 ZUSAMMENFASSUNG UNDFORSCHUNGSBEDARF.....	42
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUM FLIEBBETTFILTER.....	44
TEIL A: ADSORPTIONSFILTER	44
2.1 ADSORBENTIEN	44
2.2 ADSORPTIONSGLEICHGEWICHTE.....	46
2.2.1 Isothermen von Einzelstoffen.....	47
2.2.1.1 Die Beschreibung von Einzelstoffisothermen nach Langmuir.....	47

2.2.1.2 Die Beschreibung von Einzelstoffisothermen nach Freundlich	50
2.2.2 <i>Isothermen von Mehrstoffgemischen</i>	51
2.2.2.1 Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten in Mehrstoffgemischen nach Butler und Ockrent.....	52
2.2.2.2 Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten in Mehrstoffgemischen nach Jain und Snoeyink.....	52
2.2.2.3 Theorie der ideal adsorbierten Lösung - IAS-Theorie	53
2.3 ADSORPTIONSKINETIK	55
2.3.1 <i>Filmdiffusion</i>	56
2.3.1.1 Experiment zur Bestimmung der Filmdiffusion.....	57
2.3.1.2 Gleichungen zur empirischen Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten	60
2.3.2 <i>Korndiffusion</i>	61
2.4 DURCHBRUCHKURVEN.....	63
TEIL B: FLÜSSIG-EXTRAKTION.....	65
2.5 DAS STANDARD-MPPE-VERFAHREN.....	65
2.6 NERNST'SCHES VERTEILUNGSGESETZ.....	67
2.7 AUSSALZEFFEKT.....	68
2.8 KINETIK DER EXTRAKTION.....	69
2.9 DURCHBRUCHKURVEN.....	74
3. EXPERIMENTELLES.....	76
TEIL A: ADSORPTION.....	76
3.1 AUFNAHME VON ADSORPTIONSISOTHERMEN.....	76
3.1.1 <i>Variation des L/m-Verhältnisses</i>	77
3.1.2 <i>Variation der Ausgangskonzentration C_0</i>	78
3.2 BESTIMMUNG DER FILMDIFFUSION.....	80
3.3 BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENDIFFUSION.....	82
3.4 AUFNAHME VON DURCHBRUCHKURVEN.....	84
3.5 REGENERATIONSEXPERIMENTE.....	85
TEIL B: FLÜSSIG-EXTRAKTION.....	86
3.6 BESTIMMUNG VON VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN.....	86
3.7 AUFNAHME VON DURCHBRUCHKURVEN UND REGENERATIONSPROFILIEN	90
3.8 UV-ÜBERWACHUNG	90
4. ERGEBNISSE.....	92
ERGEBNISSE TEIL A: ADSORPTION AN POLYMERHARZEN.....	94
4.1 ADSORPTIONSGLEICHGEWICHTE.....	95
4.1.1 <i>Vergleich der Bestimmungsmethoden</i>	95
4.1.2 <i>Einzelstoffisothermen</i>	97
4.1.2.1 Lewatit OC 1066	98

4.1.2.2 Lewatit EP 63	98
4.1.2.3 Amborsorb 563.....	99
4.1.2.4 Zusammenfassung.....	100
<i>4.1.3 Adsorptionsisothermen aus Mehrstoffgemischen</i>	<i>100</i>
4.1.3.1 Lewatit OC 1066	100
4.1.3.2 Lewatit EP 63	101
4.1.3.3 Amborsorb 563.....	103
4.2 KINETIK	104
4.2.1 Filmdiffusion.....	105
4.2.2 Diffusion im Inneren des Korns: Oberflächendiffusion	109
4.3 DURCHBRUCHKURVEN.....	109
4.4 REGENERATIONSPROFILE	116
4.5 ZUSAMMENFASSUNG TEIL A	118
ERGEBNISSE TEIL B: FLÜSSIG-EXTRAKTION	120
4.6 VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN	121
4.6.1 Berechnete Verteilungskoeffizienten	121
4.6.2 Überprüfung der OECD-Methode	122
4.6.3 Experimentell ermittelte Verteilungskoeffizienten und Vergleich mit den Berechnungen	122
4.6.4 Aussalzeffekt	124
4.7 ÜBERWACHUNG MIT UV/VIS-DURCHFLUßZELLE.....	127
4.7.1 Lösemitteluntergrund.....	128
4.7.2 Störung durch Lösemittelbläschen.....	130
4.7.3 Aufnahme von Durchbruchkurven mit der UV/VIS-Durchflußzelle	131
4.7.4 Realproben mit der UV/VIS-Durchflußzelle	132
4.8 BESTIMMUNG VON DURCHBRUCHKURVEN MIT DER HPLC-UV.....	134
4.9 BERECHNUNG DES STOFFDURCHGANGSKOEFFIZIENTEN	136
4.10 VERGLEICH VON EXPERIMENTELL ERMITTELTEN UND BERECHNETEN DURCHBRUCHKURVEN	137
4.11 DURCHBRUCHKURVEN MIT REALWASSER.....	140
4.12 AUFNAHME VON REGENERATIONSPROFILIEN.....	143
4.13 ZUSAMMENFASSUNG FLÜSSIG-EXTRAKTION.....	146
ERGEBNISSE TEIL C:.....	146
4.14 VERFAHRENSTECHNISCHES MPPE-GESAMTKONZEPT	146
4.15 TNT-ABBAU IN LÖSEMITTEL 4.....	149
5. DISKUSSION UND AUSBLICK.....	150
6. LITERATURVERZEICHNIS.....	152
7. ANHANG	167

DANKSAGUNG.....	172
ERKLÄRUNG ZUR DISSERTATION.....	173

Kurzzusammenfassung

Schlagworte:

Wasseraufreinigung, Explosivstoffe, Adsorption, Extraktion

Von Rüstungsaltslasten gehen vielerorts Gefahren für die Umwelt und den Menschen aus. Insbesondere das Grundwasser ist an Rüstungsaltsstandorten durch sprengstofftypische Verbindungen belastet. Zur Sanierung des kontaminierten Wassers fehlt es an leicht regenerierbaren Aufreinigungsverfahren.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei solcher Verfahren im Labormaßstab entwickelt. Zum einen wurden die Adsorptions- und Regenerationseigenschaften von polymeren Adsorberharzen untersucht und zum anderen ein Standard-Flüssig-Extraktionsverfahren so modifiziert, daß es für die Entfernung von sprengstofftypischen Verbindungen aus Wasser einsetzbar ist.

Während das Flüssig-Extraktionsverfahren nur für die Grundwassersanierung an Rüstungsaltsstandorten geeignet ist, an denen kein Hexogen oder Oktogen produziert wurde, ist das Adsorptionsverfahren universell einsetzbar und zeigt eine effektivere Abreicherung der sprengstofftypischen Verbindungen als die Flüssig-Extraktion. Beide Verfahren sind gut regenerierbar. Für die Konstruktion von Pilotanlagen in größerem Maßstab ist für beide Verfahren die Grundlage geschaffen worden.

Abstract

Keywords:

water treatment, explosives, adsorption, extraction

Former ammunition plants endanger the environment and mankind at many sites. Especially the groundwater at former ammunition plants is contaminated by explosives and related compounds. For sanitation of the contaminated water there is a lack of water treatment processes that are easy to regenerate.

In the present thesis two of such processes were developed at laboratory scale. On the one hand the adsorption and regeneration properties of polymer adsorbents were examined and on the other hand a standard liquid extraction process was modified in a way that it is applicable to the removal of explosives and related compounds from water.

While the liquid extraction process is only suitable for groundwater sanitation at former ammunition plant sites where no RDX and HMX was produced, the adsorption process is universally applicable and shows more effective removal of explosives and related compounds than the liquid extraction. Both processes are easy to regenerate. For the construction of pilot plants at a larger scale the fundamentals were created for both processes.

1. Einleitung und Literaturüberblick

1.1 Allgemeine Einleitung

Von Altlasten gehen vielerorts Gefahren für die Umwelt und den Menschen aus. Insbesondere das Grundwasser ist durch Altlasten bedroht. Ziel von Sanierungen ist es, die von Altlasten ausgehenden Gefahren auf ökologisch verträgliche Art abzuwehren bzw. zu beseitigen. Dabei müssen ökonomische Prinzipien die Handlungsgrundlage sein. Eine Totalsanierung aller Altlasten ist aus finanzieller Sicht in den meisten Fällen nicht möglich.

Das Kapitel 1 arbeitet den dieser Arbeit zugrunde liegenden Forschungsbedarf heraus. In dieser Arbeit wurden zwei ökonomisch-ökologische Verfahren zur Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser entwickelt. Das Problem der mit Sprengstoffen kontaminierten Grundwässer wird in den Gesamtkomplex Altlasten eingeordnet. Zu diesem Zweck werden die wichtigsten Aspekte der Altlastenproblematik im allgemeinen und der Rüstungsaltlastenproblematik im speziellen erläutert und die Situation in Deutschland anhand von statistischen Erhebungen der Behörden dargestellt. Auf das Ausbreitungsverhalten der Schadstoffe in der Umwelt wird ebenso eingegangen wie auf die Toxikologie der sprengstofftypischen Verbindungen. Das ehemalige Produktionsgelände der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff AG in Elsnig dient dabei als typisches Beispiel für einen Rüstungsaltstandort.

Die Bandbreite bekannter Grundwassersanierungsverfahren wird in Kapitel 1.4 veranschaulicht. Nicht alle Verfahren können auf sprengstofftypische Verbindungen übertragen werden. Für die Entwicklung und Überwachung neuer Sanierungsverfahren zur Aufreinigung sprengstoffkontaminierter Grundwässer ist eine verlässliche Sprengstoffanalytik ein unerlässliches Instrument. Einen Überblick über die in der Literatur erwähnten Analyseverfahren gibt deshalb Kapitel 1.5.

1.2 Altlasten

1.2.1 Einleitung

Nach einer begrifflichen Einführung beschreibt der Abschnitt „Altablagerungen“ typische Hausmüll- und Bauschuttaltlasten. Auf Altstandorte wird nur kurz eingegangen. Einen Schwerpunkt bildet nachfolgend die Beschreibung der Ausbreitung der Schadstoffe in die Umwelt. Im Abschnitt „Altlastenerkundungspläne“ wird abschließend gezeigt, wie Altlasten im allgemeinen untersucht und erkundet werden.

1.2.2 Begriffserläuterungen

Zunächst seien die Begriffe Altlasten, Altablagerungen und Altstandorte erläutert, so wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

Der Ausdruck Altlasten ist der Überbegriff für Altablagerungen und Altstandorte. Unter Altlasten werden alle in der Vergangenheit begründeten Umweltbelastungen verstanden. Die Umweltbelastungen wurden dabei durch menschliche Aktivitäten hervorgerufen. Insbesondere von kontaminierten Böden und belastetem Grundwasser gehen dabei Gefahren für den Einzelnen und die Allgemeinheit aus. Man unterscheidet Altablagerungen und Altstandorte:

Altablagerungen sind stillgelegte Abfallentsorgungsanlagen. Dazu zählen neben behördlichen Deponien auch illegale Entsorgungen von Schadstoffen in der Umwelt.

Altstandorte sind Betriebsflächen oder andere Grundstücke, auf denen mit umweltgefährdenden Stoffen umgegangen wurde, soweit diese Flächen gewerblichen Zwecken dienten oder im Rahmen wirtschaftlicher Unternehmungen Verwendung fanden. Als Beispiele seien Kokereien und andere Chemiebetriebe, Munitionsfabriken aber auch Gewerbe- und Dienstleistungsbetriebe wie Tankstellen und chemische Reinigungen genannt.

Altlasten können den Boden, das Grundwasser, Oberflächenwasser und die Luft belasten. Die häufigsten Fälle sind Boden- und Grundwasserbelastungen. Über den Boden können die Schadstoffe durch Pflanzen in die tierische und menschliche

Nahrungskette gelangen. Ein besonderes Gefährdungspotential geht von kontaminierten Grundwässern aus, die zur Trinkwasserversorgung verwendet werden.

In der Bundesrepublik Deutschland sind über 140.000 Altlastenverdachtsflächen von den Behörden erfaßt, wobei 56% auf Altablagerungen und 44% auf Altstandorte entfallen.

1.2.3 Altablagerungen

Altablagerungen emittieren je nach ihrer Herkunft unterschiedliche Arten und Mengen von Stoffen. Aus Erhebungen des Statistischen Bundesamtes geht hervor, daß Hausmüll und Bauschutt etwa 90% des Abfalls in der Bundesrepublik ausmachen. Dieser Prozentsatz kann auch für die Zeiten, in denen die meisten Ablagerungen entstanden sind, angenommen werden. Da es in früheren Zeiten an Entsorgungsmethoden mangelte, sind fast alle Abfälle zur Deponierung gelangt. Dies bedeutet, daß heute Altablagerungen zu 90% aus Hausmüll und Bauschutt bestehen - mit einem 10%igen Anteil an Gewerbe- und Industriemüll. Die bedeutsamen Mengen an organischem und damit abbaubarem Material im Hausmüll bewirken, daß praktisch jede Altablagerung einen Bioreaktor darstellt, in dem bestimmte Reaktionsphasen durchlaufen werden. Unter meist anaeroben, reduktiven Bedingungen entstehen eine Vielzahl organischer Verbindungen oder Endprodukte wie Kohlendioxid, Methan, Wasser oder Ammoniak, die in die Umwelt emittiert werden. In den Sickerwässern von Hausmülldeponien befindet sich eine äußerst komplexe Matrix aus anorganischen und organischen Salzen, sowie organischen Stickstoff-, Schwefel- und Phosphor-Verbindungen, Komplexverbindungen und huminstoffähnlichen Substanzen.

Während die anorganischen Komponenten analytisch meist einzeln erfaßt werden, werden die organischen Komponenten über Summenparameter wie TOC (engl. total organic carbon) und DOC (engl. dissolved organic carbon), BSB (biochemischer Sauerstoffbedarf) oder CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) bestimmt.

Die Summenparameter können jedoch nur als Orientierung dienen. Ihre toxikologische Aussagekraft ist beschränkt. Für die Abschätzung von

Gefährdungspotentialen sind Einzelstoffbestimmungen nötig. Eine Einzelstoffbestimmung gestaltet sich aufgrund der Vielzahl von Abbauprodukten und Metaboliten schwierig. Kerndorff et al. zeigen, daß in Grundwasserabströmen von Altablagerungen nur 15 Substanzen eine Nachweishäufigkeit von mehr als einem Prozent haben [1]. Einen Überblick über diese Hauptkontaminanten gibt nachfolgende Tabelle:

Tabelle 1: Hauptkontaminanten bei Grundwasserschadensfällen

Rangfolge	Hauptkontaminanten
1	Tetrachlorethan
2	Trichlorethen
3	cis-1,2-Dichlorethen
4	Benzol
5	Vinylchlorid
6	Trichlormethan
7	1,1,1-Trichlorethan
8	Xylol
9	trans-1,2-Dichlorethen
10	Toluol
11	Ethylbenzol
12	Dichlormethan
13	Dichlorbenzol
14	Chlorbenzol
15	Tetrachlormethan

1.2.4 Altstandorte

Anders als bei Altablagerungen, deren Entstehung weitgehend einheitlich durch Hausmüll und Bauschutt bedingt ist, wird bei Altstandorten Art, Menge und Vielfalt der Kontamination durch historische, standort- und produktionsspezifische Faktoren bestimmt. Eine ehemalige Sprengstofffabrik wird ein anderes Emissionsspektrum haben als eine stillgelegte Kokerei. Die Emissionen stellen praktisch eine Art

Fingerabdruck des jeweiligen Altstandortes dar. Man kann sich deshalb bei Erkundungen auf typische Stoffgruppen und Einzelverbindungen beschränken, die mit erhöhter Wahrscheinlichkeit am Altstandort anzutreffen sind. Zuordnungen von Stoffgruppen und Einzelverbindungen zu typischen Branchen werden von Kinner et al. und Wise et al. gemacht [2, 3].

1.2.5 Ausbreitung der Schadstoffe in der Umwelt

Bei der Altlastenerkundung spielt neben der Kenntnis der Herkunft der Altablagerung und der Produktionsweise des Altstandortes auch die Kenntnis des Schadstofftransportes in der Umwelt eine wichtige Rolle.

Die Ausbreitung der Schadstoffe einer Altlast in den Boden und das Grundwasser beruht in der Regel auf Auswaschungen durch Regen. Die Sickerwässer, mit den in ihnen gelösten Stoffen gelangen zunächst in die tieferen ungesättigten Bodenschichten und schließlich in die gesättigte Zone des Grundwassers, von dem sie dann weiter transportiert werden. Einflußfaktoren der Ausbreitung der Schadstoffe sind a) die spezifischen Eigenschaften der Kontaminanten und b) die hydrogeologischen Gegebenheiten der Altlast.

Zunächst sollen die stoffspezifischen Einflüsse auf die Schadstoffausbreitung qualitativ beschrieben werden. Danach folgt ein quantitatives Bewertungsmodell der stoffspezifischen Eigenschaften bezüglich der Grundwassergängigkeit. Daran wird deutlich, welche Stoffeigenschaften für eine Bewertung des Ausbreitungsverhaltens herangezogen werden können.

Große Kontaminationsherde, hohe Wasserlöslichkeit und Persistenz der Kontaminanten begünstigen eine langanhaltende, schnelle bzw. weitreichende Kontaminationsausbreitung in Boden und Grundwasser. Sind dagegen nur geringe Mengen an Kontaminanten, geringe Löslichkeit in Wasser und gute Abbaubarkeit gegeben, so hält sich die Schadstoffausbreitung in Grenzen.

Ein besonderes Ausbreitungsverhalten zeigen einige leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Trichlorethylen, Perchlorethylen) und Kohlenteere. Sie sind in Wasser schlecht löslich. Trotzdem gelangen sie aufgrund ihrer hohen Dichte und

geringer Viskosität schnell durch die ungesättigte Zone zum Grundwasserleiter. Weil sie eine höhere Dichte als Wasser haben, bilden sie an den undurchlässigen Schichten am Boden des Grundwasserleiters reine Lösemittelphasen aus. Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe hoher Dichte sickern sogar durch wasserundurchlässige Tonschichten und Beton in tiefere Grundwasserstockwerke. Sie stellen aufgrund ihrer hohen Mobilität und Persistenz eine besondere Gefahr für die Umwelt dar.

Gelangen Chlorkohlenwasserstoffe geringerer Dichte oder Treibstoffe zu wasserführenden Schichten, so bilden sie dort aufgrund ihrer geringeren Dichte als Wasser schwimmende Lösemittellinsen auf dem Aquifer. In den meisten Fällen ist eine hydraulische Sanierung durch Abpumpen möglich.

Von Kerndorff et al. werden eine quantitative Bewertung der Grundwasserkontaminanten durch Einführung eines Grundwassergängigkeitspotentials vorgeschlagen [4]. Im folgenden soll nur auf organische Substanzen eingegangen werden. Es existiert aber auch ein Bewertungsmodell für anorganische Substanzen.

Das Grundwassergängigkeitspotential ist eine als Zahlenwert ausgedrückte Stoffeigenschaft und ergibt sich aus dem Produkt von Transferpotential und Persistenzpotential.

Das Transferpotential berücksichtigt für organische Substanzen das Mobilitätspotential (Wasserlöslichkeit und Dampfdruck) und das Akkumulationspotential (Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient für die Bioakkumulation; χ -Index für die Geoakkumulierbarkeit). Nach bestimmten Normierungsschritten und geeigneter multiplikativer Verknüpfung der Stoffkennzahlen ergibt sich das Transferpotential als Mittelwert von Mobilitätspotential und Akkumulationspotential. Die Bewertungszahl des Transferpotentials liegt aufgrund der Normierungen zwischen 1 und 100.

Für das Persistenzpotential wird die abiotische Abbaubarkeit einer chemischen Substanz über den CSB und die biotische Abbaubarkeit über den BSB abgeschätzt. BSB- und CSB-Werte werden als Prozentsatz des theoretisch möglichen Abbaus angegeben. Nach Subtraktion von 100 und Betragbildung erhält man hohe Bewertungszahlen für hohe Persistenzen. Der Mittelwert der so erhaltenen CSB-

und BSB-Kennzahlen ergibt das Persistenzpotential. Die folgende Tabelle zeigt einige Grundwassergängigkeits-, Transfer- und Persistenzpotentiale:

Tabelle 2: Einige errechnete Grundwassergängigkeitspotentiale [4]

Substanz	Transferpotential	Persistenzpotential	Grundwassergängigkeitspotential
1,1,2-Trichlorethan	68,9	73	5030
1,2-Dichlorethan	78,2	64	5005
Trichlormethan	78,9	47	3708
1,4-Dichlorbenzol	41,5	75	3113
Toluol	58,0	31	1798
Benzol	67,7	18	1219
Ethylbenzol	49,1	13	938
Phenol	59,7	1	60
Naphthalin	33,0	1	33

Es wird deutlich, daß chlorierte Kohlenwasserstoffe sehr hohe und Aromaten wie z.B. Toluol und Benzol relativ hohe Grundwassergängigkeitspotentiale aufweisen, während bei Phenol und Naphthalin eine weite Schadstoffausbreitung eher unwahrscheinlich ist.

Aber nicht nur die Stoffeigenschaften der Kontaminanten, sondern auch die hydrogeologische Beschaffenheit der Umgebung, wie z.B. das Rückhaltevermögen des Bodens und die Eigenschaften des Grundwasserleiters, beeinflussen den Schadstofftransport.

Kiese und Sande sind durchlässige Böden. Sie zeigen nur ein geringes Rückhaltevermögen gegenüber Schadstoffen. Hohes Rückhaltevermögen zeigen dagegen bindige, schluffig-tonige Böden. In diese Böden dringt das Sickerwasser nur langsam ein. Die Kontaminanten werden an den Bodenpartikeln besser adsorbiert. Solche Böden geben eine längere Reaktionszeit für Sanierungsmaßnahmen bei Schadensfällen.

Je nach hohem oder niedrigem Grundwasserstand ist der Weg vom Kontaminationsherd zum Aquifer unterschiedlich lang und beeinflusst damit die Stoffausbreitung. Für die weitere Ausbreitung der Schadstoffe im Grundwasserleiter selbst ist neben dessen geologischer Beschaffenheit auch die Grundwasserströmungsgeschwindigkeit maßgebend.

Die Niederschlagsmenge hat ebenfalls einen Einfluß auf den Kontaminationsgrad von Boden und Grundwasser. Fällt kein Regen, so können Schadstoffe nicht ausgewaschen werden. Übermäßiger Regen dagegen führt zur Auswaschung bei gleichzeitiger Verdünnung.

In vielen Fällen ist es für eine Gefährdungsabschätzung nötig, Voraussagen treffen zu können, ob und wie schnell sich eine Kontamination z.B. in Richtung eines Trinkwasserschutzgebietes ausbreitet. Hierzu sind eine Vielzahl von mathematischen Modellen zur Beschreibung des Schadstofftransportes entwickelt worden [5-8].

Oft ist es jedoch nicht möglich, die komplizierten hydrogeologischen Besonderheiten in gewünschtem Maße zu berücksichtigen, so daß Grundwassermeßstellen in vielen Fällen die sicherere Alternative zur Überwachung der Ausbreitung darstellen.

Die Matrix Luft kann durch Deponiegase von Altablagerungen beeinflusst werden. Da es sich meistens um Faulgase von Hausmülldeponien handelt, tritt in erster Linie Geruchsbelästigung durch organische Schwefelverbindungen, Schwefelwasserstoff und Esterverbindungen auf, die schon in geringsten Konzentrationen vom menschlichen Geruchssinn wahrgenommen werden können. Eine akute Gesundheitsgefährdung besteht dabei in der Regel nicht.

Die Faulgase Kohlendioxid und Methan treten in wesentlich höheren Konzentrationen auf. Sie können sich durch Migration im Untergrund in Schächten, Kanälen, Kellern oder schlecht belüfteten Räumen anreichern und zu Erstickungsgefahr bzw. Verpuffungen oder Explosionen führen. Als durchschnittliche Entgasungszeit von Deponien werden 20 bis 25 Jahre angenommen.

1.2.6 Altlastenerkundung

Die einzelnen Bundesländer haben verschiedene Programme und Leitfäden zur Erkundung von Altlasten entworfen. Sie bedienen sich unterschiedlichen Vokabulars. Doch lassen sich alle Modelle im wesentlichen in vier Phasen gliedern:

- Historische Erhebung oder Ersterfassung in einer Verdachtsflächendatei
- Historisch deskriptive, beprobungsfreie Erkundung
- Technische Erkundung
- Sicherung und Sanierung

Die Ersterfassung hat zum Ziel, möglichst alle Verdachtsflächen zu ermitteln.

Die historisch deskriptive Phase beinhaltet das Zusammentragen aller bekannten Fakten zu einer altlastverdächtigen Fläche. Das Auswerten von Kartenmaterialien, Luftbildaufnahmen und die Ermittlung von Produktionsweisen und Informationen über Sicherheits- und Entsorgungseinrichtungen am Standort gehören ebenso dazu wie Personenbefragungen und Standortbegehungen. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse kann eine Eingrenzung der potentiell kontaminierten Bereiche vorgenommen werden. Dies erlaubt in der technischen Erkundungsphase eine gezielte Beprobung. Zusammen mit den chemischen Analysen und geophysikalischen Untersuchungen können numerische Modelle helfen, die Schadstoffausbreitung zu ermitteln, um dann die optimale Sicherungs- oder Sanierungsstrategie zu finden, falls dies nach eingehender Gefährdungsabschätzung nötig sein sollte.

Die Phase der Sicherung und Sanierung hat schließlich die Beseitigung der von der Altlast ausgehenden Gefährdung der Schützgüter zum Ziel. Das Erreichen des formulierten Sanierungsziels muß belegt werden.

1.3 Rüstungsaltslasten

1.3.1 Einleitung

Nach der genauen Erläuterung des Begriffes der Rüstungsaltslasten beschreibt der Abschnitt „Allgemeines“ die besonderen Gegebenheiten von Rüstungsaltsstandorten im Vergleich zu anderen Industriestandorten. Diese allgemeinen Aussagen werden nachfolgend am Beispiel des Rüstungsaltsstandortes WASAG Elsnig und in einem kurzen Abschnitt zur TNT-Produktion konkretisiert. Die Abschnitte Toxikologie und Migrationsverhalten sind für das Verständnis der Rüstungsaltslastenproblematik essentiell. Der letzte Abschnitt gibt in Zahlen einen Überblick über die Rüstungsaltslastensituation in Deutschland.

1.3.2 Begriffserläuterung

Der Begriff Rüstungsaltslasten läßt sich auf unterschiedliche Art und Weise definieren. Allgemein können Rüstungsaltslasten als Altlastenerbe der beiden Weltkriege angesehen werden. Das Umweltbundesamt bezeichnet Rüstungsaltslasten als Altlasten, bei denen die Gefährdungen von Boden-, Wasser- und Luftverunreinigungen durch Chemikalien von chemischen Kampfmitteln ausgehen [9]. Damit handelt es sich bei den kontaminationsauslösenden Stoffen um:

- Sprengstoffe
- chemische Kampfstoffe, wie z.B. Giftgase
- Brand-, Nebel- und Rauchstoffe
- Chemikalien, die den Kampfmitteln zur Modifikation zugesetzt wurden
- produktionsbedingte Vor-, Neben- und Abfallprodukte
- Rückstände aus der Vernichtung chemischer Kampfmittel

Martinetz unterscheidet hingegen zwischen Rüstungsaltslasten im engeren Sinne, wie sie das Umweltbundesamt beschreibt, und militärtechnischen Altlasten

(Rüstungsaltposten im weiteren Sinne), die auch die in militärischen Bereichen vorkommenden mineralölkontaminierten Standorte wie Tanklager, Tankstellen, Flugplätze, Erprobungsstellen und Manövergelände berücksichtigen [10]. Ihr Gefährdungspotential ist qualitativ deutlich geringer als das der Rüstungsaltposten im engeren Sinne. Rein zahlenmäßig stellen die militärtechnischen Altposten jedoch den Großteil der Rüstungsaltposten im weiteren Sinne dar.

1.3.3 Allgemeines

Rüstungsaltposten aus dem zweiten Weltkrieg stellen auch heute noch eine große Gefährdung für die Umwelt und unter Umständen für den Menschen dar. Im Vergleich zu anderen Industriestandorten sind Rüstungsaltpostenstandorte als besonders gefährlich einzustufen. Dieses soll im folgenden Abschnitt erläutert werden.

Im zweiten Weltkrieg wurden hunderttausende Tonnen Sprengstoff produziert. Dies geschah unter Kriegsbedingungen. Die Produktion hatte absoluten Vorrang vor Umweltschutz und Arbeitssicherheit. Es wurden Anlagen in Betrieb genommen, ohne die notwendigen Sicherheits- und Entsorgungseinrichtungen fertiggestellt zu haben. Produktionsbedingte Explosionen während der Herstellung waren die Folge. Hochgiftige Abwässer flossen dementsprechend ungereinigt in Bäche und Flüsse. Vielerorts wurden Abwässer auch durch sogenannte Schluckbrunnen in den Untergrund verpreßt. Fehlchargen wurden auf offenen Brandplätzen verbrannt, feste Abfälle auf ungesicherten Halden der Werksgelände deponiert. Dies ist insbesondere unter Berücksichtigung der Toxizität, Mobilität und Persistenz der sprengstofftypischen Verbindungen (STV) in der Umwelt besonders bedenklich.

Aus Gründen der Tarnung wurden für die Rüstungsbetriebe waldreiche Gebiete bevorzugt. Darüber hinaus lagen die Rüstungskomplexe in grundwasserreichen Gebieten, um die für die Produktion benötigten Mengen an Wasser bereitstellen zu können. Vielerorts gewinnen die Wasserwerke heute Trinkwasser aus diesen Arealen. Gegen Ende des Krieges nahmen feindliche Bombenangriffe zu. Damit verbundene Leckagen drangen ebenfalls ungereinigt in die Umwelt. 1945 wurden bei Aufgabe der Werke durch die Betreiber Kampfmittel verschleppt oder un kartiert verkippt. Viele Anlagen wurden nach Kriegsende durch die Alliierten nicht

fachgerecht entmilitarisiert oder gesprengt. Chemikalien wurden auf diese Weise unkontrolliert entsorgt und unter Trümmern begraben. Eine Rekonstruktion der ehemaligen Sprengstofffabriken gestaltet sich dementsprechend schwierig. Oft sind Kontaminanten an unverdächtigen Orten zu finden.

1.3.4 Produktion von TNT

Schon eine kurze Beschreibung der Produktionsweise von TNT macht die Bandbreite der verwendeten Chemikalien und die großen Mengen entstandener Neben- und Zwischenprodukte deutlich, die auf dem Gelände einer ehemaligen Sprengstofffabrik gefunden werden können.

Die mengenmäßig wichtigste Stoffgruppe bei Rüstungsaltslasten bilden die Sprengstoffe, wobei 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) der bei weitem am häufigsten eingesetzte Sprengstoff im zweiten Weltkrieg war. Hier einige Jahresproduktionszahlen aus dem Deutschen Reich:

1936	25 000	Tonnen Sprengstoff
1943	240 000	Tonnen Sprengstoff
1945	380 000	Tonnen Sprengstoff

Die Sprengstoffproduktion wurde im zweiten Weltkrieg bis 1945 ständig gesteigert. Besonders in den letzten Jahren wurden aufgrund von Rohstoffknappheit unreinere Ausgangsstoffe oder andere Verfahren zur Produktion herangezogen.

Das klassische Verfahren ist das Einwirken von Nitriersäure (Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure) auf Toluol. Das Toluol wird dabei über die Mono- und Dinitrotoluole zum Trinitrotoluol nitriert. Das Produkt wird mit wäßriger Natriumcarbonat- oder Natriumsulfidlösungen gewaschen. Die Nitriersäure muß mit großen Mengen Wasser vom Endprodukt entfernt werden. Als Nebenprodukte sind u.a. Nitrokresole, Nitrobenzoesäuren, Nitrobenzoesulfonsäuren und Trinitrobenzole zu erwarten.

Zur Produktion nach diesem Verfahren benötigt man für eine Tonne TNT:

500 kg Toluol
2000 kg Oleum
1000 kg konz. Salpetersäure

Andere Verfahren beruhen auf der Nitrierung von Phenol-2- und Phenol-4-sulfonsäure bzw. Phenol-2,4-disulfonsäure oder auf der Nitrierung von Chlorbenzol zu 2,4-Dinitrochlorbenzol, das nach alkalischer Verseifung zu 2,4-Dinitrophenol umgesetzt wird und anschließend zu TNT nitriert werden kann. Die Bandbreite der umweltgefährdenden Kontaminanten nimmt dementsprechend zu. Hinzu kommen Neben- und Abbauprodukte wie Aminonitrotoluole.

1.3.5 Rüstungsalzstandort WASAG Elsnig

Auf den Rüstungsalzstandort der Westfälisch Anhaltischen Sprengstoff AG (WASAG) in Elsnig wird in der vorliegenden Arbeit an verschiender Stelle Bezug genommen. Deshalb wird im folgenden dieser Rüstungsalzstandort beschrieben.

Südwestlich der Orte Elsnig und Vogelgesang, Kreis Torgau/Sachsen, in einem bewaldeten Gebiet etwa 4km südwestlich der Elbe liegt das ehemalige Gelände der WASAG. Hier wurden im zweiten Weltkrieg Sprengstoffe und Leuchtgranaten für das Heer und die Kriegsmarine produziert. Zwischen 1940 und 1945 wurden ~100.000t TNT, ~5.000t Hexyl und ~2.600t Hexogen, sowie 441t Bariumnitrat und 299t Magnesium produziert. Damit gehörte der Standort zu den fünf größten Produktionsbetrieben des zweiten Weltkrieges. Auf dem sechs bis acht Quadratkilometer großen Werksgelände waren über 7000 Gebäude, hauptsächlich Produktionsgebäude errichtet worden. Dazu gehörten auch zwei Wasserwerke mit Stundenleistungen von 500 bis 1000 Kubikmetern. Die Anlagen wurden von den sowjetischen Truppen nach Kriegsende demontiert oder gesprengt. In der Zeit von 1939 bis 1945 sind 14 größere Explosionen verzeichnet, bei denen Chemikalien unkontrolliert in die Umwelt gelangten. Zweimal wöchentlich wurden Abfälle auf einem Brandplatz verbrannt. Rückstände wurden auf eine benachbarte Halde geschoben. Von dieser Brandplatzhalde geht ein besonders hohes

Gefährdungspotential aus: Im Abstrombereich östlich der Brandplatzhalde befindet sich ein altes Drainagenetz. Das Drainagewasser ist hochgradig mit STV belastet.

Die meisten STV sind nitroaromatische Verbindungen. Als Beispiel für ein typisches Stoffspektrum eines ehemaligen Sprengstoffproduktionsstandortes zeigt folgende Tabelle die Hauptkontaminanten des Rüstungsalblastenstandortes WASAG Elsnig. Es sind dies folgende 15 sprengstofftypische Verbindungen:

Tabelle 3: 15 Hauptkontaminanten der Rüstungsalblast Elsnig

Verbindung	Abkürzung
2-Mononitrotoluol	2-NT
3-Mononitrotoluol	3-NT
4-Mononitrotoluol	4-NT
2,4-Dinitrotoluol	2,4-DNT
2,6-Dinitrotoluol	2,6-DNT
3,4-Dinitrotoluol	3,4-DNT
3,5-Dinitrotoluol	3,5-DNT
2,4,6-Trinitrotoluol	TNT
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	4-A-2,6-DNT
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2-A-4,6-DNT
Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin	Hexogen (RDX)
Hexanitrodiphenylamin	Hexyl
1,3,5-Trinitrobenzol	1,3,5-TNB
1,3-Dinitrobenzol	1,3-DNB
Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazin	Oktogen (HMX)

Nordöstlich und östlich des WASAG-Geländes befinden sich die Wasserfassungen Elsnig I und Mockritz I-IV der Fernwasserversorgung Elbaue-Ostharz GmbH. Die mittlere Tagesleistung beträgt 100.000 Kubikmeter. Im Rohwasser einiger Brunnen sind erste Spuren von STV aufgetreten. Das Wasserwerk Elsnig I wurde präventiv geschlossen.

In den letzten Jahren sind nach historischer und detaillierter technischer Erkundung des Geländes ein Grundwassermeßstellennetz zur Überwachung der Ausbreitung der STV errichtet und Sofortmaßnahmen zum Schutz der benachbarten

Trinkwasserfassungen eingeleitet worden. Zu den ersten Sicherungsmaßnahmen gehören u.a. die Aufreinigung des hochgradig kontaminierten Drainagewassers mittels einer Aktivkohleanlage und die Abdeckung der Brandplatzhalde mit einer Folie bzw. die Errichtung eines Schutzgebäudes für die Brandplatzhalde, um weitere Auswaschungen durch Regen zu vermeiden.

Überdies wird an einem Grundwasserströmungsmodell und an Migrationsmodellierungen gearbeitet, um das Gefährdungspotential des Rüstungsaltsstandortes für das Trinkwasserschutzgebiet besser abschätzen und sogenannte hydraulische Barrieren errichten zu können (siehe dazu Kapitel „Grundwassersanierung“).

1.3.6 Toxikologie

STV stellen aufgrund ihrer Toxizität eine besondere Gefährdung für die Umwelt und den Menschen dar.

Neben Hexogen, Oktogen und Hexyl gehören die übrigen Hauptkontaminanten des Elsnigspektrums der Stoffgruppe der Nitroaromaten an. Ihre Toxikologie soll im folgenden unter Berücksichtigung der Kanzerogenität kurz beleuchtet werden.

Nach Höring sind 2-Nitrotoluol, 2-Amino-4-nitrotoluol und Isomerengemische von Dinitrotoluolen nach A2 kanzerogen [14]. D.h. sie sind im Tierversuch eindeutig krebserzeugend. 2,4,6-TNT hat nach Höring einen begründeten Verdacht auf krebserzeugendes Potential und wird in die Gruppe B eingeordnet. Toxikologische Bewertungen von STV finden sich auch bei Dieter und Höring[12-14]. Wollin gibt einen zusammenfassenden Überblick über die toxikologischen Daten [15]. Die toxikologische Datenbasis ist im allgemeinen sehr lückenhaft. Trotzdem werden alle 22 dort gelisteten STV als begründet krebserzeugend angesehen. Besonders erhärtet hat sich der Verdacht bei 2,6-DNT. Um die Toxikologie pragmatisch abschätzen zu können, werden Bewertungszahlen (BZ) zwischen 0 und 100 eingeführt, wobei 100 die höchste Gefährdung anzeigt. 2,6-DNT, 2-NT, Tetryl sowie alle Aminonitrotoluole werden mit BZ=100 bewertet, TNT mit BZ=80 und Hexogen mit BZ=49. Empfohlene Richtwerte für das Trinkwasser (Vorsorgewerte) werden pro Einzelsubstanz mit 0,1µg/mL genannt.

1.3.7 Migrationsverhalten von STV

Die Sprengstoffproduktionsstandorte lagen meist in grundwasserreichen, bewaldeten Gegenden. An diese Areale grenzen auch heute noch oft Wasserschutzgebiete für die Trinkwassergewinnung. Durch Migration von STV ist die Trinkwassergewinnung damit vielerorts stark gefährdet.

Um eine Gefährdungsabschätzung der Trinkwasserareale durchführen zu können, ist es wichtig, das Migrationsverhalten von STV zu kennen. Zur Überwachung der Migration werden vor den Trinkwasserfassungen deshalb Grundwassermeßstellen eingerichtet. Modellierungen können unterstützend zur Voraussage der Migration angestellt werden. Voraussagen sind nur bei Kenntnis des **Retardierungs-** und **Abbauverhaltens** der STV möglich. Eine andere Möglichkeit wäre die Bestimmung von Grundwassergängigkeitspotentialen nach Kerndorff [4]. In der Literatur finden sich jedoch keine Grundwassergängigkeitspotentialen für STV.

Hildenbrand liefert erste experimentelle Daten bezüglich der **Retardation** [16]. Der Retardationsfaktor spiegelt dabei wider, wieviel mal langsamer die Schadstoffe im Vergleich zur Fließgeschwindigkeit des Wassers im Boden transportiert werden. Für Feinsand wurden folgende Retardationsfaktoren in Säulenversuchen gefunden:

Tabelle 4: Retardationsfaktoren einiger STV

Verbindung	Retardationsfaktor
Hexogen	1,8
Mononitrotoluole	5,3
Dinitrotoluole	5,5
TNT	13,22

Bei den Nitroaromaten steigt der Retardierungsfaktor mit der Anzahl der Nitrogruppen. Nach Haderlein et al. stellt die Elektronenakzeptoreigenschaft der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Wechselwirkung mit den Elektronendonoreigenschaften der mineralischen Oberflächen den Hauptwirkungsmechanismus der Retardation dar [17, 18]. Die von Hildenbrand [16] ermittelten Retardierungsfaktoren bestätigen dies. Die

Elektronenakzeptoreigenschaften des aromatischen Ringes steigen mit der Anzahl an elektronenziehenden Nitrogruppen am Ring. Hexogen zeigt im Vergleich zu TNT kaum Retardation und ist deshalb als mobilste Verbindung besonders umweltgefährdend.

Bezüglich des **Abbauverhaltens** haben Untersuchungen ergeben, daß STV im allgemeinen schwer abbaubar sind. Cataldo et al. gibt als Richtwert für TNT in sandigen Böden mit mittlerem Schluffanteil eine Halbwertszeit von 10 Jahren an [19]. STV stellen also auch aufgrund ihrer Persistenz in der Umwelt ein hohes Gefährdungspotential dar.

1.3.8 Rüstungsalblastensituation in Deutschland

Vom Umweltbundesamt werden 4336 Rüstungsalblastenverdachtsstandorte in der Bundesrepublik Deutschland ermittelt [9]. Es werden acht Teilbereiche unterschieden:

- Herstellung von Explosiv- und Kampfstoffen (einschließlich Vorprodukte)
- Fabriken zur Herstellung von Munition, Zündern und Zündmitteln
- Füllstellen für Explosiv- und Kampfstoffe
- Munitionsanstalten und Lager für Kampfmittel und Kampfstoffe
- Delaborierungsplätze (einschließlich Brand- und Sprengplätze)
- Flugplätze
- Übungsplätze (Truppenübungsplätze, Schießanlagen usw.)
- Lager für Treib- und Schmierstoffe

Standorte mit Munitions- und Zünderproduktion haben an der Gesamtzahl der 4336 Rüstungsalblastenverdachtsstandorte einen Anteil von 20%. Schießplätze und Flugplätze sind mit jeweils 10% beteiligt. Ca. 6% Anteil haben Delaborierungs- und Sprengplätze, von denen aber aufgrund des Schadstoffspektrums ein besonders hohes Gefährdungspotential für die Umwelt ausgeht. Ebenfalls ein sehr hohes Gefährdungspotential haben Produktionsstandorte für Spreng- und Treibmittel (5% Anteil) und Produktionsstandorte für chemische Kampfstoffe (1% Anteil).

Hinsichtlich der absoluten Zahlen stehen Nordrhein-Westfalen (687 Verdachtsflächen = 15,8%), Niedersachsen (524 Verdachtsflächen = 12,1%) und Bayern (453 Verdachtsflächen = 10,4%) an der Spitze. Von den Flächenländern hat Sachsen mit durchschnittlich 2,2 Verdachtsflächen pro 100 Quadratkilometern die höchste Verdachtsstandortdichte.

Das Umweltbundesamt sieht 280 Verdachtsflächen als dringende Fälle mit hohem Umweltgefährdungspotential an. Weitere 350 Verdachtsflächen werden als Fälle mit mittlerem bis hohem Umweltgefährdungspotential eingestuft. Damit zeigen 14% der 4336 Rüstungsaltpostenverdachtsstandorte ein hohes Gefährdungspotential.

1.4 Grundwassersanierung

70% des Trinkwassers werden in der Bundesrepublik Deutschland aus Grundwasser gewonnen. Grundwasser gilt damit als besonders schützenswertes Gut. Vielerorts ist das Grundwasser jedoch belastet. Belastungsquellen sind vor allem:

- Altablagerungen und Altlasten
- Dünge- und Pflanzenschutzmittel aus der Landwirtschaft
- unsachgemäßer Umgang bei Herstellung, Verwendung, Lagerung und Transport von wassergefährdenden Stoffen
- undichte Kanalisationen
- Verschmutzung durch belastete Oberflächengewässer

Regional ist das Schadstoffspektrum unterschiedlich je nach landwirtschaftlicher oder industrieller Struktur.

Dabei ist zwischen großflächig diffusem und punktuellen Stoffeintrag in die Umwelt zu unterscheiden. Von der Landwirtschaft großflächig aufgebraachte Dünge- und Pflanzenschutzmittel haben diffuse Belastungen zur Folge, während die Havarie eines Tanklastzuges eine punktuelle Belastung darstellt. Grundsätzlich sind punktuelle Schadensfälle einfacher zu sanieren als großflächig diffuse. Das bedeutet, je weniger weit sich die Kontaminanten ausgebreitet haben oder noch ausbreiten können, desto größer sind die Aussichten auf eine erfolgreiche

Sanierung des Schadens. Dies macht die Problematik der Grundwassersanierung im Vergleich zur Bodensanierung deutlich. Böden zeichnen sich durch annähernd stationäre Zustände aus, während das Grundwasser ein dynamisches System darstellt, in dem sich die Schadstoffe weitflächig ausbreiten.

Es sei angemerkt, daß Grundwassersanierungen nicht losgelöst von Bodensanierungen gesehen werden können, da Grundwässer meist durch Auswaschungen von Bodenkontaminationen belastet werden. Viele Bodensanierungen sind deshalb als präventive Grundwasserschutzmaßnahme zu sehen.

1.4.1 Sanierungsziele

Voraussetzung für die Auswahl der richtigen Sanierungstechnik ist die Formulierung von Sanierungszielen. Die moralische Verantwortung für zukünftige Generationen fordert die Wiederherstellung des ursprünglich naturbelassenen Zustandes für jede Umweltkontamination. Da dies in der Praxis aus wirtschaftlichen und technologischen Gründen nicht möglich ist, müssen Prioritäten gesetzt werden. Es werden daher wirtschaftlich vertretbare Sanierungen nach dem Stand der Technik durchgeführt im Sinne einer Gefahrenabwehr unter Berücksichtigung der Folgenutzung. Dies könnte konkret für eine Grundwassersanierung bedeuten, daß nicht Trinkwasserqualität erforderlich ist, sondern daß der Teil der Kontaminanten beseitigt wird, der besonders leicht zu entfernen ist, so daß der natürliche Selbstreinigungsprozeß unterstützt wird.

Bei akuter Gefährdung von Trinkwasserfassungen sind die Sanierungsziele anders zu formulieren, damit eine unmittelbare Folgenutzung des Grundwassers zur Trinkwassergewinnung möglich ist.

Grundsätzlich ist festzustellen, daß Trinkwasser immer aufbereitetes Wasser ist, so daß diffuse Stoffverteilungen auch durch Aufbereitung von Grundwasser im Wasserwerk entfernbare sind. Zur Absicherung der Qualität des Trinkwassers dient dabei die Einhaltung der bundeseinheitlichen Trinkwasserverordnung.

Für die Formulierung von Grundwassersanierungszielen gibt es jedoch keine einheitlichen Regelungen. Länder und Gemeinden müssen das

Gefährdungspotential selbst abschätzen. Für die Sanierung steht eine Vielzahl von Technologien zur Verfügung, auf die im folgenden eingegangen werden soll.

1.4.2 Grundwassersanierungsverfahren

Die Zahl von Sanierungsverfahren und durchgeführten Sanierungen ist sehr groß. Im Rahmen dieses einführenden Kapitels wird deshalb ein Überblick über Sanierungstechniken gegeben. Trends werden aufgezeigt. Auf die Darstellung von Einzelbeispielen wird weitestgehend verzichtet. Die optimale Sanierungsstrategie ist für jeden Grundwasserschadensfall individuell verschieden. Meistens finden mehrere Verfahren in Kombination Anwendung.

Sanierungsverfahren lassen sich auf unterschiedliche Weise einteilen. Die Fachwelt bedient sich dabei einiger Anglizismen, die deshalb auch in dieser Arbeit nach einmaliger Erläuterung Verwendung finden. Zum einen lassen sich Sicherungsmaßnahmen von Dekontaminationsmaßnahmen unterscheiden. Sicherungsmaßnahmen zielen darauf ab, die Kontaminationswege zu unterbrechen, um so die Ausbreitung der Schadstoffe zu verhindern. Dekontaminationsverfahren dagegen werden so betrieben, daß die Schadstoffe aus der Umwelt entfernt werden. Mit der Entfernung der Schadstoffe werden die von ihnen ausgehenden Gefahren endgültig beseitigt.

Sanierungsverfahren kann man außerdem nach dem Ort der Durchführung unterscheiden. Man teilt in „in-situ“ und „ex-situ“-Verfahren ein. Bei „in-situ“-Maßnahmen handelt es sich um Maßnahmen, die direkt im Untergrund selbst vorgenommen werden. „Ex-situ“-Verfahren werden oberirdisch durchgeführt. „Ex-situ“-Maßnahmen lassen sich weiterhin in sogenannte „off-site“- bzw. „on-site“-Verfahren einteilen. Bei „off-site“-Sanierungen wird direkt vor Ort aber überirdisch dekontaminiert, z.B. zählen „pump and treat“-Verfahren zu „ex-situ“-„on-site“-Verfahren. Dabei wird Wasser aus dem Untergrund gepumpt und oberirdisch direkt vor Ort behandelt. Ein „ex-situ“-„off-site“-Verfahren ist beispielsweise ein Verfahren, bei dem Bodenaushub anfällt und dieser nicht vor Ort, sondern in einer weit entfernten Anlage einer Thermobehandlung unterzogen wird. „In-situ“-Verfahren können nicht in „on-site“- und „off-site“-Verfahren unterteilt werden, da sie immer im Untergrund vor Ort vorgenommen werden. „In-situ“-Verfahren sind damit immer „on-

site“-Verfahren. Einen tabellarischen Überblick bekannter Grundwassersanierungstechniken gibt folgende Darstellung:

Tabelle 5: Grundwassersanierungstechnologien in Anlehnung an Jörissen et al. [20]

Sicherungsmaßnahmen „in-situ“	Dekontaminationsmaßnahmen	
	„ex-situ“	„in-situ“
<ul style="list-style-type: none"> • passive hydraulische Maßnahmen – Umleitung von Grundwasserströmen – Absenkung des Grundwasserspiegels • bautechnische Maßnahmen – Oberflächenabdeckung – vertikale Dichtwände – horizontale Dichtwände • Immobilisierung 	<ul style="list-style-type: none"> • „pump and treat“-Anlagen mit Separationsverfahren – Extraktion <li style="padding-left: 20px;">MPPE <li style="padding-left: 20px;">Pertraktion – Adsorption <li style="padding-left: 20px;">Aktivkohle <li style="padding-left: 20px;">Polymerharze – mechanische Verfahren <li style="padding-left: 20px;">Sedimentation <li style="padding-left: 20px;">Leichtphasenabscheidung <li style="padding-left: 20px;">Filtration <li style="padding-left: 20px;">Flotation – Stripping – Ionenaustausch • „pump and treat“-Anlagen mit chem. Zerstörung/Umwandlung – Oxidation – Fällung – Flockung – Bioreaktoren • Bodenaushub 	<ul style="list-style-type: none"> • „in-situ“-Biologie – aerob – anaerob • „in-situ“-Strippen • elektrophysikalische Methoden • reaktive Wände

Unter **passiven hydraulischen Maßnahmen** versteht man die Einflußnahme auf die Strömungsverhältnisse des Grundwassers in der Weise, daß die Ausbreitung des kontaminierten Grundwassers in z.B. Trinkwasserschutzgebiete verhindert wird. Dies kann beispielsweise durch Absenken des Grundwasserspiegels bis zur Trockenlegung des Kontaminationsherdes erreicht werden. Die Gefahr der Zerstörung von Ökosystemen und in bebauten Gebieten die Gefahr von Setzungsschäden ist jedoch groß. Fundamente von Gebäuden drohen instabil zu werden, da durch die Grundwasserabsenkung die Festigkeit des Untergrundes nachläßt.

Bautechnische Maßnahmen werden zur Einkapselung von Kontaminationsherden verwendet. Oberflächenabdeckungen sind einfach zu installieren (Folienabdeckung). Die Haupteintragsquelle, das Auswaschen von Kontaminanten durch Regen, wird damit effektiv verhindert. Vertikale und horizontale Dichtwände sind nur dann von Nutzen, wenn sie leckfrei sind. Hierzu stehen verschiedene Injektionstechniken, Materialien und Spundwände zur Auswahl. Horizontale Dichtwände kommen aufgrund der Kostenintensität selten zum Einsatz. Folgekosten entstehen bei Dichtwänden im allgemeinen durch die Überwachung der Dichtigkeit und eventuelle Reparaturen.

Unter **Immobilisierung** versteht man das Festhalten der Stoffe im Boden, so daß sie sich nicht weiter ausbreiten können. Zu diesem Zweck wird der kontaminierte Boden z.B. durch Injektion von Wasserglas, Zement oder polymeren Kunststoffen verdichtet. Die Elution der Schadstoffe wird verhindert. Diese Technik ist in der Baubranche weit verbreitet, da Verdichtungsmethoden für Fundamente schon länger zur Verfügung stehen. Langzeiterfahrungen von Verdichtungsmethoden für die Immobilisierung von Schadstoffen bestehen jedoch nicht. Die Bodeneluate müssen analytisch überwacht werden.

Das geförderte Wasser kann bei „**pump and treat**“-Verfahren auf unterschiedliche Art und Weise dekontaminiert werden. Es lassen sich a) Separationsmethoden und b) Methoden, die auf chemischen Umsetzungen bzw. Zerstörungen beruhen, unterscheiden.

Zunächst werden die Separationsmethoden beschrieben. Zu den Separationsmethoden gehören Extraktionsverfahren, Adsorptionsverfahren und einige mechanische Verfahren.

Mit **Extraktionsverfahren** sind Flüssigextraktionsverfahren gemeint. Mit ihnen können organische Wasserinhaltsstoffe entfernt werden. MPPE-, und Pertraktionsverfahren sind solche Extraktionsverfahren.

Das MPPE-Verfahren beruht auf der Immobilisierung eines Extraktionsmittels in makroporösen Polymerpartikeln. Mit diesen Partikeln werden Säulen gepackt, durch die das Wasser geleitet und dabei durch Extraktion gereinigt wird. Die Säulen sind mittels Wasserdampf leicht regenerierbar. Es existieren Anwendungen für Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, PAK und polychlorierte Biphenyle [21, 22].

Bei der Pertraktion werden das kontaminierte Wasser und das Extraktionsmittel in Kontaktmodulen im Gegen- oder Querstrom in Kontakt gebracht. Ein weit verzweigtes Kapillarröhrensystem im Modul sorgt für großflächigen Kontakt. Der Nachteil liegt darin, daß die Module durch Verblockungen leicht funktionsuntüchtig werden. Prinzipien und Anwendung von Kontaktoren beschreibt Noble [23].

Adsorptionsverfahren beruhen auf Filterbetten aus Aktivkohle oder neuerdings auch aus Polymerharzen [24, 25]. Mit beiden Materialien können organische Wasserinhaltsstoffe adsorptiv entfernt werden. Aktivkohlebehandlungen sind weit verbreitet. Die Regenerierung von Polymerharzen ist jedoch einfacher zu handhaben.

Mechanische Verfahren werden zur Entfernung von groben und kolloid-dispersen Stoffen eingesetzt. Mechanische Verfahren sind Sedimentation, Leichtphasenabscheidung, Filtration und Flotation. Sie werden oft zusammen mit Fällungs- und Flockungsverfahren eingesetzt.

Sedimentiert werden die Stoffe im Schwerkraftabscheider, die eine höhere Dichte als Wasser haben. Die Abscheidungszeiten werden durch besonders konstruierte Lamellenabscheider deutlich verringert. Lamellenabscheider finden Einsatz bei der Flockenfällung (dazu siehe unten).

Auch bei **Leichtphasenabscheidern** ist die Konstruktion der Abscheider so zu wählen, daß möglichst wenig Turbulenzen auftreten, so daß schnelle Phasentrennung der Ölphase vom Wasser eintritt. Koaleszenzabscheider sind besonders leistungsfähig, da die Phasenabscheidung durch lipophile Füllkörper beschleunigt wird, die das Koaleszieren von kleineren zu größeren Öltröpfen erleichtern.

Bei der **Filtration** wird ein Flüssigkeitsfeststoffgemisch in ein Filtrat (klare Flüssigkeit) und einen Filtrerrückstand oder Filterkuchen (Feststoff) getrennt. Es gibt Sieb-, Kuchen- oder Tiefenfilter.

Bei Siebfiltern lagert sich der Feststoff an der oberen Schicht des Filters ab. Damit der Filtrvorgang weiterhin durch die Eigenschaften des Filters (Porengröße) bestimmt ist, muß der sich abscheidende Feststoff durch geeignete Vorrichtungen schnell mechanisch entfernt werden.

Bei der Kuchenfiltration bestimmt der aus dem Feststoff aufgeschichtete Filterkuchen den weiteren Verlauf des Filtriervorganges. Besonders fein verteilte und klebrige Stoffe bilden schnell einen undurchdringlichen Filterkuchen und können deshalb nur mit Siebfiltern entfernt werden.

Zu den Siebfiltern zählen auch die Mikro-, Ultra- und Nanofilter sowie die Umkehrosmoseverfahren. Diese Membranverfahren sind für die Grundwasseraufbereitung nur bedingt geeignet [26, 27], da sie sehr schnell verblocken. Sie finden Anwendung in der Reinstwassertechnologie [28]. Mit der Mikro- und Nanofiltration werden in der Trinkwasseraufbereitung Viren, Bakterien und andere Mikroorganismen entfernt [29].

Bei Tiefenfiltern dringen die Feststoffe langsam tief in das Filter ein. Sie werden dabei gleichmäßig über die gesamte Filterschichthöhe abgeschieden. Diese Abscheidung basiert bei Aktivkohlefiltern z.B. auf Adsorptionsvorgängen. Aktivkohlefilter sind somit sowohl den Filtrations- als auch den Adsorptionsverfahren zuzuordnen.

Die **Flotation** ist eine Schaum-Schwimmabscheidung von Feststoffen. Sie macht sich das unterschiedliche Grenzflächenverhalten von Feststoffen gegenüber Flüssigkeiten und Gasen zunutze. Hydrophobe dispers, kolloidal vorliegende Schadstoffteilchen oder Flocken haften an durch die Flüssigkeit geblasenen Luftbläschen und werden von diesen an die Oberfläche mitgenommen. Der Schaum

kann abgeschöpft werden. Oft werden Flotationsmittel zugesetzt, die die Blasenstabilität und Schaumbildung erhöhen.

Ionentauscher finden in der Grundwasseraufbereitung nur selten Einsatz, da die Ionentauscher-Festbettreaktoren ein völlig feststofffreies Wasser voraussetzen. Denkbar sind Anwendungen zur Entfernung der Wasserhärte, zur Eisen- oder Cyanidentfernung. Bei Rüstungsaltslasten wäre prinzipiell das Entfernen von Pikrinsäure und anderen Benzoesäuren denkbar, die als Abbauprodukte von TNT bekannt sind. Ein Vorteil der Ionentauscher ist ihre gute Regenerierbarkeit.

Zu den Methoden die auf chemischen Umsetzungen bzw. Zerstörungen beruhen, können im weitesten Sinne Fällungen, Flockungen und Oxidationen gezählt werden.

Fällungen werden im Grundwasserbereich hauptsächlich zur Entfernung von Eisen und Mangan oder zur Entfernung von Arsen als Eisenarsenat oder Arsensulfid [30] eingesetzt. Bei der Entfernung von Eisen und Mangan werden gut lösliche Eisen-II- und gut lösliche Mangan-II-Verbindungen mit Luftsauerstoff zu schwerlöslichem Eisen-III-hydroxid und Mangan-IV-Verbindungen (Braunstein) oxidiert, die anschließend im Kiesel- oder Sandfilter entfernt werden. Die Entfernung von Eisen und Mangan ist in vielen Fällen als Vorreinigung unerlässlich für andere Grundwasseraufbereitungsverfahren, die gegen Ablagerung von Eisenverbindungen (Verockerung) und Braunstein anfällig sind. Dies sind z.B. alle Aktivkohlefilteranlagen.

Flockungen sind Vorgänge, bei denen feindisperse bis kolloidal gelöste Stoffe durch Zugabe von sogenannten Flockungsmitteln in sedimentierbare Niederschläge umgewandelt werden. Flockungsmittel sind entweder Elektrolyte oder langkettige organische Moleküle. Letztere verbinden durch ihre Länge viele kleinste Partikel zu flockbaren Teilchen. Elektrolyte wie Eisen-III-chlorid oder Aluminiumsulfat vermindern die abstoßenden Oberflächenladungen der kolloiden Teilchen so, daß sich größere Teilchen bilden können, die dann ausflocken. Bei der Eisenentfernung liegt das gefällte Eisen-III-hydroxid oft kolloidal vor, so daß es erst durch Flockung

zur Sedimentation gebracht werden kann. Deshalb werden Fällung und Flockung oft kombiniert.

Oxidationen werden in der Grundwasseraufbereitung in letzter Zeit neben der Eisen-, Mangan-, Cyanid- und Nitrit-Oxidation auch verstärkt zur Entfernung von organischen Wasserinhaltsstoffen eingesetzt.

Oxidationen bei hohen Temperaturen und Drücken spielen für die Grundwasseraufbereitung keine Rolle, da sie bei den meist geringen Konzentrationen der Grundwässer unwirtschaftlich arbeiten. Dies gilt auch für elektrochemische Verfahren [20].

Eingesetzt werden in der Grundwassersanierung Oxidationsmittel wie Ozon und Wasserstoffperoxid in Kombination mit UV-Licht oder Katalysatoren [31-33]. Es handelt sich dabei meist um radikalische Reaktionen, deren Initiierung durch UV-Licht verstärkt wird. BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol) und PAK (Polyaromatische Kohlenwasserstoffe) werden dabei zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Ozongeneratoren sind sehr teuer in der Anschaffung. Bei UV-Anlagen muß beachtet werden, daß leichte Trübungen im Wasser die Transmission stark einschränken können, so daß nicht genügend Anregungsenergie für andere Moleküle vorhanden ist. Im allgemeinen sind Oxidationsverfahren, wenn sie als Durchflußverfahren ausgeführt sind, anfällig für Kontaminationsschwankungen. Vorbeugende Überdosierungen sind deshalb nötig, wenn keine aufwendige Regelungstechnik vorhanden ist. Dennoch stellen Oxidationsverfahren insbesondere bei biologisch schlecht abbaubaren Substanzen, die sich durch andere Wasseraufbereitungstechniken nicht abscheiden lassen, die einzige Alternative dar. Dies gilt z.B. für Tri- und Perchlorethylen-belastete Grundwässer [34, 35].

Alle „pump and treat“-Verfahren sind in obiger Tabelle den Dekontaminationsmaßnahmen zugeordnet, da das verschmutzte Wasser dekontaminiert wird. Sie können aber auch als Sicherungsmaßnahmen aufgefaßt werden, wenn man den gebohrten Brunnen als hydraulische Sicherung installiert. Kontaminiertes Wasser wird aus einem Grundwasserstrom abgepumpt und kann nach Behandlung als sauberes Wasser wieder in den Grundwasserstrom zurückgeleitet werden. So ist sichergestellt, daß die Kontaminationen sich nicht

weiter ausbreiten. Der Kontaminationsherd selbst wird jedoch nicht beseitigt. Die „pump and treat“-Anlage ist in diesem Fall eine hydraulische Sicherung.

Bei Betreiben einer „pump and treat“-Anlage kann es vorkommen, daß die Kontamination im Grundwasserzustrom abnimmt, wenn das Rückhaltevermögen des Bodens sehr groß ist. Es strömt zwar Wasser in die Abpumpvorrichtung, die Kontaminanten werden aber vom Boden zurückgehalten. Die Aufarbeitung des Wassers ist dann nicht mehr effizient. In diesem Fall ist es ratsam, das Abpumpen so lange zu stoppen, bis durch Diffusion die Konzentration der Kontaminanten im Zustrom so groß wird, daß die Aufarbeitung wieder effizient ist. Eine Übersicht über „pump and treat“-Verfahren gibt auch Edel [36].

In obiger Tabelle sind ebenfalls **biologische Verfahren** aufgelistet. Biologische Verfahren werden aerob oder anaerob durchgeführt. In aeroben Verfahren erfolgt die biochemische Oxidation bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff. In der Regel erfolgt eine Mineralisierung der organischen Wasserinhaltsstoffe unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser. Organische Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe und Aromaten fungieren dabei als Kohlenstofflieferanten. Als Sauerstoffquelle können Luftsauerstoff, reiner Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder Ozon dienen.

Bei anaeroben Verfahren werden meist unter Methanbildung vor allem sauerstoffreiche Verbindungen abgebaut. Aromaten wie Toluol sind nur unter Nitratzugabe anaerob abbaubar [37].

In den meisten biologischen Prozessen hat sich die Animpfung der Bioreaktoren mit standorteigenen Bakterienpopulationen als am effizientesten erwiesen. Die wichtigste Voraussetzung ist die Einstellung geeigneter Milieubedingungen, z.B. durch Zufuhr von Sauerstoff oder Nährsalzen wie Stickstoff- oder Phosphorverbindungen. Die je nach abzubauenen Verbindung individuelle verfahrenstechnische Optimierung und Prozeßsteuerung stellt damit das größte Problem der biologisch geführten Verfahren dar. Außerdem ist sicherzustellen, daß die Abbauprodukte toxikologisch unbedenklich sind. Metabolismusstudien sind unabdingbar. 1,2-Dichlorethan ist prädestiniert für eine biologische Behandlung. Es ist schlecht zu stripfen (siehe dazu unten) und zeigt nur geringe Adsorbierbarkeit an Aktivkohle. Hier können biologische Verfahren die Alternative darstellen. Zur

Entfernung von CKW hat Bryniok ein sequentiell anearob/aerobes Verfahren entwickelt [38]. Für die Dehalogenierung werden anearobe Bedingungen eingestellt. Der weitere Abbau erfolgt dann unter aeroben Bedingungen.

PAK zeigen eine gute Adsorbierbarkeit an Bodenpartikeln und schlechte Löslichkeit in Wasser. Sie sind dadurch wenig bioverfügbar und werden deshalb nur langsam mikrobiell abgebaut. Eine Erhöhung der Verfügbarkeit kann durch Zusatz von Tensiden erreicht werden. Dieses Verfahren ist im Anfangsstadium der Entwicklung [39].

Biologische Verfahren können „in-situ“ oder „ex-situ“ durchgeführt werden. Kostengünstiger sind „in-situ“-Verfahren, da kein Bodenaushub oder Abpumpen notwendig ist. „Ex-situ“-Verfahren dagegen sind besser zu steuern und zu überwachen, wenn unvorhergesehene Vorgänge ablaufen.

Leicht flüchtige Grundwasserinhaltsstoffe lassen sich durch Einblasen von Gasen aus dem Wasser austreiben. Diesen Vorgang nennt man **Strippen**. Nach dem Henryschen Gesetz stellt sich ein Gleichgewicht des in Wasser gelösten Stoffes zwischen Wasser und eingetragener Gasblase ein. Je höher die gewählte Temperatur und je niedriger der Druck ist, desto weiter wird das Gleichgewicht in die Gasphase verschoben. Werden ständig frische Gasblasen in das belastete Wasser eingeblasen, so reichert sich der gelöste Stoff im Wasser ab. Als Strippgase werden Dampf, Inertgase oder Luft verwendet. Die meisten Verfahren werden als Füllkörperkolonne im Gegenstrom ausgeführt. Eisen- und Mangan sind vorher zu entfernen, da andernfalls Verblockungen der Füllkörper auftreten können.

Dieses Verfahren ist Stand der Technik für die Entfernung von hohen Gehalten an leicht flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW) aus Grundwasser. Neuerliche Weiterentwicklungen werden von Barczewski et al. beschrieben [40].

Das nach dem Einblasen kontaminierte Gas muß gereinigt werden. Dies kann durch Adsorption an Aktivkohle oder Adsorberharzen geschehen. Katalytische Verbrennungen und Biofilter sind ebenfalls im Einsatz. Stripverfahren werden meist als „pump and treat“-Anlagen „ex-situ“ betrieben. Man kann aber auch LCKW in der gesättigten Zone „in-situ“ strippen. Das Verfahren arbeitet dann mit einer Bodenluftabsaugung. Einen Überblick über „in-situ“-Begasung gibt [41]. Zur besseren Kontrolle der entweichenden Luft kann der Boden an der Oberfläche

versiegelt werden, so daß die Gase nur aus dafür vorgesehenen Rohren abgesaugt werden [42].

Verfahren, die auf **Bodenaushub** und dessen Behandlung „off-site“ beruhen, kann man als präventiven Grundwasserschutz auffassen. Bodenaushübe können einer Bodenwäsche unterzogen werden oder thermisch oder biologisch behandelt werden. Der Sonderforschungsbereich 188 der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschäftigt sich eingehend mit der Reinigung kontaminierter Böden [43].

Das Prinzip der **reaktiven Wände** beruht darauf, daß Spundwände Grundwasserströme bündeln und durch eine Schicht reaktiven Materials leiten. Dies kann je nach Kontamination Aktivkohle oder auch ein Bioreaktor sein. Eisen-0 zum Abbau von Chloraliphaten könnte ebenfalls als Füllung dienen. Die Schadstoffe werden in den reaktiven Wänden adsorbiert oder abgebaut. Die austretende Grundwasserfahne muß zur Überprüfung des Sanierungserfolges analytisch überwacht werden. Das Verfahren der reaktiven Wände gilt in Deutschland noch nicht als Stand der Technik [44, 45].

Elektrophysikalische Verfahren wie die Elektrokinese und Elektroosmose beruhen auf dem Anlegen einer Gleichspannung „in-situ“ zur Entfernung von Schwermetallen. Diese Verfahren sind sehr energieintensiv [20, 46].

Zusammenfassung

Als etablierte Verfahren gelten bautechnische Maßnahmen wie Oberflächenabdeckungen und Dichtwände sowie die Immobilisierung, die Bodenluftabsaugung und „pump and treat“-Anlagen mit folgenden Aufbereitungstechniken: Stripping, Adsorption an Aktivkohle und mechanische Verfahren, sowie Fällung und Flockung. Unter etablierten Verfahren soll hierbei verstanden werden, daß durch vielfache Anwendung in der Praxis ausreichend Erfahrung besteht, um Sanierungserfolge abschätzen zu können. Dies heißt, daß etablierte Verfahren nicht immer die optimalen Lösungen darstellen und nicht jeder Schadstoff mit ihnen entfernt werden kann.

Es gilt, weiterhin innovative Verfahren für optimalere Lösungen und für ein noch breiteres Schadstoffspektrum zu entwickeln. Zu den innovativen Technologien zählen MPPE, Adsorption an Polymerharzen, alle biologischen Verfahren und viele „in-situ“-Verfahren. Diese Verfahren werden erst durch vielfache Erprobung in der Praxis zu etablierten Verfahren. Sie werden in Zukunft zu einer optimaleren, dem jeweiligen Schadensfall individuell angepaßten Sanierung beitragen.

Übersichten über Grundwassersanierungstechnologien finden sich ebenfalls bei Jörissen et al. [20], [47] und Beck [48].

Die gesetzliche Formulierung einheitlicher Sanierungsziele würde dabei helfen, die richtigen Technologien vor Ort einzusetzen, neue Verfahren zielgerichteter zu entwickeln und Übersanierungen zu vermeiden.

1.4.3 Entfernung von Sprengstoffkontaminationen

Für die Sanierung von Sprengstoffkontaminationen kommen Sicherungsmaßnahmen, Bodenaushubverfahren, „pump and treat“-Anlagen und reaktive Wände in Frage. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit der sprengstofftypischen Verbindungen (STV) können Verfahren wie das MPPE- oder Strippingverfahren zur Entfernung von leichtflüchtigen CKW für STV nicht eingesetzt werden.

Welches der anwendbaren Verfahren auch eingesetzt wird, die STV müssen entweder durch Adsorption und Extraktion aus der Umweltmatrix entfernt oder auf biologische oder chemische Weise (Oxidation/Zerstörung) in toxikologisch unbedenkliche Produkte umgewandelt werden.

Einen umfassenden Überblick über den mikrobiellen Abbau der wichtigsten Explosivstoffe geben Gorontzy et al. [49] mit 123 Referenzen, Noyes [50] und Spain et al. [51]. Die nitroaromatischen Verbindungen werden anaerob zu Aminoaromaten abgebaut. Als weitere Transformationsprodukte sind Hydroxylaminverbindungen und Tetranitro-azoxytoluole bekannt [52]. Das Hauptabbauprodukt von TNT ist nach Lenke et al. Triaminotoluol [53]. Es ist als äußerst elektronenreiche Verbindung aerob abbaubar oder wird von Tonmineralien und Huminsäuren adsorbiert und somit immobilisiert [53]. Hexogen und Oktogen sind mineralisierbar [50].

In den letzten Jahren ist eine Flut von Veröffentlichungen zum biologischen Abbau von Sprengstoffen in der Literatur erschienen. Auf sie alle einzugehen, würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. Es werden verschiedenste Bakterienstämme, Boden-, Wasser-, und Schlammbehandlungen, Abbauraten, Metabolismen, „in-situ“- und „ex-situ“-Verfahren und deren Prozeßoptimierungen untersucht [54-62]. Reale Anwendungen sind jedoch wegen schwieriger, meist langwieriger Prozeßführungen und ungeklärter Abbauwege nicht Stand der Technik. Der photokatalytische Abbau von Sprengstoffen ist in der Literatur gut beschrieben [63-65]. Der photokatalytische Abbau kann zur Zerstörung von in Grundwasser gelösten Sprengstoffen genutzt werden. Verfahren in Kombination mit Wasserstoffperoxid, Ozon oder bei Anwesenheit von Titandioxid [66] oder Eisen-II [67] sind beschrieben. TNT wird dabei schwerpunktmäßig betrachtet. Der photolytische Abbau erfolgt durch Oxidation der Methylgruppe. Eine Reihe von Metaboliten ist identifiziert worden [68]. Entstehende Trinitrobenzoesäure decarboxyliert zu Trinitrobenzol. Vollständige Mineralisierung erfolgt nur unter drastischen Bedingungen, z.B. unter Zugabe von Ozon oder Wasserstoffperoxid, wobei Ozon wirkungsvoller ist.

Wenig wird in der Literatur über die Anwendung von Ultraschall [69] oder die Zerstörung durch überkritisches Wasser berichtet [70]. Eine wirkungsvolle Zerstörung von Sprengstoffen kann auch durch wäßrige alkalische Hydrolyse [71, 72] oder die Einwirkung von Aminen herbeigeführt werden.

Die Entfernung von organischen Verbindungen aus Wasser mittels Aktivkohle ist seit Jahrzehnten bekannt und wird zur Entfernung von STV aus Grundwasser hauptsächlich eingesetzt [73, 74]. Ein Problem stellt die mit STV belastete Aktivkohle dar. Sie gilt als Abfall, da geeignete Regenerationsverfahren für die STV-belastete Aktivkohle fehlen. Ein interessantes Verfahren wird von Hoff [75] entwickelt. Es basiert auf einer kombinierten, chemisch-biologischen Regenerierung der mit STV belasteten Aktivkohle.

Extraktionsverfahren zur Entfernung von Explosivstoffen aus Grundwasser sind in der Literatur kaum erwähnt [76].

Über den Einsatz von Polymerharzen zur Entfernung von Sprengstoffen ist in der Literatur nichts bekannt.

1.5 Sprengstoffanalytik

In einer Bestandsaufnahme hat das niedersächsische Umweltministerium 110 sprengstofftypische Verbindungen aufgelistet [77]. Die Analytik dieser Verbindungen oder zumindest deren Leitverbindungen spielt im Umweltbereich zur Rüstungsalblastenerkundung und Grundwassermeßstellenüberwachung eine wichtige Rolle. Sprengstoffanalytik im Spurenbereich ist weiterhin in der Forensik [78] und der Bioanalytik (Metabolismus in Körperflüssigkeiten [79] und Pflanzengewebe [80]) von Bedeutung. Für die Entwicklung und Überwachung von Verfahren zur Entfernung oder Herstellung von Sprengstoffen ist ebenfalls eine verlässliche Analytik gefordert.

In der Sprengstoffanalytik ist die Einzelstoffanalytik weit verbreitet. Zur Auftrennung von Sprengstoffgemischen hat sich die Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatography (RP-HPLC= engl. „reversed phase-high performance liquid chromatography“) als besonders geeignet erwiesen, da sie auch für thermisch labile Nitramine und Nitratester anwendbar ist. Eluenten sind Methanol/Wasser- oder Acetonitril/Wasser-Gemische. Standardmäßig wird die UV- oder Diodenarray-Detektion eingesetzt [81-86]. Die elektrochemische Detektion wird ebenfalls in der Literatur erwähnt [87-88]. Zur Verbesserung der Nachweisgrenzen und eindeutigen Identifizierung der Analyten wurden verschiedene massenspektrometrische Detektoren herangezogen [89-91]. Ionische Verbindungen wie Pikrinsäure, Nitrophenole und Nitrobenzoesäuren können mit der RP-HPLC nur dann getrennt werden, wenn ihre Deprotonierung durch den Einsatz von Eluentenpuffern (pH=2,3) zurückgedrängt wird [81]. Nitrobenzoesäuren können auch mittels Ionenpaarchromatographie flüssigchromatographisch getrennt werden [92]. Leichter flüchtige Komponenten, die thermisch stabil sind, sind der Gaschromatographie zugänglich. Elektroneneinfangdetektoren (ECD= engl. „electron capture detector“) sind seit langem üblich [93]. Aber auch Stickstoff-Phosphor-spezifische Detektoren (NPD) und Chemilumineszenzdetektoren (TEA=

engl. „thermal energy analyzer“) sind im Einsatz [94]. Weit verbreitet zur Identifizierung der Analyten sind massenselektive Detektoren [95-97].

Wäßrige Proben werden für die GC und die HPLC entweder mittels flüssig/flüssig-Extraktion (Toluol, Dichlormethan, Acetonitril plus Kochsalz) ausgeschüttelt oder mittels Festphasenextraktion (SPE= engl. „solid phase extraction“) [86] angereichert. SPE-HPLC-Kopplungstechniken für die „on-line“-Analytik von Sprengstoffen werden von Kruppa et al. und Harvey et al. berichtet [98, 99].

Die kombinatorische Anwendung einer Vielzahl der bis hier genannten GC- und HPLC-Verfahren zeigt [84] am Beispiel eines Rüstungsaltsstandortes.

Die Festphasenmikroextraktion (SPME= engl. „solid phase micro extraction“) ist ebenfalls zur Probenvorbereitung von wäßrigen Proben für die GC- und HPLC-Sprengstoffanalytik einsetzbar [100, 101].

Zur Vorbereitung von Bodenproben kommen neben den klassischen Schüttel-, Ultraschall- und Soxhlet-Extraktionen die Verfahren mit überkritischen Fluiden und Mikrowellenextraktionen in Betracht. Einen Überblick über Extraktionsverfahren zur Sprengstoffanalytik in Böden gibt [102].

Als Alternativen zur GC- und HPLC-Analytik sind in der Literatur die Kapillarelektrophorese [103] und die Kernresonanzspektroskopie [104-106] erwähnt. Beide Verfahren sind für die Einzelstoffbestimmung geeignet, allerdings hat das zweite Verfahren vergleichsweise hohe Nachweisgrenzen.

Für ein Screening, ob in einer Wasser- oder Bodenprobe sprengstofftypische Verbindungen enthalten sind oder nicht, braucht man im allgemeinen keine Einzelstoffbestimmung. Hier reichen qualitative oder semiquantitative Verfahren aus. Zur qualitativen und semiquantitativen Bestimmung von Sprengstoffen können dünnschichtchromatographische Methoden dienen [107]. Trennleistungen können durch AMD HPTLC (engl. „automated multiple development thin layer chromatography“) verbessert werden [108, 109].

Immunoassay Test-Kits für TNT sind seit einigen Jahren auf dem Markt erhältlich [110]. Sie sind für einen Schnelltest vor Ort geeignet. Die Bestimmungsbereiche liegen zwischen 0,07ppm und 10ppm. Keuchel et al. berichten von einem Immunoassay mit einer Nachweisgrenze von 0,02µg/L [111]. Die Kreuzempfindlichkeit liegt für 1,3,5-Trinitrobenzol und 2,4,6-

Trinitrophenylmethylnitramin (Tetryl) bei 46% bzw. 6,5%. Alle anderen getesteten Verbindungen zeigten Kreuzempfindlichkeiten von kleiner 2%. Ein Vergleich von GC-Analytik und Immunoassay bei 28 natürlichen Wasserproben zeigt gute Übereinstimmung.

Von Garofolo wird die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie für eine schnelle, semiquantitative Vor-Ort-Analytik von TNT vorgeschlagen [112]. Der lineare Bestimmungsbereich liegt bei 300pg bis 5000pg an absoluter Menge TNT. Eine Kopplung der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie mit der SPME ist möglich [113].

Desweiteren existieren eine Vielzahl von naßchemischen Schnelltests, die auf einer Derivatisierung mit anschließender photometrischer Bestimmung beruhen. Vier Verfahren für Nitroaromaten und ein Verfahren für Hexogen werden im folgenden kurz vorgestellt. Die nitroaromatischen Verbindungen werden dabei als Summe erfaßt.

Der Zusatz von Alkalien oder organischen Basen zu einer alkoholischen Lösung von aromatischen Nitroverbindungen resultiert nach Meisheimer [114] in der Bildung von farbigen chinoiden Ionen, die zwischen 520nm und 660nm photometrisch erfaßt werden können. Die Nachweisgrenze liegt bei 1µg/mL [115].

Nach Janowski [116] bilden Di- und Trinitroaromaten im Alkalischen oder bei Anwesenheit von organischen Basen mit Methylketonen wie Aceton chinoide Ionen, die photometrisch bestimmt werden können. Die Nachweisgrenze ist nach Kakac et al. 4µg/mL [117].

Die Bestimmung von Polynitroverbindungen mit Fluoren und Tetraethylammoniumhydroxid in Dimethylformamid beruht auf der Reaktion des Cyclopentadienderivates Fluoren mit den Polynitroverbindungen. Die hochreaktive Methylgruppe des Cyclopentadien-Cyclus wird im alkalischen Medium oxidiert. Gleichzeitig entstehen intensiv blau bis grün gefärbte chinoide Dianionen [118]. Die Nachweisgrenze dieses Verfahrens wird mit 0,5µg/mL angegeben [119].

Photometrisch bestimmbare Azofarbstoffe werden aus Nitroaromaten gebildet, wenn man die Nitroaromaten z.B. mit Zink(II)chlorid zu Aminen reduziert. Diese Amine werden mit salpetriger Säure zum Diazoniumion umgesetzt, welches dann unter Zugabe von N,N-Dimethylnaphthylamin zum Azofarbstoff kuppelt. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1µg/mL [120].

Eine Schnelltestmethode für Hexogen beruht ebenfalls auf der Bildung eines Azofarbstoffes. Die zur Azokupplung notwendige salpetrige Säure wird dabei durch Umsetzen von Hexogen mit Zink und Essigsäure bereitgestellt. Die Menge an entstehender salpetriger Säure bestimmt dabei die Bildung des Azofarbstoffes [121]. Einen interessanten Ansatz zur summenparametrischen Erfassung der Sprengstoffbelastung einer wäßrigen Probe ist die Bestimmung des DON-Wertes (engl. „dissolved organic nitrogen“ = gelöster organischer Stickstoff) [122]. Die Stickstoffverbindungen werden im Wasserstoffgasstrom bei 700°C am Nickelkatalysator zu Ammoniak reduziert, welcher anschließend mikrocoulometrisch detektiert wird.

1.6 Zusammenfassung und Forschungsbedarf

Rüstungsaltslasten stellen mit etwas mehr als 3% der Altlastenschadensfälle nur einen geringen Anteil der Altlasten in Deutschland dar. Dennoch geht gerade von Rüstungsaltslasten ein besonders hohes Gefährdungspotential insbesondere für das Grundwasser aus.

Sprengstofftypische Verbindungen werden als kanzerogen eingestuft und zeigen eine hohe Persistenz in der Umwelt. Ihr mittleres bis schlechtes Boden-Retardierungsverhalten läßt auf hohe Grundwassergängigkeit schließen. Die Sprengstoffproduktionsstätten des zweiten Weltkrieges lagen meist in grundwasserreichen Gebieten, aus denen jetzt Trinkwasser gewonnen wird. Die Produktion unter Kriegsbedingungen bedeutete, daß auf Umweltschutz und Sicherheit keine Rücksicht genommen wurde. Bombardierungen und unsachgemäße Entmilitarisierung durch die Alliierten trugen ebenso dazu bei, daß sprengstofftypische Verbindungen im Tonnenmaßstab in die Umwelt freigesetzt wurden.

Bereits mit sprengstofftypischen Verbindungen belastete Grundwasserleiter lassen sich nur mit „pump and treat“-Verfahren dekontaminieren. Hier kommt üblicherweise Aktivkohle zur Entfernung der sprengstofftypischen Verbindungen zur Anwendung. Eine Regenerierung der Aktivkohle ist aufwendig und damit ökonomisch nicht sinnvoll. Mit sprengstofftypischen Verbindungen beladene Aktivkohle wird deshalb

meist als Sondermüll endgelagert. Dies ist aus ökologischer Sicht keine optimale Lösung.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es daher, regenerierbare und damit sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvolle Technologien zur Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser zu entwickeln. Es werden dabei zwei Ansätze verfolgt. In Teil A werden Untersuchungen an polymeren Adsorberharzen angestellt, während in Teil B ein Flüssig-Extraktionsverfahren entwickelt wird.

Das Forschungsvorhaben fand in enger Zusammenarbeit mit der Firma AKZO Nobel, Arnheim/NL statt. Die Laborversuche und der Großteil der Berechnungen wurden im eigenen Hause, am Fraunhofer-Institut Hannover durchgeführt. Die Entwicklung der verfahrenstechnischen Konzepte, insbesondere des Flüssig-Extraktionsverfahrens, erfolgte parallel hierzu bei der Firma AKZO Nobel.

2. Theoretische Grundlagen zum Fließbettfilter

Teil A: Adsorptionsfilter

2.1 Adsorbentien

Für die adsorptive Abreinigung von organischen Substanzen aus Wasserströmen sind neben Aktivkohle, Aluminiumoxid und Kieselgel auch polymere Adsorberharze geeignet. Polymere Adsorberharze werden in der vorliegenden Arbeit erstmals auf STV angewendet.

Folgende Tabelle zeigt die spezifischen Oberflächen einiger Materialien nach Hartinger [123]:

Tabelle 6: Typische spezifische Oberflächen einiger Materialien

Adsorptionsmittel	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
Kornkohle	500-800
Pulverkohle	700-1400
Engporiges Kieselgel	600-850
Weitporiges Kieselgel	250-350
Aktiviertes Aluminiumoxid	300-350
Adsorberharze	400-1500

Die Tabelle macht deutlich, daß Adsorberharze hergestellt werden können, die ähnlich große spezifische Oberflächen haben wie Aktivkohle.

Adsorberharze sind Polymere, die in der Regel auf der Basis von Styrol/Divinylbenzol oder auf der Basis von Acrylsäurederivaten hergestellt werden [124]. Durch spezielle Herstellungsverfahren können die Porosität und die innere Oberfläche der Adsorberharze variiert werden. Die wichtigsten Einflußparameter sind die Wahl der Monomere, der Anteil an Vernetzungsmitteln und die Art des Inertmittels.

Als Monomere stehen Styrol, Divinylbenzol und Acrylsäureester zur Auswahl. Sie bestimmen die Polarität des Adsorberharzes.

Divinylbenzol, Diene oder Methylenchlorid sind Vernetzungsmittel. Durch den Grad der Vernetzung wird die Oberfläche, die Mikroporosität und die mechanische Stabilität des Polymers beeinflusst.

Durch die Anwesenheit von Inertmitteln während der Polymerisation werden die Makroporen generiert. Die Inertmittel werden nach der Polymerisation wieder aus dem Polymer entfernt, so daß makroporöse Poren zurückbleiben.

Auf diese Weise entstehen dreidimensional vernetzte kugelförmige Polymerharzpartikel, die zur adsorptiven Entfernung von organischen Wasserinhaltsstoffen geeignet sind.

Ein anderes Herstellungsverfahren für polymere Adsorberharze geht von sulfonierten makroporösen Styrol/Divinylbenzol-Ionenaustersmaterialien aus. Dieses Ausgangsmaterial wird durch Pyrolyse carbonisiert. In diesem von der Fa. Rohm and Haas patentierten Pyrolyseprozeß bleibt die makroporöse Struktur des Ionenausters erhalten, während die Meso- und Mikroporosität zunimmt, so daß ein Material entsteht, mit dem man nichtionische, organische Wasserinhaltsstoffe entfernen kann.

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind Lewatit OC 1066, Lewatit EP 63 und Amborsorb 563. Einige von der Herstellern gemachte Materialangaben zeigt folgende Tabelle:

Tabelle 7: Einige Materialeigenschaften der verwendeten polymeren Adsorberharze [125, 126]

	Lewatit OC 1066	Lewatit EP 63	Amborsorb 563
Korngrößenbereich	0,3-1,1mm	0,3-1,1mm	0,3-1,1mm
Porenvolumen	1,0-1,2cm ³ /g	0,5cm ³ /g	0,6cm ³ /g
Innere Oberfläche*	700-800m ² /g	1000-1400m ² /g	550m ² /g
Porendurchmesser	5-30nm makroporös	0,5-10nm mikroporös	mikroporös

* mit BET-Methode bestimmt (Methode nach Brunauer, Emmet und Teller)

Die beiden Lewatit-Typen werden durch Polymerisation von Styrol/Divinylbenzol hergestellt. Lewatit OC 1066 ist dabei makroporös vernetzt, Lewatit EP 63 ist mikroporös vernetzt und zeigt eine mit Aktivkohle vergleichbare Oberfläche. Amborsorb 563 wird nach dem Pyrolyseverfahren hergestellt. Obwohl es mikroporös ist, hat es eine vergleichsweise geringe innere Oberfläche.

2.2 Adsorptionsgleichgewichte

Gibt man zu einer Lösung des Volumens L mit einer organischen Substanz der Konzentration C_0 eine Adsorberharzmenge m , so stellt sich nach einer gewissen Zeit eine Gleichgewichtsbeladung q auf der Oberfläche des Adsorbers ein. In der Lösung verbleibt eine Restkonzentration der organischen Substanz C . Dies läßt sich mit folgender Massenbilanz ausdrücken:

Gleichung 1
$$q = \frac{L}{m} \cdot (C_0 - C)$$

Je nach Ausgangskonzentration C_0 stellt sich eine andere Gleichgewichtsbeladung q und eine andere Restkonzentration C ein. Der Zusammenhang von Gleichgewichtsbeladung q und Restkonzentration C bei konstanter Temperatur ist durch sogenannte Adsorptionsisothermen gegeben. Folgende Abbildung zeigt den typischen Verlauf einer Einzelstoffisotherme:

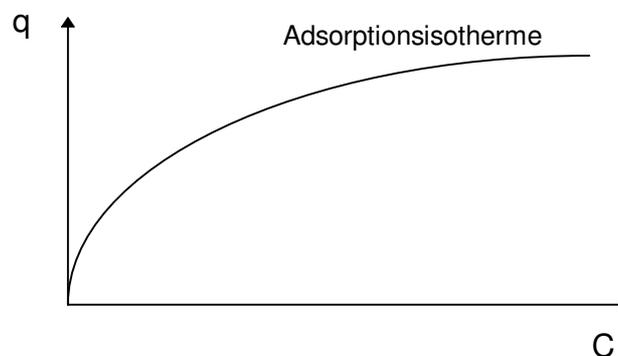


Abbildung 1: Typischer Verlauf einer Einzelstoffisotherme

2.2.1 Isothermen von Einzelstoffen

Adsorptionsisothermen von Einzelstoffen lassen sich relativ einfach beschreiben. In der Praxis liegen jedoch fast ausschließlich Vielstoffgemische vor, deren Isothermen wesentlich schwieriger zu bestimmen und zu beschreiben sind. Günstig ist deshalb eine Vorgehensweise, bei der zunächst Einzelstoffisothermen bestimmt werden, mit deren Hilfe man Voraussagen über die Isothermen aus Gemischen machen kann. Im folgenden werden Modelle sowohl zur Beschreibung von Einzelstoffisothermen nach Langmuir und Freundlich als auch zur Beschreibung von Mehrstoffgemischen erläutert.

2.2.1.1 Die Beschreibung von Einzelstoffisothermen nach Langmuir

Der Beschreibung von Einzelstoffisothermen nach Langmuir liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Die Adsorption findet in einer monomolekularen Schicht auf der Oberfläche statt, die nach dem Mechanismus der Chemisorption abläuft. Mehrschichtige Adsorption durch Physisorption tritt nicht auf.
- Es existiert somit eine begrenzte maximale Anzahl von Adsorptionsplätzen.
- Die Oberfläche wird dabei als homogen angesehen, d.h. die Adsorptionenthalpie bleibt konstant.

Die Beladung q läßt sich dann wie folgt beschreiben:

Gleichung 2
$$q = q_m \frac{c}{b + c}$$

q_m = maximale Beladung

c = Gleichgewichtskonzentration in der Lösung

b = k_1 / k_2 (Quotient der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Desorption und Adsorption)

mit $K_L = 1/b$ folgt:

Gleichung 3
$$q = q_m \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c}$$

Zwei Grenzbetrachtungen führen somit zu einer linearen bzw. zu einer horizontalen Isotherme:

- a) $c \rightarrow 0$: $q = q_m K_L c$ „Henry Bereich“ der linearen Isotherme
 b) $c \rightarrow \infty$: $q = q_m$ horizontale Isotherme

Zur Überprüfung, ob eine experimentell ermittelte Isotherme nach Langmuir beschrieben werden kann, trägt man Gleichung 3 entweder in Form von Gleichung 4 oder Gleichung 5 auf:

Gleichung 4
$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{c}$$

wobei die niedrigeren Restkonzentrationen stärker bewertet werden.

Gleichung 5
$$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} \cdot c$$

wobei die höheren Restkonzentrationen stärker bewertet werden.

Ergibt die Auftragung nach Gleichung 4 oder 5 eine Gerade, so ist es möglich, die Isotherme nach Langmuir zu beschreiben. Die Langmuirkonstanten q_m und K_L sind aus der Steigung der Geraden und dem y-Achsenabschnitt zu ermitteln.

In der Realität ändert sich die Adsorptionseenthalpie mit der Zahl der besetzten Adsorptionsplätze etwa wie es folgende Abbildung zeigt, d.h. die Adsorptionseenthalpie nimmt mit zunehmender Besetzung der Adsorbentoberfläche ab:

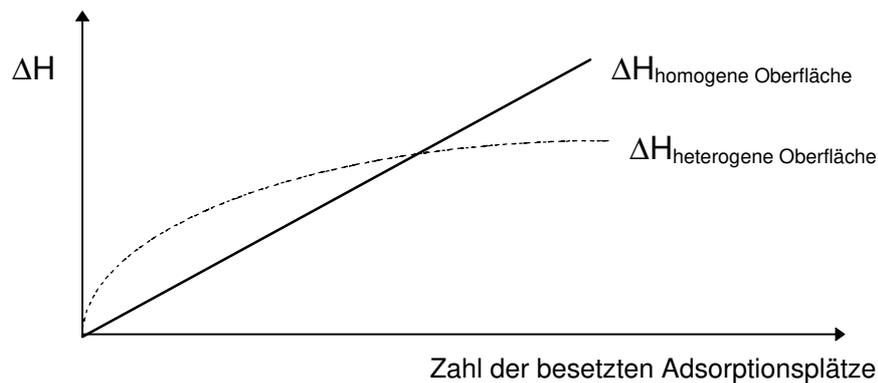


Abbildung 2: Änderung der Adsorptionseenthalpie mit der Zahl der belegten Adsorptionsplätze bei Annahme von homogener und heterogener Adsorbentoberfläche

Die Langmuirkonstante b in Gleichung 2 kann auch mit Hilfe folgender Gleichung beschrieben werden:

Gleichung 6
$$b = b' \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

Damit ergibt sich für die Adsorptionseenthalpie folgender Ausdruck:

Gleichung 7
$$\Delta H = RT \ln \left[\frac{1}{c} \cdot \frac{d \ln c}{d \ln q} - 1 \right] + RT \ln b'$$

Die Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Adsorptionseenthalpie von der Konzentration c und der Beladung q .

2.2.1.2 Die Beschreibung von Einzelstoffisothermen nach Freundlich

Nach Freundlich können Einzelstoffisothermen mit einer rein empirischen Beziehung beschrieben werden:

Gleichung 8
$$q = K_F \cdot c^n$$

Die Freundlichkonstante K_F und der Freundlichexponent n können nach folgender Gleichung ermittelt werden:

Gleichung 9
$$\log q = \log K_F + n \log c$$

Die Restkonzentration c wird gegen die Beladung q im doppelt-logarithmischen Maßstab aufgetragen. Ergeben die so aufgetragenen Daten eine Gerade, so läßt sich die Isotherme nach Freundlich beschreiben. Die Steigung der Geraden ergibt den Freundlichexponenten. Der y-Achsenabschnitt ist die Freundlichkonstante K_F .

Für die Grenzfälle $c \rightarrow 0$ und $c \rightarrow \infty$ ergibt sich aus Gleichung 8 kein linearer bzw. horizontaler Bereich wie bei der Langmuirisotherme. Die Praxis zeigt aber, daß der Freundlichexponent n für extrem niedrige Konzentrationen gegen eins geht, so daß für extrem niedrige Restkonzentrationen eine lineare Isotherme gilt.

Die Freundlichisotherme beschreibt die experimentellen Daten oft nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich hinreichend gut. In diesem Konzentrationsbereich beschreibt die Freundlichbeziehung die Isotherme aber meist besser als die Langmuirbeziehung. Berechnungen haben gezeigt, daß dies darauf zurückzuführen ist, daß die Freundlichbeziehung, obwohl rein empirisch, eine logarithmische Änderung der Adsorptionenthalpie mit der Konzentration berücksichtigt, was der Realität einer heterogenen Beladung der Oberfläche näher kommt.

2.2.2 Isothermen von Mehrstoffgemischen

Die Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten in Mehrstoffgemischen gestaltet sich deshalb schwierig, weil Konkurrenzadsorption auftritt, d.h. die verschiedenen Stoffe konkurrieren um die in begrenzter Zahl vorhandenen Adsorbensplätze. Allgemein läßt sich sagen, daß die Einzelstoffbeladung durch Mehrstoffgemische verringert wird.

Die Beladung q eines Stoffes i ist bei konstanter Temperatur nur von den Restkonzentrationen der Stoffe im Gemisch abhängig.

Gleichung 10
$$q_i = f(c_i, c_k) \quad T = \text{konst.}$$

In der Praxis ist es jedoch schwierig, die Restkonzentration eines zu untersuchenden Stoffes zu variieren und gleichzeitig alle anderen Restkonzentrationen konstant zu halten. Man variiert deshalb die Menge des verwendeten Adsorbentmaterials m und verändert so die Restkonzentration c des Stoffes i , wobei die Anfangskonzentrationen $c_{0\ k...x}$ der anderen Stoffe k bis x beibehalten werden können. Für die Abhängigkeit von q_i gilt dann:

Gleichung 11
$$q_i = f(c_i, c_{0\ k...x}, m) \quad T = \text{konst.}$$

Im folgenden werden einige Theorien zur Beschreibung von Mehrstoffgemischen vorgestellt. Dabei beschränkt sich die Auswahl auf Verfahren, bei denen man allein mit den Daten von Einzelstoffisothermen auf Mehrstoffgemische schließen kann. Diese Verfahren haben sich auch in der Praxis durchgesetzt, da der Rechenaufwand vertretbar und die experimentellen Daten einfacher zu bestimmen sind. Theorien nach Mathews und Weber sowie nach Fritz und Schlünder, die auf Meßdaten aus Gemischen angewiesen sind, seien deshalb nur genannt und nicht näher beschrieben.

2.2.2.1 Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten in Mehrstoffgemischen nach Butler und Ockrent

Nach Butler und Ockrent lassen sich Adsorptionsgleichgewichte in Mehrstoffgemischen in Anlehnung an die Langmuirbeziehung aus den Daten der Einzelstoffisothermen nach folgender Gleichung berechnen:

Gleichung 12
$$q_i = q_{m,i} \frac{b_i c_i}{1 + \sum_{k=1}^N b_k c_k}$$
 für N Komponenten

Die Werte für q_m , b und c sind jeweils aus den Langmuir-Einzelstoffisothermen der entsprechenden Komponenten ermittelt.

Die Methode beschreibt das Verhalten von Mehrstoffgemischen immer dann gut, wenn schon die Einzelstoffisothermen gut durch die Langmuirbeziehung wiedergegeben werden. Diese Methode liefert jedoch schlechte Beschreibungen, wenn die Maximalbeladungen q_m der Einzelstoffe stark unterschiedlich sind.

2.2.2.2 Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten in Mehrstoffgemischen nach Jain und Snoeyink

Das Modell nach Butler und Ockrent ist schlecht anwendbar, wenn die Maximalbeladungen der Stoffe sehr unterschiedlich sind. Dies ist auf unterschiedlich starke Konkurrenz der Komponenten bei der Adsorption zurückzuführen. So dringen z. B. größere Moleküle nicht in kleinste Porengänge ein, in denen dann die Adsorption der kleineren Moleküle unter weniger starker oder sogar ganz ohne Konkurrenz abläuft. Ein Maß für die Konkurrenz der Moleküle untereinander ist die Größe der Differenz der Maximalbeladungen aus den Einzelstoffisothermen. Die Differenz der Maximalbeladungen wird in dem Modell von Jain und Snoeyink berücksichtigt. Für ein Zweistoffgemisch lassen sich die Isothermen dann wie folgt berechnen:

Gleichung 13
$$q_1 = (q_{m,1} - q_{m,2}) \frac{b_1 c_1}{1 + b_1 c_1} + q_{m,2} \frac{b_1 c_1}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2}$$

Gleichung 14
$$q_2 = q_{m,2} \frac{b_2 c_2}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2}$$

Es gilt $q_{m,1} > q_{m,2}$. Für $q_{m,1} = q_{m,2}$ geht Gleichung 13 in Gleichung 12 von Butler und Ockrent über, bei der unterschiedliche Konkurrenzadsorption nicht berücksichtigt wird.

2.2.2.3 Theorie der ideal adsorbierten Lösung - IAS-Theorie

Die IAS-Theorie (Ideal Adsorbed Solution Theory) beschreibt ebenfalls Adsorptionsgleichgewichte von Mehrstoffgemischen, basiert aber auf einer thermodynamischen Betrachtungsweise der Adsorptionsvorgänge. Als wesentliche Zustandsgröße zur Beschreibung der adsorbierten Phase wird der Spreitungsdruck π eingeführt. Er ist wie folgt definiert:

Gleichung 15
$$\pi = \sigma_{\text{reines Wasser/Festphase}} - \sigma_{\text{Sorptivlösung/Festphase}}$$

π ist also die Differenz der Oberflächenspannungen σ an der Phasengrenze von reinem Wasser und Festphase einerseits und der Oberflächenspannung σ an einer Phasengrenze von Sorptivlösung und Festphase andererseits. Es gilt:

Gleichung 16
$$d\pi = -d\sigma$$

das heißt, die Abnahme der Oberflächenspannung durch die Anreicherung von Molekülen aus der Sorptivlösung an der Oberfläche des Feststoffes bewirkt eine Erhöhung des Spreitungsdruckes π . Der Spreitungsdruck π_i einer Komponente i ist allein von der Konzentration des Stoffes in der Sorptivlösung abhängig und kann wie folgt ausgedrückt werden:

Gleichung 17

$$\pi_i = \frac{RT}{A} \int_0^{c_i^0} q_i^0 \frac{dc_i^0}{c_i^0}$$

c_i^0 = Sorptivkonzentration aus Einzelstoffbetrachtung in der Flüssigkeit

q_i^0 = Sorptivbeladung aus Einzelstoffbetrachtung

R = Allgemeine Gaskonstante

T = Absolute Temperatur

A = Adsorberoberfläche pro Masseneinheit des Adsorbens

Aus den Integrationsgrenzen folgt, daß man für die IAS-Theorie Einzelstoffisothermen bis hin zu möglichst kleinen Restkonzentrationen braucht. Damit möglichst ideales Verhalten auftritt, sollen stark verdünnte Lösungen eingesetzt werden. Für q_i^0 kann prinzipiell jede ermittelte Einzelstoffisotherme $f(c_i^0)$ eingesetzt werden:

Gleichung 18

$$\pi_i = \frac{RT}{A} \int_0^{c_i^0} f(c_i^0) \frac{dc_i^0}{c_i^0}$$

Man setzt jeweils die Isotherme $f(c_i^0)$ in Gleichung 18 ein, die für die Einzelstoffe die beste Beschreibung liefert. Im günstigsten Fall sind das die Beschreibungen nach Langmuir oder Freundlich.

Der Gesamtspreitungsdruck π_g ist identisch mit dem Spreitungsdruck π_i einer Einzellösung des Stoffes i . Es gilt damit:

Gleichung 19 $\pi_g = \pi_i(C_i^0) = \pi_j(C_j^0) = \dots$

Außerdem gelten folgende Beziehungen:

Gleichung 20 $\sum_{i=1}^N \frac{q_i}{q_i^0} = 1$ und

Gleichung 21 $y_i = \frac{q_i}{q_T} = \frac{C_i}{C_i^0}$

wobei y_i der Molenbruch der Beladung der Komponente i ist.

Aus den Formeln 18 bis 21 lassen sich Gleichungssysteme erstellen, die die Lage der Adsorptionsgleichgewichte in Mischungen beschreiben.

2.3 Adsorptionskinetik

Zur vollständigen Beschreibung von Adsorptionsvorgängen ist nicht nur die Kenntnis der Gleichgewichtszustände, sondern auch die Kenntnis der Geschwindigkeit der Adsorption von Bedeutung.

Der kinetische Vorgang des Stoffüberganges der Kontaminanten aus der freien Lösung bis in die tiefste Verzweigung des Adsorberharzes läßt sich durch Konvektion und unterschiedliche Diffusionsvorgänge beschreiben.

Rund um das kugelförmige Adsorberharzkorn bildet sich ein stationärer Film aus Lösemittel und darin gelösten Substanzen aus. Der Stofftransport von der freien Lösung bis zur Filmschicht ist durch Konvektion bestimmt. Der Stofftransport durch den stationären Film bis zur Kugeloberfläche des Adsorberharzkornes ist durch Diffusion bestimmt. Diese Diffusion wird als Filmdiffusion oder äußerer Stoffübergang bezeichnet.

Folgende Abbildung veranschaulicht den Stofftransport:

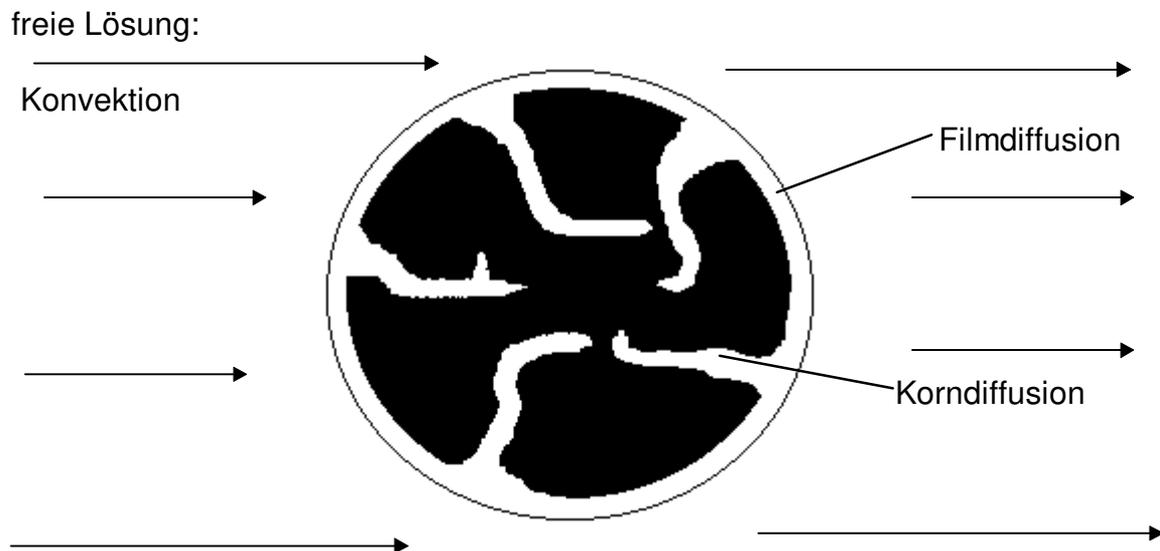


Abbildung 3: Einzelnes Adsorberharzkorn umströmt von freier Lösung

Der Stofftransport von der Kugeloberfläche in das Innere des Adsorberharzkornes ist durch Korndiffusion, auch innerer Stoffübergang genannt, gekennzeichnet. Die Korndiffusion kann nach Modellen der Porendiffusion oder Oberflächendiffusion beschrieben werden. Poren- und Oberflächendifusionsmodelle beschreiben beide den inneren Stofftransport. Auf die Film- und Korndiffusion wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

2.3.1 Filmdiffusion

Im als stationär angenommenen Film rund um das Adsorberharzkorn läßt sich der äußere Stoffübergang nach dem 1. Fickschen Gesetz beschreiben:

Gleichung 22
$$\dot{m}_i = D_i \frac{dc_i}{dx}$$

\dot{m}_i = Stoffübergang des Kontaminanten i pro Einheit der äußeren Partikeloberfläche [g/m²s]

D_i = wäßriger Diffusionskoeffizient des Kontaminanten i [m²/s]

x = Filmdicke [m]

Der Konzentrationsgradient dc_i/dx in der Filmschicht kann als linear angenommen werden. Der Stoffübergangskoeffizient K_F [m/s] ist definiert nach:

Gleichung 23
$$K_F = \frac{D_i}{x}$$

2.3.1.1 Experiment zur Bestimmung der Filmdiffusion

In Kleinfiltersversuchen kann der Stoffübergangskoeffizient K_F für verschiedene Durchflußgeschwindigkeiten experimentell ermittelt werden. Die für die Auswertung der Kleinfiltersversuche notwendige Gleichung kann wie folgt hergeleitet werden: Man betrachtet ein in z-Richtung durchflossenes KleinfILTER.

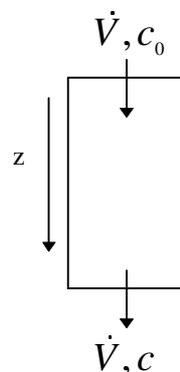


Abbildung 4: In z-Richtung durchflossenes KleinfILTER

Die Abnahme der Einlaufkonzentration c_0 auf die Auslaufkonzentration c in z -Richtung ist abhängig von der zeitlichen Änderung der Konzentration und dem Stoffübergang aus dem Volumenstrom \dot{V} auf die Adsorberoberfläche des betrachteten Filterelementes.

Gleichung 24
$$-\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{A_F \varepsilon_b}{\dot{V}} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{m_A K_F a_s}{\dot{V} \cdot h} (c - c_s)$$

A_F = Querschnittsfläche des Filters [m^2]

ε_b = Bettporosität [-]

\dot{V} = Volumenstrom [m^3/h]

m_A = Masse Adsorbens [kg]

a_s = Adsorbensfläche pro Masse Adsorbens [m^2/kg]

h = Höhe des Kleinfilters [m]

c_s = Kornrandkonzentration

Für hinreichend kurze Zeit ($t \rightarrow 0$) ist die Auslaufkonzentration konstant ($\partial c / \partial t \approx 0$) und die Kornrandkonzentration vernachlässigbar klein ($c_s \approx 0$). Damit folgt aus Gleichung 24:

Gleichung 25
$$-\frac{dc}{dz} = \frac{m_A K_F a_s}{\dot{V} \cdot h} c$$

Die Integration von c_0 bis c bzw. von $z=0$ bis $z=h$ liefert die für die Auswertung der Kleinfilterversuche benötigte Gleichung:

Gleichung 26
$$K_F = -\frac{\dot{V}}{m_A \cdot a_s} \ln \frac{c}{c_0}$$

oder unter Einbeziehung der Stoffaustauschfläche

Gleichung 27
$$K_F a_V = -\frac{\dot{V} \rho_b}{m_A} \ln \frac{c}{c_0}$$

a_V = Stoffaustauschfläche (Adsorbensfläche pro Adsorbervolumen) [m^2/m^3]

\dot{V} = Volumenstrom [m^3/s]

ρ_b = Bettdichte [kg/m^3]

m_A = Masse Adsorbens [kg]

a_S = Adsorbensfläche pro Masse Adsorbens [m^2/kg]

Die Stoffaustauschfläche a_V kann für kugelförmige Teilchen nach folgender Gleichung berechnet werden:

Gleichung 28
$$a_V = \frac{6(1 - \varepsilon_b)}{d_K}$$

ε_b = Bettporosität

Wobei die Bettporosität sich aus der Bettdichte ρ_b und der Partikel- oder Korndichte ρ_K , auch scheinbare Dichte genannt, ergibt:

Gleichung 29
$$1 - \varepsilon_b = \frac{\rho_b}{\rho_K}$$

2.3.1.2 Gleichungen zur empirischen Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten

Der Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion K_F läßt sich nach [127] auch empirisch ermitteln. Die Sherwood-Zahl Sh ist definiert als:

Gleichung 30
$$Sh = \frac{K_F d_K}{D_i}$$

D_i = Diffusionskoeffizient der Komponente i in Wasser

d_K = Korndurchmesser

Bei Kenntnis der Sherwood-Zahl kann der Filmdiffusionskoeffizient K_F berechnet werden. Die Sherwood-Zahl ist eine Funktion von Reynolds-Zahl Re und Schmidt-Zahl Sc [127]:

Gleichung 31
$$Sh = 1,09 \varepsilon_b^{-2/3} Re^{1/3} Sc^{1/3}$$

Die Beziehung in Gleichung 31 gilt unter zwei Bedingungen:

a) $0,0016 < \varepsilon_b Re < 55$

b) $950 < Sc < 70\,000$

Die Reynolds- und Schmidt-Zahlen sind folgendermaßen definiert:

Gleichung 32
$$Re = \frac{v_l d_K}{\varepsilon_b \nu}$$

Gleichung 33
$$Sc = \frac{\nu}{D_i}$$

ν = kinematische Viskosität des Wasser [m^2/s]

v_i = lineare Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten in m^2/s kann folgende Gleichung herangezogen werden [128]:

Gleichung 34
$$D_i = \frac{3,595 \cdot 10^{-14} T}{\eta M_i^{0,53}}$$

T = Temperatur [K]

η = dynamische Viskosität des Lösemittels [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

M_i = molare Masse des Stoffes i [g/mol]

Der Zusammenhang zwischen kinematischer und dynamischer Viskosität wird über die Dichte des Fluides ρ_f hergestellt:

Gleichung 35
$$\nu \cdot \rho_f = \eta$$

2.3.2 Korndiffusion

Der weitaus größte Anteil der Sorptionsplätze befindet sich im Inneren des Adsorberharzkorns. Der Stofftransport ins Innere des Korns (Korndiffusion) findet entweder in den mit Flüssigkeit gefüllten Poren durch freie Diffusion der Kontaminanten statt oder die bereits an der inneren Oberfläche adsorbierten Teilchen wandern im adsorbierten Zustand an den Porenwänden entlang ins Innere des Korns. Diese beiden Modellvorstellungen nennt man Poren- bzw. Oberflächendiffusion.

Experimentell ist es kaum möglich, zwischen diesen beiden Mechanismen zu unterscheiden. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit die Annahme getroffen, daß nur Oberflächendiffusion stattfindet. Diese Annahme wird durch folgende Überlegung gestützt: Je mikroporöser das Adsorberharzkorn ist, desto enger sind

die Poren im Inneren des Korns. Die Kontaminanten befinden sich viel näher an den Wänden als in makroporösen Polymeren. Für die freie Diffusion bleibt nur wenig Raum, so daß insbesondere bei dem in dieser Arbeit näher untersuchten mikroporösen Lewatit EP 63 angenommen werden kann, daß das Modell der Oberflächendiffusion zutreffend ist.

Triebkraft der Oberflächendiffusion ist der Beladungsgradient zwischen äußerer Kugeloberfläche des Adsorberharzkorns und der Beladung im Inneren des Korns. Das LDF (engl. „linear driving force“)-Modell [129] stellt eine Vereinfachung des Oberflächenmodells dar. Im LDF-Modell wird eine lineare Triebkraft als Ersatz für den Beladungsgradienten angenommen. Die Differenz zwischen der Beladung am Kornrand, die mit der Kornrandkonzentration im Gleichgewicht steht, und der mittleren Beladung des Adsorberharzkorns wirkt hierbei als Triebkraft. Die zeitliche Änderung der Beladung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

Gleichung 36
$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{L}{m_A} \rho_K K_S a_V (q_S - \bar{q})$$

\bar{q} = mittlere Beladung im Korn

L = Volumen der Lösung

ρ_K = Dichte des Korns

K_S = Stoffübergangskoeffizient der Oberflächendiffusion

a_V = Adsorbensfläche pro Adsorbervolumen

q_S = Beladung am Kornrand, die mit der Kornrandkonzentration im Gleichgewicht steht

Aus Adsorptionsversuchen im Batch-Reaktor werden Konzentrations-Zeit-Kurven aufgenommen. Für die Werte $c(t)$ lassen sich dazugehörige Steigungen $(dc/dt)_t$ ermitteln. Aus Bilanz und vorher ermittelten Isothermendaten sind dann die zugehörige Beladung $q_S(t)$ und $\bar{q}(t)$ zugänglich und $K_S a_V$ berechenbar. Die Auswertung der experimentell ermittelten Kurven wurde auf diese Weise mit einem Rechenprogramm durchgeführt [130].

2.4 Durchbruchkurven

Die Durchbruchkurve kann als Abbild des im Adsorberfließbettfilter wandernden Konzentrationsprofils aufgefaßt werden. Die Durchbruchkurve stellt die Abhängigkeit der Auslaufkonzentration eines Adsorbers von der Betriebszeit dar. Stellte sich das Gleichgewicht an jedem Ort des Filters spontan ein, so würde der Adsorber eine stöchiometrische Durchbruchkurve zeigen. Sie ist in folgender Abbildung gestrichelt dargestellt:

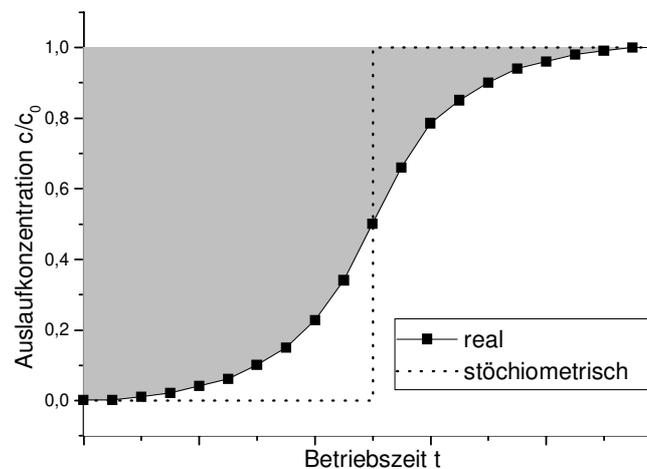


Abbildung 5: Stöchiometrische und reale Durchbruchkurve

Eine scharfe Beladungsfront wandert durch den Adsorber. Erreicht die gedachte Beladungsfront den Auslauf, so steigt die Auslaufkonzentration sprunghaft von null auf eins an.

In der Realität wird die Gleichgewichtseinstellung jedoch durch Diffusionsvorgänge gehemmt. Daher bilden sich breite Beladungsfronten und -profile aus. Die Durchbruchkurve zeigt den in obiger Abbildung dargestellten Verlauf. Steil verlaufende reale Durchbruchkurven weisen auf günstige kinetische Parameter wie große K_F - und K_S -Werte hin. Die Fläche oberhalb der Durchbruchkurve ist grau markiert. Sie ist ein Maß für die Gesamtkapazität des Filters.

Die Adsorption in Fließbettfiltern ist ein zeit- und ortsabhängiger Prozeß. Die Bilanzgleichung für die flüssige Phase im durchströmten Festbettadsorber lautet bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit [131]:

Gleichung 37
$$v_l \frac{\partial c}{\partial z} + \rho_b \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0$$

Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit und Annahme der LDF-Näherung für die Oberflächendiffusion ergibt sich für die Geschwindigkeit des Stoffüberganges:

Gleichung 38
$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{K_F a_v}{\rho_b} (c - c_s) = K_s a_v (q_s - \bar{q})$$

Aus den Gleichungen 37 und 38 läßt sich ein Gleichungssystem erstellen, dessen Lösung die schrittweise Berechnung der Durchbruchkurve ermöglicht. Für jeden Schritt sind die Gleichgewichtswerte am Kornrand c_s und q_s aus der Konzentration in der Lösung c und der mittleren Adsorbensbeladung \bar{q} zu berechnen. Dazu dienen die Isothermendaten. Bei der Lösung der Gleichungssysteme kommen Differenzverfahren von Moon und Lee, ein Iterationsverfahren und das Runge-Kutta-Verfahren zum Einsatz. Auf diese Weise wurde die Berechnung der Durchbruchkurven in der vorliegenden Arbeit mit einem Kalkulationsprogramm durchgeführt [131].

Teil B: Flüssig-Extraktion

2.5 Das Standard-MPPE-Verfahren

Als zweites Verfahren zur Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser wurde ein neuartiges Flüssig-Extraktionsverfahren auf der Basis des in Kapitel 1.4.2 erwähnten Standard-MPPE-Verfahrens entwickelt, das von der Firma AKZO Nobel Arnheim/NL stammt.

Für das Standard-MPPE-Verfahren werden Kolonnen mit einem makroporösen Polymer (MPP) gefüllt. In dem MPP ist ein flüssiges Extraktionsmittel immobilisiert.

Ausgangsmaterial für die Herstellung des makroporösen Polymers ist Polypropylen. Das Polypropylen wird in mehreren Prozeßschritten zu einem hochporösen (80% Porosität) sowie temperatur- und druckresistenten Material verarbeitet. Der Porendurchmesser liegt bei 0,1-100µm. Seine Extraktionseigenschaften erhält das MPP durch die Immobilisierung eines Extraktionsmittels in den Poren. Man erhält so das MPPE-Material. Durch Wahl eines geeigneten Extraktionsmittels wird das MPPE-Material an die zu extrahierenden Schadstoffe für die Aufreinigung des jeweiligen Grund- oder Prozeßwassers angepaßt. Die Regeneration erfolgt mit Hilfe von Wasserdampf, wobei das nicht flüchtige Extraktionsmittel in den Poren des Polymers verbleibt.

Die Standard-MPPE-Anlage besteht aus zwei Kolonnen, gefüllt mit MPPE-Material (Kapitel 2.5). Das verunreinigte Wasser wird der Kolonne 1 zugeführt, in der der Extraktionsprozeß stattfindet. Gleichzeitig wird die Kolonne 2, die im vorhergehenden Zyklus mit den extrahierten Schadstoffen beladen wurde, mit Dampf regeneriert. Sobald eine bestimmte Beladung des MPPE-Materials in Kolonne 1 erreicht ist, wird die Zufuhr auf Kolonne 2 umgeschaltet und mit der Regenerierung der Kolonne 1 begonnen. Nach einer bestimmten Zeit schaltet die Wasserzufuhr wieder von Kolonne 2 auf Kolonne 1.

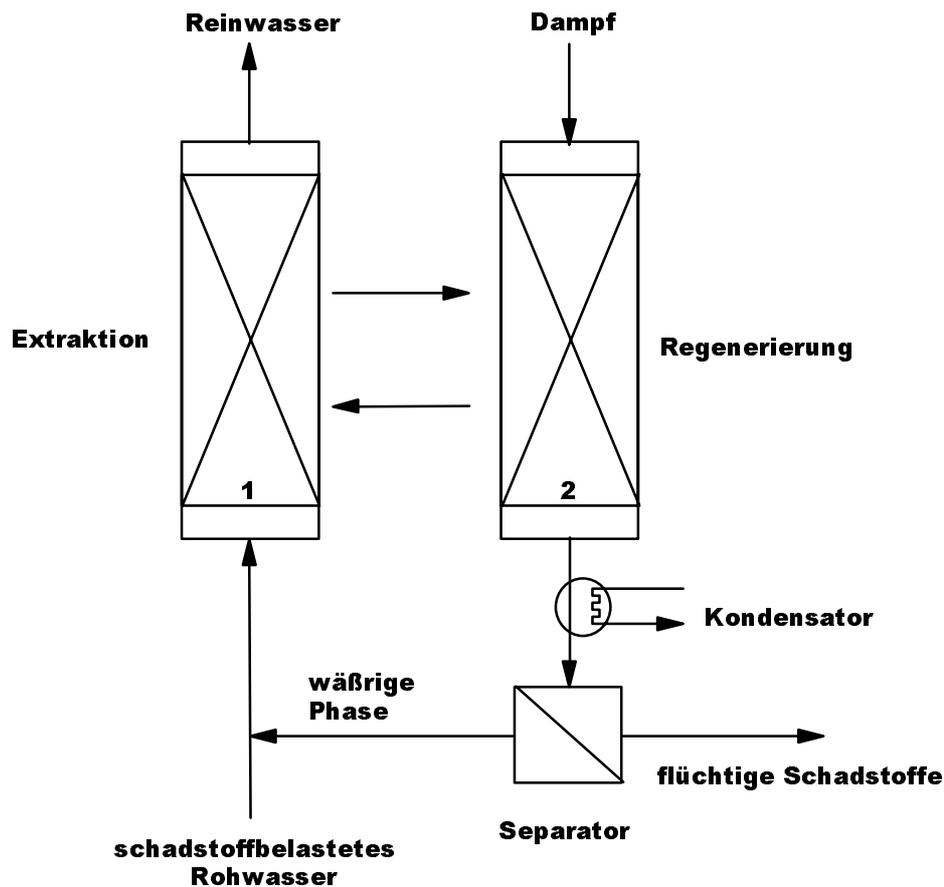


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Standard-MPPE-Anlage für flüchtige Schadstoffe

Das Standard-MPPE-Verfahren zur Aufreinigung von kontaminiertem Wasser ist auf leichtflüchtige, unpolare Verbindungen beschränkt. Es ist besonders geeignet zur Entfernung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen [22].

Die mäßig polaren STV haben eine relativ niedrige Affinität zum immobilisierten Extraktionsmittel des Standard-MPPE-Verfahrens. Sie können deshalb mit diesem Verfahren nicht entfernt werden. Außerdem ist ein Großteil der STV nicht flüchtig und kann deshalb nicht mit Wasserdampf entfernt werden.

Dies hat zur Folge, daß für die Entfernung von STV aus Wasser sowohl ein neues Konzept zur Regenerierung als auch ein neues Extraktionsmittel notwendig sind. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit ein neues MPPE-Verfahren für nichtflüchtige Schadstoffe (MPPE-nf) zur Entfernung von STV entwickelt.

Die theoretischen Grundlagen der Extraktion sollen in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

2.6 Nernst'sches Verteilungsgesetz

Das Nernst'sche Verteilungsgesetz beschreibt die Verteilung einer Substanz z in zwei nicht mischbaren Lösemitteln, z.B. einer organischen Phase o und einer wässrigen Phase w . Bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck lautet die Gleichgewichtsbedingung:

Gleichung 39
$$\mu_{z,o} = \mu_{z,w}$$

Das chemische Potential $\mu_{z,o}$ der Substanz z in der organischen Phase ist gleich dem chemischen Potential $\mu_{z,w}$ der Substanz z in der wässrigen Phase. Die Beziehung zwischen den Potentialen $\mu_{z,o}$ und $\mu_{z,w}$ und den Aktivitäten $a_{z,o}$ und $a_{z,w}$ ist gegeben durch Gleichung 40, wobei $\mu_{z,o}^{\infty}$ und $\mu_{z,w}^{\infty}$ die chemischen Standardpotentiale der Substanz z in der organischen bzw. der wässrigen Phase bei unendlicher Verdünnung bedeuten:

Gleichung 40
$$\mu_{z,o}^{\infty} + RT \cdot \ln a_{z,o} = \mu_{z,w}^{\infty} + RT \cdot \ln a_{z,w}$$

Durch Umformen erhält man:

Gleichung 41
$$\frac{a_{z,w}}{a_{z,o}} = \exp\left(\frac{\mu_{z,o}^{\infty} - \mu_{z,w}^{\infty}}{RT}\right) = \text{const.} \quad (T = \text{const.})$$

Für genügend verdünnte Lösungen ist die Aktivität a_z gleich der Konzentration c_z .
Damit gilt:

Gleichung 42
$$\frac{c_{z,w}}{c_{z,o}} = P \quad \text{NERNST'sches Verteilungsgesetz}$$

P = Nernst'scher Verteilungskoeffizient

Das Nernst'sche Verteilungsgesetz sagt aus, daß das Konzentrationsverhältnis eines gelösten Stoffes z in zwei flüssigen, nicht miteinander mischbaren Phasen unter Annahme idealen Verhaltens ($a_z = c_z$) bei gegebener Temperatur konstant ist.

2.7 Aussalzeffekt

Sind organische Analyten in Wasser gelöst, so können sie mit organischen Lösemitteln ausgeschüttelt werden. Werden der wäßrigen Phase Salze zugesetzt, erhöht sich die Polarität des Wassers, d.h. die Ionenstärke nimmt zu. Die unpolaren organischen Analyten werden zu einem größeren Anteil in die organische Phase gedrängt, d.h. der Verteilungskoeffizient wird größer. Dieser Aussalzeffekt ist für Hexogen, Oktogen und einige Nitroaromaten für die Systeme Wasser/Dichlormethan bzw. Wasser/Acetonitril in der Literatur erwähnt [132] aber nicht mathematisch beschrieben. Der Verteilungskoeffizient steigt mit der Salzkonzentration. Er kann als Funktion der Ionenstärke berechnet werden [133]:

Gleichung 43
$$P_{Salz} = \frac{c_{org}}{c_{Salzwasser}} = P_0 \cdot 10^{s \cdot I}$$

P_{Salz} = Aussalzverteilungskoeffizient

c_{org} = Konzentration des Analyten in der organischen Phase [mol/L]

$c_{\text{Salzwasser}}$ = Konzentration des Analyten im Salzwasser [mol/L]

P_0 = Verteilungskoeffizient in salzfreiem System

s = Aussalzkoeffizient [L/mol]

I = Ionenstärke [mol/L]

Die Ionenstärke ist definiert als:

Gleichung 44
$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

z_i = Ladungszahl des Ions i

c_i = Konzentration des Ions i [mol/L]

Der Aussalzkoeffizient ist bei experimenteller Bestimmung des Verteilungskoeffizienten im salzfreien System P_0 und des Aussalzverteilungskoeffizienten P_{Salz} nach folgender Gleichung berechenbar:

Gleichung 45
$$s = \frac{\log(P_{\text{Salz}}) - \log(P_0)}{I}$$

Der Aussalzkoeffizient macht unterschiedliche Analyten miteinander vergleichbar.

2.8 Kinetik der Extraktion

Während man bei der Adsorption von einem *Stoffübergang* der Kontaminanten aus der fluiden Phase auf die Festphase spricht, handelt es sich bei der Flüssig-Extraktion um einen *Stoffdurchgang* der Kontaminanten aus der einen fluiden Phase durch eine Grenzfläche hindurch in die andere fluide Phase.

Der spontanen Einstellung der nach dem Nernst'schen Verteilungsgesetz gegebenen Gleichgewichtskonzentrationen wirkt ein Widerstand entgegen. Die von Lewis und Whitman aufgestellte Zweifilmtheorie [134] geht von der Vorstellung aus, daß der Widerstand für den Stoffdurchgang in den zwei an die Phasengrenzen

angrenzenden Grenzschichten liegt, wobei in diesen laminar strömenden Grenzfilmen der Stofftransport nur durch Molekulardiffusion erfolgt. Dabei wird angenommen, daß die Phasengrenze selbst keinen Widerstand für den Stofftransport bietet und an der Phasengrenzfläche thermodynamisches Phasengleichgewicht vorliegt. Die Zweifilmtheorie wird in folgender Abbildung schematisch dargestellt:

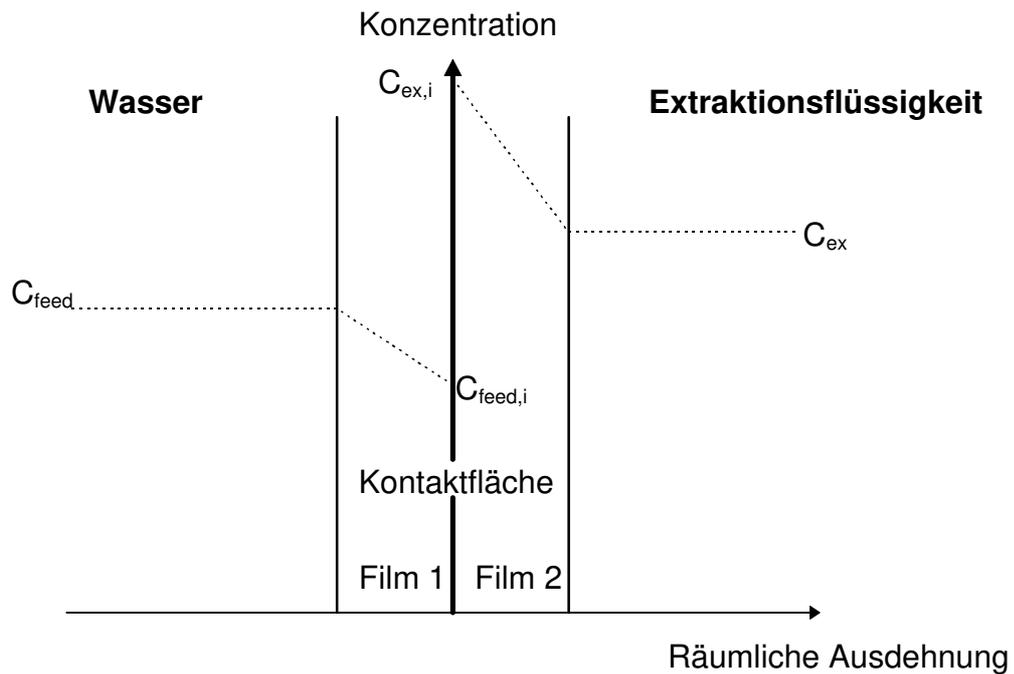


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Zweifilmtheorie

Der Stoffdurchgang r ist gegeben durch:

Gleichung 46

$$r = k_{feed} \cdot (C_{feed} - C_{feed,i}) = k_{ex} \cdot (C_{ex,i} - C_{ex}) = k_{ov,feed} \cdot (C_{feed} - C_{feed}^*) = k_{ov,ex} \cdot (C_{ex}^* - C_{ex})$$

Durch Auflösen nach $k_{ov,feed}$ erhält man:

Gleichung 47

$$\begin{aligned}
 k_{ov,feed} &= \frac{C_{feed} - C_{feed}^*}{r} = \frac{C_{feed} - C_{feed,i}}{r} + \frac{C_{feed,i} - C_{feed}^*}{r} \\
 &= \frac{C_{feed} - C_{feed,i}}{k_{feed} \cdot (C_{feed} - C_{feed,i})} + \frac{C_{feed,i} - C_{feed}^*}{k_{ex} \cdot (C_{ex,i} - C_{ex}^*)} = \frac{1}{\frac{1}{k_{feed}} + \frac{1}{P \cdot k_{ex}}}
 \end{aligned}$$

Ebenso kann $k_{ov,ex}$ mit folgender Gleichung bestimmt werden:

Gleichung 48

$$\frac{1}{k_{ov,ex}} = \frac{1}{k_{ex}} + \frac{P}{k_{feed}}$$

r = Stoffdurchgang [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]

$k_{ov,feed}$ = Stoffdurchgangskoeffizient bezogen auf die wässrige Phase [m/s]

$k_{ov,ex}$ = Stoffdurchgangskoeffizient bezogen auf das Extraktionslösemittel [m/s]

k_{feed} = Stoffübergangskoeffizient in der wässrigen Phase [m/s]

k_{ex} = Stoffübergangskoeffizient in dem Extraktionslösemittel [m/s]

C_{feed} = Konzentration in der wässrigen Phase [kg/m^3]

$C_{feed,i}$ = Konzentration in der wässrigen Phase an der Kontaktfläche [kg/m^3]

C_{feed}^* = Konzentration in der wässrigen Phase im Gleichgewicht mit C_{ex} [kg/m^3]

C_{ex} = Konzentration im Extraktionslösemittel [kg/m^3]

$C_{ex,i}$ = Konzentration im Extraktionslösemittel an der Kontaktfläche [kg/m^3]

C_{ex}^* = Konzentration in der wässrigen Phase im Gleichgewicht mit C_{feed} [kg/m^3]

P = Verteilungskoeffizient (auf Konzentrationsbasis)

Somit kann der Stoffdurchgangskoeffizient bestimmt werden:

Gleichung 49

$$\frac{1}{k_{ov,feed}} = \frac{1}{k_{feed}} + \frac{1}{P \cdot k_{ex}}$$

k_{feed} = Stoffübergangskoeffizient in der wässrigen Phase [m/s]

k_{ex} = Stoffübergangskoeffizient in dem Extraktionslösemittel [m/s]

$k_{\text{ov,feed}}$ = Stoffdurchgangskoeffizient bezogen auf die wässrige Phase [m/s]

P = Verteilungskoeffizient (auf Konzentrationsbasis)

k_{feed} und k_{ex} können berechnet werden. Für k_{feed} haben Wakao und Funazkri [135] folgende Beziehung entwickelt:

Gleichung 50
$$k_{\text{feed}} = \frac{D_w}{d_p} \cdot (2 + 1.1 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{0.6})$$

D_w = Diffusionskoeffizient in Wasser [m²/s]

d_p = MPPE-Partikeldurchmesser [m]

Re = Reynoldszahl

Sc = Schmidtzahl

Der Stoffübergangskoeffizient im Extraktionsmittel läßt sich nach einer Formel berechnen, die von McCabe [136] angegeben wurde (mit einer Korrektur für Porosität und Tortuosität):

Gleichung 51
$$k_{\text{ex}} = \frac{10 \cdot D_e \cdot \varepsilon_p}{d_p \cdot \Psi}$$

D_e = Diffusionskoeffizient im Extraktionslösemittel [m²/s]

ε_p = Porosität der MPPE-Partikel = 0,75

Ψ = Tortuosität der MPPE-Partikel = 2

Wie aus den letzten beiden Gleichungen ersichtlich, müssen für die Berechnung von k_{ex} und k_{feed} eine Reihe von Stoffparametern bekannt sein oder berechnet werden.

Die dimensionslosen Reynolds- und Schmidt-Zahlen lassen sich auch nach folgenden Gleichungen berechnen:

Gleichung 52
$$\text{Re} = \frac{\rho_w \cdot v \cdot d_p}{\eta_w}$$

Gleichung 53
$$\text{Sc} = \frac{\eta_w}{\rho_w \cdot D_w}$$

ρ_w = Dichte von Wasser [kg/m³]

v = lineare Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

d_p = Partikeldurchmesser [m]

η_w = dynamische Viskosität von Wasser [Pa•s]

D_w = Diffusionskoeffizient in Wasser [m²/s]

Die Diffusionskonstanten lassen sich mit Hilfe der Näherungsmethode von Wilke und Chang [137] berechnen, die folgende Gleichung zeigt:

Gleichung 54
$$D_{AB}^0 = \frac{7.4 \cdot 10^{-15} \cdot (\phi \cdot M_B)^{0.5} \cdot T}{\eta_B \cdot V_{mA}^{0.6}}$$

D_{AB}^0 = Diffusionskoeffizient von Stoff A in Lösemittel B [m²/s]

M_B = Molekulargewicht von Lösemittel B [kg/kmol]

T = Temperatur [K]

η_B = Viskosität von Lösemittel B [Pa•s]

V_{mA} = Molvolumen von Stoff A bei normaler Siedetemperatur [cm³/mol]

ϕ = Assoziationsfaktor von Lösemittel B

Wilke und Chang empfehlen $\phi = 2,6$ für Wasser und $\phi = 1$ für das verwendete Lösemittel. Das Molvolumen läßt sich nach der Methode von Le Bas [137] mit Hilfe des

Computerprogrammes ASPEN PLUS berechnen. ASPEN PLUS wird auch für die Berechnung der Viskosität nach folgender Beziehung eingesetzt:

Gleichung 55
$$\ln(\eta) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \cdot \ln(T) + C_4 \cdot T^{C_5}$$

\ln = natürlicher Logarithmus

η = dynamische Viskosität [Pa·s]

C_n = Konstanten

T = Temperatur [K]

Auch die Dichte des Lösemittels läßt sich mit dem ASPEN PLUS-Programm entsprechend folgender Gleichung berechnen:

Gleichung 56
$$\rho \cdot C_2^{[1+(1-T/C_3)^{C_4}]} = M_w \cdot C_1$$

ρ = Dichte [kg/m³]

M_w = Molekulargewicht [kg/kmol]

T = Temperatur [K]

C_n = Konstanten

2.9 Durchbruchkurven

Die theoretischen Grundlagen der Adsorptions-Durchbruchkurven lassen sich auf den Extraktionsfließbettfilter, der mit MPPE-Partikeln gefüllt ist, in einfacher Weise übertragen. Den Isothermendaten der Adsorption entsprechen die Nernst'schen Verteilungskoeffizienten der Flüssig-Extraktion. Der Stofftransport kann bei der Adsorption mit Hilfe der Film- und Oberflächendiffusion beschrieben werden. Das Analogon zum Filmdiffusionskoeffizienten stellt bei der Flüssig-Extraktion der Stoffübergangskoeffizient in der wäßrigen Phase dar, während der Oberflächendiffusionskoeffizient als Analogon zum Stoffübergangskoeffizienten im

Extraktionslösemittel angesehen werden kann. Dementsprechend ergibt sich für die MPPE-Fließbettfilter keine stöchiometrische, sondern wie bei der Adsorption eine reale Durchbruchkurve mit sigmoidem Verlauf.

Für die Berechnung der MPPE-Durchbruchkurven wird die MPPE-Säule in n Segmente eingeteilt. Die Beladung der Segmente wird mit Hilfe von Massenbilanzen schrittweise über die Zeit berechnet. Die Berechnungen wurden mit dem „REGWELCLBT“-Berechnungsprogramm [138] vorgenommen.

Die für einen kompletten Durchbruch maximal benötigte Menge an kontaminiertem Wasser Vol_{\max} lässt sich mit Hilfe einer empirischen Formel abschätzen:

Gleichung 57
$$Vol_{\max} = 3 \cdot m \cdot \varepsilon \cdot P \cdot \frac{1}{\rho}$$

m : Masse MPPE-Material [kg]

ε : Anteil des Extraktionsmittels im MPP (=0,62)

ρ : Dichte des Extraktionslösemittels [kg/L]

P : Verteilungskoeffizient der Prüfsubstanz zwischen Extraktionsmittel und Wasser

3. Experimentelles

Teil A: Adsorption

Die kommerziell erhältlichen polymeren Adsorberharze enthalten Nebenprodukte und unterschiedliche Mengen an Produktionswasser. Damit für Adsorptionsversuche immer gleiche, standardisierte Ausgangsbedingungen gewährleistet sind, ist es nötig, eine einheitliche Vorbehandlungsmethode zu definieren. Die Art und Weise der Vorbehandlung des polymeren Adsorberharzes hat einen entscheidenden Einfluß auf die Adsorptionseigenschaften des Harzes. Aktivkohlen können zu diesem Zweck bei hohen Temperaturen ausgeheizt werden. Polymere Adsorberharze sind jedoch nicht hitzebeständig. Deshalb wurde in den vorgestellten Untersuchungen das Rohmaterial in einem Papierfilter mit einer definierten Menge Methanol (200mL Methanol pro 50mL Adsorberharz) gespült. Das so behandelte Material wurde bei 40°C und 22mbar mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eine Stunde getrocknet bis es rieselfähig ist und anschließend in Braunglasflaschen mit Teflonsepten gelagert. Der Restgehalt an Methanol wurde durch einstündiges Ausheizen bei 110°C und Wägen der übriggebliebenen Trockenmasse bestimmt. Die experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich mit Materialien mit Restmethanolgehalt ermittelt und können später auf die Trockenmasse bezogen werden.

3.1 Aufnahme von Adsorptionsisothermen

Adsorptionsisothermen können in Batchreaktorversuchsreihen auf zwei Weisen bestimmt werden. Dabei gilt für jeden einzelnen Versuch der Reihe die Massenbilanzgleichung:

Gleichung 58
$$q = \frac{L}{m} \cdot (C_0 - C)$$

Entweder variiert man die Anfangskonzentration C_0 oder man ändert das Verhältnis von Lösemittelmenge L und Adsorberharzmasse m zueinander. Meßgröße ist für beide Verfahren die Restkonzentration C . Sie wird gegen die Gleichgewichtsbeladung q aufgetragen.

3.1.1 Variation des L/m -Verhältnisses

In der folgenden Grafik ist die Auswertung einer Versuchsreihe mit drei Batchversuchen $i=1\dots 3$ gezeigt:

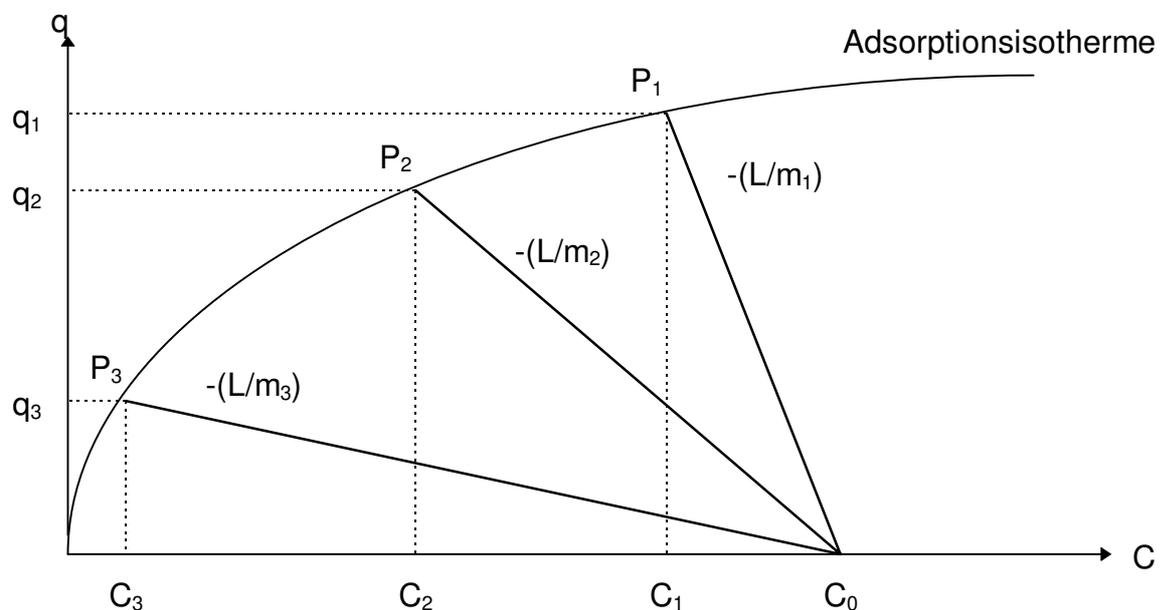


Abbildung 8: Bestimmung einer Adsorptionsisotherme nach dem Verfahren der L/m -Variation

Aus jedem der drei Batchversuche ergibt sich ein Punkt P_i auf der Adsorptionsisotherme. Die Lösemittelmenge und die Ausgangskonzentration C_0 ist in jedem Reaktor gleich ($L=\text{konstant}$ und $C_0=\text{konstant}$). Die Menge an zugegebenem Adsorbermaterial m_i wird variiert, wobei $m_1 < m_2 < m_3$ ist. Der Adsorber adsorbiert den Stoff aus der Lösung. Die Konzentration C_0 nimmt entlang der sogenannten Arbeitsgeraden mit der Steigung $-(L/m_i)$ bis zur Gleichgewichtsrestkonzentration C_i

ab, die analytisch erfaßt werden kann. Mit der Massenbilanzgleichung läßt sich dann die zugehörige Gleichgewichtsbeladung q_i berechnen.

3.1.2 Variation der Ausgangskonzentration C_0

Ein anderes Auswertungsschema ergibt sich, wenn man das L/m -Verhältnis konstant hält und die Ausgangskonzentrationen C_0 variiert. Folgende Grafik veranschaulicht das Verfahren der C_0 -Variation am Beispiel einer Versuchsreihe mit drei Batchversuchen $i=1...3$:

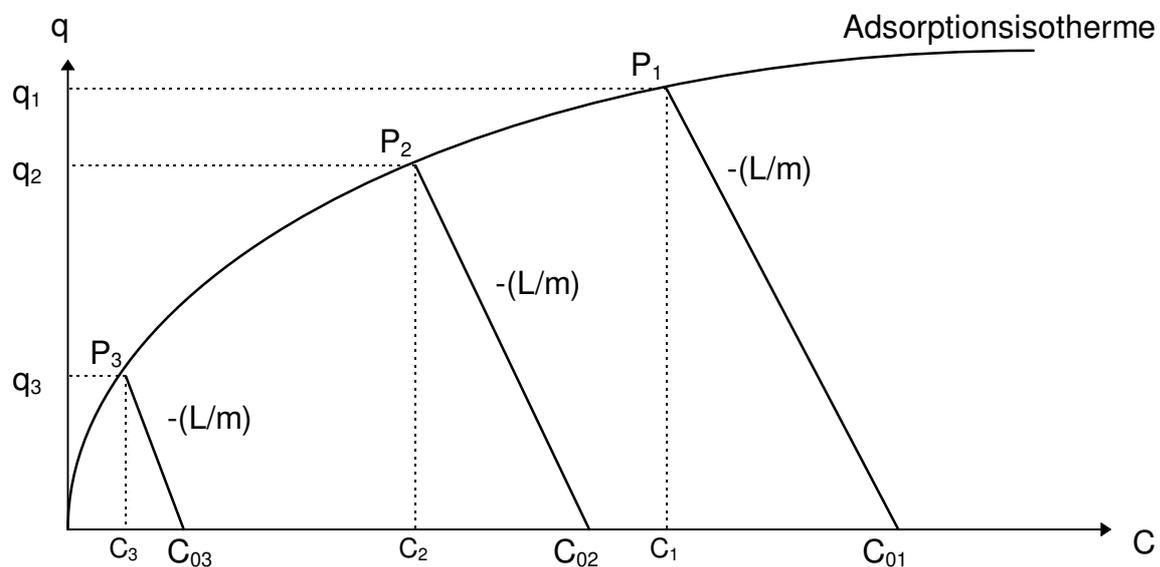


Abbildung 9: Bestimmung einer Adsorptionsisotherme nach dem Verfahren der C_0 -Variation

In jedem der drei Reaktionsgefäße wird eine Ausgangslösung gleichen Volumens aber unterschiedlicher Konzentration C_{0i} vorgelegt, wobei $C_{01} > C_{02} > C_{03}$ ist. Bei Zugabe jeweils gleicher Mengen an Adsorberharz stellen sich entlang der Arbeitsgeraden mit der Steigung $-(L/m)$ die Gleichgewichtskonzentrationen C_i ein. Die Gleichgewichtskonzentrationen C_i werden gemessen. Über die Massenbilanzgleichung wird die jeweilige Beladungen q_i errechnet und die zugehörigen Adsorptionsisothermenpunkte P_i ermittelt.

Zur Entfernung von ausgewählten Modellkomponenten wurden die vorbehandelten Adsorbentien Lewatit OC 1066, Lewatit EP 63 und Ambersorb 563 eingesetzt. Für alle Versuche wurde Milli-Q-Wasser mit den entsprechenden Modellkomponenten dotiert. Die Modellkomponenten sind: 2-Nitrotoluol (NT), 2,4-Dinitrotoluol (DNT), 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 2-Amino-4,6-dinitrotoluol (ADNT) und Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX).

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die durchgeführten Experimente der Einzelstoffisothermen und der Isothermen, die aus Mehrstoffgemischen bestimmt wurden:

Tabelle 8: Übersicht der aufgenommenen Adsorptionsisothermen

	Einzelstoffisotherme	Isotherme aus Mehrstoffgemisch
Ambersorb 563	TNT	TNT*
	DNT	DNT*
	NT	NT*
	ADNT	ADNT*
	RDX	RDX*
Lewatit OC 1066	TNT	TNT**
	DNT	DNT**
	NT	n.b.***
	ADNT	ADNT**
	RDX	RDX**
Lewatit EP 63	TNT	TNT**
	DNT	DNT**
	NT	n.b.***
	ADNT	ADNT**
	RDX	RDX**

*Gemisch aus TNT, DNT, NT, ADNT und RDX mit $C_0 = 10\mu\text{g/mL}$ pro Komponente

**Gemisch aus TNT, DNT, ADNT und RDX mit $C_0 = 10\mu\text{g/mL}$ pro Komponente

*** n.b.= nicht bestimmt

Alle in Tabelle 8 aufgelisteten Adsorptionsisothermen wurden nach dem Verfahren der m-Variation aufgenommen. Für jede Isotherme wurden mit neun Batchversuchen neun Meßpunkte bestimmt. Alle Adsorptionsexperimente wurden doppelt durchgeführt. Die Anfangskonzentration C_0 beträgt auch für die Einzelstoffisotherme $10\mu\text{g/mL}$.

Desweiteren wurden die beiden Bestimmungsverfahren der C_0 - und m-Variation miteinander verglichen. Dazu wurden Mehrstoffgemisch-Versuche mit Ambersorb 563 nach beiden Verfahren durchgeführt. Um für einen Vergleich eine Standardabweichung errechnen zu können, wurden alle Isothermen fünffach bestimmt. Jede Isotherme bestand auch hier aus neun Meßpunkten. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick der durchgeführten Vergleichsexperimente:

Tabelle 9: Für Verfahrensvergleich (C_0 - und m-Variation) aufgenommene Adsorptionsisothermen

Ambersorb 563 (Isothermen aus Mehrstoffgemischen*)	
C_0 -Variation	m-Variation
TNT	TNT
DNT	DNT
NT	NT
ADNT	ADNT
RDX	RDX

*Gemisch aus TNT, DNT, NT, ADNT und RDX mit $C_0 = 10\mu\text{g/mL}$ pro Komponente

3.2 Bestimmung der Filmdiffusion

Zur Bestimmung des Filmdiffusionskoeffizienten K_F bzw. des $K_F a_V$ -Wertes wurden Kleinfilterversuche nach Cornel und Fettig [139] durchgeführt. Ein kleines

Filter wird dabei von einem Kontaminationsstrom hoher Konzentration durchströmt. Folgende Abbildung zeigt die Auslaufkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, wie sie bei Kleinfiltersversuchen zu erwarten ist:

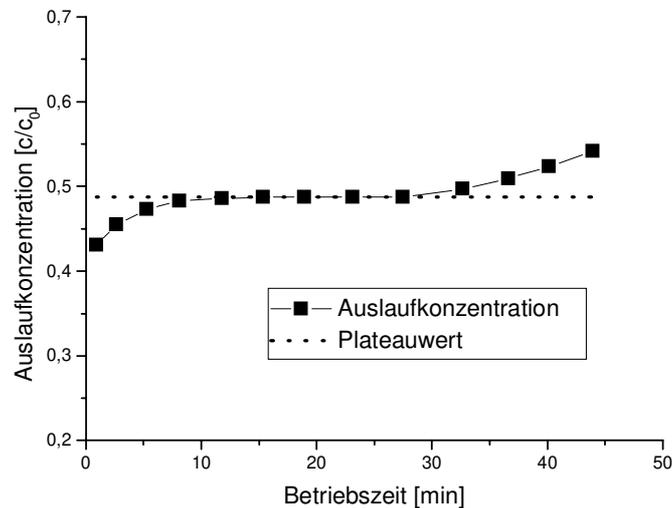


Abbildung 10: Konzentrationsverlauf im Kleinfiltersversuch

Für eine kurze Zeit (typischerweise 5-30 Minuten) bleibt die Auslaufkonzentration konstant. In der Anlaufphase treten Verdünnungseffekte auf. Der einlaufende Kontaminationsstrom wird durch das im Filter vorhandene Wasser verdünnt. Anschließend erreicht die Auslaufkonzentration ein konstant hohes Plateau. Der Anstieg der Auslaufkonzentration nach der Plateauphase ist auf die zunehmende Beladung des Adsorbers am Kornrand zurückzuführen.

Der Plateauwert kann zur Berechnung des $K_F a_V$ -Wertes in Gleichung 27 eingesetzt werden.

Gleichung 27

$$K_F a_V = -\frac{\dot{V} \rho_b}{m_A} \ln \frac{c}{c_0}$$

Die Höhenlage des Plateaus verschiebt sich je nach Größe des Volumenstromes. Folgende Darstellung zeigt die experimentell ermittelten Plateaukonzentrationen für DNT bei drei verschiedenen Volumenströmen:

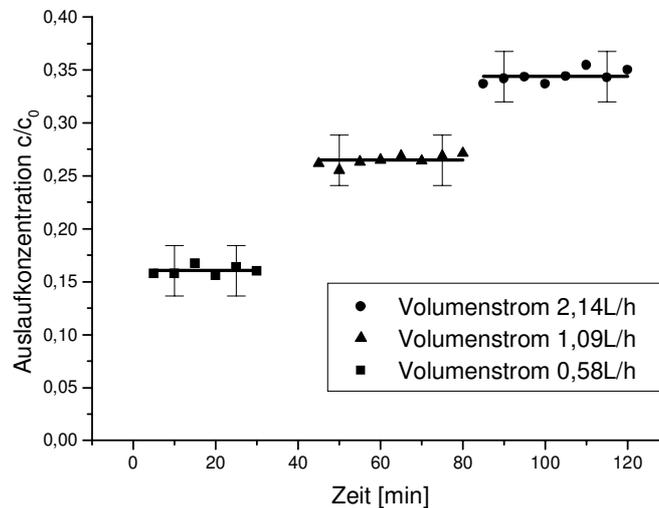


Abbildung 11: Kleinfilterversuche für DNT bei drei Volumenströmen

Aus Fünffachbestimmungen ergab sich eine absolute Standardabweichung des Verfahrens von $c/c_0 = 2,5\%$. Diese ist durch Fehlerbalken in der Abbildung dargestellt. Auf diese Weise sind für die Kontaminanten DNT, TNT, ADNT und RDX die $K_F a_V$ -Werte bei jeweils drei verschiedenen Volumenströmen bestimmt worden.

3.3 Bestimmung der Oberflächendiffusion

Für die Modellierung von Durchbruchkurven für Adsorptionsfilter wird neben dem Filmdiffusionskoeffizienten der Oberflächendiffusionskoeffizient benötigt. Dies gilt unter der im Kapitel 2.3.2 zur Korndiffusion gemachten Annahme, daß die Diffusion im Inneren des Korns ausschließlich mit dem Oberflächendiffusionsmodell beschrieben wird. Während der Filmdiffusionskoeffizient mittels Kleinfilterversuchen ermittelt werden kann, wird die Oberflächendiffusion experimentell zugänglich, wenn der stationäre Film, der sich an der Oberfläche der Adsorberharzkörner bildet, durch geeignete Versuchsbedingungen hinreichend dünn gehalten wird, so daß nur noch

Oberflächendiffusion auftritt. Die Oberflächendiffusion ist immer dann direkt bestimmbar, wenn die Filmdiffusion maximal zurückgedrängt werden kann. Entscheidend für das Zurückdrängen der Filmdiffusion sind hohe Umströmungsgeschwindigkeiten, d.h. je schneller das Fluid das Adsorbens Korn umströmt, desto turbulenter wird die Strömung und desto mehr Moleküle werden aus dem stationären Film vom frei fließenden Fluid mitgerissen.

Für die Bestimmung des Oberflächendiffusionskoeffizienten wurden zunächst zwei bekannte Verfahren in Betracht gezogen: die Bestimmung im Batchreaktor mit Rührer und die sogenannte Differentialkreislaufadsorber-Methode (DKA-Methode). Nach Abwägen der Vor- und Nachteile der beiden Verfahren wurde ein drittes Bestimmungsverfahren erdacht und eingesetzt.

Im ersten Verfahren werden Adsorptionsversuche in einem Batchreaktor durchgeführt und die Konzentrationsabnahme in der Lösung betrachtet. Der Rührer soll für eine hinreichend turbulente Umströmung des Adsorberharzkornes sorgen. Da die Adsorberharzkörner nicht fixiert sind, werden sie von der Strömung, die der Rührer erzeugt, mitgerissen und bewegen sich mit annähernd gleicher Geschwindigkeit wie die Strömung durch das Reaktionsgefäß. Die Umströmung der Teilchen selbst ist dabei gering. Ein anderer Nachteil des Verfahrens liegt darin begründet, daß der Rührer das Adsorbens mechanisch zerkleinert, so daß sich die Adsorbenskapazität während des Versuches verändert, da immer wieder Poren des Adsorberharzkornes aufgebrochen werden, die sonst nicht zugänglich wären. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Einfachheit des Versuchsaufbaus.

Bei der DKA-Methode sind die Adsorberharzkörner in einem Filter fixiert und das Fluid wird mit hoher Geschwindigkeit durch das Filter gepumpt. Da das Fluid im Kreislauf durch den Adsorber gepumpt wird, nimmt die Konzentration im Fluid differentiell über die Zeit ab. Das Adsorbens hat durch die Fixierung die Geschwindigkeit null. Somit ist der Geschwindigkeitsunterschied von Fluid und Adsorbens groß. Die Adsorberharzkörner werden schnell umströmt. Der stationäre Film wird effektiv zurückgedrängt. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß der apparative Aufwand relativ hoch ist, da leistungsfähige Pumpen benötigt werden und kleinste aus dem Adsorber gespülte Partikel die Funktionstüchtigkeit der Pumpen herabsetzen.

Um die Vorteile der obigen Verfahren (einfacher Versuchsaufbau und effektive Umströmung) miteinander zu vereinen, wurden die Adsorptionsversuche in Batchreaktoren mit Schüttler durchgeführt. Eine mechanische Zerkleinerung wird verhindert. Heftiges Schütteln erzeugt eine stark turbulente Strömung mit schnell wechselnden Strömungsrichtungen, in der das massenträgere Adsorberharzkorn effektiv umströmt wird, so daß sich kein stationärer Film ausbilden kann.

Typischerweise ergibt sich folgender Verlauf der Konzentration mit der Zeit:

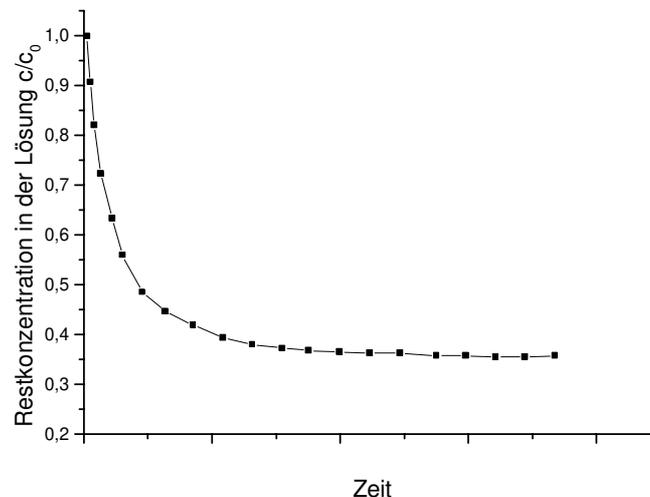


Abbildung 12: Typischer Konzentrations-Zeit-Verlauf bei der Bestimmung der Oberflächendiffusion

Solche Konzentrations-Zeit-Profile wurden für DNT, TNT, ADNT und RDX mit Lewatit EP 63 aufgenommen. Mit einem Rechenprogramm wurden die zugehörigen Oberflächendiffusionskoeffizienten bestimmt. Die dem Programm zugrunde liegende Theorie wurde im Theorieteil „Korndiffusion“ erläutert.

3.4 Aufnahme von Durchbruchkurven

Für die Aufnahme der Durchbruchkurven wurden Säulen mit Lewatit EP 63 gepackt. Das Filterbett befindet sich dabei in einem druckstabilen Glasrohr. Zwei gegeneinander verschiebbare Teflonstempel fixieren das Filterbett im Glasrohr. Um Randgängigkeiten zu vermeiden, ist ein Verhältnis von Filterdurchmesser zu

Korndurchmesser von mindestens sieben einzuhalten. Für den verwendeten Korngrößenbereich von 0,3-1,1mm wurde ein Rohr mit 20mm Durchmesser verwendet.

Der Kontaminationsstrom wird mit einer Schlauchpumpe durch das Filter gesaugt. Zwischen Säulenauslaß und Schlauchpumpe ist ein T-Stück geschaltet, dessen T-Ende mit einem Septum verschlossen ist. Durch dieses Septum kann der Ausfluß mittels einer Nadelspritze beprobt werden. Der Säulenausfluß wird anschließend in einen Polzeifilter aus Aktivkohle geleitet.

Um die Menge des einzusetzenden Adsorberharzes und die Menge an bereitzustellendem kontaminierten Wasser für die Aufnahme einer vollständigen Durchbruchkurve schon vor Versuchsbeginn bestimmen zu können, wurden die Durchbruchkurven unter Zuhilfenahme der vorher ermittelten Gleichgewichts- und Kinetikdaten mit einem Rechenprogramm vorausberechnet.

Die Vorausberechnung ermöglicht eine gute Versuchsplanung. Bestimmte Versuchsbedingungen können a priori untersucht und optimiert werden. Eine experimentelle Optimierung der Versuchsbedingungen ist aus Zeitgründen nicht sinnvoll, da die Laufzeiten für Filter von wenigen Gramm mehrere Monate betragen und dafür hunderte Liter von kontaminiertem Wasser im Labor bereitgestellt werden müssen. Die mit den vermeintlich optimalen Versuchsbedingungen berechneten Kurven werden anschließend mit den experimentell ermittelten Durchbruchkurven verglichen.

Die durch das Septum gezogenen Proben wurden mit Hilfe der HPLC-UV analysiert.

3.5 Regenerationsexperimente

Die in den Durchbruchkurven-Experimenten vollständig beladenen Adsorberharzfilter werden im Gegenstrom mit Methanol als Waschflüssigkeit regeneriert. Dabei quillt das Lewatit EP 63 auf, d.h. es findet eine Volumenausdehnung des Filterbettes statt. Um in axialer Richtung dem Druck nachgeben zu können, wird ein Teflonstempel etwas weniger stark angezogen, so daß das sich ausdehnende Filterbett den Stempel bei hohem Druck verschieben

kann. Der seitlichen Ausdehnung wirkt die Druckstabilität des gewählten Säulenrohres entgegen.

Am Säulenauslaß wird die Konzentration des Kontaminanten in der Waschflüssigkeit gemessen. Es wird ein Regenerationsprofil erstellt, in dem die Konzentration des Kontaminanten in der ausfließenden Waschflüssigkeit gegen das Volumen der Waschflüssigkeit aufgetragen wird. Die Fläche unter der Regenerationskurve stellt die Menge des eluierten Kontaminanten dar. Die Fläche über der zugehörigen Durchbruchkurve stellt die Beladung der Säule dar. Aus dem Vergleich der beiden Flächen ergibt sich eine Wiederfindungsrate. Diese Wiederfindungsrate ist ein Maß für die Regenerierbarkeit der Säule unter den gewählten Versuchsbedingungen. Je höher die Wiederfindung ist, desto vollständiger wird das System regeneriert.

Für die Regenerationskurve ist ein sprunghafter Anstieg der Konzentration auf ein Maximum und nach überschreiten des Maximums ein steiler Abfall der Konzentration zu erwarten. Ist man zur Interpolation zwischen den einzelnen Meßpunkten der Regenerationskurve gezwungen, so läuft man Gefahr, dieses Maximum nicht zu erfassen. Um dies zu vermeiden, wurde die **gesamte** Waschflüssigkeit in kleinen Fraktionen aufgefangen. Aus den mit der HPLC-UV bestimmten Konzentrationen der Fraktionen ergibt sich ein stufenförmiges Regenerationsprofil. Die Summe der Stufen stellt die verlässlichste Integration der Regenerationskurve dar, ohne zwischen vermeintlich repräsentativen Meßpunkten interpolieren zu müssen.

Teil B: Flüssig-Extraktion

3.6 Bestimmung von Verteilungskoeffizienten

Das entscheidende Kriterium zur Auswahl eines geeigneten Extraktionslösemittels ist der Verteilungskoeffizient.

Die Methode der Wahl für die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten in flüssig-flüssig-Systemen ist die Schüttelmethode, die in den OECD-Richtlinien beschrieben wird [140].

Die Definition des Verteilungskoeffizienten P ist nach Nernst gegeben (siehe Abschnitt 2.6):

Gleichung 42
$$P = \frac{C_{z,w}}{C_{z,o}}$$
 NERNST'sches Verteilungsgesetz

Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten muß sich zunächst ein Gleichgewicht aller wechselwirkenden Komponenten des Zweiphasensystems und der darin gelösten Prüfsubstanz z einstellen. Dies wird durch gründliche Durchmischung der beiden Phasen erreicht. Nach anschließender Phasentrennung können die beiden Phasen beprobt und die Konzentrationen bestimmt werden.

Alle Versuche wurden bei $23 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,5$ und Atmosphärendruck durchgeführt. Nur hochreine Chemikalien kamen zum Einsatz (siehe Anhang A). Um möglichst ideales Verhalten zu gewährleisten, wurden die Konzentrationen $< 0,01$ mol/L gehalten. Vor der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten werden die organische und die wäßrige Phase durch 24-stündiges Schütteln gegenseitig gesättigt und bei Raumtemperatur gelagert. Die Ausgangslösungen für die Schüttelexperimente werden vor Beginn der Versuche mit dem vorgesättigten organischen Lösemittel frisch angesetzt, und zwar so, daß nach dem Schüttelvorgang die Wasserphase eine Konzentration von $0,5\text{-}10\mu\text{g/mL}$ aufweist. Dies erleichtert die spätere Probenvorbereitung für die HPLC-UV-Analytik.

Tabelle 10: Testschema der Schüttelexperimente

	Ausgangslösung	Wasser vorgesättigt mit Lösemittel
Test 1 (Gefäß a)	10mL	10mL
(Gefäß b)	10mL	10mL
Test 2 (Gefäß a)	10mL	20mL
(Gefäß b)	10mL	20mL
Test 3 (Gefäß a)	20mL	10mL
(Gefäß b)	20mL	10mL

Die einzusetzende Menge der Prüfsubstanz ergibt sich aus vorausgegangenem Vorversuchen, die sich an berechneten Verteilungskoeffizienten orientieren. Die

Berechnung der Verteilungskoeffizienten wurde nach der UNIFAC-Exkrementmethode [142] vorgenommen. Dabei wurde die maximale Konzentration von 0,01mol/L in der Ausgangslösung nicht überschritten. Für die Ermittlung eines Verteilungskoeffizienten wurden sechs Schüttelexperimente nach dem in Tabelle 10 gezeigten Schema durchgeführt:

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt durch fünfminütiges, ständiges Drehen der Gefäße um 180°. Die Phasentrennung wurde durch zehnminütiges Zentrifugieren unterstützt. Beide Phasen werden mit der HPLC-UV analysiert.

Für die beiden Phasen ergeben sich unterschiedliche Probenvorbereitungen. Die organische Phase wurde mit Acetonitril in geeigneter Weise verdünnt, während durch die geschickte Wahl der Konzentration der Ausgangslösungen die wäßrigen Phasen direkt injiziert werden konnten.

Es muß im Sinne einer unverfälschten Analyse unbedingt sichergestellt sein, daß bei der Beprobung der wäßrigen Phase keine Spuren an organischer Phase mitentnommen werden. Mit einer Spritze, die mit einer langen, auswechselbaren Nadelspitze ausgerüstet ist, dringt man durch die oben aufliegende organische Phase in die wäßrige Phase ein und entfernt eventuell in die Nadel eingedrungenes organisches Lösemittel durch Ausblasen von Luft. Dann kann die wäßrige Probe angesaugt werden. Vor dem Transfer der wäßrigen Probe in das Probengefäß wird die Nadelspitze abgenommen, so daß an der Nadelaußenwand haftendes organisches Lösemittel nicht ins Probengefäß gelangen kann.

In den Proben der beiden Phasen befindet sich noch ein Restanteil an gelöster organischer Phase. Dieser muß chromatographisch abgetrennt werden. Dazu wurden HPLC-Methoden entwickelt (siehe Anhang B). Auf diese Weise wurden für folgende Prüfsubstanzen und Lösemittel die Verteilungskoeffizienten zur wäßrigen Phase bestimmt.

Tabelle 11: Eingesetzte Prüfsubstanzen und Lösemittel für die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten im System Lösemittel/Wasser

Prüfsubstanz	Lösemittel (LM)
NT	1
NT	2
NT	3
NT	4
DNT	1
DNT	2
DNT	3
DNT	4
TNT	1
TNT	2
TNT	3
TNT	4
ADNT	1
ADNT	2
ADNT	3
ADNT	4
RDX	1
RDX	2
RDX	3
RDX	4

Für das Phasensystem LM4/Wasser wurden außerdem die Aussalzverteilungskoeffizienten für obige Prüfsubstanzen bei drei verschiedenen anorganischen Salzkonzentrationen in der wäßrigen Phase bestimmt.

3.7 Aufnahme von Durchbruchkurven und Regenerationsprofilen

Die Aufnahme der Durchbruchkurven mit dem MPPE-Material läuft ähnlich ab wie bei Adsorptionsfließbettfiltern. Während bei der Adsorption Filter mit wenigen Gramm Adsorbens für die Versuche ausreichen, wurden für die Flüssigextraktion Säulen von 5cm Durchmesser und 15cm Höhe eingesetzt, in die über 100g Extraktionsmaterial passen. Für die Beladung der Säule wurde der Säule eine Schlauchpumpe nachgeschaltet, die das kontaminierte Wasser von unten nach oben durch das Filter hindurchsaugt. Die Pumpraten wurden zwischen 4L/h und 5L/h gewählt. Die Influentkonzentration betrug 4µg/mL. Der Effluent wurde auf zwei verschiedene Weisen analysiert.

Zum einen wurde der Effluent durch ein Septum beprobt, das zwischen Säulenauslaß und Schlauchpumpe geschaltet war. Zum anderen wurde der Ausfluß gesplittet, indem mit Hilfe einer zweiten Schlauchpumpe ein Teilstrom des Ausflusses abgezweigt und durch eine Durchflußzelle eines Photometers geleitet wurde. Mit Hilfe der Durchflußzelle war eine kontinuierliche Überwachung des Effluenten möglich. Die durch das Septum gezogenen Proben wurden mit der HPLC-UV analysiert (Methoden a und b im Anhang B) und dienten zur Überprüfung der Durchbruchkurve, die mit Hilfe der Durchflußzelle aufgezeichnet wurde.

Für die Aufnahme von Regenerationsprofilen wurde die beladene Säule von oben nach unten mit LM4 und einer Pumprate von 10mL/min durchspült. Der LM4-Effluent wurde durch ein Septum beprobt und nach Verdünnung mit Acetonitril mittels HPLC-UV analysiert.

3.8 UV-Überwachung

Für die Untersuchung des Effluenten des Extraktionsfließbettfilters wurden hauptsächlich Stichproben gezogen, die mit der HPLC-UV analysiert wurden. Daneben sollte eine kontinuierliche Überwachung des Effluenten mit Hilfe einer UV-Durchflußzelle realisiert werden. Dazu wurde die UV-Adsorption der fünf Modellkomponente untersucht. Im Effluenten befindet sich aber nicht nur die Prüfsubstanz, sondern auch ein gelöster Anteil an Extraktionslösemittel. Es sei an

dieser Stelle dem Ergebnisteil vorgegriffen, daß sich LM4 als das geeignetste Extraktionslösemittel herausstellte. Die Prüfsubstanz ist mit der Durchflußzelle also auf einem LM4-Hintergrund zu messen. Dies stellt das eigentliche Problem der Durchflußzelle gegenüber der HPLC-UV-Bestimmung dar, denn mit der HPLC ist es möglich, den LM4-Hintergrund vor der UV-Detektion chromatographisch abzutrennen. Es galt also festzustellen, ob und bei welcher Wellenlänge mit der UV-Durchflußzelle gemessen werden kann. Zusätzliche Probleme ergaben sich dadurch, daß kleine LM4-Bläschen aus dem Extraktionsfließbettfilter ausgespült wurden und sich in der Durchflußzelle festsetzten. Sie konnten durch Spülen mit Methanol entfernt werden.

4. Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Verfahren zur Entfernung von STV aus kontaminiertem Grundwasser entwickelt. Um den Bezug zur Praxis herzustellen, wurde als Modellstandort das Gelände des ehemaligen Rüstungsproduktionsstandortes der WASAG in Elsnig ausgewählt. Es galt, das dortige Drainagewasser der Brandplatzhalde zu analysieren, um anschließend diese Verhältnisse in Laborversuchen simulieren zu können.

Folgendes Diagramm zeigt das Schadstoffspektrum des Drainagewassers der Brandplatzhalde. Probenahme und Analyse fanden im Februar 1997 statt. Die Analytik wurde mittels HPLC-UV durchgeführt, der eine Festphasenanreicherung entsprechend des DIN-Arbeitskreises 19 [86] vorausging. (HPLC-Methode, siehe Anhang C):

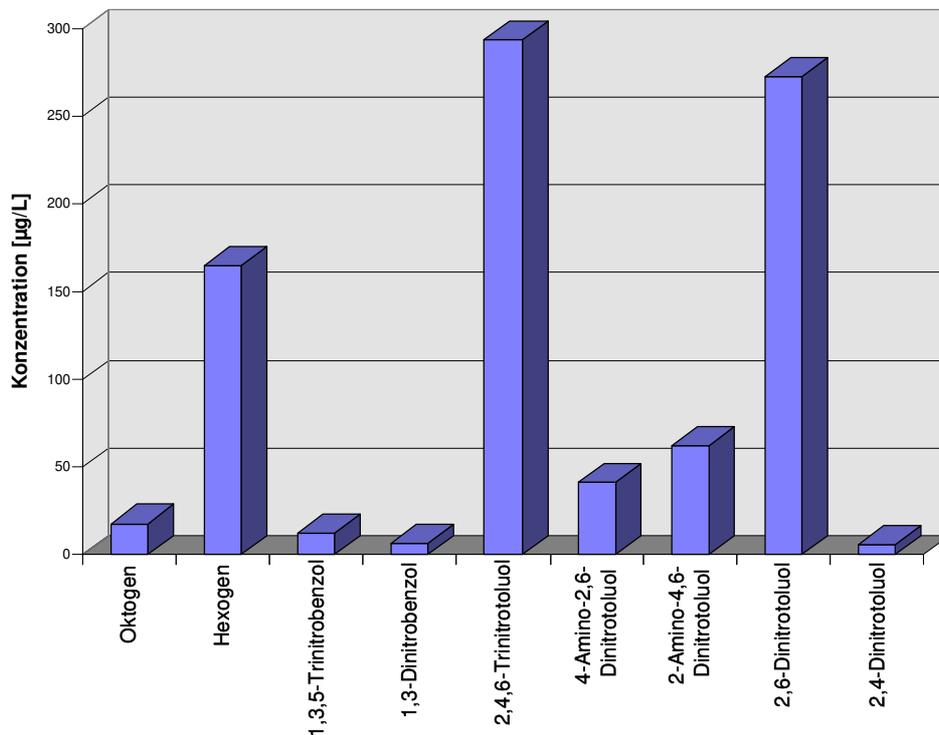


Abbildung 13: Schadstoffspektrum des Drainagewassers in Elsnig (Standardabweichung siehe Tabelle 12):

Die Hauptkontaminanten sind 2,4,6-Trinitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol, Hexogen und die Aminonitrotoluole. Die Summe der Belastungen beträgt annähernd 1 mg/L. Dies ist der 10^4 -fache Wert des für das Trinkwasser empfohlenen Vorsorgewertes von $0,1\mu\text{g/L}$ pro Einzelsubstanz. Die Belastung des Drainagewassers ist damit als sehr bedenklich einzustufen.

Für die weiteren Untersuchungen wurden fünf Modellkomponenten zur Simulierung der Elsnig-Verhältnisse ausgewählt. Es sind dies 2,4,6-Trinitrotoluol, 2,4-Dinitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrotoluol, 2-Nitrotoluol und Hexogen. 2,4-Dinitrotoluol wurde für die Laborversuche als Ersatzsubstanz für 2,6-Dinitrotoluol ausgewählt, da es weniger Verdacht auf Kanzerogenität aufweist als 2,6-Dinitrotoluol. 2-Nitrotoluol wurde als Vertreter der Mononitrotoluole ausgewählt. Die Strukturformeln der fünf Modellkomponenten zeigt folgende Abbildung:

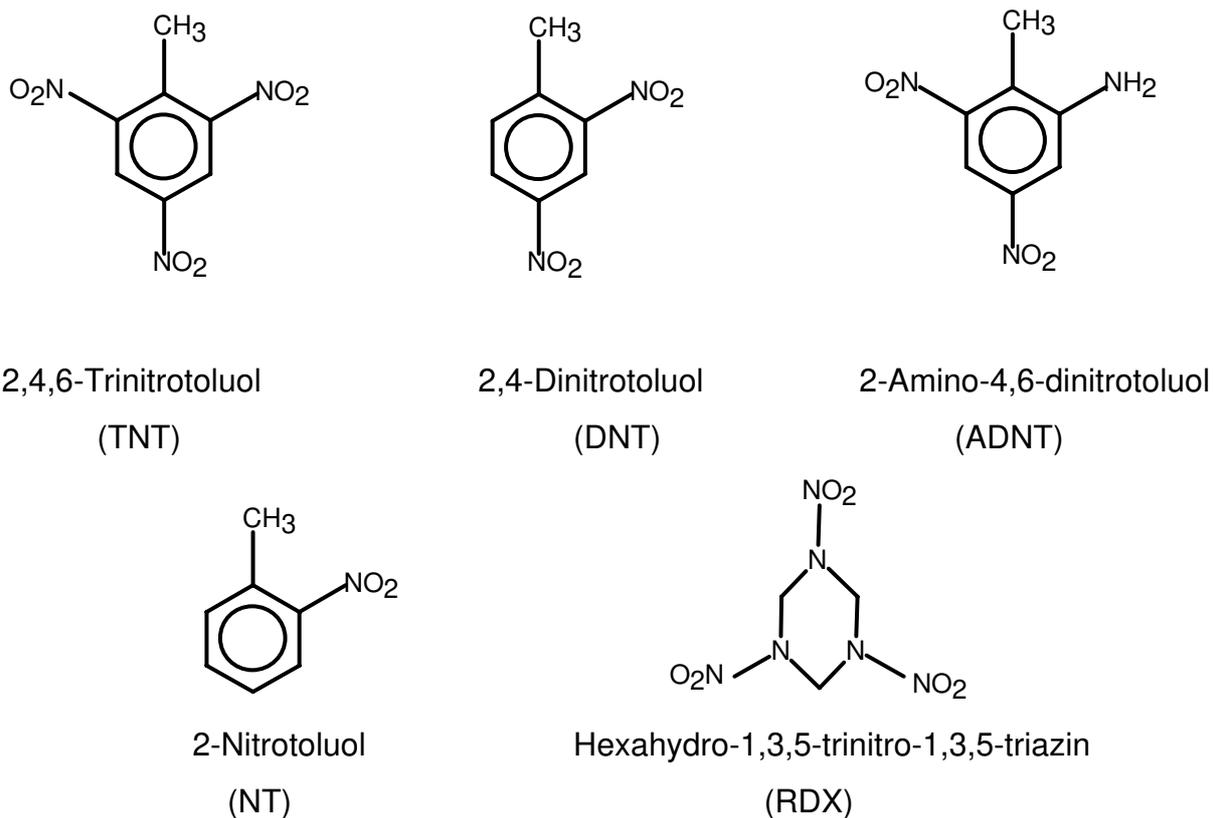


Abbildung 14: Strukturformeln der fünf Modellkomponenten

In Klammern sind die Abkürzungen der fünf Modellkomponenten angegeben.

Die Belastung des Drainagewassers mit STV unterliegt saisonalen Schwankungen. Dies ist wahrscheinlich auf unterschiedliche Auswaschungsgrade aufgrund unterschiedlich starker Niederschläge zurückzuführen. Die in folgender Tabelle aufgelisteten Daten stimmen mit den Analyseergebnissen der Behörden vor Ort gut überein. Die Gesamtbelastung liegt im Sommer deutlich unter der des Winters. Die Hauptkontaminanten bleiben jedoch dieselben.

Tabelle 12: Vergleich der Drainagewasser-Analysen Februar 97 und Juli 98:

Verbindung	Februar 97	Juli 98	rel. Standard-
	[µg/L]	[µg/L]	abweichung
Oktagen	18	14	4%
Hexogen	165	129	6%
1,3,5-Trinitrobenzol	12	n.n.	5%
1,3-Dinitrobenzol	6	3	5%
2,4,6-Trinitrotoluol	294	92	6%
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	41	67	9%
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	62	41	8%
2,6-Dinitrotoluol	273	47	6%
2,4-Dinitrotoluol	6	2	5%
Summe	877	395	

Ergebnisse Teil A: Adsorption an Polymerharzen

Um die generelle Entfernbarkeit der STV aus Wasser mit Hilfe polymerer Adsorberharze zu untersuchen, müssen Adsorptionsisothermen der Modellkomponenten aufgenommen werden (Kapitel 4.1). Eine genauere Betrachtung der Adsorptionsvorgänge ist durch die Bestimmung der Film- und Korndiffusion möglich (Kapitel 4.2). Mit diesen Daten können Fließbettfilter berechnet werden. Die experimentell ermittelten Durchbruchkurven erlauben eine Beurteilung der Berechnungen (Kapitel 4.3). Schließlich wird die Regenerierbarkeit eines der verwendeten Adsorbermaterialien untersucht (Kapitel 4.4).

4.1 Adsorptionsgleichgewichte

4.1.1 Vergleich der Bestimmungsmethoden

Adsorptionsisothermen können entweder mit der m-Variationsmethode oder der C_0 -Variationsmethode bestimmt werden (siehe Kapitel 3.1) Folgende Grafik zeigt die TNT-Isotherme bestimmt nach beiden Methoden mit Ambersorb 563 in einem Mehrstoffgemisch aus RDX, ADNT, TNT, DNT und NT.

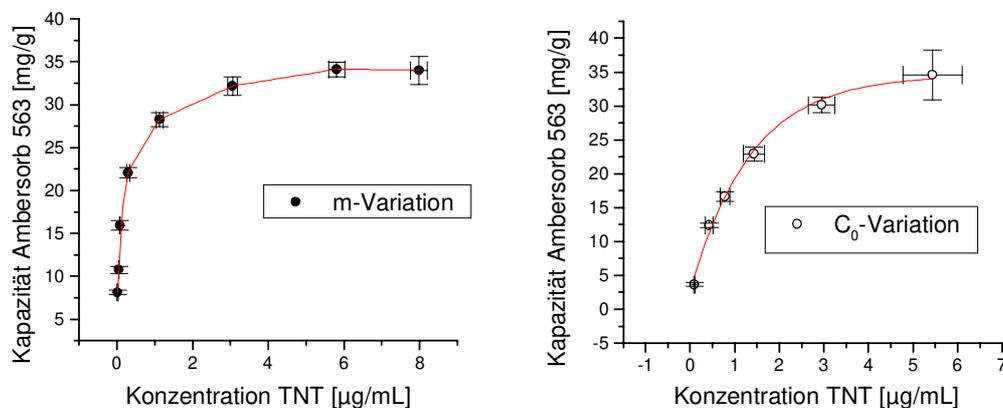


Abbildung 15: TNT-Isotherme aus Mehrstoffgemisch bestimmt mit zwei verschiedenen Methoden

Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar. Sie geht aus einer Fünffachbestimmung der Isothermen hervor. Es fällt auf, daß die Standardabweichung der C_0 -Variation bei höheren Konzentrationen höher ist, als die Standardabweichung der m-Variation. Das liegt daran, daß bei der C_0 -Variation das L/m-Verhältnis konstant gehalten werden muß. Aufgrund der Tatsache, daß nicht immer exakt die gleiche Menge m an Adsorbentmaterial eingewogen werden kann, ist auch das L/m-Verhältnis nicht exakt konstant. Die m-Variation setzt eine Ausgangslösung mit konstantem C_0 voraus. Diese Bedingung kann leicht durch das Ansetzen einer einzigen Lösung genaustens eingehalten werden. Die Standardabweichung ist somit kleiner. Dies ist der Grund dafür, daß in der

vorliegenden Arbeit fast ausschließlich nach der m-Variationsmethode gearbeitet wird.

Einen direkten Vergleich der beiden Methoden zeigt folgende Darstellung:

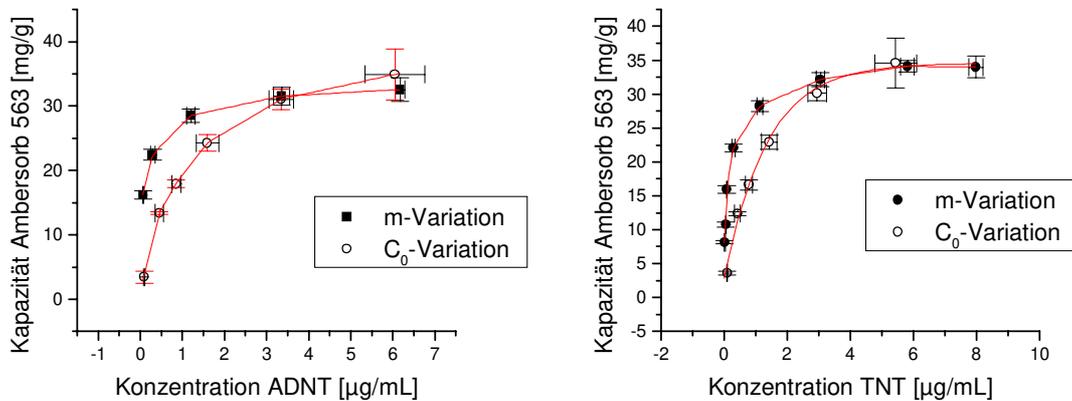


Abbildung 16: Vergleich beider Methoden am Beispiel der ADNT- und TNT-Isothermen für Ambersorb 563

Im unteren Konzentrationsbereich ergeben sich für ADNT und TNT signifikant abweichende Isothermendaten der beiden Methoden. Die mit der C_0 -Variationsmethode ermittelten Daten liegen unter denen der m-Variationsmethode. Für hohe Konzentrationen stimmen die Isothermendaten sehr gut überein.

Anders verhält es sich bei DNT und NT:

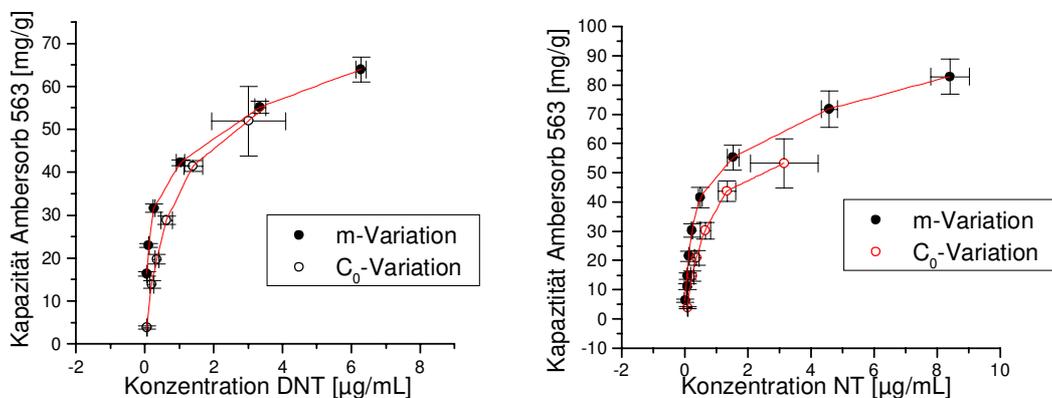


Abbildung 17: Isothermen für DNT und NT nach beiden Methoden

Beim Verschieben der Fehlerbalken entlang der Isotherme überlappen sich die Fehlerbereiche in allen Konzentrationsbereichen. Das bedeutet, für DNT und NT sind die Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Bestimmungsmethoden nicht signifikant. Für RDX ergeben sich über den gesamten Konzentrationsbereich signifikante Abweichungen:

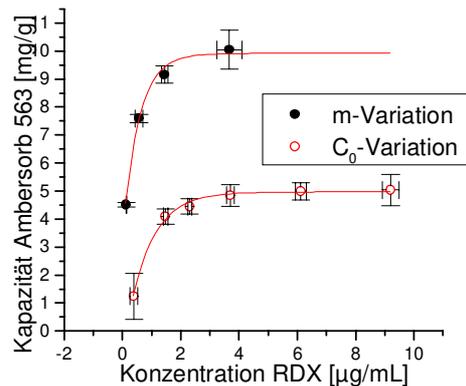


Abbildung 18: Isothermen für RDX nach beiden Methoden

Der Vergleich der beiden Methoden zeigt, daß die C₀-Methode für die unpolaren Verbindungen NT und DNT die gleichen Isothermendaten liefert wie die m-Variationsmethode. Für die polareren Verbindungen TNT und ADNT stimmen die Daten in hohen Konzentrationsbereichen überein, während die C₀-Methode im unteren Konzentrationsbereich niedrigere Werte liefert als die m-Variationsmethode. Die C₀-Isotherme der polarsten Verbindung RDX verläuft im gesamten Konzentrationsbereich unterhalb der Isothermendaten, die mit der m-Variationsmethode bestimmt wurden.

Dies bedeutet, je unpolarer die Verbindung im Mehrstoffgemisch ist, desto mehr weichen die C₀-Isothermendaten von der m-Variationsisothermen ab, wobei die C₀-Isothermendaten zu kleineren Kapazitäten führen.

4.1.2 Einzelstoffisothermen

Die Einzelstoffisothermen wurden mit der m-Variationsmethode ermittelt. Jede Isotherme wurde doppelt bestimmt.

4.1.2.1 Lewatit OC 1066

Die in Einzelstoffexperimenten mit Lewatit OC 1066 aufgenommenen Adsorptionsisothermen sind in der folgenden Abbildung zusammen dargestellt.

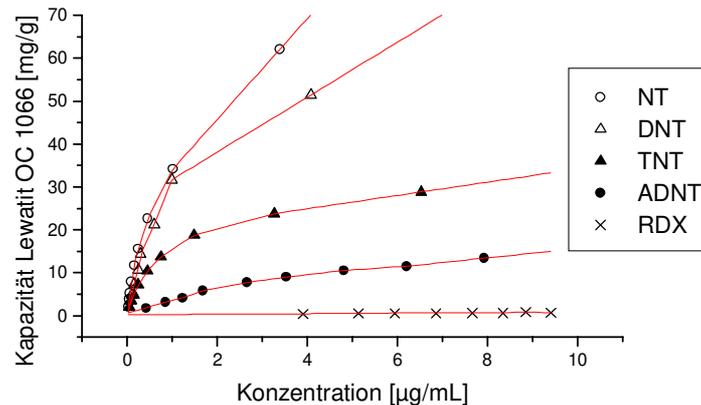


Abbildung 19: Einzelstoffisothermenvergleich für Lewatit OC 1066

Die Abbildung zeigt die Adsorptionseigenschaften des Lewatit OC 1066 bezüglich der fünf Modellkomponenten. Mit steigender Polarität der Komponenten sinkt die Adsorbierbarkeit. RDX ist mit Lewatit OC 1066 nur schlecht aus Wasser zu entfernen. Die maximale Kapazität ist kleiner als 0,9 mg/g. NT wird am besten adsorbiert. Die Kapazität für NT liegt bei einer Gleichgewichtsrestkonzentration von 4 $\mu\text{g/mL}$ bei 60 mg/g Lewatit OC 1066.

4.1.2.2 Lewatit EP 63

RDX ist mit Lewatit EP 63 wesentlich besser aus wässrigen Lösungen zu entfernen als mit Lewatit OC 1066. Die maximale Kapazität liegt bei 30 mg/g Lewatit EP63. Auch die anderen Komponenten lassen sich besser mit Lewatit EP 63 entfernen. Bei einer Gleichgewichtsrestkonzentration von 4 $\mu\text{g/mL}$ liegen die Kapazitäten der übrigen Komponenten zwischen 120 und 160mg/g.

Für Lewatit EP 63 sieht der Einzelstoffisothermenvergleich wie folgt aus:

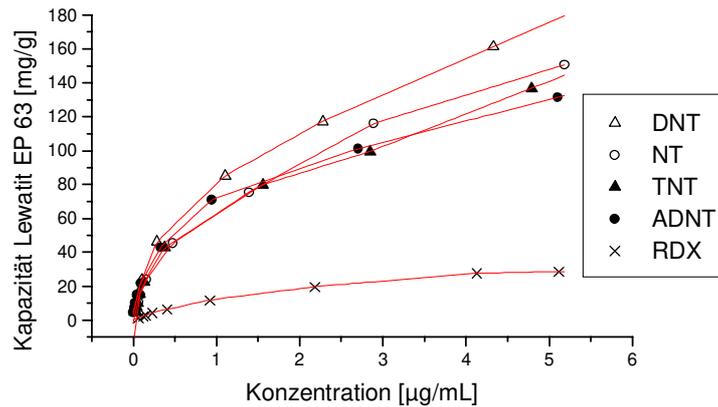


Abbildung 20: Einzelstoffisothermenvergleich für Lewatit EP 63

4.1.2.3 Ambersorb 563

Ambersorb 563 zeigt das in der nächsten Abbildung dargestellte Adsorptionsverhalten bezüglich der fünf Modellkomponenten:

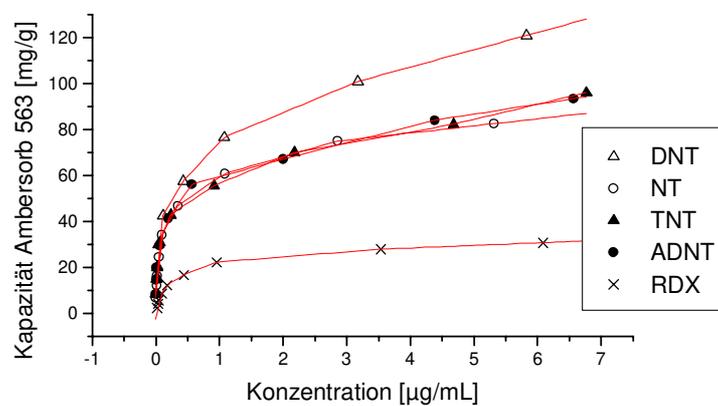


Abbildung 21: Einzelstoffisothermenvergleich für Ambersorb 563

Mit Ambersorb 563 läßt sich RDX genau so gut entfernen wie mit Lewatit EP 63. Die maximalen Kapazitäten für RDX liegen für Ambersorb 563 ebenfalls bei 30 mg/g. Die anderen vier Komponenten werden von Ambersorb jedoch nicht so gut adsorbiert wie von Lewatit EP 63. Dies zeigt der Vergleich der Kapazitäten bei der Gleichgewichtsrestkonzentration von 4 µg/mL. Bei Ambersorb 563 belaufen sich die

Kapazitäten auf 75 mg/g für NT, TNT und ADNT. Für DNT liegt der Wert bei 110 mg/g bei einer Gleichgewichtsrestkonzentration von 4 µg/mL. Diese Werte liegen unter den Lewatit EP 63-Werten.

4.1.2.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß Lewatit OC 1066 für die Entfernung von RDX nur bedingt geeignet ist, während die Entfernung der übrigen Modellkomponenten in mäßigem Umfang möglich ist.

Amborsorb 563 zeigt gute Adsorptionseigenschaften für NT, DNT, TNT und ADNT. RDX wird von Amborsorb 563 mäßig adsorbiert.

Auch mit Lewatit EP 63 läßt sich RDX nur mäßig gut aus wäßrigen Lösungen entfernen. Jedoch zeigt Lewatit EP 63 ein noch besseres Adsorptionspotential für die übrigen vier Komponenten als Amborsorb 563. Lewatit EP 63 wird deshalb für weitergehende Durchbruchkurvenversuche ausgewählt.

Die aufgenommenen Isothermen lassen sich nach Freundlich und Langmuir beschreiben. Die ermittelten Freundlich- und Langmuirparameter finden sich im Anhang D. Sie werden für die Vorausberechnung der Durchbruchkurven benötigt.

4.1.3 Adsorptionsisothermen aus Mehrstoffgemischen

Die folgenden Abschnitte zeigen, daß die Modellkomponenten je nach Art des Adsorberharzes unterschiedlich stark ausgeprägte konkurrierende Adsorption aufweisen. Jede Isotherme wurde mit der m-Variationsmethode doppelt bestimmt.

4.1.3.1 Lewatit OC 1066

Die Einzelstoffisothermen des Lewatit OC 1066 unterscheiden sich nur wenig von den Mehrstoffisothermen. In den abgebildeten Diagrammen werden die Einzelstoffisothermen mit den Isothermen verglichen, die aus einem Mehrstoffgemisch aus RDX, ADNT, TNT und DNT bestimmt wurden. Es kann keine Standardabweichung angegeben werden, da nur Doppelbestimmungen durchgeführt wurden.

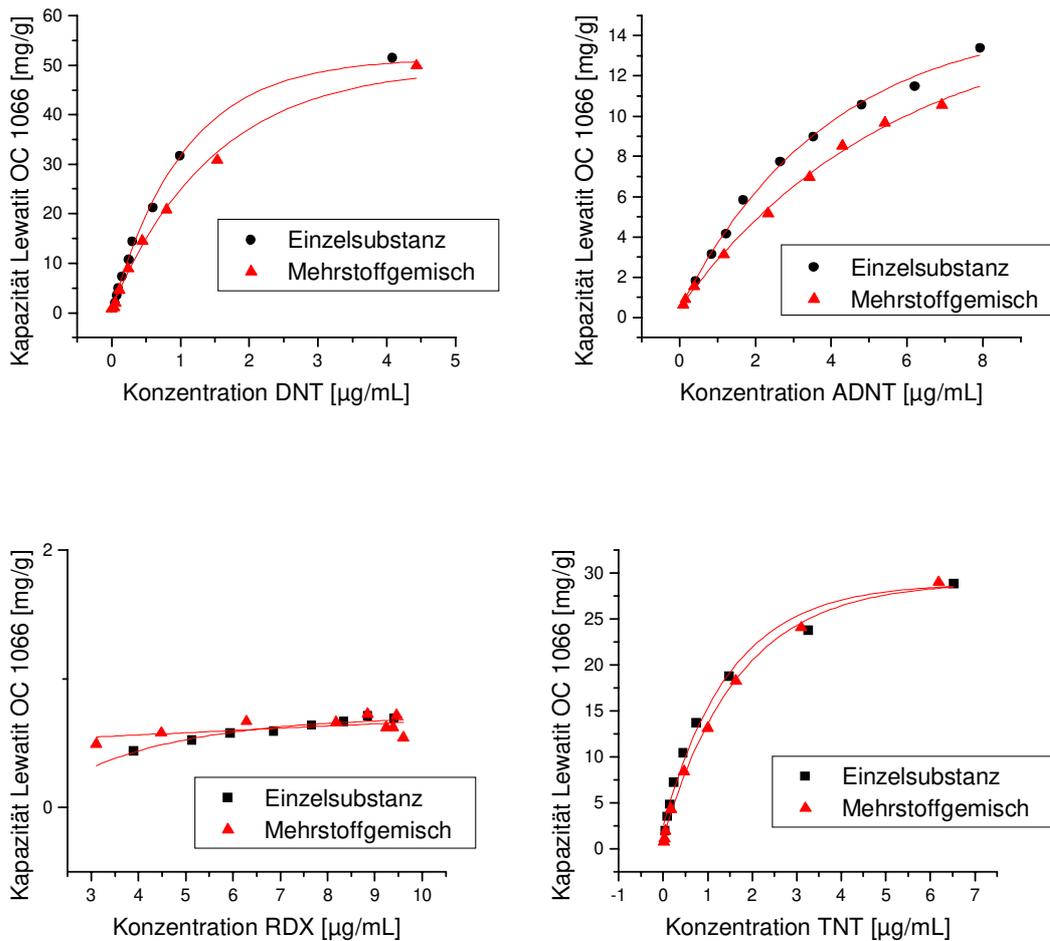


Abbildung 22: Adsorptionsisothermen von Lewatit OC 1066

DNT und ADNT zeigen größere Unterschiede in ihren Isothermen als RDX und TNT. Da keine Standardabweichung ermittelt wurde, ist nicht festzustellen, ob die Abweichungen signifikant sind. Damit ist nicht genau geklärt, ob konkurrierende Adsorption auftritt. Folgende allgemeine Aussage kann jedoch getroffen werden: Wenn konkurrierende Adsorption bei Lewatit OC 1066 auftritt, ist sie nur schwach ausgeprägt. Dies zeigt der Vergleich mit Lewatit EP 63.

4.1.3.2 Lewatit EP 63

Die folgenden Diagramme zeigen den Vergleich der Einzelstoffisothermen mit den Isothermen, die aus einem Mehrstoffgemisch aus RDX, ADNT, TNT und DNT mit Lewatit EP 63 ermittelt wurden. Jede Isotherme wurde nach der m-

Variationsmethode doppelt bestimmt. Die Standardabweichung wurde von den Methodenvergleichsexperimenten (Abschnitt 4.1.1) übertragen. In Abschnitt 4.1.1 wird Ambersorb 563 verwendet. Hier kommt aber das Adsorberpolymer Lewatit EP 63 zum Einsatz. Die Standardabweichung soll möglichst konservativ übertragen werden. Deshalb ist hier das Dreifache der dortigen absoluten Standardabweichung durch Fehlerbalken dargestellt.

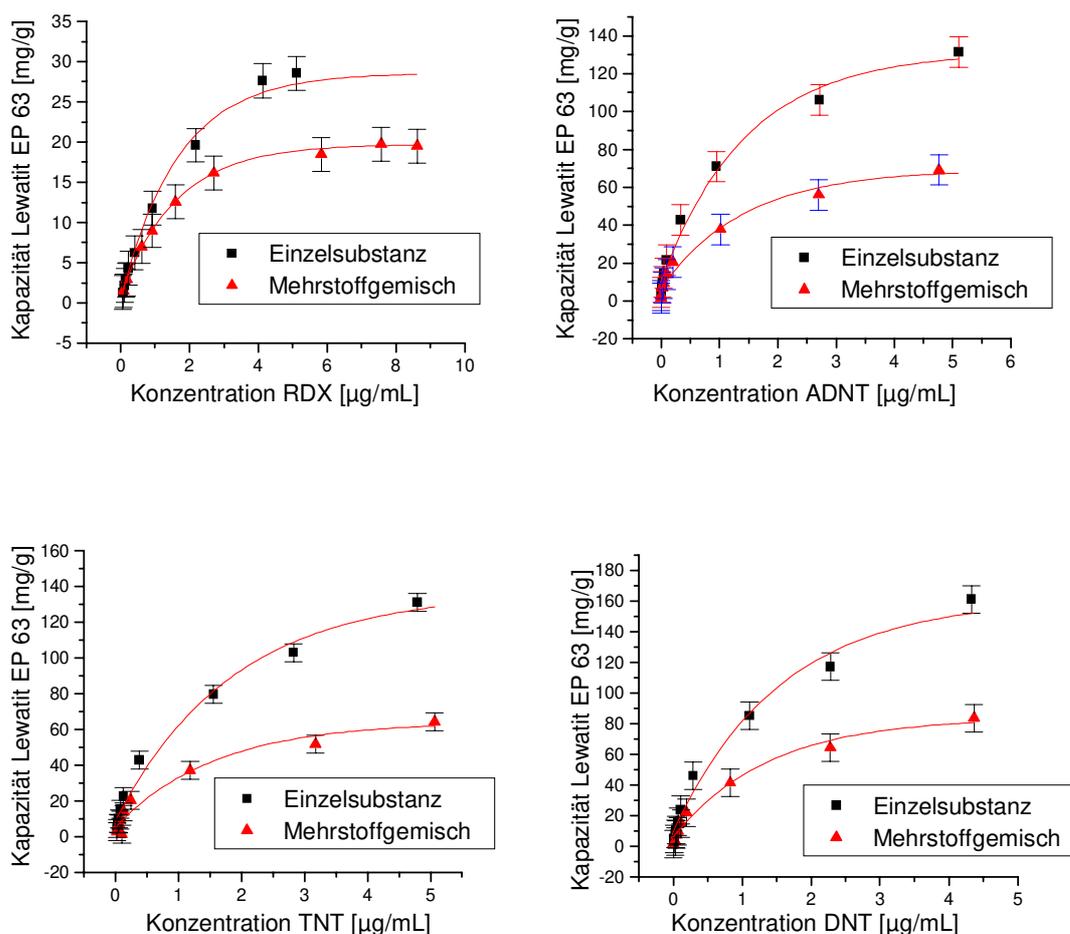


Abbildung 23: Konkurrierende Adsorption von Lewatit EP 63

Man sieht in allen Diagrammen, daß bei Lewatit EP 63 ein großer, signifikanter Unterschied zwischen den Einzel- und Mehrstoffisothermen besteht. Für Lewatit EP 63 sind starke Konkurrenzeffekte bei der Adsorption insbesondere in hohen Konzentrationsbereichen festzustellen.

4.1.3.3 Ambersorb 563

Für die Untersuchung der konkurrierenden Adsorption an Ambersorb 563 wurde ein Gemisch aus RDX, ADNT, TNT, DNT und NT eingesetzt. Die Anwesenheit von NT verstärkt die konkurrierende Adsorption um ein beträchtliches Maß, wie folgende Diagramme zeigen:

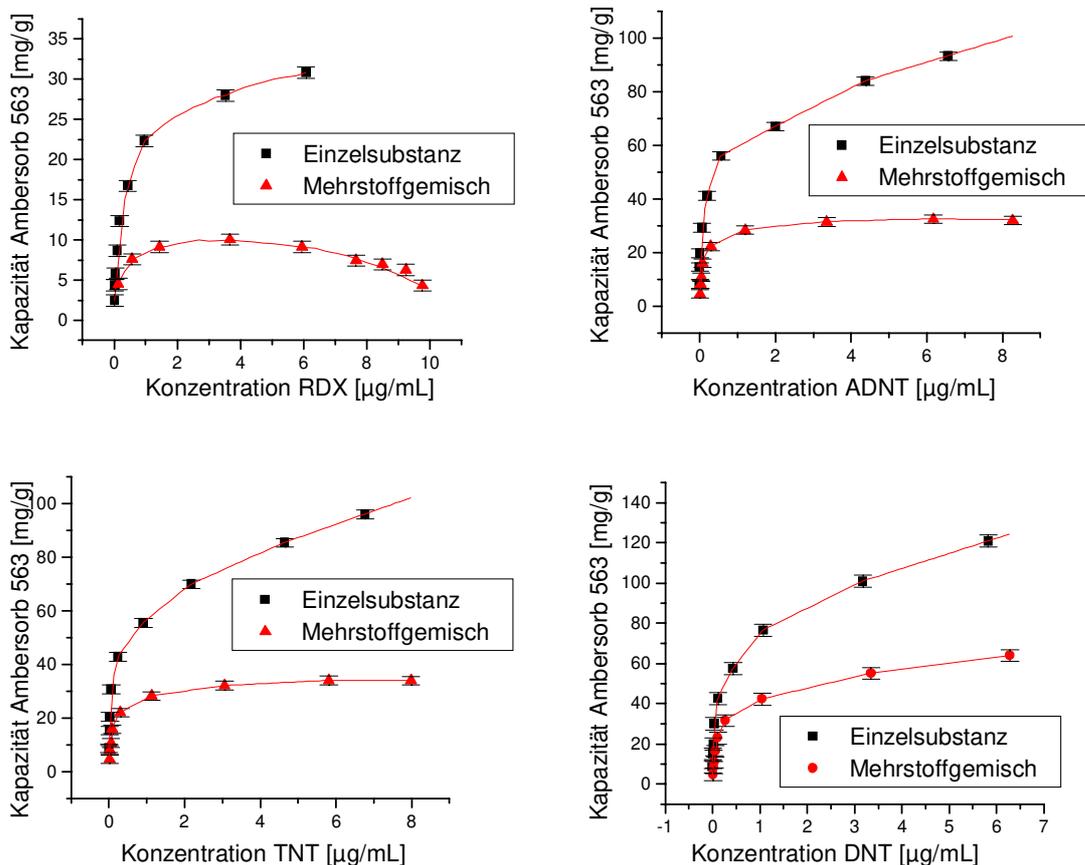


Abbildung 24: Konkurrierende Adsorption von Ambersorb 563

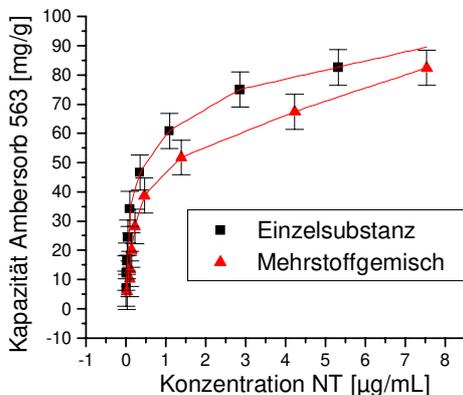


Abbildung 25: NT-Adsorptionsisothermen von Ambersorb 563

Die Standardabweichung wurde von den Methodenvergleichsexperimenten (Abschnitt 4.1.1) übertragen. Da in Abschnitt 4.1.1 mit dem gleichen Material gearbeitet wurde wie in dem hier betrachteten Fall, wurden die absoluten Standardabweichungen direkt übertragen, d.h. es wurde für die Fehlerbalkendarstellung kein Vielfaches der Standardabweichung gewählt.

RDX als die polarste Verbindung wird besonders stark durch konkurrierende Adsorption verdrängt, während NT als unpolarste Komponente keine signifikante Verdrängung erfährt.

Für Ambersorb 563 kann allgemein festgestellt werden, daß die Komponenten umso stärker durch konkurrierende Adsorption verdrängt werden, je polarer sie sind.

4.2 Kinetik

Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen hat gezeigt, daß von den betrachteten Adsorberpolymeren das Lewatit EP 63 am besten für die Entfernung der fünf Modellkomponenten geeignet ist. Deshalb wurden weitergehende kinetische Untersuchungen an Lewatit EP 63 vorgenommen. Insbesondere wurden Film- und Oberflächendifusionskoeffizienten und Durchbruchkurven bestimmt.

Zur Berechnung und Interpretation der durchgeführten Experimente sind einige grundlegende physikalisch-chemische Parameter nötig, die den verwendeten Lewatit EP 63 Fließbettfilter charakterisieren. Die ermittelten Parameter sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 13: Physikalisch-chemische Parameter des Lewatit EP 63 Fließbettfilters

mittlerer Korndurchmesser [mm]	0,7*
Partikeldichte (scheinbare Dichte) ρ_K [kg/m ³]	708 ± 21
Materialdichte (wahre Dichte) ρ_M [kg/m ³]	1096 ± 55
Bettdichte ρ_b [kg/m ³]	467 ± 14
Bettporosität ε_b	0,340 ± 0,02

* Literaturwert [125]

Partikel- und Materialdichte wurden pyknometrisch mit Wasser bestimmt. Die Bettichte wurde volumetrisch ermittelt. Die Bettporosität ist nach Gleichung 29 zugänglich. Die angegebenen Standardabweichungen ergeben sich aus Fünffachbestimmungen.

4.2.1 Filmdiffusion

Die Filmdiffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe von Kleinfiterexperimenten bestimmt. Für DNT, TNT, ADNT und RDX wurden jeweils drei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten untersucht. Die experimentell ermittelten Plateauwerte wurden nach Gleichung 27 ausgewertet. Die grafisch dargestellten Rohdaten der Kleinfiterversuche finden sich im Anhang E.

Die so ermittelten $K_F a_V$ -Werte sind in folgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 14: Experimentell ermittelte $K_F a_V$ -Werte

Komponente	Fließgeschwindigkeit [L/h]	$K_F a_V$ [1/s]
DNT	2,14	0,314 ±0,043
	1,09	0,199 ±0,028
	0,58	0,146 ±0,025
TNT	1,24	0,188 ±0,026
	0,90	0,172 ±0,025
	0,60	0,155 ±0,027
ADNT	0,69	0,187 ±0,035
	0,46	0,160 ±0,042
	0,28	0,140 ±0,09
RDX	0,57	0,085 ±0,012
	0,25	0,054 ±0,008
	0,17	0,056 ±0,013

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß der $K_F a_V$ -Wert mit steigender Fließgeschwindigkeit ansteigt. Der stationäre Film um das Adsorberharzkorn wird umso dünner, je höher die Fließgeschwindigkeit ist. Der Diffusionsweg wird kürzer und der Stoffübergang wird weniger gehemmt. Diese Systematik ist auch für TNT und ADNT zu beobachten, obwohl die gewählten Fließgeschwindigkeiten keine signifikanten Unterschiede in der Filmdiffusion zeigen.

Die Filmdiffusionskoeffizienten wurden außerdem nach WILSON und GEANKOPLIS [127] berechnet und mit den experimentell ermittelten Daten verglichen.

Zunächst wurden die Reynolds- und Schmidtzahlen für alle experimentell ermittelten Filmdiffusionskoeffizienten bestimmt.

Tabelle 15: Reynolds- und Schmidtzahlen für die Berechnung der Filmdiffusionskoeffizienten

Komponente	Fließgeschwindigkeit [L/h]	Re
DNT	2,14	3,882
Sc= 1505	1,09	1,977
	0,58	1,052
TNT	1,24	2,249
Sc=1692	0,90	1,633
	0,60	1,088
ADNT	0,69	1,244
Sc=1527	0,46	0,825
	0,28	0,508
RDX	0,57	1,040
Sc=1673	0,25	0,461
	0,17	0,316

Die Reynoldszahl liegt für alle Fließgeschwindigkeiten unter Einbeziehung der Bettporosität $\varepsilon_b = 0,340$ zwischen 0,316 und 3,882. Die Schmidtzahlen liegen zwischen 1500 und 1680. Die Bedingungen von WILSON und GEANKOPLIS

$$\text{a) } 0,0016 < \varepsilon_b \cdot \text{Re} < 55$$

$$\text{b) } 950 < \text{Sc} < 70\,000$$

werden erfüllt.

Zur Berechnung der Filmdiffusionskoeffizienten K_F sind die Diffusionskoeffizienten der Komponenten in der freien Lösung D_L wichtig. Sie wurden nach Gleichung 34 bestimmt.

Tabelle 16: Berechnete Diffusionskoeffizienten D_L

Komponente	Diffusionskoeffizient D_L [m^2/s] ($T=293,15\text{K}$)
DNT	$6,67 \cdot 10^{-10}$
TNT	$5,93 \cdot 10^{-10}$
ADNT	$6,57 \cdot 10^{-10}$
RDX	$6,00 \cdot 10^{-10}$

Der Vergleich der experimentell ermittelten $K_F a_V$ -Werte mit den berechneten Daten erlaubt eine näherungsweise Beurteilung der experimentellen Werte. Je höher die Fließgeschwindigkeit gewählt wird, desto dünner ist die Filmschicht um das Adsorberharzkorn, d.h. die Kontaminanten gelangen schneller zur Adsorberharzoberfläche. Die $K_F a_V$ -Werte werden demnach mit zunehmender Fließgeschwindigkeit größer. Für DNT, TNT und ADNT liegen die berechneten Daten mit Ausnahme des Wertes für TNT bei hoher Fließgeschwindigkeit innerhalb der Standardabweichung der experimentellen Bestimmung. Es fällt auf, daß die berechneten Werte durchgehend etwas geringer als die experimentell ermittelten Werte sind. Die Ausnahme bildet RDX. Hier sind die Abweichungen vom Betrag her

größer, und die berechneten Daten liegen signifikant über den experimentell ermittelten Werten.

Folgende Tabelle zeigt den Vergleich der experimentell bestimmten $K_F a_V$ -Werte mit den nach WILSON und GEANKOPLIS [127] errechneten Werten für die unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten:

Tabelle 17: Vergleich der experimentell ermittelten und berechneten $K_F a_V$ -Werte

Komponente	Fließgeschwindigkeit [L/h]	$K_F a_V$ [1/s]	$K_F a_V$ [1/s]
		experimentell	berechnet
DNT	2,14	0,314 ±0,043	0,217
	1,09	0,199 ±0,028	0,173
	0,58	0,146 ±0,025	0,141
TNT	1,24	0,188 ±0,026	0,168
	0,90	0,172 ±0,025	0,151
	0,60	0,155 ±0,027	0,132
ADNT	0,69	0,187 ±0,035	0,147
	0,46	0,160 ±0,042	0,128
	0,28	0,140 ±0,09	0,109
RDX	0,57	0,085 ±0,012	0,131
	0,25	0,054 ±0,008	0,100
	0,17	0,056 ±0,013	0,088

Die insgesamt recht gute Übereinstimmung von Theorie und Praxis zeigt die Plausibilität der experimentell ermittelten Daten. RDX zeigt im Vergleich zu den anderen drei Komponenten eine deutlich geringere Filmdiffusion.

4.2.2 Diffusion im Inneren des Korns: Oberflächendiffusion

Neben dem Filmdiffusionskoeffizienten ist der Oberflächendiffusionskoeffizient zur Berechnung von Durchbruchkurven wichtig. Folgende Tabelle zeigt die für die Modellkomponenten DNT, TNT, ADNT und RDX experimentell ermittelten Werte. Die Methode wurde in Kapitel 3.3 beschrieben. Die Ausgangskonzentration der Adsorptionsversuche betrug jeweils $10\mu\text{g/mL}$.

Tabelle 18: Experimentell ermittelte $K_s a_v$ -Werte

Modellkomponente	$K_s a_v$ -Werte [1/s]
DNT	$1,6 \cdot 10^{-5}$
TNT	$2,0 \cdot 10^{-5}$
ADNT	$2,0 \cdot 10^{-5}$
RDX	$2,8 \cdot 10^{-5}$

In der Literatur sind $K_s a_v$ -Werte für die strukturell ähnlichen Verbindungen 4-Chlorphenol ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) und 4-Nitroanilin ($2,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) erwähnt, die mit Aktivkohle K835 nach der DKA-Methode bestimmt wurden [141]. Der mittlere Korndurchmesser betrug $0,45\text{mm}$. Die Anfangskonzentration wird mit $1\mu\text{g/mL}$ angegeben. Obwohl andere, wenn auch ähnliche, Versuchsbedingungen gewählt wurden, sind die Literaturwerte vergleichbar mit den experimentell ermittelten Werten der Modellkomponenten. Dies zeigt, daß die hier experimentell ermittelten Daten sinnvoll sind.

4.3 Durchbruchkurven

Für Lewatit EP 63 wurden aus den Freundlichparametern der Einzelstoffisothermen und den zugehörigen $K_F a_v$ - und $K_s a_v$ -Werten Durchbruchkurven berechnet und anschließend experimentell bestimmt. Dies erlaubt eine Beurteilung der ermittelten

Isothermendaten sowie der $K_F a_V$ - und $K_S a_V$ -Werte. Aus den experimentell ermittelten Durchbruchkurven ergaben sich andere Beladungen für das Lewatit EP 63 als aus den Einzelstoffisothermendaten. Auf Grundlage dieser neuen Beladungsdaten wurden neue Berechnungen angestellt, die die realen Durchbruchkurven wesentlich besser beschreiben als die zunächst durchgeführten Näherungsrechnungen.

Die Näherungsrechnungen der Durchbruchkurven wurden zunächst mit den in folgender Tabelle aufgeführten Parametern durchgeführt:

Tabelle 19: Parameter zur Berechnung von Durchbruchkurven

	DNT	TNT	RDX
n	0,61	0,62	0,71
K	112	87	15,5
$K_F a_V$ [1/s]	0,146	0,155	0,081
$K_S a_V$ [1/s]	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Volumenstrom [L/h]	0,58	0,6	0,54

Die Eingangskonzentrationen C_0 und die Trockenmasse des vorbehandelten Adsorbens im Filter m_A wurden mit dem verwendeten Kalkulationsprogramm variiert. Als optimale Versuchsbedingungen wurden folgende Anfangskonzentrationen und Adsorbensmassen ermittelt:

Tabelle 20: Versuchsbedingungen für die Durchbruchkurvenversuche

	DNT	TNT	RDX
C_0	4,0 µg/mL	3,9 µg/mL	3,8 µg/mL
m_A	2,007 g	2,060 g	2,020 g

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden Durchbruchkurvenversuche durchgeführt. In den folgenden Diagrammen sind die vorausgerechneten und die experimentell ermittelten Durchbruchkurven für DNT, TNT und RDX im Vergleich dargestellt:

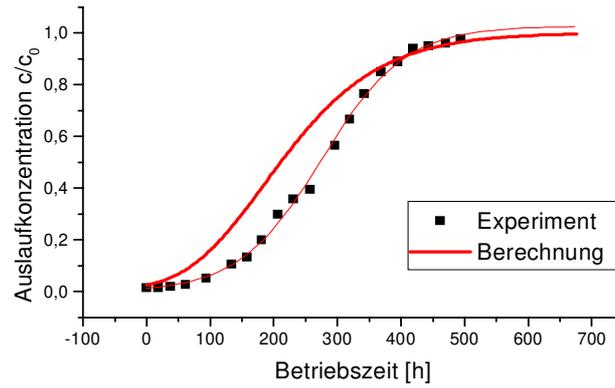


Abbildung 26: Näherungsweise berechnete und experimentelle Durchbruchkurven für DNT

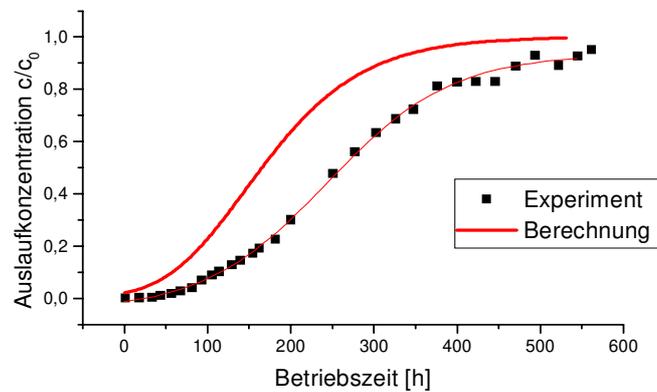


Abbildung 27: Näherungsweise berechnete und experimentelle Durchbruchkurven für TNT

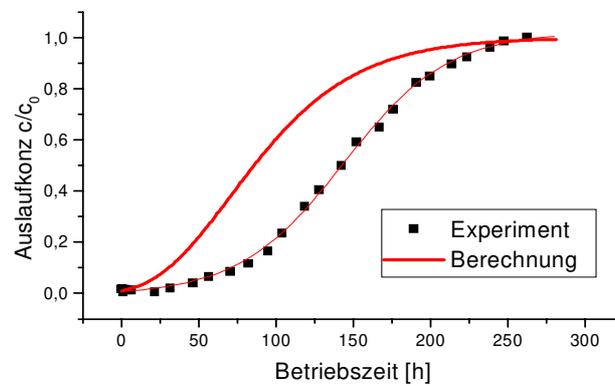


Abbildung 28: Näherungsweise berechnete und experimentelle Durchbruchkurven für RDX

In den drei Diagrammen zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen berechneter und experimenteller Durchbruchkurve. Der Wendepunkt der berechneten Kurve liegt bei kürzeren Betriebszeiten als der Wendepunkt der experimentellen Kurve. Dies bedeutet, der Lewatit EP 63 Fließbettfilter hat in der Realität eine größere Kapazität als berechnet. Trotz des Unterschiedes von Berechnung und Experiment ist festzuhalten, daß die berechneten Kurven für eine erste Planung der jeweiligen Durchbruchkurvenexperimente gut geeignet sind.

Die folgenden drei Abbildungen zeigen die experimentell bestimmten Durchbruchkurven:

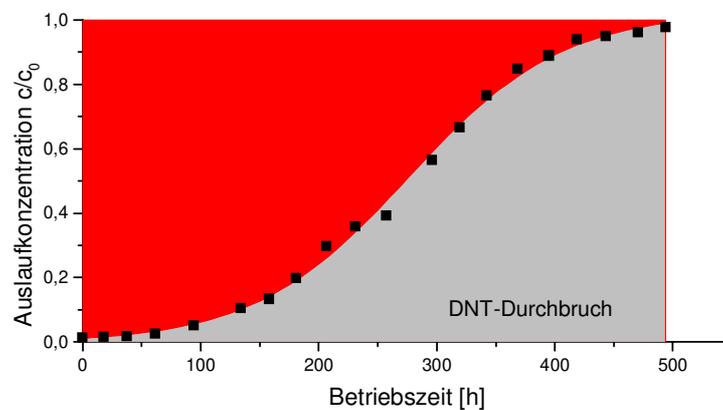


Abbildung 29: Experimentell ermittelte Durchbruchkurve für DNT

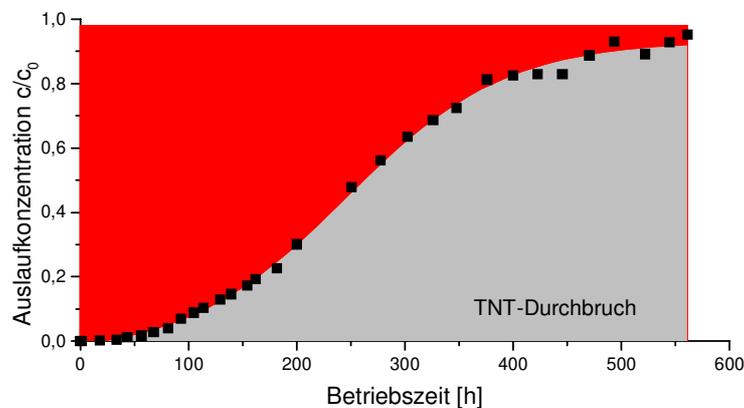


Abbildung 30: Experimentell ermittelte Durchbruchkurve für TNT

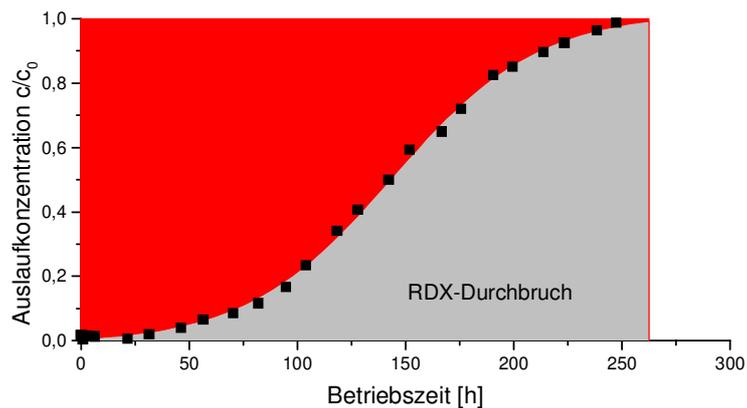


Abbildung 31: Experimentell ermittelte Durchbruchkurve für RDX

Der vollständige Durchbruch wird unter den gewählten Versuchsbedingungen von DNT nach 494 Stunden, von TNT nach 562 Stunden und von RDX nach 263 Stunden Betriebszeit erreicht. Durch Multiplikation der Betriebszeiten des vollständigen Durchbruchs mit der Pumprate und der Eingangskonzentration ergibt sich die Gesamtstoffmenge, die durch das Filter gepumpt wurde. Die dunkelgrau gekennzeichneten Flächen über der Durchbruchkurve stellen dabei den Anteil dar, der vom Filter retardiert wurde. Daraus läßt sich die Beladung des Filters berechnen. Man erhält über die Freundlichbeziehung bei Beibehaltung der aus den Isothermendaten ermittelten Freundlichexponenten neue Freundlichkonstanten. Diese sind wesentlich höher als diejenigen, die in den Isothermenversuchen ermittelt wurden. Den Vergleich zeigt folgende Tabelle:

Tabelle 21: Vergleich der Freundlichkonstanten aus Isothermen- und Durchbruchkurvenexperimenten

	Isothermenexperiment	Durchbruchkurvenexperiment
DNT	K=112	K=134
TNT	K=87	K=140
RDX	K=15,5	K=24

Die Freundlichkonstanten und damit die Kapazitäten, die aus den Durchbruchkurven ermittelt wurden, sind deutlich höher als die Freundlichkonstanten und Kapazitäten aus den Isothermenexperimenten. Berechnungen der Durchbruchkurven aufgrund dieser neuen Datenlage zeigen folgende Diagramme:

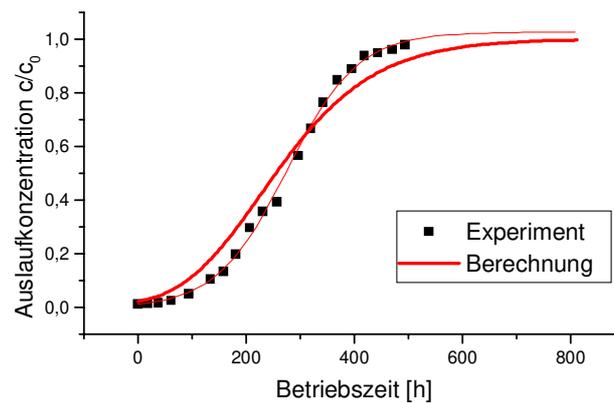


Abbildung 32: Neu berechnete und experimentelle Durchbruchkurven für DNT

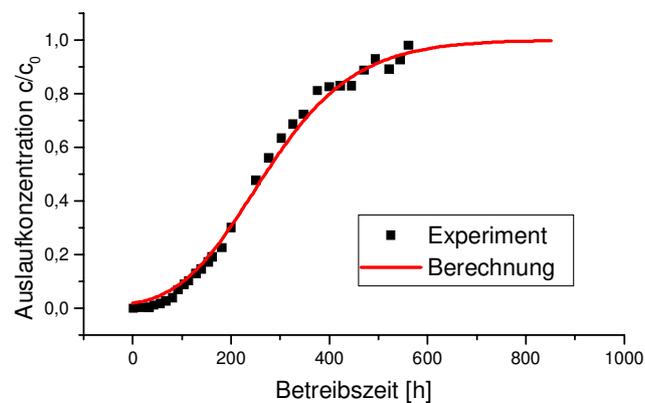


Abbildung 33: Neu berechnete und experimentelle Durchbruchkurven für TNT

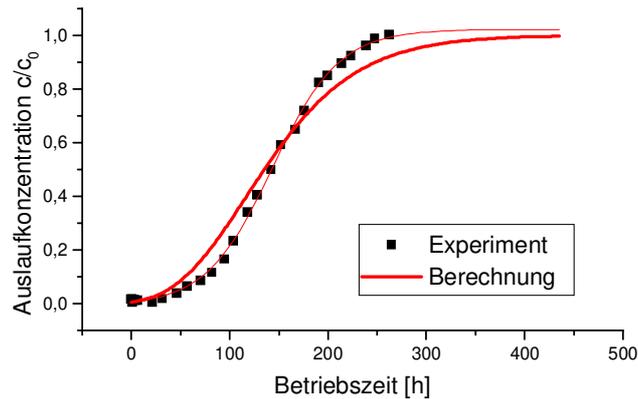


Abbildung 34: Neu berechnete und experimentelle Durchbruchkurven für RDX

Die Diagramme machen deutlich, daß die Durchbruchkurven mit Hilfe der neuen Freundlichkonstanten sehr gut mathematisch modelliert werden können.

Diskussionsbedarf besteht in der Frage, ob die Freundlichkonstanten und Kapazitäten aus den Isothermendaten oder den Durchbruchkurven plausibler sind und worauf die Unterschiede der Werte zurückzuführen sind. Allein aus der Übereinstimmung von Berechnung und Experiment auf die Verlässlichkeit der Daten zu schließen ist gewagt. Es kann nur *ein* Indiz dafür sein, daß die Kapazitäten aus den Durchbruchkurven verlässlicher sind. Experimentell werden die Kapazitäten, die aus den Durchbruchkurven ermittelt wurden durch nachfolgend geschilderte Regenerationsexperimente bestätigt, so daß die Kapazitäten aus den Durchbruchkurven auch aufgrund von Experimenten als verlässlicher einzustufen sind.

Die Unterschiede der Kapazitäten sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei den Isothermenversuchen ein Teil der Poren des Adsorberharzes mit Luft gefüllt war und deshalb nicht die gesamte Oberfläche des Adsorbens für die Kapazitätsermittlung zur Verfügung gestanden hat. Im Durchbruchkurvenexperiment wird das Fluid mittels einer Schlauchpumpe durch den Fließbettfilter gezogen, d.h. es herrscht während der gesamten Betriebszeit ein Unterdruck, der die eventuell in den Poren vorhandenen Luftbläschen abzieht. Dies würde die höheren Freundlichkonstanten erklären.

4.4 Regenerationsprofile

Um die Regenerierbarkeit von Lewatit EP 63 bezüglich der Modellkomponenten zu überprüfen, wurden beladene Lewatit EP 63 Fließbettfilter mit Methanol im Gegenstrom gespült und Regenerationsprofile aufgenommen. Aus diesen Regenerationsprofilen lassen sich Wiederfindungen bestimmen, die ein Maß für den Regenerationsgrad des Filters darstellen. Außerdem werden die in den Durchbruchkurvenexperimenten ermittelten Kapazitäten und damit die Freundlichkonstanten durch die Wiederfindung bestätigt.

Folgende Abbildungen zeigen die Regenerationsprofile für DNT, TNT und RDX:

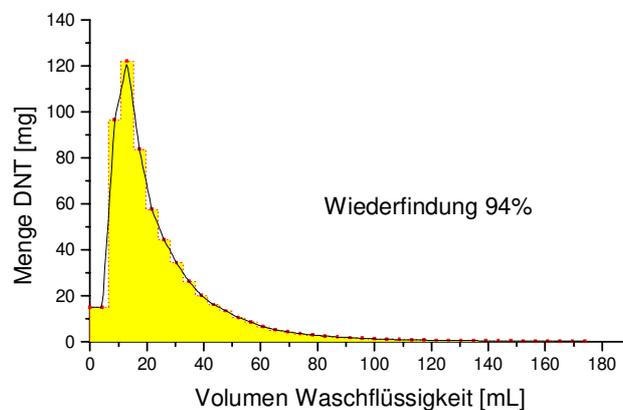


Abbildung 35: DNT-Regenerationsprofil des Lewatit EP 63 Filters

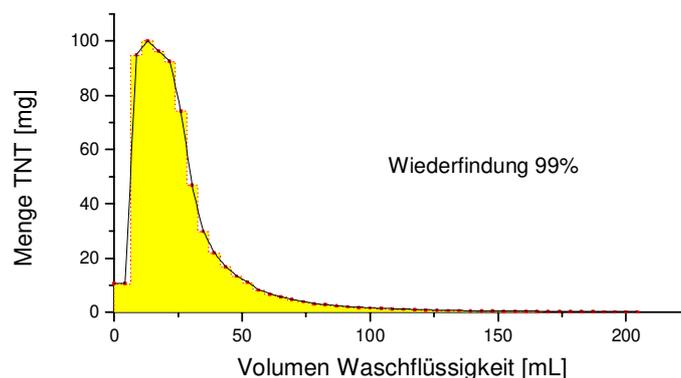


Abbildung 36: TNT-Regenerationsprofil des Lewatit EP 63 Filters

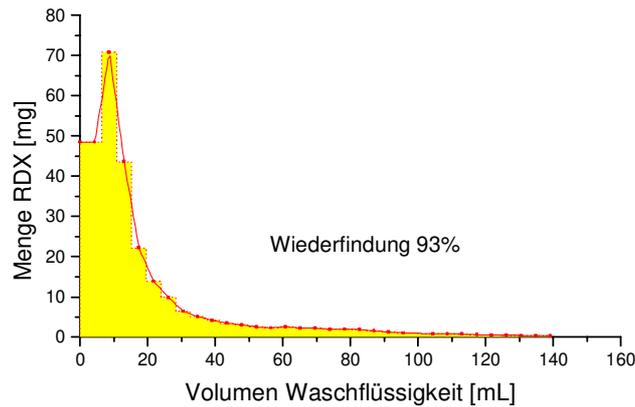


Abbildung 37: RDX-Regenerationsprofil des Lewatit EP 63 Filters

Die Fläche unter der Regenerationskurve wird zur Fläche über der zugehörigen Durchbruchkurve ins Verhältnis gesetzt. Daraus ergibt sich die Wiederfindung, die für die durchgeführten Versuche zwischen 93% und 99% liegt. Eine Standardabweichung kann nicht angegeben werden, da es sich bei den Regenerationsprofilen um Einfachbestimmungen handelt. Die guten Wiederfindungen zeigen eindeutig, daß mit RDX, TNT bzw. DNT beladene Lewatit EP 63-Filter mit Methanol fast vollständig regeneriert werden können.

Die hohen Wiederfindungsraten bestätigen gleichzeitig die in den Durchbruchkurvenversuchen ermittelten Filterbeladungen und die daraus abgeleiteten Freundlichkonstanten.

Interessant ist auch das Verhältnis der Menge an benötigter Waschflüssigkeit zur Menge des durch das Filter geleiteten kontaminierten Wassers. Die folgende Tabelle zeigt Anreicherungs-faktoren für zu 80% regenerierte Lewatit EP 63-Filter:

Tabelle 22: Anreicherungs-faktoren

	Filter- volumen V_F	Volumen Methanol für 80%ige Regenerierung	Menge an durchgeleitetem Wasser	Anreicherungs- faktor (80%ige Regenerierung)
RDX	10,1mL	vierfaches V_F	142 Liter	3500
TNT	4,3mL	siebenfaches V_F	337 Liter	11200
DNT	4,3mL	achtfaches V_F	287 Liter	8350

Besonders hohe Anreicherungsfaktoren ergeben sich für TNT und DNT. RDX wird weniger gut angereichert. Der Anreicherungsfaktor für RDX von 3500 ist aber dennoch beachtlich.

4.5 Zusammenfassung Teil a

Bei Bestimmung von Adsorptionsisothermen aus Gemischen können sich unterschiedliche Ergebnisse durch Wahl der Bestimmungsmethode ergeben. Die Unterschiede treten in kleinen Konzentrationsbereichen besonders bei polaren Verbindungen auf, wobei mit der m-Variationsmethode größere Kapazitäten ermittelt werden als mit der C_0 -Variationsmethode.

Von den drei ausgewählten polymeren Adsorberharzen erweist sich Lewatit EP 63 als besonders gut geeignet für die Entfernung von STV aus Wasser. Auch Ambersorb 563 ist für die Entfernung der STV anwendbar, während Lewatit OC 1066 nur bedingt einsetzbar ist. RDX stellt die Problemkomponente dar. Es läßt sich mit Lewatit OC 1066 kaum, mit Ambersorb 563 und Lewatit EP 63 aber mäßig gut entfernen.

Konkurrierende Adsorption in Mehrstoffgemischen setzt die Kapazitäten für die Einzelkomponenten bei Lewatit EP 63 und Ambersorb 563 herab. Dieser Effekt ist bei Ambersorb 563 besonders stark ausgeprägt, wenn das unpolare NT im Mehrstoffgemisch vorhanden ist. Dennoch bleiben mit beiden Materialien STV aus Gemischen entfernbar. Lewatit OC 1066 zeigt kaum konkurrierende Adsorption.

Die Versuchsbedingungen für die experimentelle Ermittlung der Durchbruchkurven lassen sich mit Hilfe der ermittelten Film- und Oberflächendifusionskoeffizienten ausreichend gut vorausberechnen. Die Kapazitäten, die aus den Durchbruchkurven hervorgehen, führen allerdings zu größeren Freundlichkonstanten als in den Einzelstoffisothermen ermittelt. Dies ist wahrscheinlich auf Luftbläschen in den Poren des Adsorberharzes zurückzuführen, die unter den Versuchsbedingungen der Durchbruchkurvenexperimente entfernt werden.

Mit den Freundlichkonstanten aus den Durchbruchkurven lassen sich die Durchbruchkurven sehr gut mathematisch nachvollziehen.

Die Regenerationsexperimente machen deutlich, daß Lewatit EP 63, das mit TNT, DNT oder RDX beladen ist, mit Methanol im Gegenstrom annähernd vollständig regenerierbar ist.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Lewatit EP 63 sehr gut zur Entfernung von STV aus Wasser geeignet ist. Zudem läßt es sich sehr gut mit Methanol regenerieren. Mit den ermittelten Parametern ist es nun möglich, größere Pilotanlagen zu konzipieren.

Ergebnisse Teil B: Flüssig-Extraktion

Als zweites Verfahren zur Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser wurde ein Flüssig-Extraktionsverfahren auf der Basis des Standard-MPPE-Verfahrens der Firma AKZO Nobel Arnheim/NL entwickelt.

Durch die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten in Kapitel 4.6 wird ein geeignetes Extraktionslösemittel ausgewählt. Durchbruchkurven werden mit einer Durchflußzelle (Kapitel 4.7) und mittels HPLC-UV-Detektion (Kapitel 4.8) aufgenommen. Mit Hilfe von berechneten Stoffdurchgangskoeffizienten werden die experimentellen Durchbruchkurven mathematisch modelliert (Kapitel 4.9 und 4.10). Anschließend werden Durchbruchkurven mit Realwasserproben aufgenommen und die Regenerierbarkeit des Verfahrens aufgezeigt (Kapitel 4.11 und 4.12).

Die Auswahl eines geeigneten Extraktionslösemittels ist von grundlegender Bedeutung für die Entwicklung eines MPPE-Verfahrens zur Entfernung von STV aus kontaminiertem Grundwasser. Neben anderen Eigenschaften von untergeordneter Wichtigkeit muß das Extraktionslösemittel hohe Verteilungskoeffizienten für STV aufweisen. Dies ist **die** essentielle Voraussetzung für die Anwendbarkeit des MPPE-Verfahrens auf STV. Nur ausreichend hohe Verteilungskoeffizienten ($P > 100$) machen eine effektive Entfernung der Kontaminanten aus Grundwasser möglich. In zweiter Linie ist die Löslichkeit des Extraktionslösemittels in Wasser wichtig. Sie darf nicht zu hoch sein, da sonst der Effluent mit Extraktionslösemittel belastet ist.

Im Laufe der Forschungsarbeiten stellte sich heraus, daß Extraktionslösemittel mit hohen Verteilungskoeffizienten immer auch zu einem so hohen Anteil in Wasser löslich sind, daß für die technische Realisierung eine zweite Reinigungsstufe zur Entfernung des Restanteils an Extraktionslösemittel nachgeschaltet werden muß. Außerdem stellte sich heraus, daß die zur Extraktion am besten geeigneten Lösemittel hohe Flüchtigkeiten aufweisen. Das neu entwickelte MPPE-Verfahren kann deshalb nicht mit Wasserdampf regeneriert werden, sondern muß mit einer Waschflüssigkeit im Gegenstrom gereinigt werden. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde ein MPPE-nf-Verfahren entwickelt, daß sich verfahrenstechnisch sehr vom Standard-MPPE-Verfahren unterscheidet.

4.6 Verteilungskoeffizienten

Zunächst wurden Verteilungskoeffizienten für eine Vielzahl von Extraktionslösemitteln berechnet (Kapitel 4.6.1). Aufgrund der berechneten Daten wurden dann vier vielversprechende Extraktionslösemittel für eine experimentelle Überprüfung der Verteilungskoeffizienten ausgewählt. Vor der experimentellen Ermittlung der Verteilungskoeffizienten wurde die OECD-Bestimmungsmethode anhand des für 2,4-DNT bekannten Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten überprüft (Kapitel 4.6.2). Dem Vergleich von experimentell ermittelten und berechneten Verteilungskoeffizienten folgt eine Untersuchung des Aussalzeffektes auf die Verteilungskoeffizienten, um abschätzen zu können, welchen Einfluß die Salzgehalte von Realwässern auf die Verteilungskoeffizienten haben können.

4.6.1 Berechnete Verteilungskoeffizienten

Tabelle 23 zeigt die mit dem Computerprogramm „Unifac group contribution methods“ [142] berechneten Verteilungskoeffizienten der vier ausgewählten Lösemittel. Die Reihenfolge ergibt sich aus der Summe der Verteilungskoeffizienten. Als zusätzliche Diskussionsgrundlage sind die Löslichkeiten in Wasser aufgelistet.

Tabelle 23: Berechnete Verteilungskoeffizienten und Löslichkeiten der vier ausgewählten Lösemittel

Lösemittel	Verhältnis der Löslichkeiten in H ₂ O	berechneter Verteilungskoeffizient			
		NT	DNT	TNT	ADNT
4	30	2871	3260	3715	34
3	2,7	1609	1233	943	10
2	1	941	463	233	3
1	1,6	823	370	166	2,4

4.6.2 Überprüfung der OECD-Methode

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurde die in den OECD-Richtlinien beschriebene Schüttelmethode eingesetzt [140]. Die Methode ist in den Richtlinien für die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten in Octanol/Wasser-Systemen beschrieben. In der vorliegenden Arbeit sollen Verteilungskoeffizienten für andere organische Phasen bestimmt werden. Bevor die ausgewählten Extraktionslösemittel als organische Phasen zum Einsatz kamen, wurde die Handhabbarkeit der OECD-Methode zunächst anhand von 2,4-DNT in Octanol/Wasser überprüft. Der Verteilungskoeffizient für 2,4-DNT im System Octanol/Wasser wurde nach der Schüttelmethode experimentell bestimmt und mit dem bekannten Literaturwert, der ebenfalls mit der Schüttelmethode bestimmt wurde, verglichen.

Tabelle 24: Log (P)-Werte für 2,4-DNT in Octanol/Wasser

Literaturwert log(P) [143].	experimentell ermittelter Wert log(P)
2,00	1,99 ± 0,04

Der Literaturwert beträgt $\log(P)=2,00$. Der experimentell ermittelte Wert von $\log(P)=1,99 \pm 0,04$ stimmt sehr gut mit dem Literaturwert überein. Dies bedeutet, die Methode ist nach den OECD-Richtlinien exakt richtig ausgeführt und kann nun auf andere organische Phasen übertragen werden.

4.6.3 Experimentell ermittelte Verteilungskoeffizienten und Vergleich mit den Berechnungen

Für jedes der ausgewählten Extraktionslösemittel wurde für RDX, ADNT, TNT, DNT und NT der Verteilungskoeffizient nach der Schüttelmethode bestimmt. Abbildung 38 zeigt den Vergleich aller experimentell bestimmten und berechneten Verteilungskoeffizienten im Überblick.

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen LM4 als das effektivste Extraktionslösemittel (Summe der Verteilungskoeffizienten der fünf

Komponenten=6091), gefolgt von LM3 (Summe=3652). Anders als berechnet erweist sich LM1 (Summe=1317) als besseres Extraktionslösemittel im Vergleich zu LM2 (Summe=1059). Die Verteilungskoeffizienten der beiden letztgenannten Lösemittel liegen jedoch deutlich unter denen von LM4 und LM3.

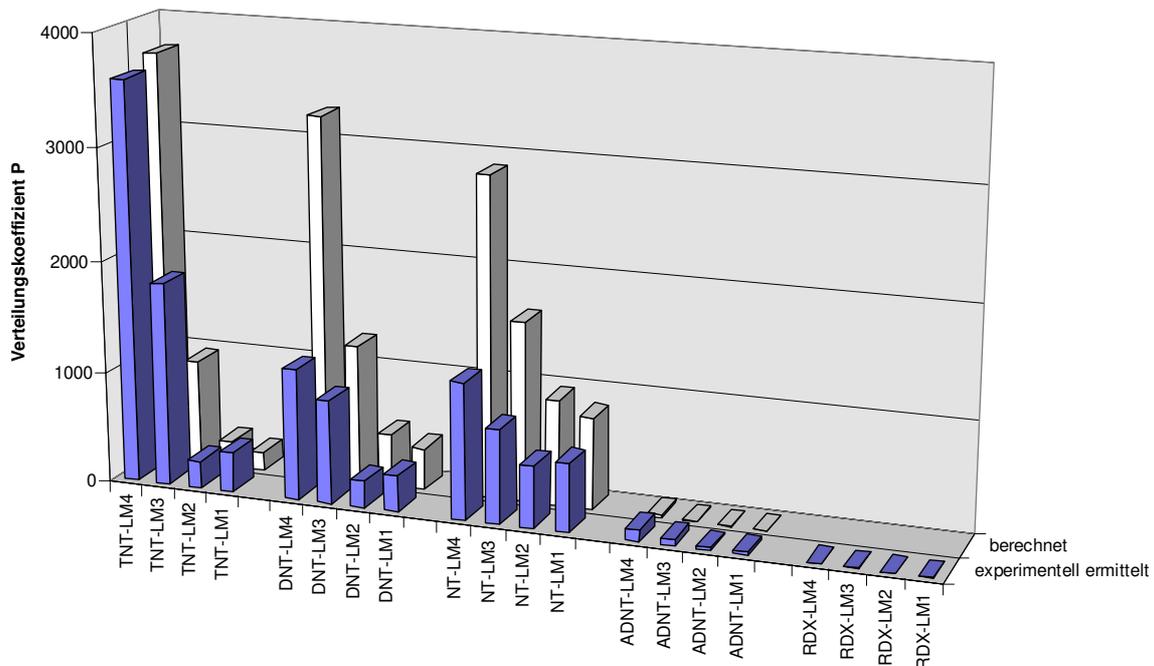


Abbildung 38: Vergleich aller experimentell ermittelten und berechneten Verteilungskoeffizienten im Überblick

Für TNT und ADNT wurden experimentell höhere Verteilungskoeffizienten festgestellt als durch die Berechnungen vorausgesagt, während die berechneten Werte für DNT und NT aufgrund der experimentellen Datenlage nach unten zu korrigieren sind. Für RDX konnten keine Berechnungen angestellt werden, da die passenden Inkremente im Simulationsprogramm nicht vorgesehen sind. Die experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten für RDX liegen zwischen 1 und 5 je nach Extraktionslösemittel. Diese Werte sind sehr niedrig, so daß RDX mittels Flüssig-Extraktion nicht aus Wasser entfernt werden kann.

Die Nitrotoluole lassen sich dagegen sehr gut mittels Flüssig-Extraktion entfernen. Die TNT-Verteilungskoeffizienten liegen zwischen 360 und 3600. Für NT liegen die Verteilungskoeffizienten zwischen 600 und 1200 und für DNT zwischen 300 und

1170. Für das untersuchte Aminodinitrotoluol zeigt nur der LM4/Wasser-Verteilungskoeffizient ausreichend hohe Werte ($P=105$) für eine effektive Flüssig-Extraktion. Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Säulenversuche wurden deshalb mit LM4 als Extraktionslösemittel durchgeführt.

4.6.4 Aussalzeffekt

In natürlichen Wässern sind in der Regel Salze gelöst. In der Nähe von ehemaligen Sprengstofffabriken des zweiten Weltkrieges findet man vor allem erhöhte Sulfatwerte im Grundwasser, die vermutlich auf Auswaschungen von Nitriersäure zurückzuführen sind. In einer Grundwassermeßbohrung wurden am Rüstungsalzstandort Elsnig 1996 z.B. 172ppm Sulfat neben 37ppm Chlorid und 7ppm Nitrat gefunden. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß diese Salzkonzentrationen keinen Einfluß auf die Verteilungskoeffizienten der fünf Modellkomponenten im System LM4 / Wasser haben. Ein auf Extraktionsbasis arbeitendes Grundwasseraufreinigungsverfahren wird deshalb nicht von Salzgehalten, wie sie für Rüstungsalzlasten typisch sind, beeinflußt.

Für die Bestimmung der Aussalzverteilungskoeffizienten wurde die in Kapitel 3.6 beschriebene Schüttelmethode angewendet. Der wäßrigen Phase wurden unterschiedliche Salzgehalte zugesetzt. Folgende Abbildung zeigt den Einfluß des Salzgehaltes auf die Verteilungskoeffizienten von RDX im System LM4 / Wasser.

Verteilungskoeffizient P

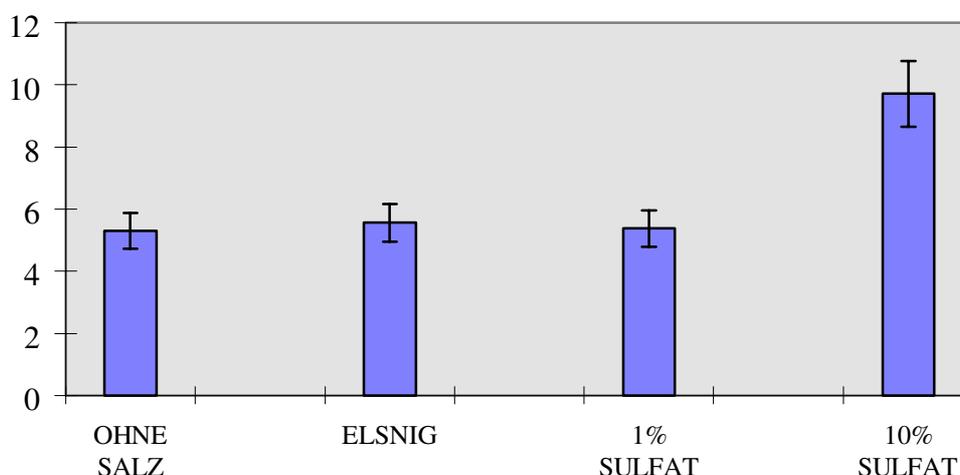


Abbildung 39: Aussalzverteilungskoeffizienten RDX (n=6)

Säule eins zeigt den Verteilungskoeffizienten ohne Salzzusatz. Säule zwei stellt den Verteilungskoeffizienten bei einem Salzgehalt dar, der dem einer Grundwassermeßbohrung der Rüstungsalzlast Elsnig entspricht (172ppm Sulfat, 37ppm Chlorid und 7ppm Nitrat). Bis zu einem Salzgehalt von 1% Sulfat sind keine signifikanten Änderungen des Verteilungskoeffizienten festzustellen. Erst der Zusatz von zehn Gewichtsprozent Sulfat läßt eine signifikante Vergrößerung des Verteilungskoeffizienten von $P=5$ auf $P=10$ erkennen.

Ähnlich verhält es sich bei den übrigen Modellkomponenten. Dies wird an den vier Grafiken der folgenden Abbildung deutlich.

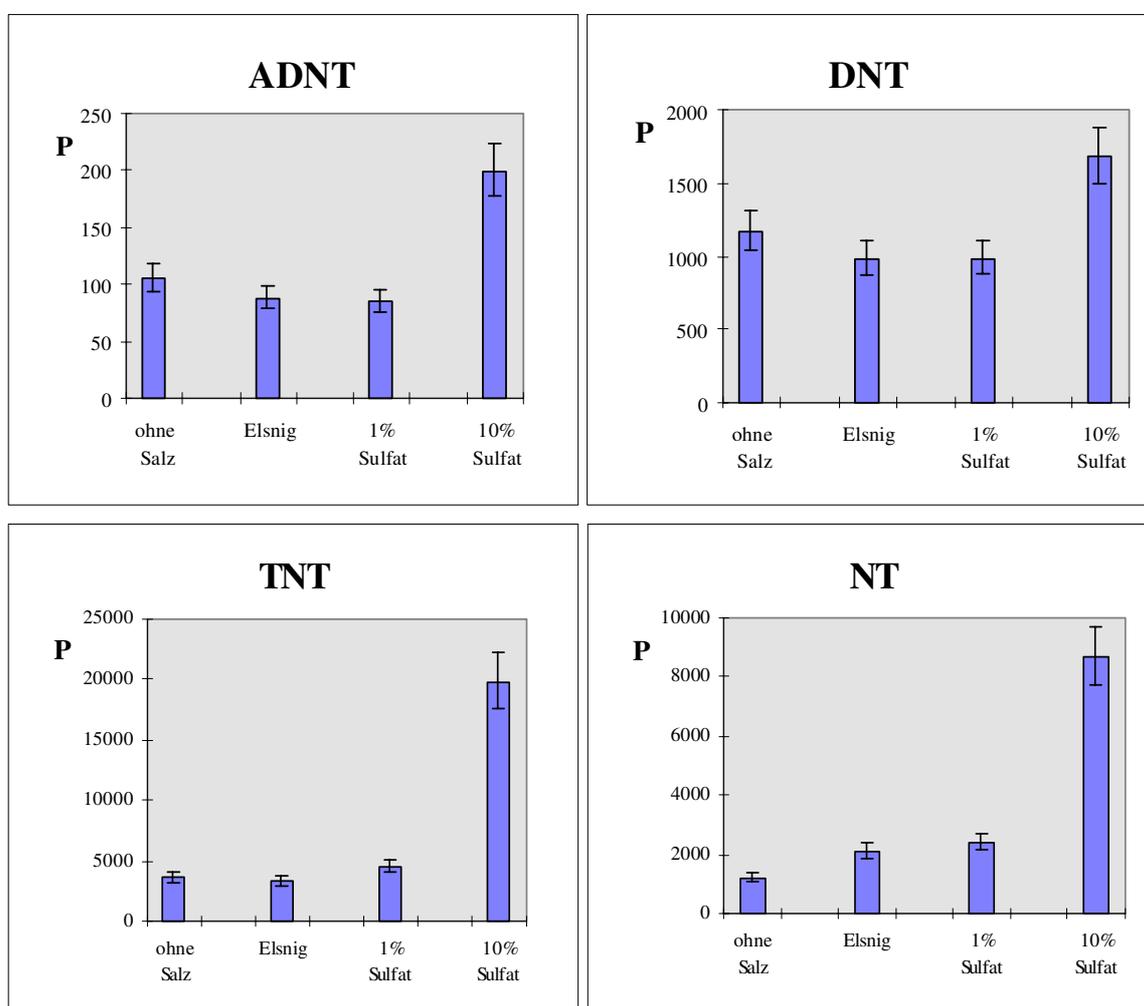


Abbildung 40: Salzverteilungskoeffizienten weiterer Modellsubstanzen (n=6)

Signifikante Beeinflussungen der Verteilungskoeffizienten sind erst bei zehnpromutigem Sulfatgehalt festzustellen. Eine Ausnahme bildet das NT. Es ist die

unpolarste der betrachteten Modellkomponenten und zeigt schon bei geringem Salzgehalt einen signifikant ausgeprägten Aussalzeffekt.

Der Aussalzeffekt ist für jede Verbindung unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies zeigen die zugehörigen Aussalzkoeffizienten. Sie sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Zur Berechnung wurden die Verteilungskoeffizienten der zehnpromigen Sulfatlösung herangezogen.

Tabelle 25: Aussalzkoeffizienten der fünf Modellverbindungen

Verbindung	Aussalzkoeffizient s [L/mol]
2-Nitrotoluol	4.04
2,4,6-Trinitrotoluol	3.51
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	1.31
Hexogen	1.25
2,4-Dinitrotoluol	0.74

Ein großer, positiver Aussalzkoeffizient bedeutet einen starken Einfluß der Salzkonzentration auf den Verteilungskoeffizienten. Der Aussalzkoeffizient sinkt mit steigender Polarität der Verbindung. Eine Ausnahme bildet das 2,4-Dinitrotoluol. Die Aussalzkoeffizienten sinken von 2-Nitrotoluol als unpolarster Komponente über 2,4,6-Trinitrotoluol und 2-Amino-4,6-dinitrotoluol bis hin zu Hexogen als polarster Verbindung. Die Ausnahme bildet 2,4-Dinitrotoluol. Obwohl es nach 2-Nitrotoluol die unpolarste Verbindung ist, zeigt es den kleinsten Aussalzkoeffizienten.

Zusammenfassung

Niedrige Salzgehalte in Grundwässern haben nur einen geringen Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten von NT. Die anderen Komponenten bleiben unbeeinflusst. Erst bei einem höheren Salzgehalt (10% Sulfat) wirkt sich der Aussalzeffekt signifikant auf die Verteilungskoeffizienten aller Modellverbindungen aus. Im allgemeinen ist der Aussalzeffekt umso stärker ausgeprägt je unpolarer der Analyt ist, wobei DNT eine Ausnahme bildet.

Ein auf Extraktionsbasis arbeitendes Grundwasseraufreinigungsverfahren wird nicht von Salzgehalten, wie sie für Rüstungsalzlasten typisch sind, beeinflusst.

4.7 Überwachung mit UV/VIS-Durchflußzelle

Um den Säulenausfluß bei den Durchbruchkurvenexperimenten analytisch zu erfassen, wurde die Möglichkeit der Überwachung mit einer UV/VIS-Durchflußzelle in Betracht gezogen.

Zunächst wurde die UV/VIS-Absorption der fünf Modellkomponenten untersucht. Dazu wurden UV/VIS-Spektren mit einem Photometer aufgenommen. Folgende Abbildung zeigt diese Spektren:

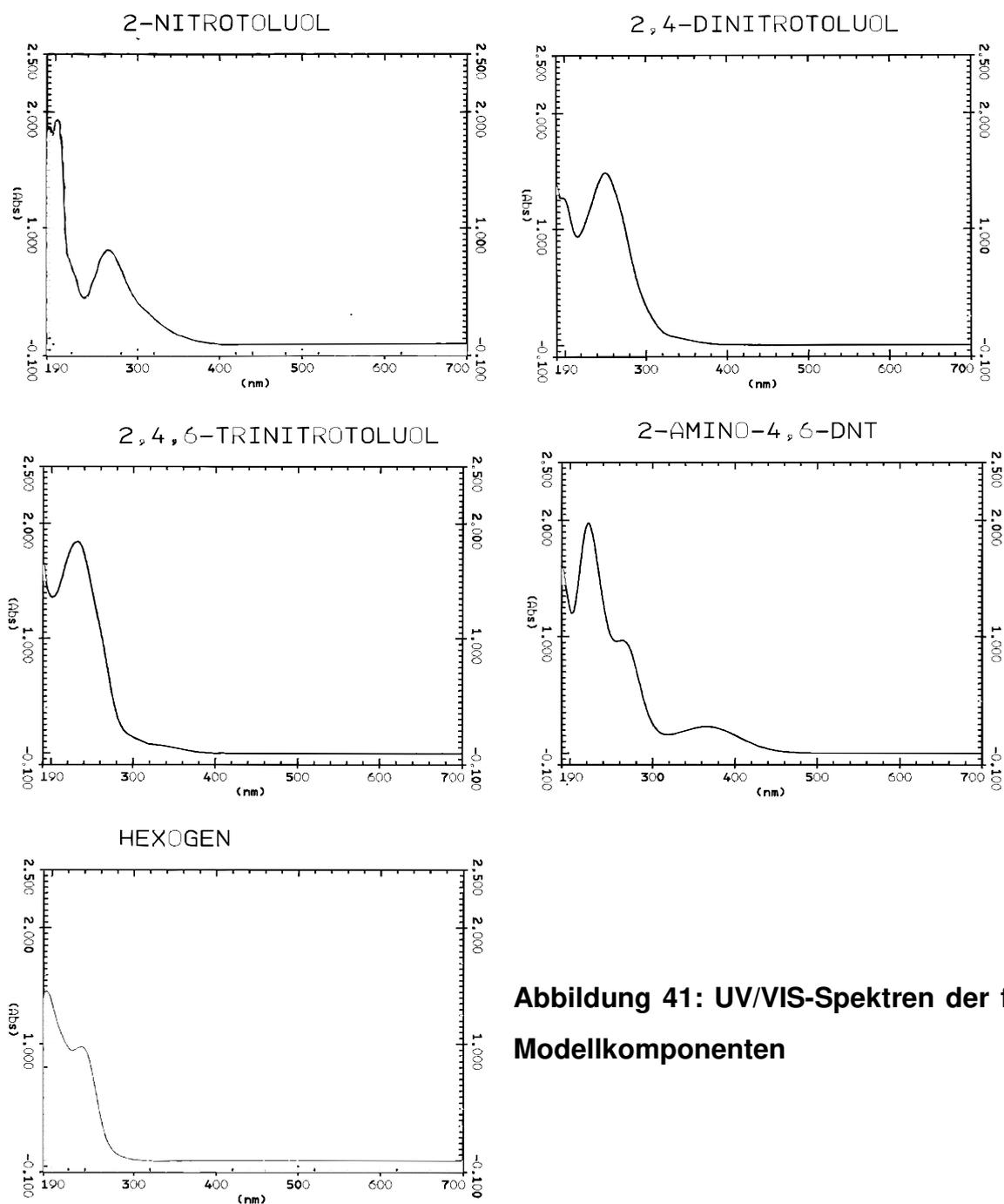


Abbildung 41: UV/VIS-Spektren der fünf Modellkomponenten

Bei der Aufnahme der Spektren wurde eine konstante Konzentration der Explosivstoffe, nämlich 20mg/L, eingesetzt. Die Schichtdicke der Küvette im Photometer betrug 1cm. Die Spektren in obiger Abbildung zeigen eine intensive Absorption von UV- sowie von sichtbarem Licht, wobei im Vergleich zu den meisten organischen Verbindungen hohe Absorbanzen auch bei relativ langen Wellenlängen beobachtet werden. Eine photometrische Überwachung des Säulenausflusses mittels einer UV/VIS-Durchflußzelle ist zwischen 190nm und 300nm prinzipiell möglich. Für eine 5cm-Durchflußzelle wurden Nachweisgrenzen von 20µg/L für die fünf Modellkomponenten ermittelt. Die Nachweisgrenzen wurden dabei als dreifaches Untergrundrauschen definiert.

4.7.1 Lösemitteluntergrund

Im Säulenausfluß befinden sich gelöste Reste des Extraktionslösemittels aus dem MPPE-Material. Den LM4-Untergrund im Effluenten zeigt folgende Abbildung (aufgenommen mit der 5cm-UV/VIS-Durchflußzelle):

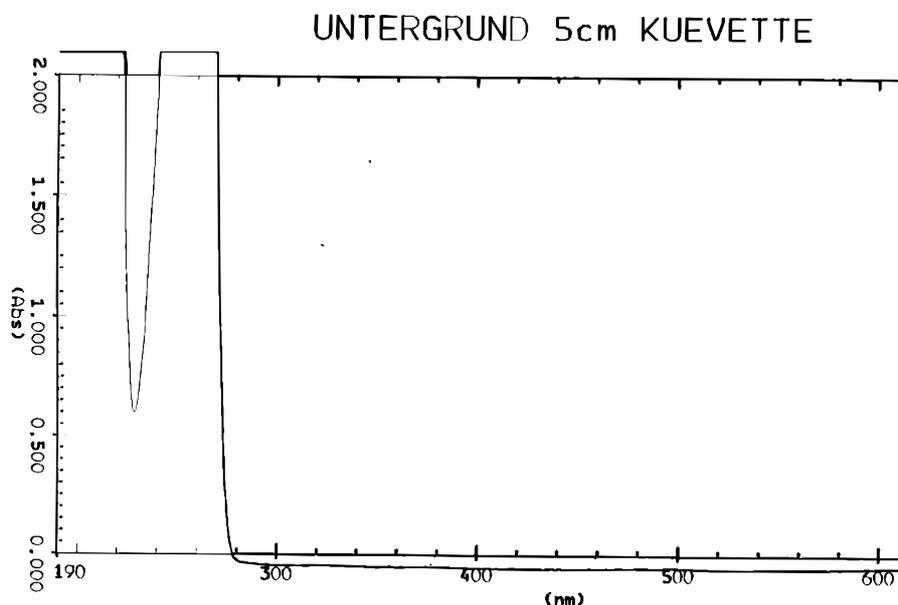


Abbildung 42: Lösemitteluntergrund im MPPE-Ausfluß

Aus obigem Spektrum wird deutlich, daß für die UV/VIS-Detektion der fünf Modellkomponenten starke spektrale Störungen vom LM4-Untergrund genau in dem Bereich auftreten, in dem die Modellverbindungen ihre Absorptionsmaxima haben. Als Meßwellenlänge bleibt für die Durchflußzelle somit nur das Absorptionsminimum des LM4 bei 230nm.

Eine UV/VIS-Detektion der Modellkomponenten bei 230nm sollte trotz des starken Hintergrundsignals möglich sein, wenn der LM4-Gehalt im Säulenausfluß konstant ist. Um zu überprüfen, ob der LM4-Ausfluß konstant ist, wurde Wasser durch eine MPPE-Säule geleitet und der LM4-Gehalt im Effluenten mittels HPLC-UV gemessen. Folgende Abbildung zeigt das Versuchsergebnis:

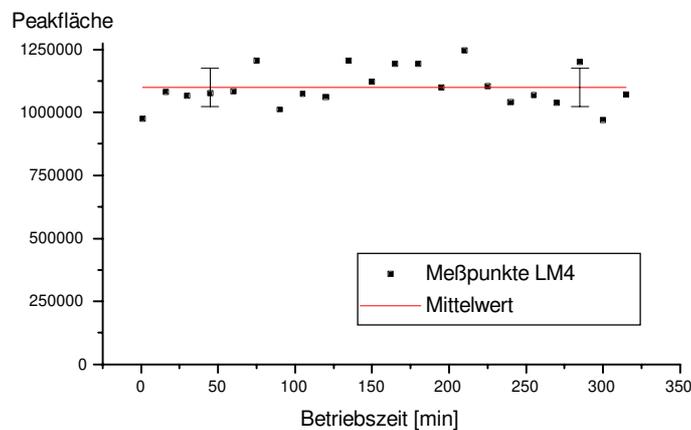


Abbildung 43: LM4-Gehalt im Effluenten

Der LM4-Gehalt im Säulenausfluß über fünf Stunden bei einer Fließrate von 5 Litern pro Stunde schwankt um den Mittelwert mit einer Standardabweichung von 7%. Die Absorption des LM4-Untergrundes beträgt bei 230nm 0,6 Absorptionseinheiten. Ein dem LM4-Untergrund aufgesetztes Signal ist als solches zu erkennen, wenn es das Dreifache des Untergrundrauschens übersteigt. Dies entspricht im Falle des LM4-Untergrundes 0,13 Adsorptionseinheiten. Für die fünf Modellkomponenten bedeutet das eine Nachweisgrenze von 300µg/L. Durch den LM4-Untergrund wird die Nachweisgrenze des Verfahrens von 20µg/L auf 300µg/L heraufgesetzt. Das Verfahren wird durch den LM4-Untergrund 15-fach unempfindlicher. Dies bedeutet, daß die Aufnahme von Durchbruchkurven mit der Durchflußzelle vor allem in niedrigen Konzentrationsbereichen als unzuverlässig angesehen werden muß.

4.7.2 Störung durch Lösemittelbläschen

Im MPPE-Säulenausfluß befinden sich neben dem gelösten Restanteil an Extraktionslösemittel von Zeit zu Zeit auch LM4-Bläschen, die sich in der Durchflußzelle festsetzen und so die UV/VIS-Detektion behindern. Folgende Abbildung zeigt den Absorptionsverlauf in der Durchflußzelle während der Aufnahme einer ADNT-Durchbruchkurve bei einer Wellenlänge von 230 nm:

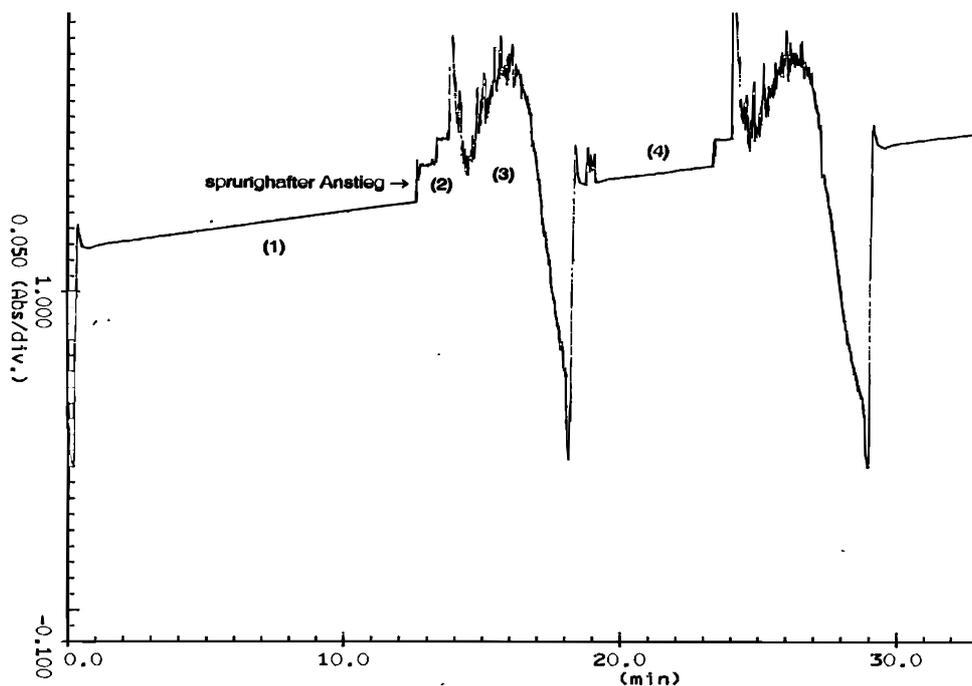


Abbildung 44: Absorptionsverlauf in der Durchflußzelle

Die LM4-Bläschen in der Durchflußzelle machen sich während einer Meßphase (1) durch einen sprunghaften Anstieg der Absorption bemerkbar. Die LM4-Bläschen wurden durch dreiminütiges Spülen der Durchflußzelle mit Methanol (Phase(2)) entfernt. Der Spülvorgang kann durch Umlegen eines Dreiwegehahns eingeleitet bzw. beendet werden. Das Methanol wird nach dem Spülvorgang durch erneute Einleitung von weiterem Effluenten (Phase(3)) verdrängt bis die Absorption wieder vollends durch den Säulenausfluß bestimmt ist (Phase (4)). In der Abbildung tritt nach Meßphase (4) ein weiteres LM4-Bläschen auf, das in einem zweiten

Spülvorgang entfernt wird. Das Auftreten der LM4-Bläschen und die damit nötig werdende Spülung verhindern eine streng kontinuierliche Überwachung des Säulenausflusses. Die Überwachung kann aber als quasikontinuierlich bezeichnet werden.

4.7.3 Aufnahme von Durchbruchkurven mit der UV/VIS-Durchflußzelle

Folgende Abbildung zeigt die Durchbruchkurve von ADNT, aufgenommen mit der UV/VIS-Durchflußzelle auf dem Lösemittelhintergrund:

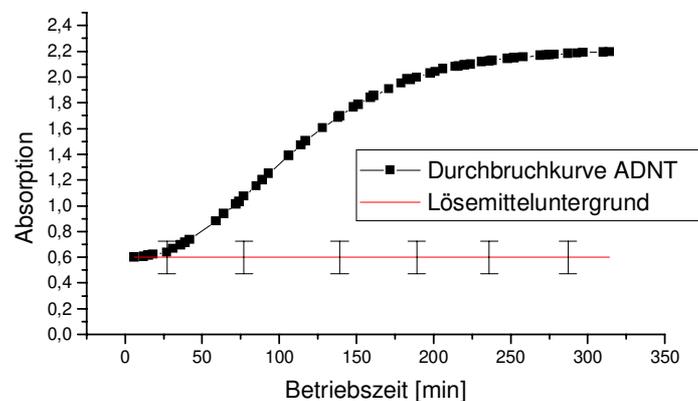


Abbildung 45: ADNT-Durchbruchkurve (mit der Durchflußzelle aufgenommen)

Die Fehlerbalken zeigen das Dreifache des Untergrundrauschens an. Trotz des sehr starken Untergrundrauschens ergibt sich mit den aufgenommenen Daten eine sehr glatte Durchbruchkurve. Als Vergleichsbestimmungsmethode wurde die HPLC-UV herangezogen. Dieselbe ADNT-Durchbruchkurve wurde parallel mit der HPLC-UV bestimmt. Den Vergleich zeigt folgende Abbildung:

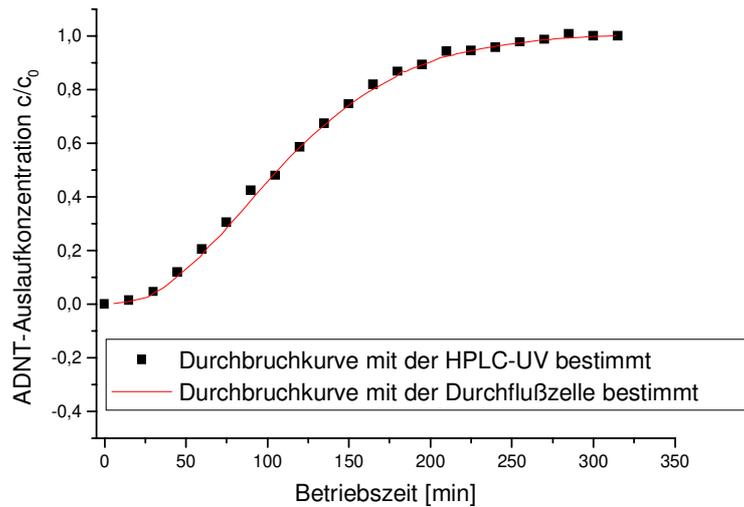


Abbildung 46: Vergleich der ADNT-Durchbruchkurve bestimmt mit zwei Methoden

Beide Durchbruchkurven wurden auf c/c_0 normiert. Der Lösemitteluntergrund wurde von der mit der Durchflußzelle bestimmten Durchbruchkurve subtrahiert. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung beider Kurven. Das bedeutet, die Durchflußzelle ist gut geeignet für die Bestimmung von Durchbruchkurven. Allerdings ist die Durchflußzelle ständig zu beobachten, damit bei Auftreten einer Lösemittelblase der Spülvorgang sofort eingeleitet werden kann. Hinzu kommt der Nachteil eines hohen Methanolverbrauchs für die Spülung, so daß die übrigen Durchbruchkurven in der vorliegenden Arbeit mit der HPLC-UV aufgenommen wurden. Der Nachweis für die prinzipielle Funktionstüchtigkeit der Durchflußzelle für die Aufnahme von Durchbruchkurven ist aber dennoch erbracht.

4.7.4 Realproben mit der UV/VIS-Durchflußzelle

Denkbar ist der Einsatz der UV/VIS-Durchflußzelle auch zur Überwachung einer MPPE-Anlage für die Aufreinigung von sprengstoffkontaminiertem Grundwasser. Warum der MPPE-Säulenausfluß dennoch nicht mit der UV/VIS-Durchflußzelle überwacht werden kann, wird im folgenden erläutert.

Folgende Abbildung zeigt die UV/VIS-Spektren des Drainagewassers aus Elsnig in ungereinigtem Zustand (Rohwasser, obere Kurve) und nach Aufreinigung durch eine Aktivkohleanlage (Reinwasser, untere Kurve):

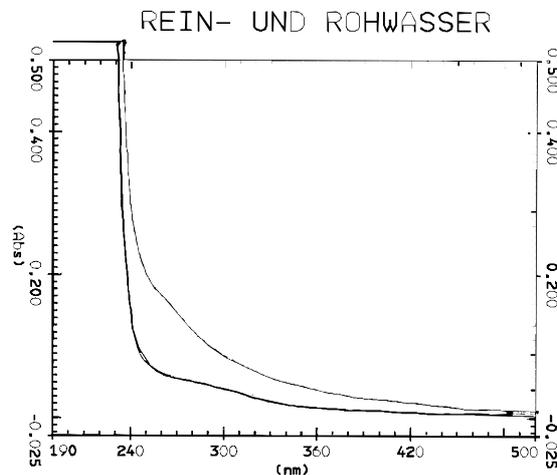


Abbildung 47: Drainagewasser Elsnig: UV/VIS-Spektren des Roh- und Reinwassers

Die Abbildung zeigt, daß bei Wellenlängen $< 240\text{nm}$ die Matrix des Grundwassers zu einer sehr starken Absorption führt. Oberhalb dieser Wellenlänge zeigt das mit Explosivstoffen verunreinigte Rohwasser jedoch eine deutlich höhere Absorption als das Reinwasser. Wegen der zahlreichen sich überlagernden Explosivstoffe im Drainagewasser kommt es zu keiner Ausbildung eines Absorptionsmaximums. Die beiden UV/VIS-Spektren zeigen, daß durch Differenzbildung des Spektrums des Rohwassers und des Reinwassers eine summarische Erfassung der Explosivstoffe bei 260nm möglich ist. Aus der Realwasserprobe wird deutlich, daß eine UV/VIS-Überwachung wegen der Matrixeffekte nur oberhalb 240nm möglich ist. Der Lösemitteluntergrund läßt jedoch nur eine Überwachung bei 230nm zu. Beide Bedingungen sind nicht gleichzeitig erfüllbar, so daß der MPPE-Säulenausfluß von Realproben nicht mit der UV/VIS-Durchflußzelle überwacht werden kann.

Im Gesamtkonzept der Anlage (Abbildung 62) ist die Entfernung des LM4-Restanteils vorgesehen, so daß eine Überwachung der Gesamtanlage mit der Durchflußzelle denkbar ist.

4.8 Bestimmung von Durchbruchkurven mit der HPLC-UV

Aufgrund der günstigen Verteilungskoeffizienten wurde LM4 als Extraktionslösemittel ausgewählt. Damit können die nicht flüchtigen (nf) sprengstofftypischen Verbindungen aus Wasser entfernt werden. Im folgenden wird deshalb vom MPPE-nf-Verfahren gesprochen, wenn LM4 als Extraktionslösemittel eingesetzt wird.

Folgende zwei Abbildungen zeigen die vollständigen MPPE-nf-Durchbruchkurven von RDX und ADNT.

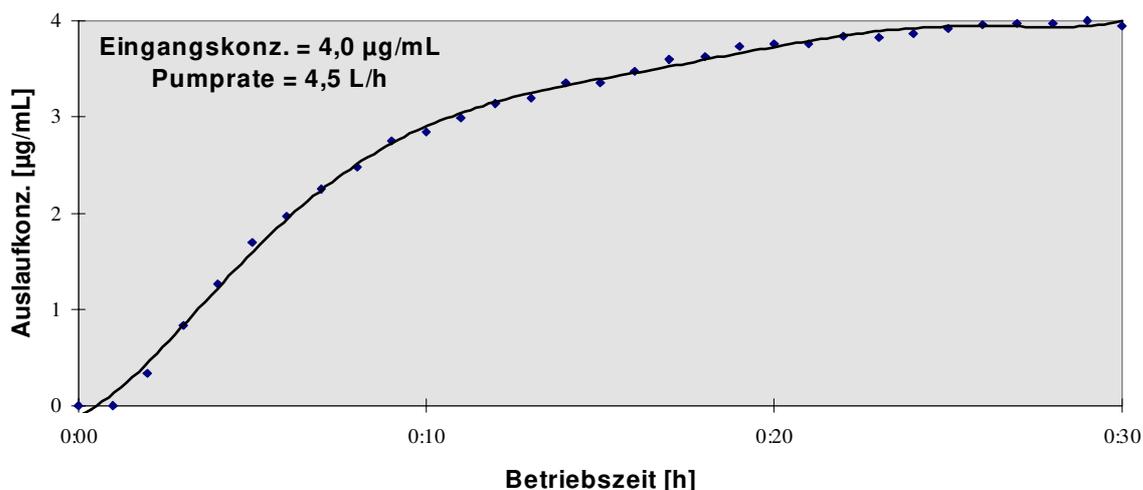


Abbildung 48: MPPE-nf-Durchbruchkurve RDX

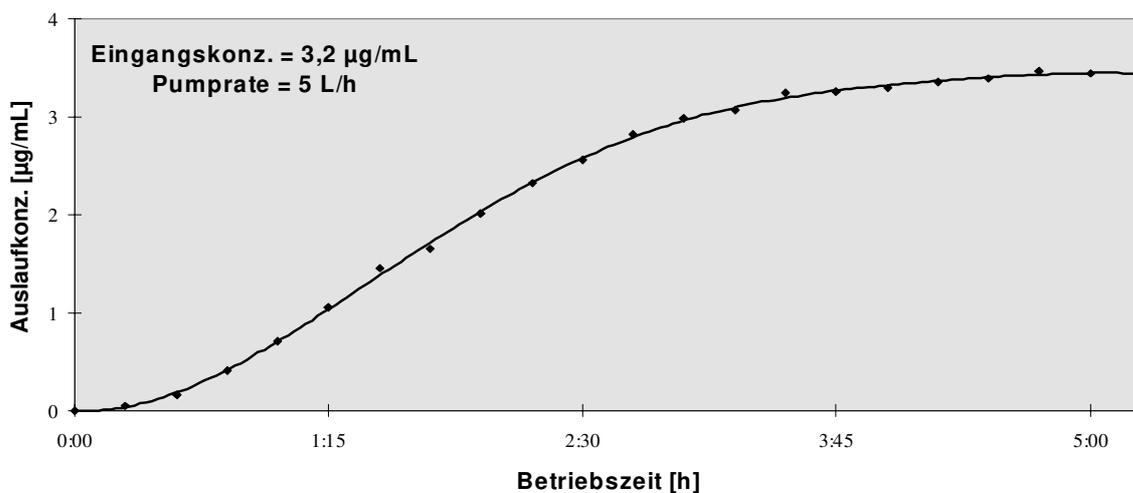


Abbildung 49: MPPE-nf-Durchbruchkurve ADNT

Der komplette Durchbruch von RDX ist schon nach 30 Minuten erreicht. RDX lässt sich mit LM4, immobilisiert im MPP-Material, nicht effektiv aus Wasser extrahieren. ADNT zeigt erst nach fünf Stunden kompletten Durchbruch. Für kurze Zeit, d.h. zu Beginn der Durchbruchkurve, lässt sich ADNT mit LM4 aus Wasser effektiv entfernen.

Für TNT und DNT wurden mit Hilfe von Gleichung 57 Durchbruchvolumina von mehreren hundert Litern errechnet. Um den Chemikalienverbrauch zu minimieren, wurden im Experiment nur die Anfänge der Durchbruchkurven aufgenommen. Die Anfangsdurchbruchkurven von TNT und DNT zeigen folgende zwei Abbildungen:

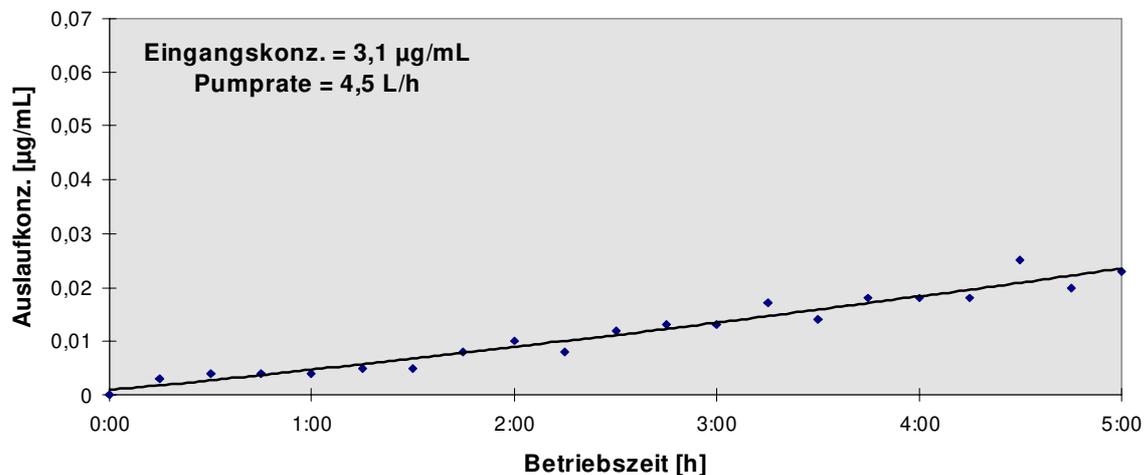


Abbildung 50: MPPE-nf-Durchbruchkurve TNT

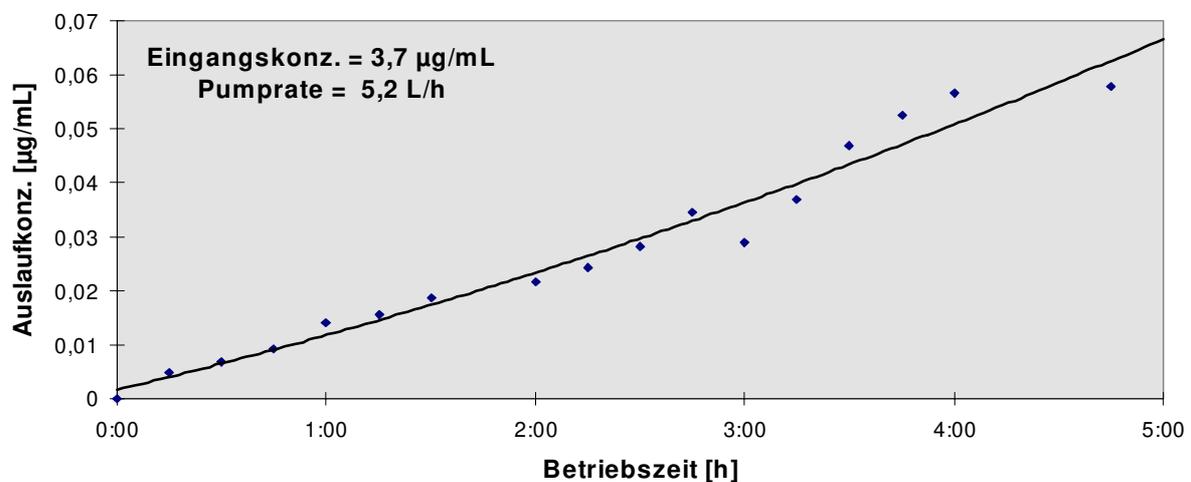


Abbildung 51: MPPE-nf-Durchbruchkurve DNT

TNT und DNT lassen sich auch über Betriebszeiten von fünf Stunden effektiv mit der MPPE-nf-Technologie entfernen. TNT zeigt einen schwächeren Anstieg der Auslaufkonzentration als DNT. Dies ist zum einen auf die höhere Pumprate und die höhere Eingangskonzentration im DNT-Experiment zurückzuführen. Zum anderen hängt dies aber auch mit dem für TNT größeren Verteilungskoeffizienten zusammen. Die Durchbruchkurvenexperimente bestätigen damit die Aussagen, die aufgrund der ermittelten Verteilungskoeffizienten getroffen wurden. RDX ist mit der MPPE-nf-Technologie nicht, ADNT mäßig und DNT sowie TNT sind sehr gut mit der MPPE-nf-Technologie aus Wasser zu entfernen.

4.9 Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten

Für die mathematische Modellierung der MPPE-nf-Durchbruchkurven ist die Kenntnis von Stoffübergangs- und Stoffdurchgangskoeffizienten nötig. Diese Größen wurden nicht experimentell bestimmt, sondern nach den im Theorieteil erwähnten Gleichungen berechnet. Zunächst müssen die Diffusionskoeffizienten der Modellkomponenten in Wasser und LM4 sowie die Reynolds- und Schmidtzahlen ermittelt werden. Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse für eine Temperatur von 293,15 Kelvin.

Tabelle 26: Diffusionskoeffizienten, Reynolds- und Schmidtzahlen der fünf Modellkomponenten

Sub- stanz	Diffusionskoeffizient in Wasser [m ² /s]	Diffusionskoeffizient in LM4 [m ² /s]	Schmidt- Zahl	Reynolds- Zahl	Pump- rate [L/h]
RDX	$6,42 \cdot 10^{-10}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$	1590	0,62	4,5
ADNT	$6,27 \cdot 10^{-10}$	$1,69 \cdot 10^{-9}$	1631	0,69	5
TNT	$6,27 \cdot 10^{-10}$	$1,69 \cdot 10^{-9}$	1631	0,62	4,5
DNT	$6,55 \cdot 10^{-10}$	$1,77 \cdot 10^{-9}$	1560	0,72	5,2
NT	$7,33 \cdot 10^{-10}$	$1,98 \cdot 10^{-9}$	1394	0,69	5

Die Diffusionskoeffizienten in Wasser sind nach einer anderen Näherung berechnet worden als in Kapitel 4.2.1 „Filmdiffusion“. Ein Vergleich der Werte zeigt sehr gute Übereinstimmung. Beide Näherungen liefern sehr ähnliche Ergebnisse.

Mit Hilfe der Größen in obiger Tabelle können die zugehörigen Stoffübergangskoeffizienten (k_{feed} und k_{ex}) und die jeweiligen Stoffdurchgangskoeffizienten ($k_{\text{ov, feed}}$ und $k_{\text{ov, ex}}$) für die MPPE-nf-Extraktion bestimmt werden. Diese berechneten Daten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 27: Stoffübergangs- und Stoffdurchgangskoeffizienten der fünf Modellkomponenten

Sub- stanz	k_{feed} [m/s]	k_{ex} [m/s]	$k_{\text{ov, ex}}$ [m/s]	$k_{\text{ov, feed}}$ [m/s]
RDX	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
ADNT	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
TNT	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
DNT	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
NT	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-9}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$

Aus den Gleichungen 48 und 49 wird deutlich, daß der Stoffdurchgang umso mehr von k_{feed} bestimmt wird je größer der Verteilungskoeffizient P wird. In den meisten Fällen ist die Beschreibung des Stofftransportes allein mit k_{feed} möglich. Aufgrund seines kleinen Verteilungskoeffizienten bildet RDX eine Ausnahme.

Mit Hilfe dieser Daten konnten die Durchbruchkurven mathematisch modelliert werden. Dies wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

4.10 Vergleich von experimentell ermittelten und berechneten Durchbruchkurven

Für die Übertragung der Laborversuchsergebnisse auf verfahrenstechnische Großanlagen ist es wichtig, die Laborversuchsergebnisse mathematisch beschreiben zu können. So kann eine Maßstabsvergrößerung zunächst am Computer vorgenommen und optimiert werden.

Die für die Berechnung der Kurven notwendigen Daten sind im vorangegangenen Abschnitt zusammengetragen worden. Mit Hilfe des Kalkulationsprogrammes „REGWELCLBT“ [138] ergaben sich folgende Übereinstimmungen von Theorie und Experiment:

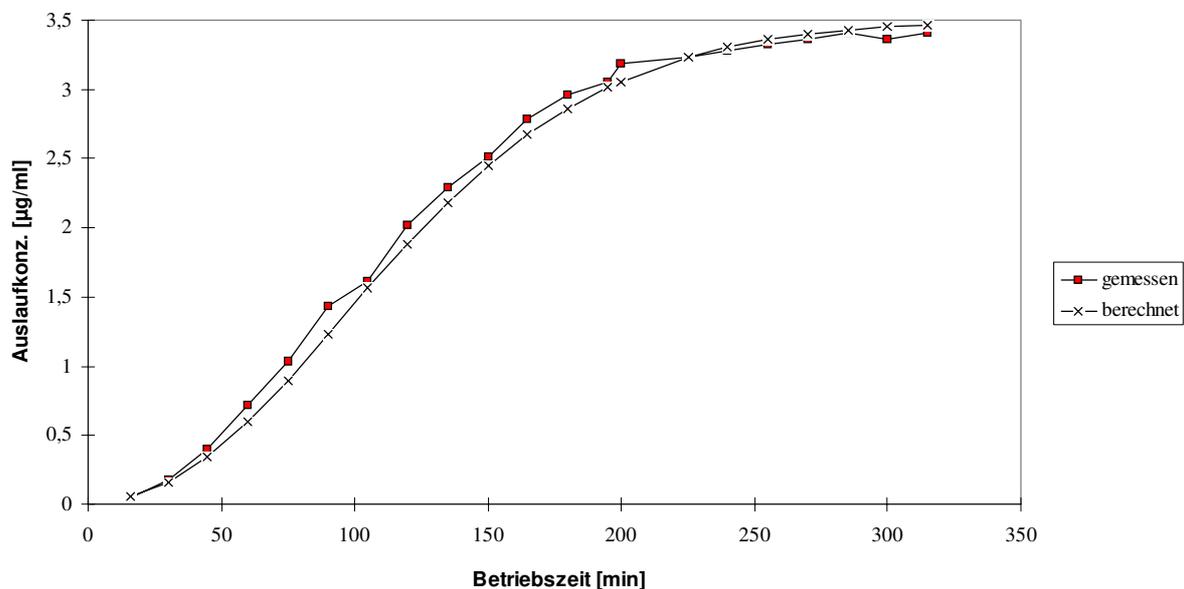


Abbildung 52: Theoretische und experimentell bestimmte Durchbruchkurve von ADNT

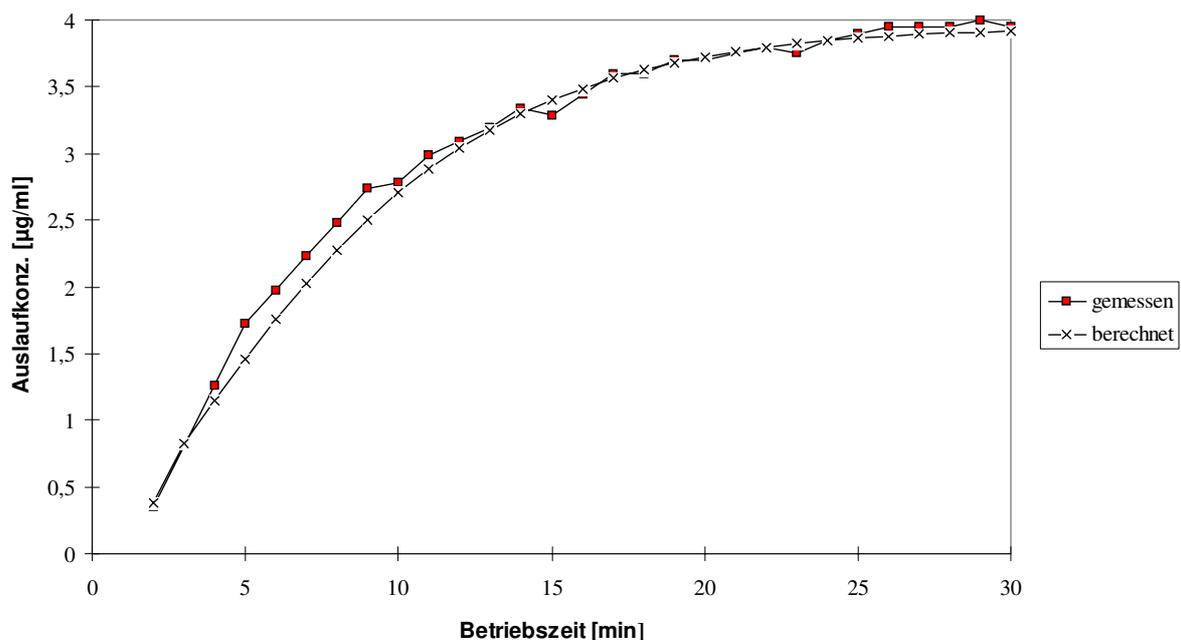


Abbildung 53: Theoretische und experimentell bestimmte Durchbruchkurve von RDX

Die folgende Abbildung zeigt die Übereinstimmung von Theorie und Experiment der Anfangsdurchbruchkurve von TNT:

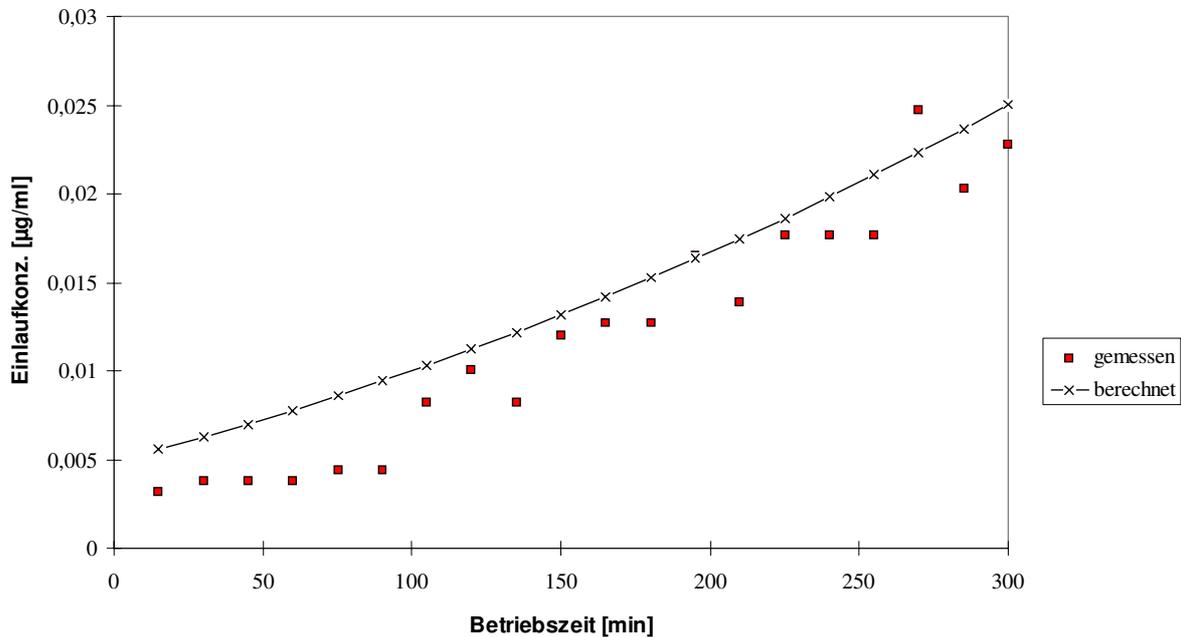


Abbildung 54: Theoretische und experimentell bestimmte Anfangsdurchbruchkurve von TNT

Die Kurvenberechnungen wurden von Herrn Dipl.-Ing. Kees de Weerd (AKZO Nobel Arnheim/NL) durchgeführt.

Insgesamt lassen sich die experimentell ermittelten Daten sehr gut mathematisch modellieren. Um eine gute Übereinstimmung der Kurven mit dem Berechnungsprogramm zu erzielen, mußten die Stoffdurchgangskoeffizienten erhöht werden. Eine Maßstabsvergrößerung (scale-up) kann aber trotzdem mit den ursprünglichen Stoffdurchgangskoeffizienten vorgenommen werden. Die Anlagen werden auf diese Weise automatisch etwas größer dimensioniert als nötig. Dies bedeutet einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor für die Großanlage bei in diesem Falle fast gleichbleibenden Investitionskosten.

4.11 Durchbruchkurven mit Realwasser

Die bis hier gesammelten Erkenntnisse beruhen auf Experimenten mit Standardlösungen, die mit Milli-Q-Wasser angesetzt waren. In diesem Abschnitt werden nun die Ergebnisse dargestellt, die mit Realwasser erzielt wurden. Es wurden Durchbruchkurven mit Elsnig-Drainagewasser aufgenommen. Dabei wurden die gleichen Versuchsbedingungen wie bei den Milli-Q-Versuchen eingehalten (Pumprate, Säulengröße etc). Die STV-Konzentrationen entsprechen den in Tabelle 12 erwähnten Werten vom Juli 98.

Die folgenden zwei Abbildungen zeigen die für das Elsnig-Drainagewasser typischen Durchbruchkurven der STV. Die relativen Standardabweichungen der Ausgleichskurven (RSD) sind in Klammern angegeben:

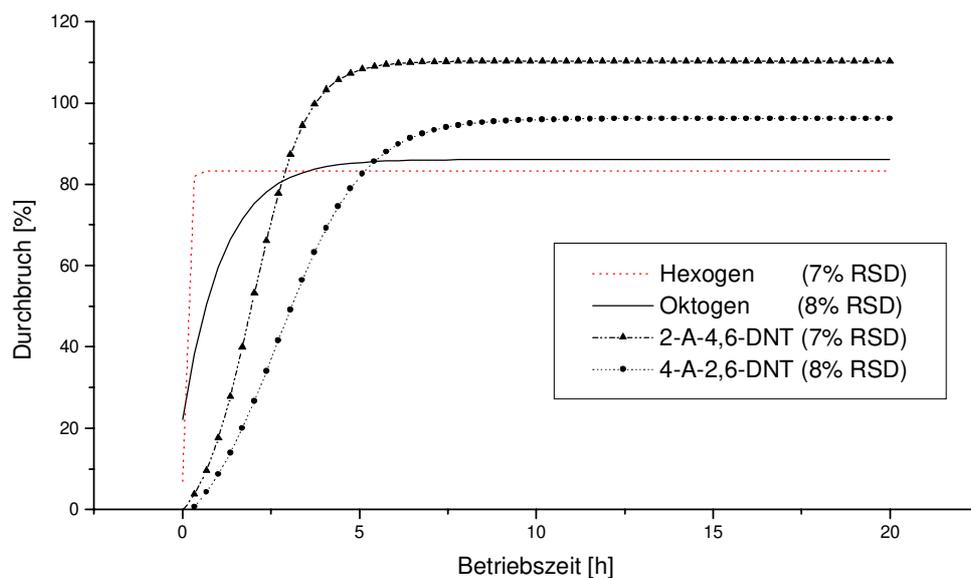


Abbildung 55: Realdurchbruchkurven von Hexogen, Oktogen und von zwei Aminondinitrotoluolen

Hexogen und Oktogen zeigen sehr frühen Durchbruch. 2-Amino-4,6-dinitrotoluol und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol sind nach fünf bzw. sieben Stunden vollständig durchgebrochen. Interessant ist, daß Hexogen und Oktogen den 100%-Wert des

Durchbruches nicht erreichen, was ein Hinweis auf konkurrierende Extraktion bzw. Verdrängungseffekte durch andere Komponenten sein kann.

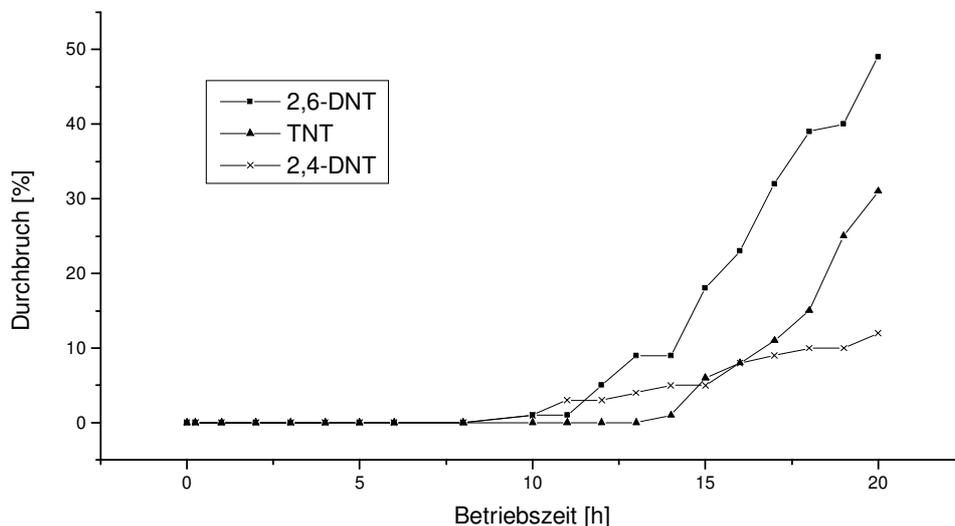
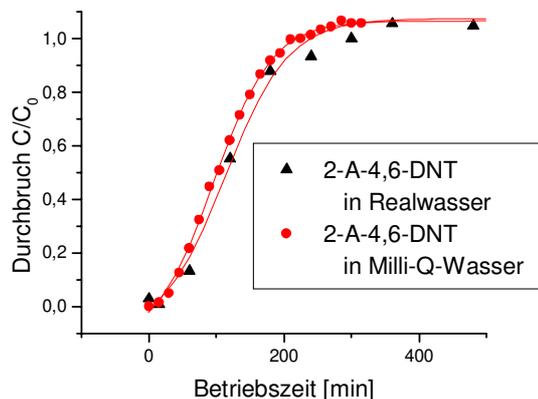
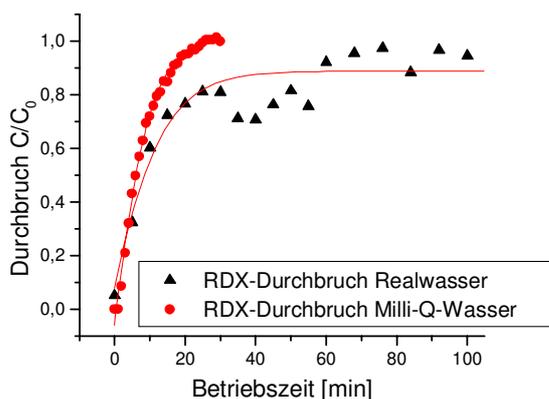


Abbildung 56: Durchbruchkurven der Nitrotoluole

Die beiden Dinitrotoluole und das Trinitrotoluol beginnen erst nach zehn Stunden Betriebszeit durchzubrechen. Der vollständige Durchbruch dieser Verbindungen ist erst weit nach 20 Stunden Betriebszeit zu erwarten.

Wie sich die Realwasserdurchbruchkurven von den Durchbruchkurven unterscheiden, die mit Milli-Q-Wasser-Standardlösungen aufgenommen wurden, zeigen folgende vier Darstellungen:



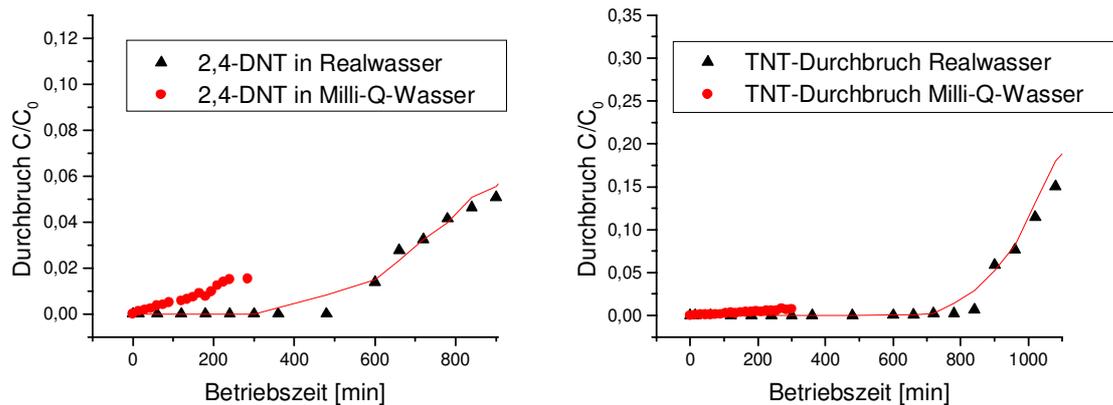


Abbildung 57: Vergleich von Realwasserproben und Standardlösungen

Die Milli-Q-Wasser- und Realwasserdurchbruchkurven unterscheiden sich bei TNT und 2-Amino-4,6-DNT nur minimal. Für RDX und 2,4-DNT sind die Unterschiede gravierender. DNT und RDX sind aus Realwasserproben besser zu entfernen als aus Milli-Q-Wasser. Dies bedeutet, daß bei der Berechnung von Großanlagen durchaus die Daten aus den Experimenten mit den Standardlösungen herangezogen werden können. Die daraus resultierende leichte Überdimensionierung der Anlage kann als zusätzlicher Sicherheitsfaktor aufgefaßt werden.

Die bessere Entfernbarkeit der STV aus Realwasser im Vergleich zu Milli-Q-Wasser ist nicht auf den Aussalzeffekt zurückzuführen. Dies geht aus den durchgeführten Untersuchungen zum Aussalzeffekt hervor. Damit bleibt der Grund für die bessere Entfernbarkeit von STV aus Realwasser ungeklärt.

Die Realwassereperimente lassen eine Einteilung des Schadstoffspektrums in drei Gruppen zu:

- a) Komponenten, die mit der MPPE-nf-Technologie nicht oder nur zu geringen Anteilen entfernbar sind, wie Hexogen und Oktogen
- b) Komponenten, die mit der MPPE-nf-Technologie entfernbar sind, wie die Aminodinitrotoluole und
- c) Komponenten, die mit der MPPE-nf-Technologie sehr gut entfernbar sind, wie alle Nitrotoluole.

4.12 Aufnahme von Regenerationsprofilen

Die Aufnahme von Regenerationsprofilen dokumentiert die Regenerierbarkeit des MPPE-nf-Systems.

Als Waschflüssigkeit wurde LM4 ausgewählt. Damit ist sichergestellt, daß bei der Regeneration nicht nur die Schadstoffe entfernt, sondern dem MPPE-Material gleichzeitig auch frisches Extraktionslösemittel zugeführt wird. Folgende Abbildung zeigt das Regenerationsprofil von ADNT:

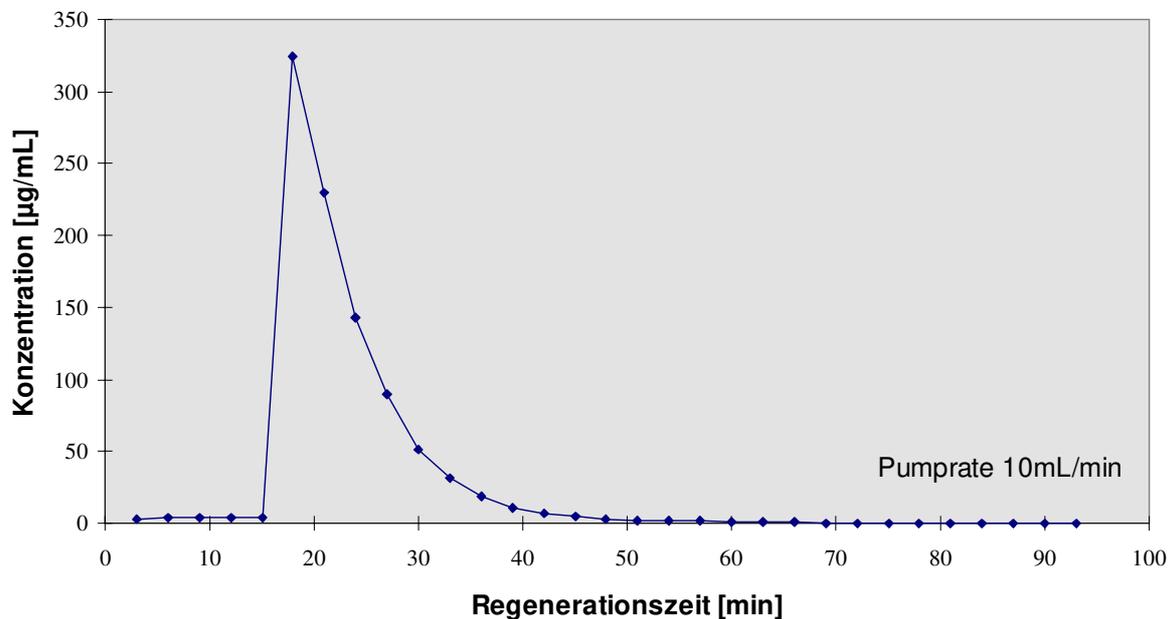


Abbildung 58: Regenerationsprofil ADNT

Nach 50 Minuten sinkt die Konzentration des Kontaminanten in der Waschflüssigkeit auf nahezu null ab. Die beladene Säule kann also innerhalb von 50 Minuten nahezu vollständig regeneriert werden. Die Fläche unter der Regenerationskurve entspricht einer absoluten Menge von 28,3 mg ADNT. Insgesamt war die Säule mit 30,4mg beladen. Dies entspricht einer Wiederfindung von 93%.

Für RDX und DNT wurden ebenfalls Regenerationsprofile aufgenommen:

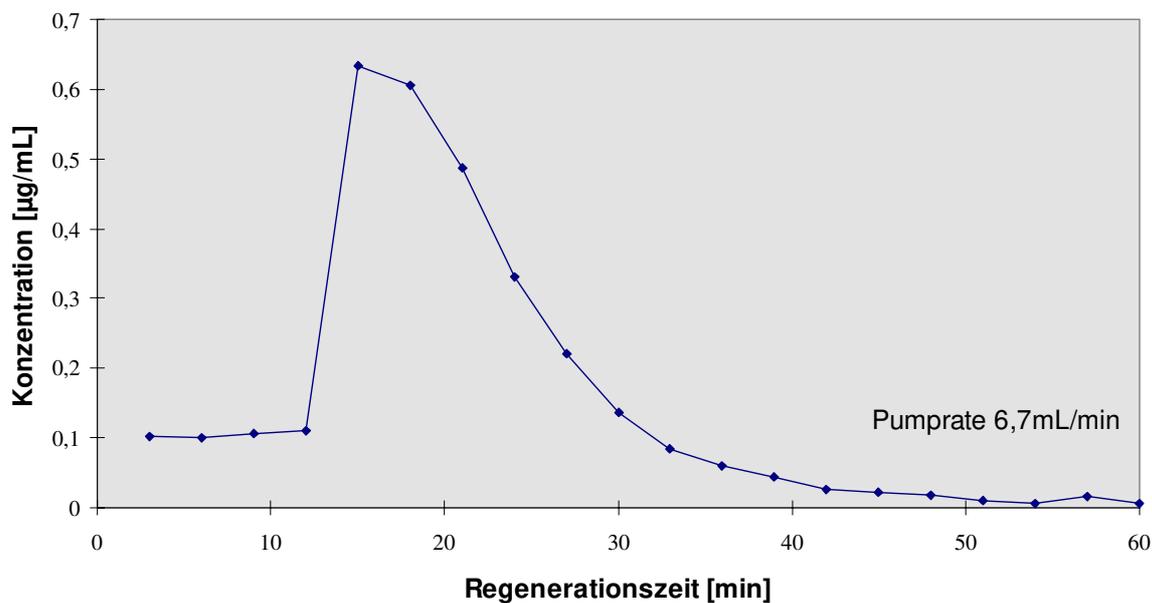


Abbildung 59: Regenerationsprofil RDX

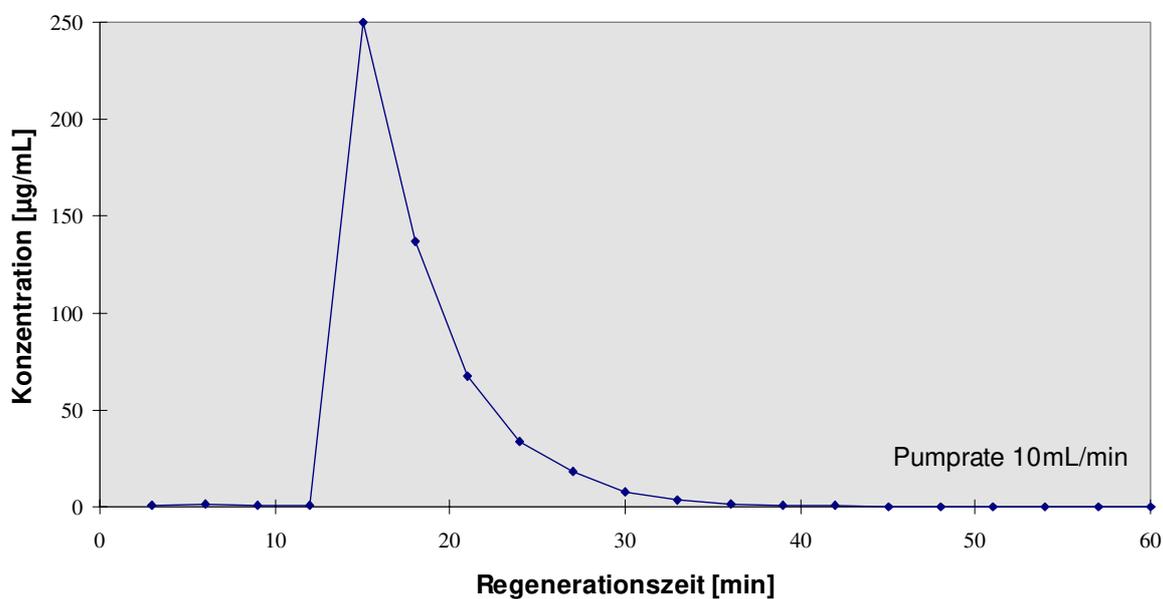


Abbildung 60: Regenerationsprofil DNT

Auch bei RDX und DNT sinkt die Konzentration der Kontaminanten in der Waschflüssigkeit nach wenigen Minuten auf nahezu null ab. Die Wiederfindungen sind mit 3% für RDX und 17% für DNT jedoch sehr gering. Dies liegt an der Art der

Probenahme. An vorderster Waschflüssigkeitsfront ist der Kontaminationsgehalt besonders hoch. Im Falle von RDX liegen zwischen den Meßpunkten 20mL unbeprobte Waschflüssigkeit. In diesem 20mL-Intervall kann sich die vorderste Waschflüssigkeitsfront befinden, ohne daß sie analytisch erfaßt wird. Die für eine 100%ige Wiederfindung fehlende absolute Menge beträgt im Falle von RDX 2,4 mg. Diese Menge ist in 20mL LM4 leicht löslich. Es ist also wahrscheinlich, daß die vorderste Waschmittelfront aufgrund des 20mL-Intervalls analytisch nicht erfaßt wurde.

Entsprechendes gilt für DNT. Das Beprobungsintervall beträgt für DNT 30 mL. Die fehlende absolute Menge beläuft sich auf 80mg DNT, die ebenfalls leicht in 30mL LM4 löslich sind.

Dennoch zeigt das rasche Absinken der Konzentration der Kontaminanten in der Waschflüssigkeit auf nahezu null die hervorragenden Regenerationseigenschaften des MPPE-nf-Systems.

Folgende Anreicherungs-faktoren lassen sich ableiten:

Tabelle 28: Anreicherungs-faktoren

	Filter- volumen V_F	Volumen LM4 für 100%ige Regenerierung	Menge an durchgeleitetem Wasser	Anreicherungs- faktor (100%ige Regenerierung)
RDX	300mL	335mL	2,25 Liter	6,7
ADNT	300mL	500mL	25 Liter	50
DNT	300mL	400mL	26 Liter	65

Die Anreicherungs-faktoren für das MPPE-nf-Verfahren liegen zwischen 6 und 65. Im Vergleich zur Entfernung der STV mit polymeren Adsorberharzen sind diese Anreicherungs-faktoren sehr klein. Das MPPE-nf-Verfahren zeigt damit eine wesentlich uneffektivere Anreicherung der STV als das Adsorptionsverfahren in Teil A der vorliegenden Arbeit.

4.13 Zusammenfassung Flüssig-Extraktion

LM4 erweist sich aufgrund seiner günstigen Verteilungskoeffizienten und seiner relativ geringen Wasserlöslichkeit als das am besten geeignete Extraktionslösemittel für STV.

Der Aussalzeffekt beeinflusst die Verteilungskoeffizienten der ausgewählten STV erst ab einem Salzgehalt von 10% Sulfat signifikant. Salzgehalte, wie sie in realen Grundwässern von Rüstungsalzstandorten vorkommen, beeinflussen die Verteilungskoeffizienten der ausgewählten STV nicht signifikant.

Durchbruchkurven können trotz eines Lösemitteluntergrundes mit der UV/VIS-Durchflußzelle bei einer Wellenlänge von 230nm aufgenommen werden. Für Realproben ist die Durchflußzelle aufgrund spektraler Störungen bei 230 nm und zu hoher Nachweisgrenzen nicht geeignet.

Die mit Hilfe der HPLC-UV-Bestimmung aufgenommenen Durchbruchkurven der Modellösungen in Milli-Q-Wasser sowie von Realwasser lassen erkennen, daß RDX und Oktogen mit der MPPE-nf-Technologie kaum aus Wasser entfernbar sind. Aminonitrotoluole sind mit der MPPE-nf-Technologie entfernbar. Die übrigen Nitrotoluole sind sehr gut mit der MPPE-nf-Technologie aus kontaminiertem Grundwasser zu entfernen.

Mit ein bis zwei Filtervolumina an Waschflüssigkeit läßt sich eine MPPE-nf-Säule in kurzer Zeit regenerieren.

Die experimentell ermittelten Ergebnisse lassen sich sehr gut mit Hilfe eines Berechnungsprogrammes beschreiben, so daß die Grundlage für die Konzipierung größerer Anlagen geschaffen ist.

Ergebnisse Teil C:

4.14 Verfahrenstechnisches MPPE-Gesamtkonzept

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß LM4 besonders aufgrund sehr günstiger Verteilungskoeffizienten am besten als MPP-

Extraktionslösemittel für die Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser geeignet ist. Die spezifischen Eigenschaften von LM4 bringen es mit sich, daß das Standard-MPPE-Verfahren nicht direkt auf STV anwendbar ist. Basierend auf den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurde von der Firma AKZO Nobel, Arnheim/NL ein neues verfahrenstechnisches Konzept entwickelt, welches im folgenden erläutert werden soll.

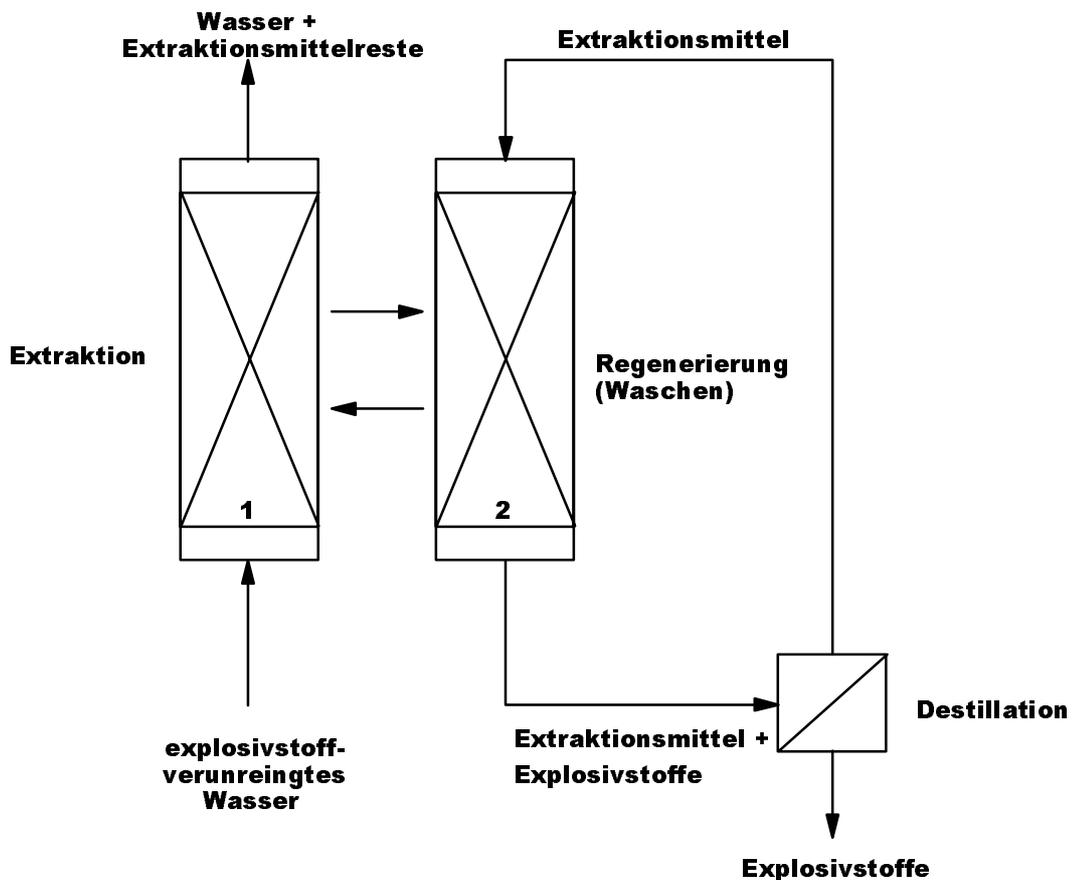


Abbildung 61: Schematischer Aufbau einer MPPE-nf-Anlage zur Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser

Aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit von LM4 ist eine Regenerierung mit Wasserdampf wie beim Standard MPPE-Verfahren (vgl. Kapitel 2.5) nicht möglich. Deshalb erfolgt nach der Beladung des Extraktionslösemittels im MPP-Material mit Explosivstoffen die Regenerierung mittels eines Waschvorganges. Für den Waschvorgang hat sich ebenfalls LM4 als geeignete Waschflüssigkeit herausgestellt, da so dem MPP-Material bei der Regenerierung gleichzeitig wieder

frisches Extraktionslösemittel zugeführt wird. Die Waschflüssigkeit wird durch Destillation zurückgewonnen und im Kreislauf zurückgeführt (siehe Abbildung 61).

Das Extraktionslösemittel und damit auch die Waschflüssigkeit haben eine relativ hohe Löslichkeit in Wasser. Das hat zur Folge, daß das abgereinigte Wasser Reste der Waschflüssigkeit enthält. Diese werden in einem zweiten Schritt mittels Abreinigen mit einer Standard-MPPE-Anlage entfernt.

Das Gesamtkonzept zur Abreinigung von STV aus Wasser besteht somit aus zwei Stufen, einer MPPE-nf-Anlage zur Entfernung nicht flüchtiger Explosivstoffe und einer Standard MPPE-Anlage zur Entfernung restlichen Extraktionslösemittels aus dem Wasser. Das gesamte System ist in folgender Abbildung dargestellt:

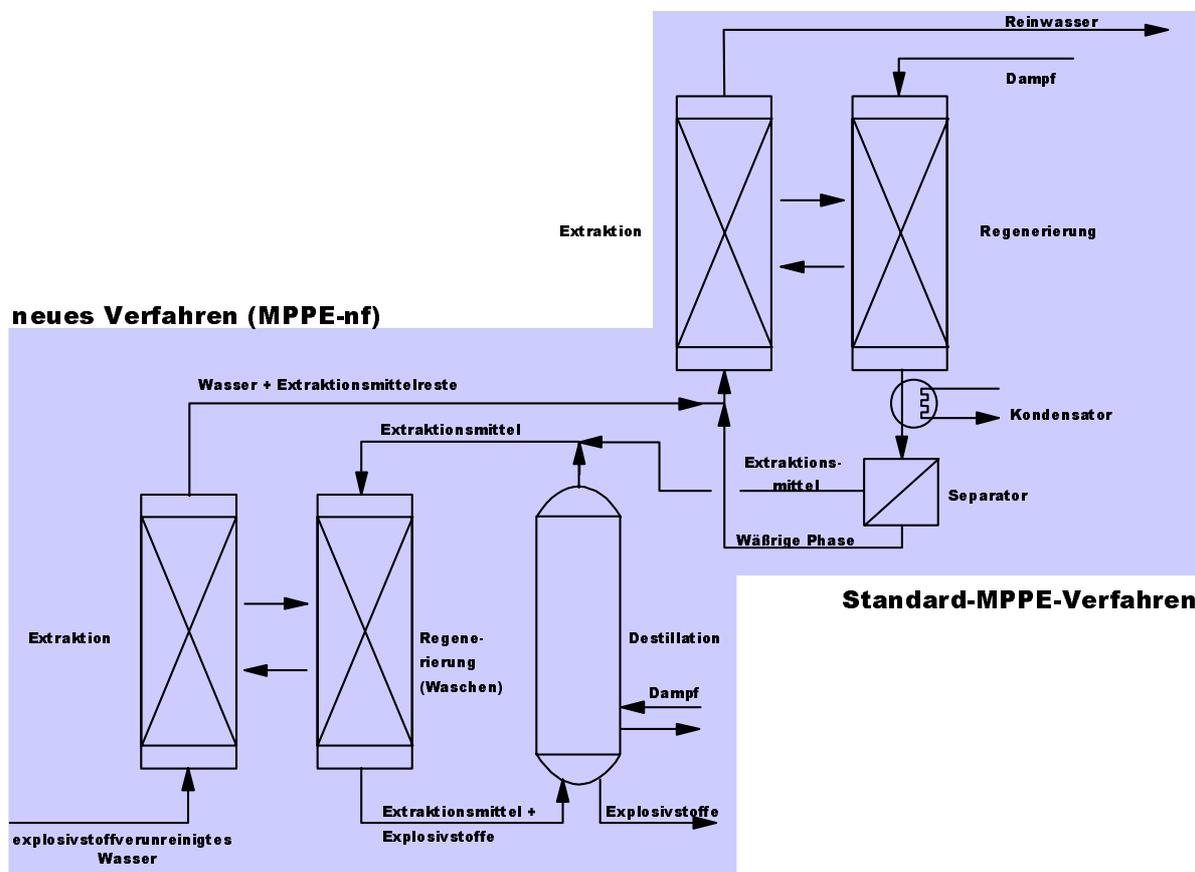


Abbildung 62: Schematischer Aufbau des MPPE-Gesamtkonzeptes

Während des Betriebes der Gesamtanlage werden kontaminiertes Wasser und eine geringe Menge an Niederdruckdampf dem System zugeführt, während reines Wasser und im Extraktionslösemittel gelöste Explosivstoffe das System verlassen.

Diese Gesamtanlage soll nun zunächst als Pilotanlage (1m³/h) gebaut und zur Aufreinigung des mit Sprengstoffen kontaminierten Drainagegrundwassers in Elsnig eingesetzt werden.

4.15 TNT-Abbau in Lösemittel 4

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, bleibt im Sumpf der Destillation eine Lösung von STV in LM4 zurück. Die Lösung der STV in LM4 stellt in zweierlei Hinsicht ein Problem dar, wenn sie eine Konzentration von 5% überschreitet [144].

Zum einen stellt eine hochkonzentrierte STV-Lösung im Sumpf der Destillation ein erhöhtes Explosionsrisiko dar und gilt damit zum anderen als Sondermüll, der nach der Gefahrgutverordnung explosionsicher zum endgültigen Ort der Entsorgung transportiert werden muß.

Es ist demnach wünschenswert, das Explosionsrisiko z.B. durch den Abbau der STV vor Ort, d.h. im Destillationssumpf selbst herabzusetzen.

Wie folgende Grafik zeigt, gelingt dies für TNT mit Hilfe von Natronlauge bei erhöhter Temperatur:

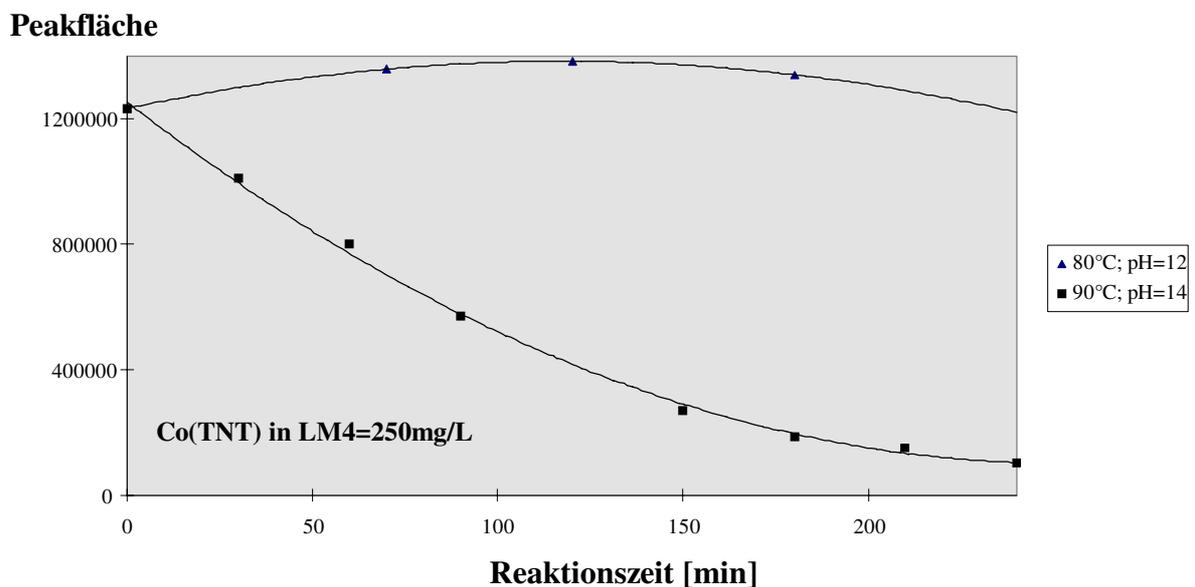


Abbildung 63: Alkalischer TNT-Abbau in LM4

In einem Rundkolben mit aufgesetztem Dimroth-Kühler wird ein Zweiphasensystem bestehend aus einem Teil Natronlauge und einem Teil TNT gelöst in LM4 der

Anfangskonzentration $C_0 = 250\text{mg/L}$ bei erhöhter Temperatur mit Hilfe eines Magnetrührstabes heftig gerührt. Bei 80°C und einem pH-Wert von 12 findet kein TNT-Abbau statt. Der leichte Anstieg der Konzentration kommt durch Verlust von reiner LM4-Phase in den Gasraum des Rundkolbens und des Kühlers zustande (Verdampfung).

Bei $\text{pH}=14$ und einer Temperatur von 90°C gelingt der Abbau von TNT in LM4 innerhalb von 200 Minuten auf ein Zehntel der Ausgangskonzentration.

Damit ist dem Verfahrenstechniker eine einfache Methode zur Minimierung des Explosionsrisikos an die Hand gegeben. Bei Bedarf sind ähnliche Untersuchungen mit den übrigen STV durchzuführen.

5. Diskussion und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sind zwei Verfahren zur Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser entwickelt worden. Das eine Verfahren basiert auf der Adsorption von STV an polymeren Adsorberharzen, insbesondere Lewatit EP 63. Das andere Verfahren arbeitet nach dem Prinzip der Flüssig-Extraktion.

Die Untersuchungsergebnisse zu beiden Verfahren sind am Ende der jeweiligen Kapitel detailliert zusammengefaßt. Interessant ist der Vergleich dieser Ergebnisse. Beiden Verfahren ist gemein, daß nach der Beladung der Säulen eine rasche Regeneration mit einer Waschflüssigkeit durchgeführt werden kann. Das ist aus ökonomischer wie auch aus ökologischer Sicht ein Vorteil dieser beiden Verfahren z.B. gegenüber Aktivkohleverfahren, weil die Säulenmaterialien nicht als Sondermüll deponiert werden müssen, sondern mehrfach verwendet werden können. Die Waschflüssigkeiten können thermisch entsorgt werden, wobei im Falle von LM4 eine Desensibilisierung mit Alkalilauge vorgeschaltet werden kann.

Mit dem Adsorberharz Lewatit EP 63 lassen sich alle ausgewählten Modellkomponenten aus Wasser entfernen, während Hexogen und Oktogen mit dem Flüssig-Extraktionsverfahren nicht zufriedenstellend entfernt werden können. Dies bedeutet, daß das Flüssig-Extraktionsverfahren nur bei Rüstungsalstandorten effektiv eingesetzt werden kann, an denen kein Hexogen oder Oktogen produziert wurde.

Vergleicht man die Anreicherungsfaktoren, d.h. das Verhältnis von gereinigtem Wasser zur benötigten Waschflüssigkeitsmenge, so zeigt sich auch hier die Überlegenheit des Adsorptionsverfahrens. Die Anreicherungsfaktoren sind bei der Adsorption um zwei bis drei Zehnerpotenzen höher als bei der Flüssig-Extraktion. Dies weist darauf hin, daß das Adsorptionsverfahren wesentlich wirtschaftlicher arbeiten kann als das Flüssig-Extraktionsverfahren.

Bis hier her sind in der Diskussion nur die chemisch-physikalischen Aspekte und die prinzipielle Möglichkeit der Aufreinigung von mit STV kontaminiertem Grundwasser anhand von Laborexperimenten und Modellrechnungen aufgezeigt worden. Verfahrenstechnisch befinden sich beide Verfahren in unterschiedlichen Entwicklungsstadien. Für das Flüssig-Extraktionsverfahren wurde ein MPPE-Gesamtkonzept erarbeitet, das in Kürze als Pilotanlage gebaut und vor Ort an einem Rüstungsaltsstandort erprobt werden soll. Für das Adsorptionsverfahren besteht derzeit kein verfahrenstechnisches Konzept für STV. Die vergleichsweise vorteilhafte Anwendbarkeit für die Entfernung von STV aus Grundwasser wurde aufgezeigt. Das Adsorptionsverfahren ist für die Entfernung von Sprengstoffen aus kontaminiertem Grundwasser besonders vielversprechend.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Kerndorff, H. et al.: Zur Bewertung von Boden- und Grundwasserkontaminationen, Schriftenreihe des WaBoLu 76, Stuttgart 1988
- [2] Kinner, U. H. et al.: Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen - ein erster Schritt zur Gefährdungsabschätzung für ehemalige Betriebsgelände, Forschungsbericht 10703001 im Rahmen des UFO-Plans des BMU im Auftrag des Umweltbundesamtes, 1986
- [3] Wise, E. et al.: Predicting priority pollutants from petrochemical processes, Environmental Science and Technology 1981 (11) 15ff
- [4] Kerndorff, H. et al.: Bewertung der Grundwassergefährdung von Altablagerungen - Standardisierte Methoden und Maßstäbe. WaBoLu-Hefte, 1/1993, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin
- [5] Kinzelbach, W.: ASM (Aquifer Simulations Modell) - Programmdokumentation, Gesamthochschule Kassel, 1992
- [6] Schneider, W. et al.: Transport von wassergelösten organischen Verbindungen in geklüfteten Tonen, Sonderheft Geotechnik, 9. Nationales Felsmechanik Symposium, 1991
- [7] Friedrich, W.: Ausbreitung chlorierter Kohlenwasserstoffe bei Einkapselung und Inversionsströmung, Diss. Univ. Hannover, 1989
- [8] Schneider, W.: Bewertung der Barriereigenschaften von Tonen: Berechnung des Schadstofftransportes als Bewertungsinstrument. In: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover (Hrsg.): Handbuch zur Erkundung des Unterdrucks von Deponien und Altlasten, Springer 1996

- [9] Umweltbundesamt (Hrsg.): Verdachtsstandorte von Rüstungsaltslasten in Deutschland, Forschungsbericht 103 40 102 (1992)
- [10] Martinetz, D.: Sanierung von Industrie- und Rüstungsaltslasten, Verlag Harri Deutsch, 1994
- [11] Fesch, C.: Competitive sorption and multiple-species subsurface transport of nitro-aromatic explosives: implications for their mobility at contaminated sites, Proceedings of the GQ Conference, Tübingen 1998
- [12] Dieter, H.H.: Kriterien und Konzentrationsvorschläge zur gesundheitlichen Bewertung von 35 Sprengstoff-typischen Verbindungen (STV) und Abbauprodukten in Böden und Trinkwasser, WaBoLu-Hefte 8/1994
- [13] Toxikologische Beurteilung von Sprengstoff-typischen Verbindungen (STV) aus Rüstungsaltslasten, November 1993, im Auftrag des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie
- [14] Höring, H. et al.: Gesundheitliche Bewertung von 35 Sprengstoff-typischen Verbindungen und Abbauprodukten, WaBoLu 6/1994
- [15] Wollin, K.M. et al.: Kriterien zur toxikologischen Bewertung sprengstofftypischer Verbindungen (STV), Z. Umweltchem. Ökotox. 1996 (8) 261ff
- [16] Hildenbrand, M.: Laborative Untersuchungen zur Beschreibung des Migrationsverhaltens sprengstofftypischer Verbindungen in Porengrundwasserleitern, Acta hydrochim. hydrobiol. 1995 (23) 111ff
- [17] Haderlein, S.B. et al.: Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces, Environ. Sci. Technol. 1993 (27) 316ff
- [18] Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK und BAT-Werte-Liste 1996, Mitteilung 32

- [19] Cataldo, D. et al.: An evaluation of the environmental fate and behavior of munitions material (TNT, RDX) in soil and plant systems, Pacific Northwest Laboratories, Report AD-A223546 (1989)
- [20] Jörissen et al.: TA-Projekt „Grundwasserschutz und Wasserversorgung“, Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag, 1993
- [21] Schmitz, H.: Grundwassersanierung eines CKW-Schadens mit Hilfe makroporöser Polymerteilchen, LWB, Wasser, Boden, Luft 1997 (5) 41ff
- [22] van der Meer, A.B.: Macro porous polymer separates hydrocarbons from water with simple, effective, dependable liquid-liquid extraction, Environ. Prog. 1996 (3) 15ff
- [23] Noble, D.: Membrane separations technology-principles and application, Membrane Science and Technology 1995 (10) 469ff
- [24] Grund, G. et al.: Grundwasserreinigung mittels Adsorberharz, 12. Dechema-Fachgespräche Essen 1997
- [25] Augustin, T.: Neue Entwicklungen von Adsorberharzen und deren Einsatzgebiete für die Abreicherung von organischen Stoffen aus gewerblichen und industriellen Abfällen, Informationsschrift der Bayer AG
- [26] Lipp, P.: Einsatzmöglichkeiten von Membranfiltrationsverfahren, Jahresbericht AG Wasserwerke Bodensee-Rhein, 1996, Kap. 8, 169ff
- [27] Linn, T.: Behandlung von kontaminierten Grundwässern mit Hilfe von Umkehrosiose, IVT-Inf. 1996 (2) 26ff
- [28] Millipore: Technologien und Konzepte für moderne Reinstwasseraufbereitung, 2. Auflage 1996

[29] Adham, S. et al.: Characteristics and costs of MF and UF plants, J. Am. Water Work Assoc. 1996 (5) 88ff

[30] Dreihaus, W. et al.: Arsenentfernung mit Mangandioxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung, VDI-Berichte, Reihe 15, Nr. 133, 1994

[31] Merrath, S.: Chemische Naßoxidation in Labor, Technikum und technischer Anwendung, Forsch. Plan. Betrieb 1996 (1) 21ff

[32] Bigda, R.: Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment, Chem. Eng. Progr. Dec 1995 62ff

[33] Clancy, P.: Treatment of chlorinated ethenes in groundwater with ozone and hydrogen peroxide, Environ. Prog. 1996 (3) 15ff

[34] Karimi, A. et al.: Über die Entfernung von Trichlor- und Tetrachlorethylen aus dem Grundwasser, J. Am. Water Work Assoc. 1997 (8) 89ff

[35] Weir, B.: Design of a UV-oxidation system for treatment of TCE-contaminated groundwater, Environ. Prog. 1996 (3) 15ff

[36] Edel, H.: Grundwassersanierung-praxisrelevante Techniken und Verfahren, Entsorgungspraxis 1997 (7) 15ff

[37] Hester, K.: Anaerobic biodegradation of toluene under denitrifying conditions in groundwater and soil, J. Hazard. Mater 1996 (2) 45ff

[38] Bryniok, D.: Mikroorganismen reinigen Grundwasser, Fraunhofer Gesellschaft Mediendienst Thema 2 Nr. 9 1998

[39] Barczewski, B. et al.: Großskalige Laboruntersuchungen und Feldstudien zur tensidgestützten Schadensherdsanierung, IWS Kongreß Grundwassersanierung, Berlin 1998

- [40] Nelson, A. et al.: Upgrading the performance of groundwater VOC-Strippers, Environ. Prog. 1997 (1) 16ff
- [41] Beitragsserie in Sep. Sci. Technol.(10-teilig) 1991-1996
- [42] US-EPA: Soil vapour extraction, technology handbook 1991, 540/2-91/003 316ff
- [43] Stegmann, R.: Reinigung kontaminierter Böden, Sonderforschungsbereich 188 der DFG, Zusammenfassung April 1998, 5. Auflage
- [44] Tillmann W.: Erfahrungen über den Einsatz reaktiver Wände im behördlichen Entscheidungsprozeß, IWS Kongreß Grundwassersanierung, Berlin 1998
- [45] Bradl, H.: Passive Technologien zur Boden- und Grundwassersanierung, Bautechnik 1996 (12) 73
- [46] Acar, Y. et al.: Principles of electrokinetic remediation, Environ. Sci. Technol. 1993 (27) 2638ff
- [47] 12. DECHEMA-Fachgespräche Umweltschutz, Essen 1997
- [48] Beck, P.: Soil and ground-water remediation techniques, Geoscience Canada 1996 (23) 22ff
- [49] Gorontzy, T. et al.: Microbial degradation of explosives and related compounds, Critical Reviews in Microbiology, 1994 (20) 265ff
- [50] Noyes, R.: Chemical weapons destruction and explosive waste/unexploded ordnance remediation, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1996
- [51] Spain, J. et al.: Biodegradation of nitroaromatic compounds, Plenum Press, New York 1995

- [52] Heidor, A.: Environ. Sci. Technol., 1996 (30) 2365ff
- [53] Lenke, H. et al.: Anwendung mikrobiologischer Verfahren bei der Sanierung von Rüstungsaltslasten, Fachtagung Grundwassersanierung Munster 1997
- [54] Breitung, J.: TNT in Komposten und Flüssigkultur-Bildung von polaren aromatischen Aminen, Z. Umweltchem. Ökotox. 1996 (8) 249ff
- [55] Warrelmann, J.: Mikrobiologische Sanierung explosivstoffbelasteter Böden, TerraTech1996 (2) 44ff
- [56] Klunk, A.: Biologische Sanierung von Rüstungsaltslasten, Z. Umweltchem. Ökotox. 1996 (8) 243 ff
- [57] Scheibner, K.: Conversion of aminonitrotoluenes by fungal manganese peroxidase, J. Basic Microbiol. 1998 (38) 51ff
- [58] Boopathy, R.: Metabolism of explosive compounds by sulfate-reducing bacteria, Curr. Microbiol. 1998 (37) 127ff
- [59] Herre, A.: Bioremediation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) contaminated soil by a litter decaying fungus, Pap. Int. In Situ On-Site Biorem. Symp., 4th 1997 (2) 493ff
- [60] von Fahnstock, F.: Biodegradation of explosives using a known herbicide degrader, Proc. ERDEC Sci. Conf. Chem. Biol. Def. Res. (1996)
- [61] Donnelly, Kirby C: Utility of four strains of white-red fungi for the detoxification of 2,4,6-trinitrotoluene in liquid culture, Environ. Toxicol. Chem. 1997 (16) 1105ff
- [62] Ederer, M.: 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) transformation by clostridia isolated from a munition-fed bioreactor: comparison with non-adapted bacteria, J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 1997 (18) 82ff

- [63] Haas, R.: Photolytic degradation of explosives residues in selected water samples, GWF, Gas- Wasserfach: Wasser/Abwasser 1996 (137), 418ff
- [64] Dillert, R.: Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide, J. Photochem. Photobiol., A 1996 (94) 231ff
- [65] McPhee, W.: Advanced oxidation processes for the destruction of ordnance and propellant compounds using Rayox®, Informationsschrift der Fa. Solarchem Environmental Systems, Ontario, Canada
- [66] Schmelling, D.: The influence of solution matrix on the photocatalytic degradation of TNT in TiO₂ slurries, Water Res. 1997 (31) 1439ff
- [67] Miller C.M.: Destruction of dinitrotoluene in water and acetone mixtures using Fenton's reagent, Department of civil engineering, University of Akron, Akron, OH 44325-3905
- [68] Kaplan, L. et al.: Photochemistry of TNT: Investigation of the „pink water“ problem, Part II, Rep. No. NSWC/WOL/TR 75-152, Explosives Chemistry Branch Naval Surface Weapons Center, White Oak, Silver Spring, MD, 1975
- [69] Hoffmann, M.: Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, Ultras. Sonochem. 1996 (3) 163ff
- [70] Houser, T.: The destruction of selected hazardous compounds using supercritical water, J. Supercrit. Fluids 1996 (9) 106ff
- [71] Harro, M.: Kinetics of the alkaline hydrolysis of high explosives RDX and HMX in aqueous solution and adsorbed to activated carbon, Environ. Sci. Technol. 1996 (30) 1485ff
- [72] Saupe, A.: Das Hydrobioverfahren zur Sanierung von TNT-Altlasten, TerraTech 1996 (3) 58ff

- [73] Mueller, U.: Entfernung von sprengstoffrelevanten Verbindungen bei der Trinkwasseraufbereitung mit Aktivkohle, DVGW-Technologiezentrum Wasser, Dresden, GWF, Gas- Wasserfach: Wasser/Abwasser 1996 (137) 147ff
- [74] Wujcik, W. Granular activated carbon pilot treatment studies for explosives removal from contaminated groundwater, Weston Inc., West Chester, PA, 19380-1499, USA, Environ. Prog. 1992 (11) 178ff
- [75] Hoff, M.: Entwicklung einer chemisch-biologischen Adsorbensregeneration zur Verbesserung der Grund- und Sickerwasserreinigung von Rüstungsaltslasten, Fachtagung Behandlung von Rüstungsaltslasten im Raum Torgau-Elsnig, Sept. 1996
- [76] Shen Meijuan, Study on disposal of TNT in explosive waste water by membrane extraction, Theory Pract. Energ. Mater. (Proc. Int. Autumn Semin. Propellants, Explosives, Pyrotech) 1997
- [77] Wollin, K.: Gefährdungsabschätzung von Rüstungsaltslasten in Niedersachsen und das Problemfeld „Chemische Analytik“ in : Untersuchung von Rüstungsaltslasten, K.J. Thome-Kozmianszky, EF Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, 1991
- [78] Bratin, K.: Determination of nitro aromatic, nitramine, and nitrate ester explosive compounds in explosive mixtures and gunshot residue by liquid chromatography and reductive electrochemical detection, Anal. Chim. Acta 1981(130) 295ff
- [79] Yinon, J. et al.: Applications of liquid chromatography-mass spectrometry in metabolic studies of explosives, J. Chromatogr. 1987 (394) 253ff
- [80] Harvey, S. et al.: Trace analysis of military high explosives (2,4,6-trinitrotoluene and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) in agricultural crops, J. Chromatogr. 1997 (775) 117ff

- [81] Godejohann, M. et al.: Determination of nitrophenols, nitrobenzoic acids and polar explosives by HPLC-diode array detection in ground water samples of former Ammunition plants, *Chromatographia*, 1996 (43) 612ff
- [82] Jenkins, T.: Interlaboratory evaluation of HPLC determination of nitroorganics in munition plant wastewater, *Anal. Chem.* 1986 (58) 176ff
- [83] Jenkins, T.: Reversed-phase HPLC determination of nitroorganics in munition plant wastewater, *Anal. Chem.* 1986 (58) 170ff
- [84] Mußmann, P. et al.: Methodenentwicklung zur Analyse von Nitrotoluolen, Nitraminen und anderen organischen Komponenten auf Rüstungsaltslasten, Vom Wasser 1994 (82) 79ff
- [85] Bouvier, E.: Analysis and identification of nitroaromatic and nitramine explosives in water using HPLC and photodiode-array detection, *LC-GC* 1995 (13) 120ff
- [86] DIN AK 19: Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen durch HPLC mit UV-Detektion
- [87] Lewin, U.: HPLC Analysis with electrochemical detection for residues of explosives in water samples around a former ammunition plant, *J. Chromatogr.* 1996 (730) 161ff
- [88] Bratin, K.: Determination of nitro aromatic, nitramine, and nitrate ester explosive compounds in explosive mixtures and gunshot residue by liquid chromatography and reductive electrochemical detection, *Anal. Chim. Acta* 1981(130) 295ff
- [89] Astratov, M.: Identification of pollutants in ammunition hazardous waste sites by thermospray HPLC/MS, *Int. J. Mass Spectrom.* 1997 (167) 481ff
- [90] Gates, P.: Determination of nitroaromatic explosives and their degradation products in water samples by HPLC with photodiode-array, mass spectrometric, and

tandem mass spectrometric detection, TRAC-Trend in Analytical Chemistry 1996 (15,8) 319ff

[91] Garofolo, F.: Quantitative analysis of thermostable explosive compounds by combined liquid chromatography tandem mass spectrometry, Rapid Comm. in Mass Spectrom. 1996 (10) 1273ff

[92] Bruns-Nagel, D. et al.: Identification of oxidized TNT metabolites in soil of a former ammunition plant, ESPR-Environ. Sci. & Pollut. Res. 1998 in print

[93] Donald, J.: Analysis of mixtures of 2-amino-4,6-dinitrotoluene, 4-amino-2,6-dinitrotoluene, 2,4-diamino-6-nitrotoluene, and 2,6-diamino-4-nitrotoluene, Anal. Chim. Acta, 1977 (88) 381ff

[94] Analysis of nitroaromatics and nitramines in ammunition waste water and in aqueous samples from former ammunition plants and other military sites, Acta hydrochim. hydrobiol. 1993 (21) 153ff

[95] Feltes, J.: Gas chromatographic and mass spectrometric determination of nitroaromatics in water, J. Chromatogr. 1990 (518) 21ff

[96] Yinon J.: Applications of liquid chromatography-mass-spectrometry in metabolic studies of explosives, J. Chromatogr. 1987 (394) 253ff

[97] Gielsdorf, W.: Fresenius Z. Anal. Chem. 1981 (308)123ff

[98] Kruppa, J. et al.: Off-line and on-line extraction of explosives and related compounds from aqueous samples using solid sorbents, Acta hydrochim. hydrobiol. 1996 (25) 226ff

[99] Harvey, S. et al.: Rapid on-line chromatographic determination of trace-level munitions in aqueous samples, J. Chromatogr. 1996 (753) 81ff

- [100] Almirall, J.: The analysis of high explosives residues by solid-phase microextraction followed by HPLC GC/ECD and GC/MS, American Academy of Forensic Science meeting, San Francisco, Feb 1998, B71, 45f
- [101] Barshick, S.: Trace Analysis of explosives in seawater using solid-phase microextraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry, Anal. Chem. 1998 (70) 3015ff
- [102] Sennert, S.: Neue Methoden zur Untersuchung sprengstofftypischer Verbindungen auf Rüstungsaltslasten, Kap. 1.4.2 Extraktionsverfahren zur Bodenanalytik, Dissertation Hannover 1997
- [103] Oehrle S.: Analysis of nitramine and nitroaromatic explosives by capillary electrophoresis, J. Chromatogr. 1996 (745) 233ff
- [104] Preiss, A. et al.: Application of high-field proton nuclear magnetic resonance (H-1-NMR) spectroscopy for the analysis of explosives and related compounds in groundwater samples-a comparison with the high-performance liquid chromatography method, Fresenius J. Anal. Chem. 1996 (356) 445ff
- [105] Preiss, A. et al.: Analysis of nitrophenols and other polar nitroaromatic compounds on ammunition wastewater by high field proton nuclear magnetic resonance (H-1-NMR) spectroscopy and chromatographic methods, Fresenius J. Anal. Chem 1997 (357) 676ff
- [106] Godejohann, M. et al.: Application of on-line HPLC-H-1 NMR to environmental sample-analysis of groundwater near former ammunition plants, Anal. Chem. 1997 (69) 3832ff
- [107] Bagnato, L. et al.: Two-dimensional thin-layer chromatography for the separation and identification of nitro derivatives in explosives, J. Chromatogr. 1986 (357) 440ff

[108] Steuckart, C. et al.: The analysis of explosives and their biodegradation products in contaminated soil and water from former ammunition plants by automated multiple development high performance thin layer chromatography, *Anal. Chem.* 1994(66) 2570ff

[109] Kessel, S.; Hauck, H.(Merck, Darmstadt): Qualitative and quantitative determination of 2,4,6-TNT, RDX, HMX, aminonitro- and nitrocompounds in ammunition wastes with modified TLC and HPTLC precoated layers, *Chromatographia* 1996 (43) 401ff

[110] Eikenberg, O. et al.: Laborergebnisse einer Validierungsstudie über TNT-Immunoassays zur Vor-Ort-Analytik, GSF Institut für Ökologische Chemie, 85764 Neuherberg

[111] Keuchel C. et al.: Einsatz eines Enzym-Immunoassays als Screening-Verfahren für die Bestimmung von Trinitrotoluol im Grundwasser, *Vom Wasser* 1993 (81) 7ff

[112] Garofolo, F. et al.: Rapid quantitative determination of 2,4,6-trinitrotoluene by ion mobility spectrometry, *Rapid Comm. in Mass Spectrom.* 1996 (10) 1321ff

[113] Adler, J. et al.: Detektion von Nitroaromaten aus Grundwasser mittels eines SPME-Ionenmobilitätsspektrometers, *Informationsschrift der Bruker Saxonia Analytik GmbH, Leipzig* 1998

[114] Meisenheimer, J. *Ann. Chem.* 1902 (205) 323ff

[115] Kakac B., Vejdelek J.: *Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 641

[116] Janowski, J., *Berichte* 1886 (19) 2155ff

- [117] Kakac B., Vejdelek J.: Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 644
- [118] Sawicki, E. et al. Anal. Chem. 1960 (32) 816ff
- [119] Kakac B., Vejdelek J.: Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 646
- [120] Kakac B., Vejdelek J.: Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 648
- [121] Jenkins, T. et al.: Development of field screening methods for TNT, 2,4-DNT and RDX in soil, Talanta 1992 (39) 419ff
- [122] Bethmann, D. et al.: Summarische Bestimmung und Einzelsubstananalytik von gelösten organischen Stickstoffverbindungen (DON) zur Beurteilung von Grundwassergefährdungen durch Sprengstoffaltlasten, DVGW-Technologiezentrum Wasser, 76131 Karlsruhe
- [123] Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik, 2. Aufl., Hauser-Verlag München 1991
- [124] Martinola, F. et al.: Makroporöse Ionentauscher und Adsorbentien zur Aufbereitung organisch belasteter Wässer, Vom Wasser 1970 (37)
- [125] Informationsschrift der Fa. Bayer AG: Lewatit - Adsorberpolymere, Technische Information
- [126] Informationsschrift der Fa. Rohm and Haas: Technical Notes - Ambersorb Carbonaceous Adsorbents
- [127] Wilson, E.; Geankopolis, C.: Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds, Ind. Eng. Chem. Fundamentals 1966 (5) 9ff

[128] Worch, E.: Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe, Vom Wasser 1993 (81) 289ff

[129] Kümmel, R. et al.: Adsorption aus wäßrigen Lösungen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1990

[130] Worch, E.: Programm KIN 1.4 TU Dresden 1996

[131] Worch, E.: Zur Vorausberechnung der Gemischadsorption in Festbettadsorbern, Teil 1: Mathematisches Modell, Chem. Tech. 1991(43) 111ff

[132] Jenkins, F. et al.: Comparison of solid phase extraction with salting-out solvent extraction for preconcentration of nitroaromatic and nitramine explosives from water, Anal Chim. Acta 1994 (289) 69ff

[133] Gosset, J.: Measurement of Henry's law constants for C_1 and C_2 chlorinated hydrocarbons, 1987 (21) 202ff

[134] Whitman, W.G.: The Two-Film Theory of Gas Absorption, Chem. Met. Eng. 1923 (29) 146ff

[135] In: Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York, 1984, 215ff

[136] McCabe et al.: Unit Operations of Chemical Engineering, 5. Auflage, McGraw-Hill, New York, 1993

[137] Reid et al.: The Properties of Gases and Liquids, 4.Auflage, McGraw-Hill, New York, 1987

[138] Winkelmann, J.: Berechnungsprogramm „REGWELCLBT“, AKZO Nobel Research, Arnheim/NL

[139] Cornel, P.; Fettig, J.: Bestimmung des äußeren Stoffübergangskoeffizienten in durchströmten Sorbensschüttungen und Aussagen zum kinetischen Verhalten unbekannter Sorptivgemische, Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie der Universität Karlsruhe 1982 (20) 63ff

[140] OECD guideline for the testing of chemicals, Number 107, Adapted by the Council on 27th July 1995

[141] Sierig, U. et al.: Entwicklung praxisorientierter Berechnungsgrundlagen für die Kinetik der Aktivkohlefiltration in der Trinkwasseraufbereitung, BMBF Forschungsvorhaben 02 WT 9463/8, Zwischenbericht (1998), S. 37

[142] Berechnungsprogramm „Unifac group contribution methods“ AKZO Nobel Research, Arnheim/NL

[143] Rippen - Handbuch Umweltchemikalien - 28. Erg. Lfg. 3/95 Abschnitt II - 2.6 Rüstungsaltslasten, S. 44

[144] Bundesinstitut für Chemisch-Technische Untersuchungen beim Bundesamt für Wehrtechnik und Beschaffung (BICT), Gutachten Nr. 130/14901/95 (1995)

7. Anhang

Anhang A: Chemikalien

2-NT	(Fluka, Deisenhofen)	≥99%
2,4-DNT	(Riedel de Haen, Seelze)	>99%
2,4,6-TNT	(WASAG-Chemie)	>99%
2-A-4,6-DNT	(Promochem, Wesel)	>99%
RDX	(WASAG-Chemie)	>99%
LM 1	(Merck, Hohenbrunn)	>99%
LM 2	(Fluka, Deisenhofen)	>99%
LM 3	(Merck, Hohenbrunn)	>99%
LM 4	(Baker, Deventer/Holland)	>99,8%
Acetonitril	(Baker, Deventer/Holland)	>99,8%
Methanol	(Baker, Deventer/Holland)	>99%

Wasser aus Milli-Q-Aufbereitungsanlage mit „Organ-ex“-Kartusche

Anhang B: HPLC-Methoden zur Abtrennung organischer Phasenreste**Methode a**

Waters Autosampler 712 WISP

Waters HPLC Pumpen 510

Waters UV-Detektor 490

Detektorwellenlänge: 254nm

Säule: Merck Lichrospher 60
RP select B (250mm x 4mm) 5µm

Säulentemperatur: 20°C

Eluent: 20% Wasser 80% Acetonitril

Fluß: 1mL/min

Analysezeit: 10min

Injektionsvolumen: 20µL

Methode b

Waters Autosampler 712 WISP

Waters HPLC Pumpen 510

Waters UV-Detektor 490

Detektorwellenlänge: 254nm

Säule: Merck Lichrospher 60
RP select B (250mm x 4mm) 5µm

Säulentemperatur: 20°C

Eluent: 40% Wasser 60% Acetonitril

Fluß: 1mL/min

Analysezeit: 10min

Injektionsvolumen: 20µL

Anhang C: HPLC-Methode zur Analytik von STV aus Realwasserproben

Waters Autosampler 712 WISP

Waters HPLC Pumpen 510

Waters UV-Detektor 490

Detektorwellenlänge: 254nm

Säule: Latek SPH-ODS-2
(250mm x 4mm) 5µm

Säulentemperatur: 15°C

Eluent: 43% Wasser 57%Methanol

Fluß: 0,4mL/min

Analysezeit: 40min

Injektionsvolumen: 20µL

Anhang D: Langmuir- und Freundlich-Parameter Einzelstoffisothermen**Ambersorb 563**

		RDX	TNT	ADNT	DNT	NT
Langmuir	K [mL/µg]	4,5	16,4	194	30,8	26,7
(nach Gleichung 4)	q _m [mg/g]	30,1	67,6	51,6	65,0	53,5
	Korrelation	0,964	0,971	0,840	0,890	0,930
Langmuir	K [mL/µg]	3,5	3,1	4,2	3,6	5,5
(nach Gleichung 5)	q _m [mg/g]	31,7	94,3	92,6	120,5	83,3
	Korrelation	0,997	0,984	0,987	0,985	0,995
Freundlich	K	19,1	57,1	59,9	73,5	57,0
	n	0,41	0,25	0,23	0,31	0,30
	Korrelation	0,920	0,970	0,996	0,987	0,970

Lewatit OC 1066

		RDX	TNT	ADNT	DNT	NT
Langmuir (nach Gleichung 4)	K [mL/μg]	0,16	1,9	0,24	0,5	2,04
	q _m [mg/g]	1,2	23,3	29,3	98,0	49,5
	Korrelation	0,993	0,995	0,997	0,995	0,998
Langmuir (nach Gleichung 5)	K [mL/μg]	0,17	1,1	0,21	0,51	1,05
	q _m [mg/g]	1,13	32,1	20,7	95,2	77,5
	Korrelation	0,992	0,996	0,991	0,735	0,976
Freundlich	K	0,2	13,4	3,58	24,7	34,2
	n	0,52	0,6	0,68	0,66	0,68
	Korrelation	0,985	0,963	0,984	0,9574	0,967

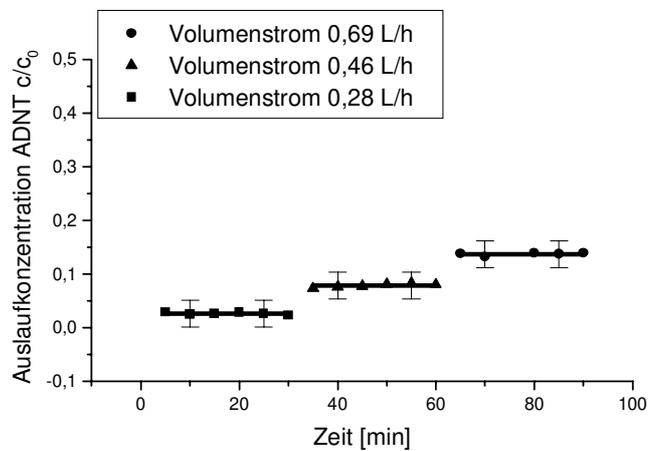
Lewatit EP 63

		RDX	TNT	ADNT	DNT	NT
Langmuir (nach Gleichung 4)	K [mL/μg]	0,66	1,52	14,64	1,84	1,49
	q _m [mg/g]	31,6	131,6	48,8	147,1	126,6
	Korrelation	0,998	0,997	0,912	0,997	0,996
Langmuir (nach Gleichung 5)	K [mL/μg]	0,48	1,12	1,97	1,36	0,85
	q _m [mg/g]	10,3	149,3	137,0	175,4	172,4
	Korrelation	0,993	0,966	0,974	0,968	0,954
Freundlich	K	10,7	59,8	65,7	77,1	59,5
	K*	15,5	87,1	95,7	112,2	86,6
	n	0,71	0,62	0,48	0,61	0,63
	Korrelation	0,988	0,969	0,996	0,984	0,974

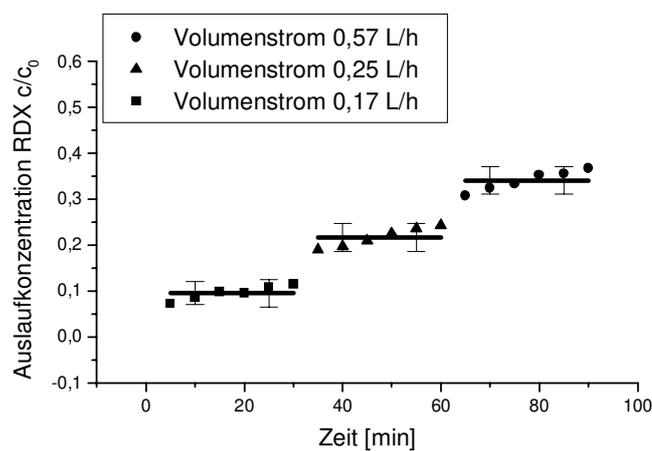
* bezogen auf Trockenmasse Lewatit EP 63

Anhang E: Rohdaten der Kleinfilterversuche für ADNT, RDX und TNT zur Ermittlung der Filmdiffusion

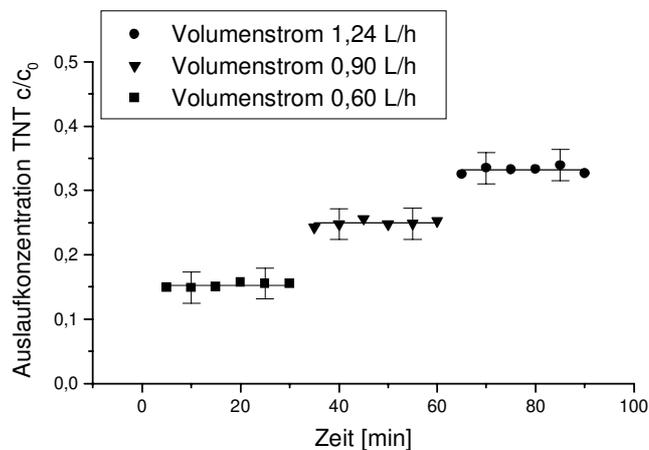
ADNT



RDX



TNT



Danksagung

Ich möchte allen danken, die mir während der Anfertigung dieser Dissertation geholfen haben. Mein besonderer Dank gilt dabei folgenden Personen:

Prof. Dr. Gerold Wunsch, meinem Doktorvater, für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung der Arbeit und für die anregenden Diskussionen.

Prof. Dr. Karsten Levsen für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit am Fraunhofer-Institut Hannover und die wohlwollende Unterstützung während dieser Zeit.

Den Mitarbeitern der Firma AKZO Nobel, Dr. Konrad Rakel, Dr. Ab van der Meer, Jos Sluys, Kees de Weerd, Cornald van Strien und Ronald Blanhorst für die kollegiale Zusammenarbeit und den offenen Informationsaustausch im Rahmen des gesamten Projektes.

Den Mit-Doktoranden am Fraunhofer-Institut Hannover, Christoph Grote, Martin Sandvoss, Markus Walles, Jens Lüttke, Dieter Nachtigall, Markus Godejohann und Stefan Sennert für die freundschaftliche Zusammenarbeit in jeder Promotionslage.

Den Mitarbeitern der Abteilung für Bio- und Umweltanalytik am Fraunhofer-Institut Hannover, Herrn Dr. Johann Kruppa, Frau Dr. Berger Preiß, Herrn Dr. Alfred Preiß, Susanne Gerling, Natascha Karfich, Heiko Kock, Mechthild Raabe und Ute Sänger für die Unterstützung bei allen Problemen und für die kollegiale Atmosphäre während meiner Doktorandenzeit.

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig abgefaßt und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Ich erkläre ferner, daß diejenigen Stellen der Arbeit, die anderen Werken wörtlich oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem einzelnen Fall unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht sind und daß die hier vorliegende Dissertation nicht schon als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden ist.

Hannover, den 23.06.99

Axel Saft