

Abschlußbericht zum FuE-Vorhaben

Laborative Untersuchungen zum Materialeinsatz bei hydraulischen reaktiven Wänden

Umweltbüro GmbH Vogtland, Dresden

BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH, Dresden

1. Veranlassung und Zielstellung

Reaktive Wände sind eine in den USA entwickelte Technologie zur passiven Sanierung von kontaminiertem Grundwasser. Dieses Verfahren ist in Deutschland an drei Standorten im Pilotmaßstab (Edenkoben und Rheine) und als Komplettbauwerk (Tübingen) getestet worden. Alle drei Wände sind mit nullwertigem Eisen zur reduktiven Dehalogenierung von LHKW gefüllt. Erste Ergebnisse liegen hierzu vor.

Für die Sanierung von PAK-Schadensfällen wurde am Beispiel des Schadensfalles Wülknitz das Verfahren der hydraulischen reaktiven Wände ("Sachsenwand") konzipiert. Die Anlage zu diesem Sanierungsverfahren besteht aus Dichtungswänden und Filtersträngen zur geohydraulischen Steuerung der Grundwasserströmung. Diese leiten das kontaminierte Grundwasser in ein Reaktorbauwerk, das mit **rückholbaren** Adsorbentien und reaktiven Materialien beschickt wird (vgl. [SKI-99]).

Hierzu liegen noch keine großtechnischen Erfahrungen vor.

Zur Einsetzbarkeit von regenerierbaren rückholbaren Adsorbentien existieren bisher nur Erfahrungen im Labormaßstab. Diese wurden bisher nicht in ihrer Eignung zur Sanierung von PAK-Schadensfällen getestet, die typisch für das Schadstoffspektrum einer Vielzahl von sächsischen Altlasten sind (Gaswerke; Standorte der Braunkohleveredlung, der Holzverarbeitung, der chemischen Industrie, der Stahlindustrie usw.). Außerdem sind Materialtests zur Prüfung der Eignung von Adsorbentien für die Sanierung dieser Schadensfälle auch notwendig wegen der Komplexität der ablaufenden Prozesse (Wirkung gegenseitiger Lösungsvermittlung der Kontaminanten, kompetitive Adsorption, Überlagerung durch mikrobiellen Abbau, kolloidaler Transport usw.).

Mit dem vorliegenden Bericht sollen hierzu ein methodischer Ansatz und beispielhafte Tests aufgezeigt werden.

2. Bearbeitungskonzept

Folgender Leistungsumfang war im Rahmen des Projektes vorgesehen:

Materialtest von Adsorbentien für Reaktorbauwerke mit PAK-kontaminiertem Grundwasser

(1) Entnahme des Testwassers vom typischen sächsischen PAK-Schadensfall Wülknitz und Konservierung der Wasserprobe durch Einfrieren

- An diesen Testwässern wird ein umfangreiches analytisches Programm zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Wässer realisiert, das folgende Parameter umfaßt:
 - Milieuindikatoren (pH, E_H , Leitfähigkeit, Temperatur - Messung in situ)
 - redoxsensitive Parameter (O_2 -Messung in situ, Fe, Mn, NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-)
 - Stoffspektrum der vorhandenen PAK (EPA-Liste)
 - andere relevante organische Stoffgruppen und Summenparameter, die insbesondere in ihrer Wirkung als Lösungsvermittler zu beurteilen sind (IR-KW, BTEX, Phenolindex, N_{org} , DOC)
 - anorganische Hauptinhaltsstoffe (Ca, Mg, Na, K; SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-).
- Zusätzlich wurden GC-MS-Screenings ausgeführt, mit denen weitere Hauptkontaminanten (z. B. 1-Methylnaphthalin, Indan, Inden) identifiziert wurden, die über die EPA-Liste hinausgehen (vgl. Anl. 4).

(2) Marktrecherche und Zusammenstellung von geeigneten **Adsorbentien** für das Reaktorbauwerk (Aktivkohle, Aktivkoks, Zelluloseprodukte usw.)

(3) Durchführung von statischen Batchtests

- Die auf Basis der vorhandenen Kenndaten, Kontaminationen und Sanierungsziele und der erfolgten Abstimmung mit dem Auftraggeber ausgewählten Adsorbentmaterialien werden mit unterschiedlich konzentrierten Wässern und/oder in unterschiedlichen Feststoff-Wasser-Verhältnissen untersucht. Ziel ist die Bestimmung der **Kapazität und Effektivität** der Materialien anhand ausgewählter Leitparameter unter Verwendung eines Mischwassers (aus dem gewonnenen Grundwasser). Die Untersuchungen sollten sich ursprünglich auf die am sächsischen Altlastfall Holzimprägnierwerk Wülknitz dominierenden Vertreter der PAK Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen und Phenanthren als Leitparameter konzentrieren. Nach Auswertung der unter Pkt. 1 beschriebenen GC-MS-Screenings wurden als Leitparameter für die Tests Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, Indan, Inden, Chinolin, Indol, 2,4,6-Trimethylphenol und 2,4-Dimethylphenol ausgewählt und die ursprüngliche Zahl an zu testenden Materialien von fünf auf zwei reduziert.

Über die Parameter der damit aufgemessenen Isothermen wurde die **Beladungskapazität** und die **Laufzeit** einer Reaktorbeschickung mit Adsorbentien beispielhaft abgeschätzt werden.

(4) Durchführung der Kleinsäulentests

- Auf Basis der Ergebnisse der statischen Batchtests (AP 3) wurden zwei Materialien Kleinsäulenversuchen unterworfen. Mit Hilfe dieser Versuche wird das tatsächliche Durchbruchverhalten der Schadstoffe an bis zu zwei Materialien untersucht und mit den Berechnungen verglichen, die auf Grundlage der Versuchsergebnisse (unter Pkt. 3) erhalten wurden. Zusätzlich zum ursprünglich vorgesehenen Leistungsumfang wurden Toxizitätsuntersuchungen am Auslauf der Säulen ausgeführt.

(5) Auswertung, Bewertung der Durchführbarkeit der Grundwassersanierung mit den getesteten Materialien und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für Sanierungsszenarien

- Aus den Ergebnissen der Laboruntersuchungen wurden die Sorptionsisothermen konstruiert und die Parameter nach der Methode des kleinsten Quadrates approximiert.
- Zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird aus den Sorptionsisothermen die Beladungskapazität der geprüften **Adsorbentien** ermittelt und damit die Anlagenlaufzeit mit einer Reaktorbeschickung abgeschätzt. Aus marktüblichen Preisen wurde eine Gegenüberstellung der einmaligen und laufenden Kosten erarbeitet und eine vergleichende Bewertung ausgeführt. Mit dieser Bewertung sollten von allem folgende Fragen beantwortet werden, die für eine Sanierungsuntersuchung bzw. -planung von prioritärem Interesse sind und nach dem derzeitigen Wissensstand nicht beantwortet werden können:
 - Aussagen zur Auswahl der im Reaktorbauwerk einzusetzenden **Adsorbentien** vom Standpunkt der Erreichung von Sanierungszielwerten und aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten
 - Sind schadherdnahe Standorte (mit hohen Schadstoffkonzentrationen) oder weiter im Abstrom gelegene Positionen (mit verdünnten Schadstoffen) günstiger für die Anordnung von Filterelementen und Reaktorbauwerken?

3. Tätigkeitsbericht

Bis Redaktionsschluß des vorliegenden Berichts wurden folgende Punkte des Leistungsumfangs gemäß Angebot bearbeitet:

Pos. Nr. lt. Antr.	Maßnahme	Erfüllungsstand
Pos. 1	Recherche kommerziell verfügbarer Adsorbentmaterialien (Literaturrecherche, Marktrecherche)	erfüllt
Pos. 2	Entnahme einer stark belasteten und einer geringfügig belasteten Grundwasserprobe aus dem Untersuchungsgebiet	erfüllt
Pos. 3	Analyse der Grundwasserproben	erfüllt
Pos. 4	Durchführung der statischen Batchtests	erfüllt

Pos. 5	Zweite Stufe: Durchführung der Kleinsäulentests	erfüllt, Anlage vor Durchbruch abgebaut und schichtweise analysiert
--------	---	---

Anlage 1 zeigt die Probenahmeprotokolle und Prüfberichte der Grundwasserproben. Es wurden hierfür die Grundwassermeßstellen Hy WükRi 1a/98 MP und Hy WükRi 4/98 OP ausgewählt.

Die Auswahl der Meßstellen erfolgte auf Grundlage der in [UBV-98] dokumentierten Beschaffenheit. Während die Meßstelle Hy WükRi 1a/98 MP das Zentrum des Teerölschadensfalles auf dem Gelände der Deutschen Bahn AG repräsentiert, soll aus der Meßstelle Hy WükRi 4/98 OP Grundwasser aus dem Zustrom erfaßt werden. Durch eine Mischung dieser Wässer während des Versuchsbetriebes kann die Vermischung des Grundwassers aus dem Zentrum der Kontamination mit vor Ort vorliegendem zustromigem Grundwasser simuliert werden. Es ist im Versuchskonzept vorgesehen, auf diesem Wege die Konzentrationsstufen für die Schadstoffe vorzugeben.

Die beiden am 30.11.1999 entnommenen Grundwasserproben wurden im Labor der BGD GmbH durch Einfrieren konserviert.

Gegenüber den in [UBV-98] festgestellten Grundwasserbeschaffenheiten zeigten sich folgende Besonderheiten:

Die Belastung der Meßstelle Hy WükRi 1a/98 MP zeigte eine gegenüber 1998 um 50 % geringere PAK-Belastung und ein um 60 % geringeres Phenolindex. Für Trendaussagen bzw. eine stichhaltige Erklärung ist dieser eine Meßwert jedoch nicht ausreichend. Die mit 7.930 µg/l gemessene Summe PAK repräsentiert trotzdem das Maximum an Schadstoffbelastung im Untersuchungsgebiet, so daß sie für die Laborversuche als geeignet befunden wird.

An der aus der Meßstelle Hy WükRi 4/98 OP entnommenen Wasserprobe muß der Nitratgehalt von 265 mg/l als extrem hoch gekennzeichnet werden. Damit hält der 1998 in [UBV-98] dokumentierte steigende Trend der Nitratwerte an. Die organische Belastung weist ebenfalls einen steigenden Trend auf. Die Konzentration von Naphthalin liegt unterhalb, die Summe PAK im Bereich der von [UBV-98] abgeleiteten Sanierungszielwerte. Damit wird dieses Wasser zur Vorgabe der untersten Konzentrationsstufe für die Versuche sowie als Verdünnungswasser für geeignet befunden.

Die extrem hohen Nitratwerte in der Probe Hy WükRi 4/98 OP haben die Konsequenz, daß bei Vermischung beider Wässer PAK durch Nitrat oxidiert werden können. Durch diese Reaktion würde eine überhöhte Sorptionskapazität der zu untersuchenden Materialien vorgetäuscht werden. Da aber diese Oxidationsprozesse überwiegend mikrobiologisch katalysiert werden, kann dieser Prozeß durch sterile Versuchsbedingungen unterbunden werden.

Nach Auswahl der beiden Aktivkohlematerialien anhand der technischen Daten für die Adsorbermaterialien und der Kenntnis der Zusammensetzung der Kontamination erfolgten die laborativen Untersuchungen in zwei Stufen. In der **ersten Stufe** wurde in klassischen Batchtests (Schüttelversuche) die Gesamtisotherme des kontaminierten Grundwassers

(Hy WükRi 1/98 MP) auf Basis des Parameters DOC ermittelt. Außerdem wurden in dieser Stufe die Einzelisothermen der Kontaminanten (nach Dotierung als Gemisch in gering kontaminiertes Grundwasser aus dem Untersuchungsgebiet) bestimmt. Die Auswahl der zu untersuchenden Verbindungen erfolgte nach vorhandener Konzentration (Hauptkontaminante) und - sofern Daten bekannt waren - aufgrund toxikologischer Relevanz. In der **zweiten Stufe** wurden mit beiden Adsorbermaterialien Säulenversuche zur Bestimmung des Durchbruchverhaltens (VersuchsfILTER) durchgeführt. Da die Laufzeit der Säulenversuchsanlage die ursprünglich konzipierte weit überschritt, wurde aus terminlichen Gründen der Säulendurchlaufversuch abgebrochen, und es wurde die Beladung der Versuchssäulen durch schichtenweise Aufnahme ermittelt.

4.Rechercheergebnisse

Adsorbermaterialien

„Das Verfahren der Wahl zur Entfernung gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe ist die Adsorption an Aktivkohle“ [BAL-87]. Diese Kernaussage ist vielfach in der einschlägigen Fachliteratur zu finden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß es sich in der Praxis bei den Aktivkohle-Adsorptionsverfahren i. d. R. nur um eine Stufe, häufig die letzte Reinigungsstufe in einer Kette von Aufbereitungsverfahren, handelt. Das heißt, daß im allgemeinen die Problematik von ganz bestimmten gelösten organischen Schadstoffen in einem vorgereinigten Wasser vorliegt. Beispielsweise sind Flockung und Filtration auch geeignet, den DOC (gesamter gelöster organisch gebundener Kohlenstoff) zu reduzieren.

Da *Aktivkohle* im Vergleich zu allen anderen Adsorptionsmaterialien die größte innere Oberfläche besitzt, übertrifft sie in ihrer Adsorptionsfähigkeit für organische Substanzen alle anderen Materialien. Für eventuell in Frage kommende andere Materialien können deshalb nur unter Einsatz wesentlich größerer Mengen vergleichbare Ergebnisse für ein Adsorptionsverfahren erwartet werden.

Es soll hier jedoch erwähnt werden, daß im DVGW-Arbeitsblatt W 210 [DVGW-87] - „Filtration in der Wasseraufbereitung“ - auch andere Filtermaterialien und Spezifikationen aufgeführt sind.

Von näherem Interesse könnten danach z. B. noch Filterkokse, Anthrazit und Adsorberharze sein.

Filterkokse bestehen aus thermisch behandelten Kohlen- bzw. Erdöl-Crack-Rückständen, die in gebrochener Form und enger Korngrößenverteilung als Filtermaterial in Ein- und Mehrschichtfiltern dienen.

Die **spezifische** Oberfläche der Filterkokse mit ca. 100 m²/g **sehr viel kleiner** als die der Aktivkohle. Das heißt, man muß etwa **mit der zehnfachen Einsatzmenge im Vergleich zu Aktivkohle** rechnen.

Es ist hier besonders darauf zu achten, daß keine löslichen Anteile an das Wasser abgegeben werden.

Anthrazit ist Steinkohle mit niedrigem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und wird bevorzugt zur Mehrschichtfiltration verwendet.

Auch *Adsorberharze*, aus makroporösen Copolymeren bestehend, werden zur Entfernung gelöster organischer unpolarer Stoffe, beispielsweise zur Entfärbung von Lösungen (Huminstoffe, Ligninsulfonsäuren), eingesetzt. Die Kombination makroporöser Ionenaustauscher mit nachgeschaltetem Aktivkohlefilter führt zu einer sehr guten Wasserqualität [KUNZ-92].

Nach [KUNZ-92] wirken auch Eisen-Hydroxide, Aluminium-Hydroxide und Tonerden (Aktivtonerde, Bentonit) mit großen Oberflächen adsorbierend. Da aber bei den als Ziel verfolgten PAK-dominierten Schadensfällen vorwiegend unpolare organische Schadstoffe zu behandeln sind, sind Sorbenzien auf silikatischer Basis ungeeignet.

Folgende Tabelle faßt wichtige Eigenschaften von Aktivkohle, Aktivkoks und Tonerden zusammen:

Tabelle 4-1: Adsorbentien und deren Eigenschaften, abgeändert nach [KUNZ-92]

Technische Adsorbentien	Bezeichnung	spez. Oberfläche	Schüttdichte	besondere Merkmale	Einsatzform
		[m ² /g]	[kg/m ³]		
auf Basis von Kohlenstoff	Aktivkohle □	600 - 2 000	300 - 500	hydrophob, Dampf- oder	Pulver oder Granulat mit
	Aktivkoks □	100	600	chemische Aktivierung	0,25 - 4 mm Durchmesser
auf Basis von Al ₂ O ₃	Aktivtonerde Tonerdegel Al-Oxid-Gel	100 - 400	700 - 850	aktiviert durch Kalzination	Granulat oder Strangpreßling

Aus diesen Rechercheergebnissen ist ersichtlich, daß die Anforderungen an die Adsorbentien,

- hohe Beladungskapazität,
- Erfassung von polaren und unpolaren organischen Schadstoffen und
- unproblematische technische Handhabung,

am besten durch Aktivkohle erfüllt werden.

Anwendung von Aktivkohle

Die mikrokristalline Grundstruktur von Aktivkohle entspricht der Graphitstruktur des Kohlenstoffs. Da die chemische Affinität von Aromatenringen zur ähnlichen Graphitstruktur sehr hoch ist, werden aromatische Verbindungen bevorzugt gegenüber Aliphaten adsorbiert [NOR-87].

Anwendungsgebiete für Aktivkohle sind [MS-91] die Entfernung von

- Geruchs- und Geschmacksstoffen einschließlich Entchlorung und Restozonentfernung,
- Kohlenwasserstoffen,
- organischen Chlorverbindungen, z. B. Lösungsmitteln,
- Pflanzenschutzmitteln sowie
- höhermolekularen Stoffen wie Huminstoffen,

seltener zur Eliminierung von anorganischen Stoffen wie

- Radionukliden und
- toxischen Metallen.

Herstellung und Eigenschaften von Aktivkohle

Zur Herstellung von Aktivkohle werden hauptsächlich Holzkohle, Steinkohle, Braunkohle, Torf und Kokosnußschalen verwendet. Entscheidend für die Bezeichnung Aktivkohle ist der bei der Gewinnung hochwertiger Kohlen erforderliche gesonderte Arbeitsgang der Aktivierung.

Besonders wichtig für die Herstellung von Wasserreinigungskohlen ist, neben der chemischen, die thermische Aktivierung.

Bei diesem Verfahren geht man von einem körnigen Koks aus, wie er durch eine übliche Verkokung mittels Pyrolysereaktion entsteht, und führt die Aktivierung in der Regel mit Wasserdampf bei hohen Temperaturen durch. Ein Teil des Kohlenstoffs wird dabei oxidiert, und im Koks werden viele kleine Poren gebildet. Es entsteht dabei eine große innere Oberfläche von 500 - 1 500 m²/g Kohle. Ein kg Aktivkohle hat ein Volumen von 2 - 3 l. Die Kosten für Aktivkohle liegen etwa bei 3,50 bis 6,00 DM pro kg.

Bei den Poren werden Makroporen mit einem Durchmesser (d) von $d \geq 50$ nm (Zuleitungsporen) sowie Meso- oder Übergangsporen mit $1 < d < 50$ nm und Mikroporen mit $d \leq 1$ nm (Adsorptionsporen) unterschieden. Etwa 95 % der inneren Oberfläche entfallen auf die Mikroporen, in denen die eigentliche Adsorption erfolgt [SONT-85], [WEB-90].

Je nach Rohmaterialien und Herstellungsprozeß entstehen Aktivkohlen und Filterkokse mit unterschiedlichen Eigenschaften und Strukturen. Auf dem Markt werden ca. 30 bis 50 verschiedene Typen angeboten.

Es gibt zahlreiche produktbezogene Kenndaten von Aktivkohlen. Hierzu gehören beispielsweise:

- Rohstoff
- Aktivierungsverfahren
- Größe der inneren Oberfläche
- Porensysteme, Porengrößenverteilung
- Oberflächeneigenschaften
- Korngröße
- mechanische Festigkeit
- Ascheanteil.

Diese Daten sind vom Hersteller zu beziehen. An dieser Stelle seien drei wichtige Kenngrößen kurz angesprochen:

Die *Größe der inneren Oberfläche* beeinflusst die Lage der Adsorptionsisothermen und die maximal erzielbare Beladung für Einzelstoffe.

Die *Oberflächeneigenschaften* beeinflussen besonders die Affinität der Kohle zu den einzelnen Stoffen und damit die konkurrierende Adsorption.

Die *Korngröße* hat Einfluß auf die Kinetik der Adsorptionsprozesse, das Filtrationsverhalten und die Spülbedingungen [DVGW-87].

„Von Aktivkohle werden besonders gut Substanzen adsorbiert, die Doppelbindungen enthalten und eine geringe Polarität aufweisen“ [DVGW-87].

Für die Technik der Wasseraufbereitung ist es nützlich, von den zu entfernenden Stoffen bzw. Stoffgruppen die folgenden Kriterien zu kennen:

- Polarität
- biologische Abbaubarkeit
- Konzentration im aufzubereitenden Wasser
- relative Molekülmasse.

Bezüglich der Molmassen ist eine günstige Adsorption bei mittleren Werten im Bereich von 10^2 - 10^4 g/mol zu erwarten, weil einerseits größere Moleküle besser adsorbiert werden (mehrfache Kontaktstellen), aber zu große Moleküle nicht in die Mikroporen gelangen.

Für die weiteren Testarbeiten wurden die Aktivkohlen NORITH GAC 830 und ROW 0.8 Supra ausgewählt. Diese Typen werden häufig zur Aufbereitung von Wässern mit BTEX- und LHKW-Kontamination eingesetzt, und es liegt ein Fundus von Testergebnissen und Einsatzerfahrungen bezüglich dieser Stoffe vor, auf den die im vorliegenden Bericht ausgeführten Laborversuche aufbauen konnten. Bei der Aktivkohle NORITH GAC 830 handelt es sich um eine granuliert Kornkohle mit einer Dichte von 460 g/l, während bei der Aktivkohle ROW 0.8 Supra durch eine zylindrische Form des Granulates eine noch höhere Porosität erreicht werden konnte (Dichte - 345 g/l).

Reaktivierung von Kornkohle

In vielen Fällen ist es ökonomisch wie auch ökologisch sinnvoll, eine Regeneration der Aktivkohle vorzunehmen. Durch thermische Reaktivierung unter Zusatz von Wasserdampf bei 700 - 850 °C kann die Beladung der Kohle beseitigt und die Adsorptionsfähigkeit wieder hergestellt werden. Für die Wiederverwendung muß u. U. mit Qualitätsverlusten und mit etwa 5 - 10 % Verlust gerechnet werden.

Die Reaktivierung und Wiederverwendung der Kohle ist bei einem notwendigen Austausch in der Regel kostengünstiger als die Verwendung von Frischkohle. Verluste an Kohlevolumen und die Menge der adsorbierten Stoffe können die Reaktivierungsmöglichkeiten einschränken. Daher ist es zu empfehlen, Reaktivierungen erschöpfter Aktivkohlefüllungen beim Hersteller vertraglich abzusichern. Im Vertrag sollten

auch Transportkosten sowie Frischkohle zum Ausgleich von Abbrandverlusten enthalten sein. Falls eine Reaktivierung nicht möglich ist, kommt nur eine Verbrennung in einer Sonderabfallverbrennungsanlage oder die Ablagerung auf einer geordneten Deponie in Frage, was unwirtschaftlich und ökologisch bedenklich ist [MS-91], [WEB-90].

Die Reaktivierung von Aktivkohlen muß auch den Ausgleich von Transport- und Handhabungsverlusten einschließen.

Kinetik der Adsorption

Die Kinetik der Adsorption beschreibt die Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit von den Vorgängen des äußeren Stofftransportes, der Diffusion durch eine Grenzschicht zwischen flüssiger und fester Phase und im Porensystem des Adsorbens sowie der eigentlichen Adsorption an der inneren Oberfläche [KUNZ-92].

Die überwiegend hydrophobe Oberfläche der Aktivkohle wird von unpolaren Substanzen besetzt. Da die Oberfläche jedoch nicht homogen ist und z. B. auch noch einige Oberflächenoxide enthält, spielen auch elektrostatische Kräfte und Ionenaustausch eine gewisse Rolle.

Bei dem Transport der Substanzen durch Diffusion an die unmittelbare Nähe der Aktivkohleoberfläche werden folgende Transportschritte unterschieden:

- *Modell der Filmdiffusion:*
 - Transport durch den Flüssigkeitsfilm um das Kohlekorn
 - Die Schichtdicke dieses Flüssigkeitsfilms steht im Zusammenhang mit der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit an den Partikeln vorbei. Je größer die Geschwindigkeit, um so dünner ist die statische Schicht.
- *Modell der Korndiffusion:*
 - Transport im Innern der Aktivkohle
 - Hier ist die Porengrößenverteilung von besonderer Bedeutung. Es wird von Porendiffusion gesprochen, erfolgt der Transport in den wassergefüllten Poren. Erfolgt der Transport an der großen inneren Oberfläche, bezeichnet man dies als Oberflächendiffusion.

In Abhängigkeit von Stoffübergangswiderständen im Flüssigkeitsfilm an der Oberfläche der Aktivkohle werden polare Stoffe sehr langsam transportiert, und für sie ist die Filmdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei unpolaren Substanzen wird die Anreicherung an der Aktivkohle, d. h. der Beladungsverlauf, nach kurzer Zeit durch die Korndiffusion bestimmt [SONT-85].

Verfahren zur Anwendung von Aktivkohle

Aktivkohle kann als *Pulverkohle* oder *Kornkohle* eingesetzt werden.

Bei einer Pulverkohledosierung werden die durch Mahlen weitgehend zerkleinerten Kohlepartikel dem zu behandelnden Wasser als Suspension zugegeben. Nach erfolgter Adsorption müssen die Kohlepartikel und damit auch die adsorbierten Stoffe durch Flockung und Filtration aus dem Wasser wieder entfernt werden.

Für Filtrationsverfahren wird Kornkohle im Korngrößenbereich von 0,3 - 4 mm eingesetzt. Die Filter enthalten die Körner in einer Schüttung, durch die das Wasser filtriert wird.

Eine Rückspülung des Aktivkohlefilters wird i. d. R. nur unmittelbar vor und nach dem Kohlewechsel vorgenommen, da innerhalb der Filterlaufzeit die Schichtung erhalten bleiben soll.

Die Filterlaufzeit ist abhängig von der Menge und Kapazität der Kohle, dem Durchsatz und den Verunreinigungen des Wassers sowie der geforderten Filtratqualität.

Aktivkohle kann auch gleichzeitig als biologisch wirksames Filtermaterial, insbesondere bei Sauerstoffanwesenheit, zur Entfernung von organischen Wasserinhaltsstoffen und Ammonium dienen, da sich auf der Oberfläche der Körner ein Biofilm bildet. Dieser Biofilm stellt auch ein Adsorbens dar.

Beim biologischen Abbau von Wasserinhaltsstoffen spielen zahlreiche weitere Einflußfaktoren eine Rolle, die über die notwendigen Bedingungen für eine Wasserreinigung durch Adsorption an Aktivkohle hinausgehen.

Folgende Tabellen zeigen typische Parameter der Aktivkohlefiltration und Beispiele zur Bemessung.

Tabelle 4-3: Parameter der Aktivkohlefiltration nach Sontheimer in [MS-91]

Kontaktzeit = Filterschichthöhe/Filtergeschwindigkeit	mind. 10 min bis max. 30 min
Schichthöhe der Aktivkohle□	1 bis 3 m□
Filtergeschwindigkeit□	5 bis 20 m/h□
Korngrößen□	0,5 bis 3 mm□
Filterlaufzeit bis zum Kohlewechsel□	3 bis 24 Monate□

Einflußfaktoren

Einfluß der Summe organischer Wasserinhaltsstoffe

Nach Sontheimer [SONT-85] lassen sich organische Wasserinhaltsstoffe nach ihrer Herkunft entsprechend folgender Abbildung unterteilen:

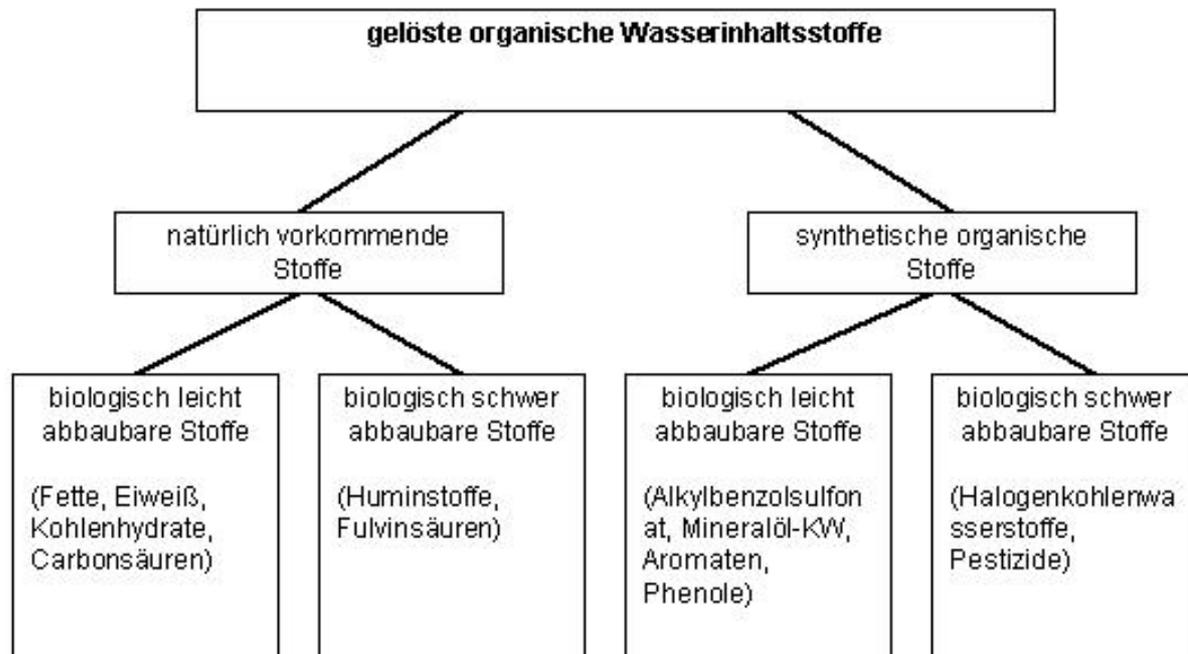


Abb. 4-1: Charakterisierung organischer Wasserinhaltsstoffe nach Sontheimer in [BAL-87]

Huminstoffe und Fulvinsäuren entstehen als relativ stabile Endprodukte bei biologischen Abbauvorgängen, und zwar unabhängig davon, wo diese stattfinden. Sie bilden sich sowohl unter anaeroben als auch aeroben Bedingungen. Die Molekulargewichte dieser natürlichen Säuren variieren in weiten Grenzen [SONT-85].

Nach Baldauf [BAL-87] können Huminstoffe i. d. R. schneller als die Schadstoffe in tiefere Filterschichten gelangen und dort zu einer Vorbelegung von Adsorptionsplätzen führen, die dann nicht mehr für Schadstoffe zur Verfügung stehen. Dies führt zu einer Verringerung der nutzbaren Kapazität der Aktivkohle mit zunehmender *Filtertiefe*. Auch Chromatographieeffekte sind um so ausgeprägter, je höher die Aktivkohleschicht ist. In der Praxis werden daher Aktivkohleschichten bis maximal 3 m gewählt.

Beim Problem der Vorbelastung durch Huminstoffe spielt auch die *Filtergeschwindigkeit* eine große Rolle. Niedrige Filtergeschwindigkeiten begünstigen generell kurze

Massenübergangszonen, was für Schadstoffe erwünscht ist. Der Einfluß der Vorbeladung durch natürliche Stoffe wird andererseits durch hohe Filtergeschwindigkeiten zurückgedrängt. In der Praxis werden daher häufig Filtergeschwindigkeiten zwischen 10 und 15 m/h gewählt.

Sichtbar wird einerseits ein in der Praxis immer zu beobachtender schneller Durchbruch eines Anteils, der nicht oder nur schlecht zu adsorbieren ist. Weiter zeigt die Darstellung, daß mit zunehmender Verweilzeit im Filter auch schlechter adsorbierbare Stoffe zurückgehalten werden. Die Kurven nähern sich einem Plateaubereich, bei dem sich die Restkonzentration des TOC nur noch wenig ändert.

Grundsätzlich ist die richtige Auswahl der Analysemethoden schwierig, da auch nur teilweise oder gar nicht erfaßte organische Substanzen an den Vorgängen der Adsorption teilnehmen.

Im konkreten Fall ist mit einer organischen *Hintergrundbelastung* zu rechnen. Aufgrund der hydrogeologischen Standortbedingungen dürften jedoch geogen bedingte Huminstoffgehalte eine untergeordnete Rolle spielen.

Die benötigte Kapazität eines Reaktorbauwerks kann also auf keinen Fall nur in bezug auf die Masse eines abgeschätzten Schadstoffpotentials berechnet werden. Eine solche Vorgehensweise führt zu einer erheblichen Unterschätzung benötigter Adsorbermaterialmengen.

Bestimmte geeignete Analyseverfahren werden sowohl für Voruntersuchung zur Adsorberbemessung als auch zur Kontrolle der Adsorberwirksamkeit benötigt.

Nach Sontheimer [SONT-85] werden vor allem für die Vorausberechnung von Aktivkohlefiltern Angaben unter Verwendung des *DOC* (gesamter gelöster organisch gebundener Kohlenstoff) benötigt.

Auch die Erfassung der Wirksamkeit von Adsorptionsanlagen im Hinblick auf die Gesamtmenge an organischen Stoffen gelingt am sichersten durch die Bestimmung des *DOC*. Hier muß berücksichtigt werden, daß sich diese Aussage auf in der Regel vorgereinigte Wässer mit wenigen mg/l *DOC* bezieht.

Wenn Stoffmengen mit Hilfe dieser Summenparameter abgeschätzt werden sollen, ist hier allerdings zu beachten, daß der C-Gehalt organischer Substanzen zwischen 28 % der Masse (Ameisensäure, HCOOH) und 92 % (Ethin, C_2H_2) liegen kann, die Masse der Stoffe also noch wesentlich höher liegt als der *TOC* bzw. *DOC*.

Wenn Adsorptionsanlagen kontrolliert werden oder Gleichgewichts- und Kinetikmessungen durchgeführt und ausgewertet werden sollen, ist auch der *CSB* (chemischer Sauerstoffbedarf) ein geeigneter Summenparameter, da mit seiner Hilfe indirekt auch die Gesamtkonzentration an organischen Wasserinhaltsstoffen gemessen werden kann.

Einfluß des pH-Wertes

Der pH-Wert und Salzgehalt beeinflussen die Polarität der adsorbierbaren Stoffe und der Aktivkohleoberfläche. Damit haben diese Parameter Wirkung auf das gesamte Adsorptionsverhalten.

Die an Aktivkohle auch teilweise stattfindende Chemisorption (qualitätsabhängig) beruht auf Störungen in den mikrokristallinen Graphitschichten. Unvollständig abgesättigte Valenzelektronen, ungepaarte Elektronen, Radikalstellen und Heteroatome an der Kohlenoberfläche spielen hier eine Rolle. Hierdurch wird das Adsorptionsverhalten polarer Substanzen beeinflusst. Wichtig sind vor allem Carboxylgruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle. Sie dissoziieren je nach pH-Wert des Wassers unterschiedlich stark. Hieraus resultiert ein pH-abhängiges Ionenaustauschvermögen.

Besonders hervorzuheben ist der Einfluß auf die Adsorption organischer Säuren.

Undissoziierte Säuren sind unpolarer als die Säureanionen. Bei niedrigen pH-Werten ca. pH = 3) liegen die nur schwach sauren Huminstoffe weitgehend undissoziiert vor und sind daher besser adsorbierbar als bei pH = 7,6, wo praktisch vollkommen dissoziierte Huminsäuren vorliegen. Niedrige pH-Werte begünstigen also die Adsorption organischer Säuren, hohe die der organischen Basen [SONT-85], [KUNZ-92].

Einfluß von Eisen und Mangan

Die Konzentrationen an gelöstem Eisen und Mangan im aufzubereitenden Wasser sind von besonderem Interesse. Im allgemeinen wird bei Konzentrationsüberschreitungen > 0,1 mg/l gelöstes Eisen und Mangan eine Enteisung und Entmanganung vor einer Aktivkohleadsorption durchgeführt.

Wenn im Bereich von Reaktorbauwerken eine Sauerstoffzufuhr stattfindet, muß mit erheblichen Mengen oxidativ bedingter Ausfällungen an Eisen- und Manganhydroxiden und daher mit Verstopfungen gerechnet werden.

Hier ist die Frage zu klären, ob der Reaktor z. B. luftfrei zu betreiben ist oder ob ein weiteres Verfahren vorgeschaltet wird.

Im Hinblick auf die später zu behandelnde Thematik des biologischen Abbaus der relevanten organischen Schadstoffgruppen muß allerdings davon ausgegangen werden, daß ohne eine Sauerstoffzufuhr mit keinem nennenswerten Abbau von Schadstoffen zu rechnen ist. Soll die Adsorberwand auch als biologischer Filter für den nennenswerten Abbau relevanter Schadstoffe (PAK, BTEX, Phenole) dienen, liegen hier widersprüchliche Anforderungen vor, die naturgemäß nicht in nur einem einzigen Verfahrensschritt zu realisieren sind.

Im folgenden wird eine vereinfachte *Abschätzung der Eisen- und Manganhydroxid-Ausfällungen* versucht. Schlamm Bilanzierungen sind grundsätzlich nicht einfach, da in der Praxis der Wasserhalt von Schlämmen stark schwanken kann und eine repräsentative Probenahme oft schwierig ist.

Für die Reaktorbauwerke sind möglichst lange Wirksamkeiten (mehrere Jahrzehnte) erwünscht. Daher muß aufgrund der oben ausgerechneten Mengen davon ausgegangen werden, daß die Eisen- und Mangangehalte unter oxidierenden Bedingungen über einen

längeren Zeitraum zu Verstopfungsschwierigkeiten führen. Gegebenenfalls würde diese Verstopfung verringert, wenn bei Hochwasser ein natürliches Rückspülen durch Umkehrung der Fließrichtung erfolgt.

Zur Vermeidung von Ausfällungen muß daher dafür Sorge getragen werden, daß der Luftzutritt von außen in die Adsorberwand stark eingeschränkt wird. Es sind zur Abdichtung der Wand gegen Luftsauerstoff konstruktive Maßnahmen zu planen.

5. Untersuchungsmethodik

5.1 Stand der Technik

Allgemeine und spezielle Testmethoden

Bei der Beurteilung der Adsorptionseigenschaften von Aktivkohle muß man allgemeine von anwendungsorientierten Testmethoden unterscheiden. **Allgemeine Testmethoden** sind erforderlich, da eine direkte Aussage über das Adsorptionsvermögen unterschiedlicher Aktivkohlequalitäten allein aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften (wie z. B. Porenstruktur, Oberflächeneigenschaften) nicht möglich ist. Diese allgemeinen Methoden ermöglichen einen Vergleich von Produkten verschiedener Hersteller und den von ihnen angegebenen Daten. Auf diese Weise ist eine Vorauswahl aus der Vielzahl von verfügbaren Adsorbermaterialien für einen konkreten Anwendungsfall möglich. Beispiele für diese Methoden sind die Bestimmung der Adsorptionsisotherme von Phenol (Modellverbindung für niedermolekulare, schwächer adsorbierbare Verbindungen), von 4-Nitrophenol (stellvertretend für substituierte Aromaten wie z. B. chlorierte Phenole) und Natrium-Dodecylbenzolsulfonat (für höhermolekulare Substanzen) sowie die Bestimmung der Iodzahl (Adsorption kleiner Moleküle; Anteil der Mikroporen am Gesamtporensystem). Daneben gibt es weitere Tests für spezielle Anwendungen (Melassefaktor; Methylenblaufaktor; Chlorhalbwertlänge; Ligninsulfonsäure-Isotherme).

Neben diesen allgemeinen Testmethoden gibt es eine Reihe **von spezifischen, anwendungsbezogenen Aktivkohletests**, die dem Anwender die Beurteilung von Aktivkohlen für seine konkrete Reinigungsaufgabe erleichtern und Maßzahlen für die Auslegung und den Betrieb von Sorptionsanlagen liefern (vgl. [KW-90], [UniK-79], [SONT-85]). Dazu gehört die Bestimmung von Gesamtisothermen unter Verwendung von Summenparametern als Konzentrationsmaß, die die organische Gesamtbelastung charakterisieren, wie die spektrale Absorption bei 254 nm (SAK254) oder der Gehalt an gelöstem organisch gebundenem Kohlenstoff (DOC). Es wird außerdem empfohlen, den Einfluß der organischen Substanz auf die Sorptionskapazität der Kohle für die interessierenden Einzelsubstanzen zu untersuchen. Die Auswirkung der konkurrierenden Adsorption (gegenseitige Adsorptionsbeeinflussung) kann durch Aufnahme der Adsorptionsisothermen der interessierenden Schadstoffe in Gegenwart der organischen Grundbelastung bestimmt werden. Beispiele für Versuchsdurchführung und -auswertung sind in [UniK-79] angegeben.

Bestimmung adsorptionskinetischer Kenngrößen

Wichtig für die Beurteilung der Eignung einer Adsorbiermaterials sind dessen adsorptionskinetische Kenngrößen einschließlich der Stoffübergangsprozesse (aus der freien Lösung zu den Adsorptionsplätzen der äußeren und inneren Kohleoberfläche) als der i. a. langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte für die Adsorption (wegen der zur Verfügung stehenden Kontaktzeiten zwischen Sorptivlösung und Aktivkohle). Die Ermittlung adsorptionskinetischer Kenngrößen und die Beurteilung des Betriebsverhaltens von Aktivkohleanlagen ist nicht einfach. Sie setzt die Kenntnis einer Reihe physikalischer Parameter voraus, gründet sich auf vereinfachende Modellvorstellungen und erfordert einen erheblichen Rechenaufwand. Die Durchführung der experimentellen Bestimmung von Kinetik-Kenngrößen und deren rechnerische Ermittlung sowie deren Auswirkung auf den Adsorptionsprozeß sind in ausführlicher Form in [UniK-79] beschrieben.

Aussagen über das kinetische Verhalten von Aktivkohlen gegenüber Mehrstoffsystemen lassen sich durch Filterversuche (Säulenversuche) gewinnen. Beim Einsatz von Korn- oder Formkohle in Aktivkohlefiltern wird das Filterverhalten neben der Adsorbierarbeit der Sorptive – ein Maß dafür ist die Adsorptionsisotherme – sehr stark vom kinetischen Verhalten der Sorptiv-Aktivkohlepaarung bestimmt. Ein Maß für die Filterwirksamkeit sind die Konzentrationsprofile im Filter oder die Durchbruchkurve des Filters. Diese werden definiert als die Änderung der Konzentration der Sorptivlösung in Abhängigkeit von der Höhe der Filterschicht zu einem bestimmten Zeitpunkt bzw. als zeitliche Änderung der Sorptivkonzentration an einer bestimmten Stelle im Filter. In vielen praktischen Einsatzfällen mit adsorptiv zu entfernenden Stoffgemischen in schwankenden Konzentrationen spielen auch Verdrängungs- und Chromatographieeffekte eine Rolle, deren Kinetik dann ebenso von Interesse ist.

Bestimmung des Beladungszustandes und der extrahierbaren Stoffe

Jede Aktivkohle hat je nach Rohstoff und Herstellungsprozeß (bei der Frischkohle) bzw. Beaufschlagung und Reaktivierung (bei der reaktivierten Kohle) einen gewissen Anteil an extrahierbaren Stoffen organischer und anorganischer Natur.

Bei den reaktiven Aktivkohlen ist der Anteil sowohl an organischen als auch anorganischen extrahierbaren Verbindungen ein wichtiges Gütekriterium. Das extrahierbare organische Material setzt sich dabei aus organischen Verbindungen zusammen, die bei der Reaktivierung nicht entfernt oder nur unvollständig verkocht werden. Bestimmte organische Chlorverbindungen sind bei der Reaktivierung schwierig vollständig von der Aktivkohle zu entfernen. Restbeladungen geben Auskunft über die Qualität der Reaktivierung. Ein Gehalt an extrahierbaren Stoffen hat unter Umständen Einfluß auf die Lage der Adsorptionsisothermen bzw. auf die Adsorptionseigenschaften. Ferner kann die Gefahr bestehen, daß diese Substanzen an das aufzubereitende Wasser abgegeben werden.

Eisen- und Manganoxide sowie anorganische Salze werden bei der Aschebestimmung miterfaßt. Diese Stoffe können eine Veränderung der Adsorptionsleistung bewirken und unter Umständen an das Wasser abgegeben werden. Zur Beurteilung einzelner Chargen und der verschiedenen Reaktivats sollten mehrere Vergleichsmuster derselben Frischkohle hinzugezogen werden.

Versuchsfilter

Versuchsfilter als verkleinertes Modell größerer Anlagen können als Basis zur Planung neuer Anlagen, zum Vergleich unterschiedlicher Aktivkohlen und im Sinne eines begleitenden Untersuchungsprogrammes für bestehende Anlagen betrieben werden. Hier interessieren vor allem

- das Durchbruchverhalten der Wasserinhaltsstoffe und
- der Einfluß von Betriebsbedingungen auf den Adsorptionsprozeß.

Der Einsatz **gekörnter Aktivkohle** in parallelbetriebenen Versuchsfiltern ermöglicht den direkten Vergleich verschiedener Aktivkohlesorten. Mit diesen Versuchsfiltern können unter praxisnahen Betriebsbedingungen direkte Aussagen zur Aufbereitungswirksamkeit dieser Verfahrensstufe gewonnen werden. Unter diesen Voraussetzungen liegen die Laufzeiten der Versuchsfilter in der gleichen Größenordnung wie diejenigen einer Großanlage.

Der Einsatz von **pulverförmiger Aktivkohle** in Versuchsfiltern (Pulverkohle-Einlagerungsfiltration, Anschwemmfilter) ermöglicht Aussagen zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten von organischen Wasserinhaltsstoffen und den Vergleich von Pulverkohlen für diese speziellen Anwendungszwecke. Der Vorteil dieser Versuchsfilter ist die geringe einzusetzende Kohlemenge, was sehr kurze Filterlaufzeiten zur Folge hat. Unter diesen Bedingungen können biologische Prozesse weitestgehend vernachlässigt werden. Die mit solchen Filtern erhaltenen Ergebnisse können nicht ohne weiteres auf andere Verfahren der Anwendung von Pulverkohlen oder auf Kornkohlefilter übertragen werden.

5.2 Methodik der ausgeführten Laborversuche

Nach Auswahl der beiden Aktivkohlematerialien anhand der technischen Daten für die Adsorbermaterialien und der Kenntnis der Zusammensetzung der Kontamination erfolgten die Untersuchungen in zwei Stufen. In der **ersten Stufe** wurde in klassischen Batchtests (Schüttelversuche) die Gesamtisotherme des kontaminierten Grundwassers (Hy WükRi 1/98 MP) auf Basis des Parameters DOC ermittelt. Außerdem wurden in dieser Stufe die Einzelisothermen ausgewählter Kontaminanten (nach Dotierung als Gemisch in gering kontaminiertes Grundwasser aus dem Untersuchungsgebiet) bestimmt. Die Auswahl der zu untersuchenden Verbindungen erfolgte nach vorhandener Konzentration (Hauptkontaminante) und - sofern Daten bekannt waren – aufgrund toxikologischer Relevanz. In der **zweiten Stufe** wurden mit beiden Adsorbermaterialien Säulenversuche zur Bestimmung des Durchbruchverhaltens (Versuchsfilter) durchgeführt.

5.2.1 Ermittlung der Gesamtisotherme für die Sorption an den Aktivkohlen

Bestimmung der Adsorptionskinetik

Zunächst wurden orientierende Untersuchungen zur Bestimmung der Adsorptionskinetik für die beiden ausgewählten Adsorbermaterialien (GAC 830, ROW 0,8 Supra; Fa. NORIT) durchgeführt. Hierzu wurden gleichen Mengen der beiden Adsorbermaterialien gleiche Volumina der kontaminierten Probe Hy WükRi 1a/98 MP zugegeben. Wegen der Alkalinität

der Kohleadsorber [NORIT-95] erfolgte zur Einhaltung des Proben-pH-Wertes in jeden Ansatz eine Zugabe von 2,5 % Phosphorsäure. Das hierfür notwendige Säurevolumen wurde am Ende des mehrstündigen Schüttelversuches (über eine Titration auf den Proben-pH-Wert) ermittelt.

Die Bestimmung der Adsorptionskinetik erfolgte, indem mehrere Parallelansätze für beide Aktivkohlen sofort, nach 66 h, 90 h und 114 h Über-Kopf-Schütteln analysiert wurden. Über den ermittelten DOC-Gehalt in der Lösung wurde dann (unter Berücksichtigung der geringen Verminderung der DOC-Konzentration in Blindansätzen ohne Kohlezugabe) auf den an den Kohlematerialien sorbierten Anteil geschlossen.

Ermittlung der Gesamtiotherme

Die Ermittlung der Gesamtiotherme (auf Basis der Molkonzentration an DOC) erfolgt zweckmäßigerweise durch Dosieren verschiedener Adsorbensmengen zur Wasserprobe (d. h. zur kontaminierten Probe Hy WükRi 1a/98 MP) [KW-90]. Die luftblasenfrei gefüllten Probengefäße wurden 92 h bei Raumtemperatur langsam geschüttelt (über Kopf). Nach Absetzen erfolgte Filtration und Analyse des DOC.

5.2.2 Ermittlung der Isothermen für die Sorption ausgewählter Schadstoffe an den Aktivkohlen

Auf Basis der ermittelten Gesamtiotherme (DOC) wurde die Aufnahme der Einzelisothermen geplant. Hierbei wurde experimentell in gleicher Weise vorgegangen, wie bei der Ermittlung der Gesamtiotherme: einige der in den GC-MS-Untersuchungen der Probe Hy WükRi 1a/98 MP nachgewiesenen Hauptkontaminanten (s. Tabelle 5.2-1) wurden *im Gemisch* zu der Wasserprobe aus der Meßstelle Hy WükRi 4/98 OP (ohne Zusatz: DOC 7,4 mg/l) dotiert, unterschiedlichen Massen von Aktivkohle zugesetzt und die luftblasenfrei verschlossenen Gefäße über 90 h über Kopf geschüttelt. Ebenso wie bei der Bestimmung der Gesamtiotherme wurde der pH-Wert mittels verdünnter Phosphorsäure so eingestellt, daß trotz der basischen Wirkung der Aktivkohle der Proben-pH-Wert in etwa erhalten blieb.

Tabelle 5.2-1: Zusammenstellung verschiedenen Eigenschaften [SGI-93], [SLT-89] der im Gemisch zugesetzten Verbindungen

Verbindung	Formel	CAS-Nr.	M	L _w (20 °C)	lg K _{ow}	aT
			g/mol	mg/l		mg/l
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	91-20-3	128	30 / 32	3,01/ 3,33 / 3,37/ 3,45	24,1
1-Methylnaphthalin	C ₁₁ H ₁₀	90-12-0	142	25,4	k.A.	13
Indan	C ₉ H ₁₀	496-11-7	118	k.A.	k.A.	k.A.
Inden	C ₉ H ₈	95-13-6	116	k.A.	2,92	k.A.
Chinolin	C ₉ H ₇ N	91-22-5	129	60000	2,03 / 2,06	28,5

Indol	C ₈ H ₇ N	120-72-9	117	k.A.	2,00 / 2,14 / 2,25	k.A.
2,4,6-Trimethylphenol	C ₉ H ₁₂ O	527-60-6	136	k.A.	k.A.	0,3
2,4-Dimethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	105-67-9	122	17000	k.A.	8,4 ... 18

- (k.A.: keine Angaben)
- lg K_{OW} Logarithmus des Oktanol-Wasser-Koeffizienten
- L_W ... Löslichkeit in Wasser
- aT ... akute Toxizität (meist Daphnientest)

Die Auswahl der näher zu untersuchenden Verbindungen erfolgte auf Basis der gaschromatografischen Analyse der Probe Hy WükRi 1a/98 MP (vgl. Anlage 5) und verfügbarer Daten zur Toxizität (vgl. Tab. 5.2-1).

5.2.3 Durchführung der Säulenversuche

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Gesamtiosterme (DOC) wurden zur Planung der Säulenversuche genutzt: Dabei wurde von folgenden Randbedingungen ausgegangen:

- 5- bis 10%ige Beladung der Adsorbentmaterialien,
- vollständige Sorption des in der Probe Hy WükRi 1a/98 MP vorhandenen DOC (ca. 30 mg/l),
- Volumenstrom (0,37 ml/min bzw. 22 ml/h),
- verfügbares Probenvolumen und verbleibende Restlaufzeit des Projektes.

Die Säulen hatten folgende Abmaße:

- ROW-Säule:
 - \varnothing_i = 1,14 cm
 - l = 12,9 cm
 - V = 12,9 cm³
- GAC-Säule:
 - \varnothing_i = 0,82 cm
 - l = 18 cm
 - V = 9,5 cm³

Bei einem Einsatz von 5 g ergibt sich damit eine Schüttdichte von 388 mg/cm³ für die ROW-Kohle bzw. von 526 mg/cm³ für die GAC-Kohle.

Leider lagen vom Hersteller keine Angaben zur Dichte der Adsorbentmaterialien vor. Andere Hersteller geben je nach Modifikation wahre Dichten zwischen 1,45 g/cm³ bis 2,3 g/cm³ an, die Dichte des Graphits liegt zwischen 2,1 g/cm³ und 2,3 g/cm³. Eigene experimentelle Bestimmungen der Dichten ergab für ROW einen Wert von 2,120 g/cm³ und für GAC von 2,135 g/cm³. Legt man diese Werte zugrunde, bewegt sich das gesamte Porenvolumen in der ROW-Säule bei etwa 10,5 ml, bei der GAC-Säule bei 6,7 ml (d. h. Gesamtporosität von 81 % bzw. 70 %), wobei nicht bekannt ist, wie hoch der Anteil der durchströmten Porosität ist. Diese wird daher in Analogie zu Sedimenten über die Korngröße empirisch zu 30 % (des

Säulenvolumens) abgeschätzt. Daraus ergibt sich bei Einhaltung des eingestellten Flusses von 22 ml/h eine Kontaktzeit von 6 h (ROW) bzw. von 8 h (GAC).

Über die Partikelgröße läßt sich nach dem Zähl-Wäge-Verfahren die äußere Adsorbensoberfläche bestimmen. Bei der Berechnung wurde für die ROW-Kohle ein Zylinder mit einer mittleren Länge von 4 mm und für die GAC eine Kugelform zugrunde gelegt. Aus dieser Berechnung ergeben sich für die Säulenfüllung der ROW-Kohle 71 cm² und für die der GAC-Kohle 127 cm².

Jeweils am Säuleneingang und -ausgang wurde die Aktivkohleschicht mit etwas Glaswolle abgedeckt. Beide Säulen wurden von unten nach oben bei etwa 10 C durchströmt. Unter Beachtung der obigen Randbedingungen ergab sich bei der Planung eine voraussichtliche Laufzeit von etwa 26 d (5 % Beladung, Durchsatz von 8,1 l) bzw. 51 d (10 % Beladung, Durchsatz von 16,2 l). Eine Veränderung des pH-Wertes im Zulauf erfolgte nicht.

Unmittelbar hinter dem Säuleneende wurde mittels gasdichter Glasgefäße (Gläschen für gaschromatographische Dampfdruckanalyse) eine Gasfalle konstruiert, um ggf. flüchtige Verbindungen ohne Verlust zu erfassen. Dahinter wurde nochmals ein geschlossenes Gefäß angeordnet sowie ein weiteres Gefäß zum Auffangen größerer Volumina (zur Extraktion und GC-MS-Analyse). Der Wechsel des Zulaufgefäßes erfolgte wöchentlich, der der Probengefäße im Ablauf erfolgte i. d. R. täglich mit Temperaturmessung, Auslitern der Volumina, Geruchsprobe und Analyse des pH-Wertes.

6. Ergebnisse

6.1 Ermittlung der Gesamtisotherme für die Sorption an den Aktivkohlen

Zum Problem der DOC-Hintergrundkonzentration

Ein hoher Gehalt an natürlichen organischen Kolloiden (natürlicher organischer Hintergrund; z. B. Humin- und Fulvinsäuren, Karbonsäuren u. a.) verringert die Laufzeit von Adsorbentmaterialien, da diese Inhaltsstoffe mit den organischen Kontaminationen um die Austauschplätze konkurrieren. Zur näheren Bestimmung der Zusammensetzung des natürlichen organischen Hintergrundes wurden an einer Probe aus der nur gering organisch kontaminierten Meßstelle Hy WükRi 4/98 OP fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Mit Hilfe dieser Messungen kann abgeschätzt werden, daß der gemessene DOC (7,4 mg/l) zu etwa einem Viertel aus huminsäureartigen Bestandteilen (z. B. Humin- und Fulvinsäuren) besteht. Es besteht folglich Klärungsbedarf, woraus sich der verbleibende Teil des DOC zusammensetzt (nichtfluoreszierende natürliche Verbindungen, wie Karbonsäuren, Polysaccharide u. ä. oder Kontamination).

Andererseits läßt sich zeigen (s. Anlagen 2, 3), daß in der kontaminierten Probe nur ein Teil des gemessenen DOC (ca. 10 mg/l) aus den analysierten Verbindungen (BTEX, PAK, Kohlenwasserstoffe, Phenole) und dem in der Meßstelle Hy WükRi 4/98 OP festgestellten DOC-Hintergrundwert erklärt werden kann. Die GC-MS-Untersuchungen der kontaminierten

Probe (Hy WükRi 1A/98) (s. Anlage 4) beweisen, daß neben Naphthalin zahlreiche weitere Verbindungen im mg/l-Bereich (z. B. Methylnaphthalin, Chinolin, Indan, Inden, verschiedene Alkylphenole) vorliegen. In zukünftige Untersuchungen ist daher unbedingt erforderlich, das Stoffspektrum um wenigsten diese Hauptkontaminanten zu erweitern.

Ergebnisse der Bestimmung der Adsorptionskinetik

Die Adsorbentmaterialien weisen einen basischen Charakter auf, d. h. im Kontakt mit Wasser steigt der pH-Wert an. In Abbildung 6.1-1 ist zu erkennen, daß sich innerhalb von etwa 5 h ein konstanter pH-Wert einstellt. Durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Phosphorsäure nach Einstellung des konstanten pH-Wertes wurde das für eine Einhaltung des Grundwasser-pH-Wertes notwendige Säurevolumen ermittelt und in allen Ansätzen der Isothermen-Bestimmungen zugegeben. Durch pH-Messung nach Abschluß der Schüttelversuche wurde nachgewiesen, daß der pH-Wert des verwendeten Grundwassers über die Versuchsdauer hinweg erhalten blieb.

Wie aus Abbildung 6.1-2 ersichtlich, stellt sich das Sorptionsgleichgewicht für beide Adsorber nach etwa 90 h ein.

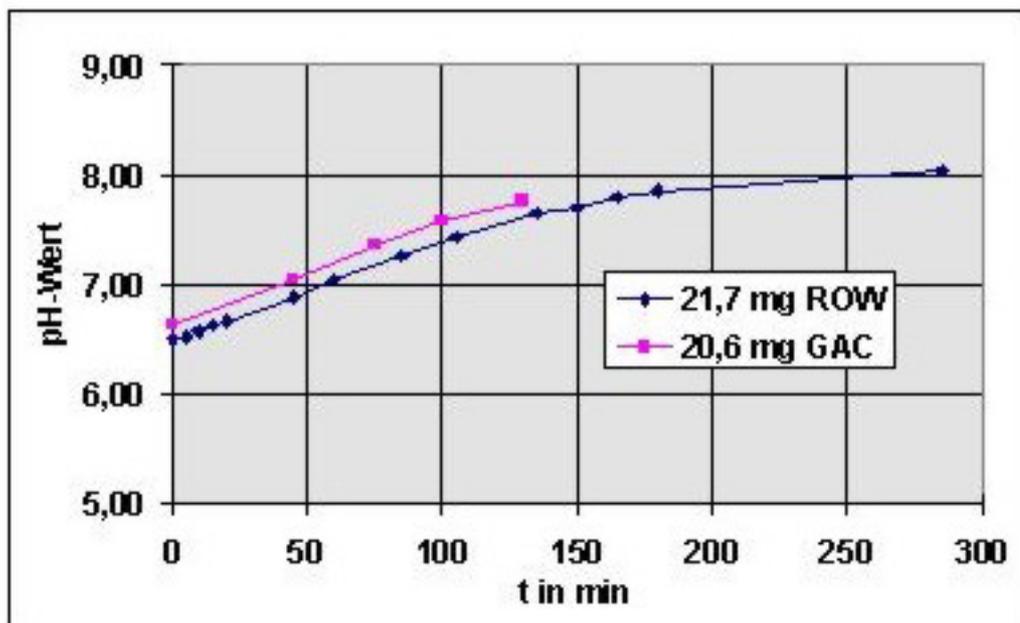


Abb. 6.1-1: Einfluß der basischen Oberflächen der Kohlematerialien auf den pH-Wert in der Probe Hy WükRi 4/98 OP (1922/99)

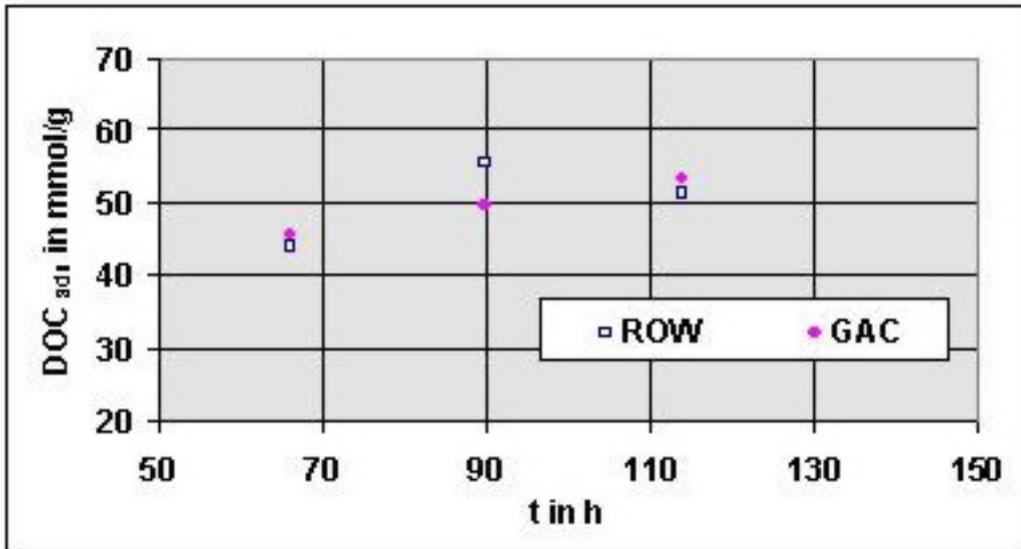


Abb. 6.1-2: Bestimmung der Adsorptionskinetik für die Sorption von gelösten organischen Verbindungen ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bestimmung der Gesamtisotherme

Die Bestimmung der Gesamtisotherme erfolgte auf Basis des Summenparameters DOC. Festgestellt werden konnte eine Sorption, die zwischen 3,8 % und 24,7 % (ROW) bzw. zwischen 3,9 % und 22 % Beladung (GAC) liegt und relativ gut (Korrelationskoeffizienten 0,95 bzw. 0,96) durch die Beziehung nach FREUNDLICH (Gl. 1) beschrieben werden kann (s. Abb. 6.1-3; GG ... Gleichgewicht):

(Gl. 1)

$$a_{GG} = k \cdot c_{GG}^n$$

Linearisierung:

(Gl. 2)

$$\lg a_{GG} = \lg k + n \cdot \lg c_{GG}$$

Tabelle 6.1-1: Zusammenstellung der Daten für die Gesamtisotherme (Basis: DOC); k und n: Konstanten der FREUNDLICH-Isotherme, R^2 : Korrelationskoeffizient der linearen Regression nach Linearisierung (Gl.2)

Aktivkohle	lg k	k	n	R^2
ROW	1,37	23,4	0,42	0,95
GAC	1,22	16,6	0,41	0,96

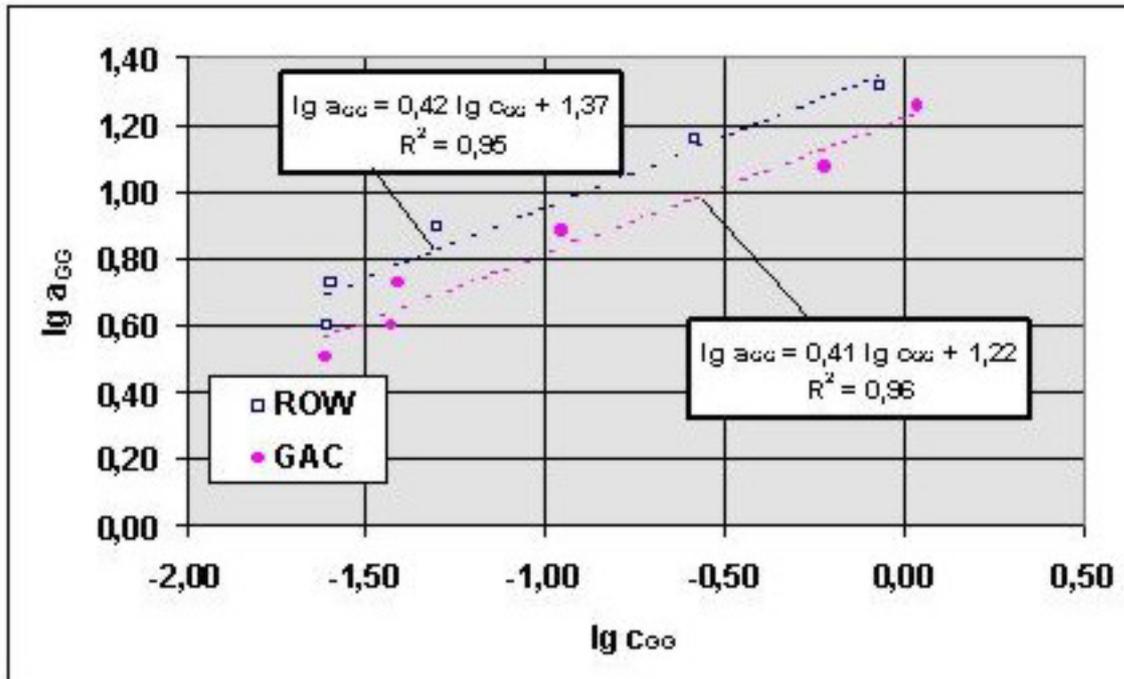


Abb. 6.1-3: Ergebnis der Sorptionsuntersuchungen zur Ermittlung der Gesamtiosterme (DOC) für die Probe Hy WükRi 1a/98 MP mittels statischer Batchtests an den beiden Aktivkohlen ROW und GAC (20±2 °C); c, a – Gleichgewichtskonzentration in der Lösung (mmol/l) bzw. am Feststoff (mmol/g)

Die LANGMUIR-Beziehung gibt die experimentellen Befunde nur mangelhaft wieder.

Von den beiden Aktivkohlen erweist sich die ROW als geringfügig besser: Die maximale Beladung an organisch gebundenem Kohlenstoff betrug hier 24,7 %, bei der gekörnten Kohle (GAC) 22,0 %. Trotz schonender Umwälzung wurde allerdings ein teilweiser Zerfall der Adsorberpartikel festgestellt, der bei der stäbchenförmigen Aktivkohle ROW stärker ausgeprägt war. Die damit verbundene Vergrößerung der aktiven Oberfläche muß bei der Diskussion der Ergebnisse beachtet werden - insbesondere auch im Vergleich zu den Ergebnissen der Säulenversuche.

Die erhaltenen Koeffizienten sind typisch für die Sorption relativ gut wasserlöslicher organischer Verbindungen (z. B. monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Alkohole) an Aktivkohlen, die zur Entfernung von organischen Kontaminationen aus Wasser und Abwasser eingesetzt werden [KW-90, S.115f].

6.2 Ermittlung der Isothermen für die Sorption ausgewählter Schadstoffe an den Aktivkohlen

Parallel zur Analyse der Einzelkomponenten mittels GC-MS erfolgte die DOC-Analyse zur Bestimmung der Gesamtiosterme. In Abbildung 6.2-1 werden die Ergebnisse beider Sorptionsuntersuchungen („Versuchsreihen“) auf Basis der DOC-Messungen (unter Verwendung des Grundwassers Hy WükRi 1a/98 MP einerseits und des mit

Einzelverbindungen im Gemisch dotierten Hy WükRi 4/98 OP andererseits) zusammengefaßt.

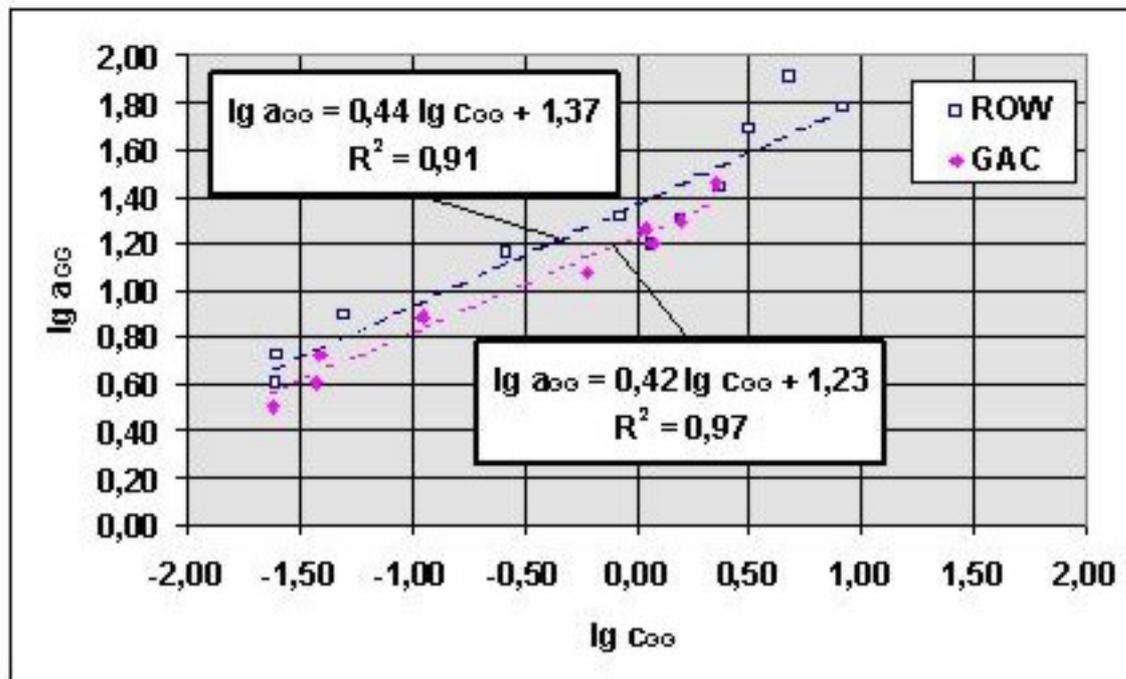


Abb. 6.2-1: Zusammenfassung der Ergebnisse der beiden Sorptionsuntersuchungen zur Ermittlung der Gesamtisotherme (DOC) mittels klassischer Batchtests an den Aktivkohlen ROW und GAC ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$); c, a: Gleichgewichtskonzentration in der Lösung (mmol/l) bzw. am Feststoff (mmol/g)

Die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen unter Verwendung der Einzelverbindungen lassen sich prinzipiell in die erste Versuchsreihe einordnen (vgl. in Abb. 6.2-1: ROW die oberen sechs Punkte; GAC die oberen drei Punkte). Werden nur die Ergebnisse der Versuchsreihe mit Dotierung ausgewertet, so erhält man abweichende Werte für die Koeffizienten k und n Sorption nach FREUNDLICH (Gl. 1 und 2; s.Tab. 6.2-1). Die höheren n-Werte für die zweite Versuchsreihe zeigen ein ungünstigeres Sorptionsverhalten an ($n > 1 =$ „ungünstige“ Isotherme). Dieses Verhalten ist erwartungsgemäß, da ein höherer DOC-Gehalt nur aus einigen wenigen Verbindungen gebildet wird.

Tabelle 6.2-1: Gesamtisotherme (Basis: DOC-Konzentration in mmol/l bzw. mmol/g; beide Versuchsreihen) im Vergleich zur Gesamtisotherme nur der zweiten Versuchsreihe (mit Dotierung der Einzelverbindungen als Gemisch); k und n: Konstanten der FREUNDLICH-Isotherme, R^2 : Korrelationskoeffizient der linearen Regression nach Linearisierung (Gl.2)

Aktivkohle	Daten der Versuchsreihe	lg k	k	n	R^2
ROW	beide	1,37	23,4	0,44	0,91
	nur Dotierung	1,08	12,0	1,2	0,98
GAC	beide	1,22	16,6	0,41	0,97
	nur Dotierung	1,05	11,2	1,4	0,90

Tabelle 6.2-2: Gruppenisothermen für die Verbindungen der Gruppe 1 und 2 (Basis: Konzentration in $\mu\text{mol/l}$ bzw. $\mu\text{mol/g}$); k und n: Konstanten der FREUNDLICH-Isotherme, R^2 : Korrelationskoeffizient der linearen Regression nach Linearisierung (Gl.2)

Aktivkohle	Gruppe	Verbindungen	lg k	k	n	R^2
ROW	1	Chinolin, Indol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,4-Dimethylphenol	1,76	57,5	0,30	0,90
	2	Naphthalen, 1-Methyl-naphthalen, Indan, Inden	0,60	4,0	1,15	0,53
GAC	1	Chinolin, Indol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,4-Dimethylphenol	1,52	33,1	0,50	0,88
	2	Naphthalen, 1-Methyl-naphthalen, Indan, Inden	0,31	2,0	1,46	0,80

Betrachtet man die Ergebnisse für die einzelnen, im Gemisch dotierten acht Verbindungen, so lassen sie sich in zwei Gruppen (an beiden Aktivkohlen) einteilen (vgl. Abb. 5). Die erste Gruppe wird gebildet durch die beiden N-haltigen (Chinolin, Indol) und die beiden O-haltigen Verbindungen (2,4,6-Trimethylphenol, 2,4-Dimethylphenol), die zweite Gruppe durch die beiden Aromaten (Naphthalen, 1-Methylnaphthalen) und die beiden kondensierten Kohlenwasserstoffe (Indan, Inden). Die Verbindungen beider Gruppen weisen einen unterschiedlichen Bereich der Wasserlöslichkeit (Gruppe 1: im g/l-, Gruppe 2 im mg/l-Bereich; vgl. Tab. 5.2-1) auf.

Aufgrund der großen Ähnlichkeit im Verhalten der Verbindungen in jeder Gruppe bietet sich an, jeweils für die Verbindungen einer Gruppe eine gemeinsame Isotherme zu berechnen (Tab. 6.2-2).

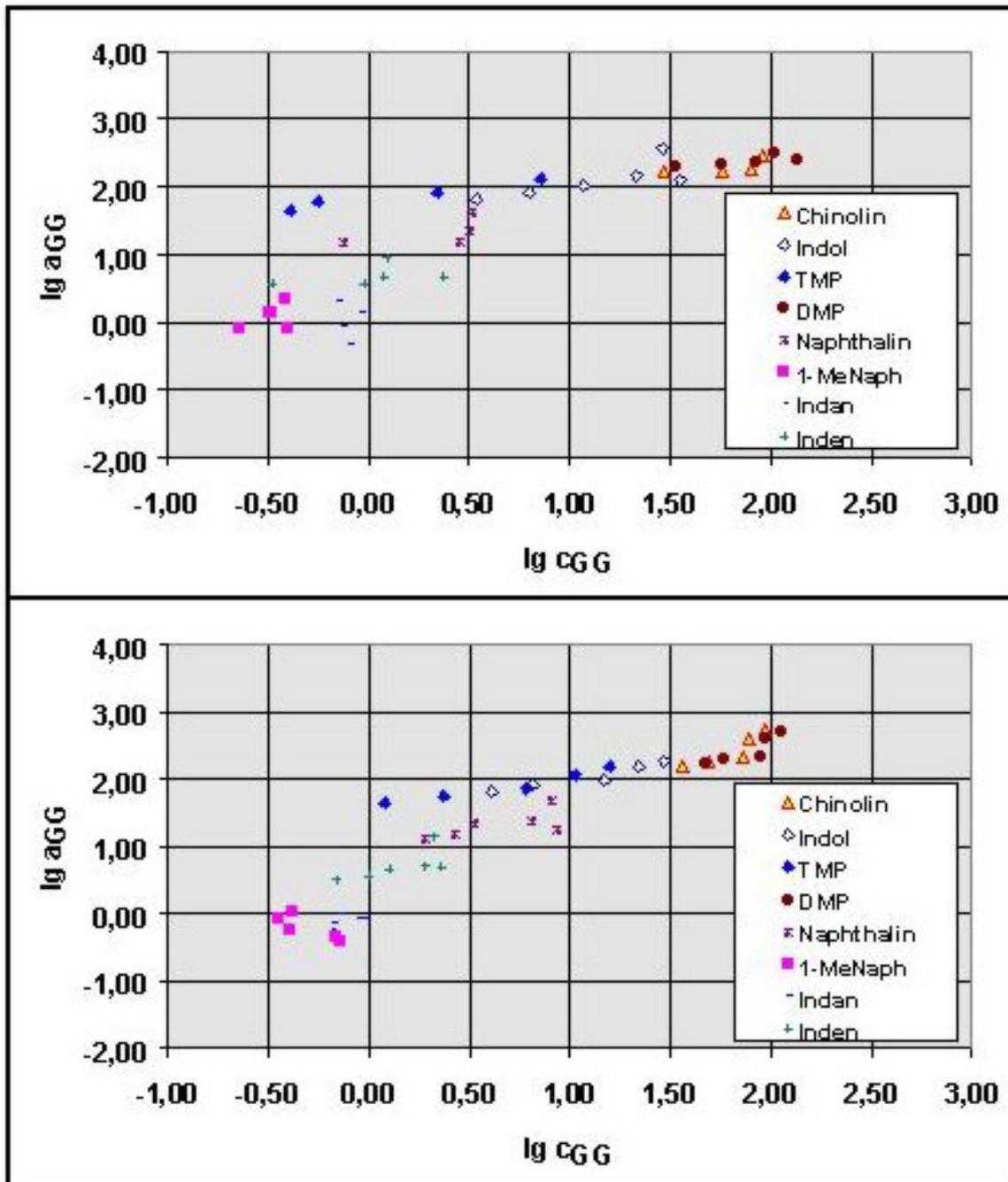


Abb. 6.2-2: Isothermen der Einzelverbindungen; Zugabe im Gemisch, Bestimmung mittels statischer Batchtests an den Aktivkohlen ROW (oben) und GAC (unten) bei $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; c, a: Gleichgewichtskonzentration in der Lösung ($\mu\text{mol/l}$) bzw. am Feststoff ($\mu\text{mol/g}$)

Die Berechnungen der linearen Regression für die schlechter sorbierende zweite Gruppe weisen an beiden Kohlen eine geringere Korrelation auf. Die Ursache hierfür liegt in der größeren Streuung der Ergebnisse. Es wird daher empfohlen, die Untersuchungen für diese Gruppe von Verbindungen zur Verifizierung der Ergebnisse mit niedrigeren Ausgangskonzentrationen zu wiederholen.

Die für die gemeinsame Isotherme der besser sorbierenden Verbindungen (erste Gruppe) erhaltenen FREUNDLICH-Koeffizienten liegen in einem Bereich, der typisch für die Sorption relativ gut wasserlöslicher Verbindungen an Aktivkohle ist [KW-90, S.114].

In jedem Fall wird deutlich, daß die Auslegung der Adsorberwände durch das Sorptionsverhalten (und die Konzentration) der schlechter sorbierenden Verbindungen bestimmt wird. So liegt nach den ermittelten Isothermen bei gleicher Konzentration in der Gleichgewichtslösung von 0,5 - 1,0 µmol/l die erreichbare Beladung der Aktivkohlen im Falle der besser sorbierenden Verbindungen im Bereich von 0,5 %, dagegen bei den am schlechtesten sorbierenden Verbindungen Indan und 1-Methylnaphthalen bei etwa 0,01 %.

6.3 Ergebnisse der Säulenversuche

Die Erfassung der Temperatur über den Gesamtverlauf bestätigte, daß die Säulenversuche bei temperaturkonstanten Bedingungen ($11,7 \pm 0,8 \text{ °C}$) durchgeführt wurden.

Da der Volumenstrom nach ca. 5 - 6 l auf etwa die Hälfte des eingestellten Wertes absank, wurden die Säulen geöffnet und der Glaswolle-Stopfen erneuert (Pfeile in Abb. 6.3-1). Wegen des erneuten Abfalles des Durchflusses wurde die Glaswolle nochmals ersetzt. Es ist deutlich zu erkennen, daß diese Maßnahme in geringerem Maß als nach dem ersten Wechsel zum Erfolg führte. Als Ursache hierfür kommen sowohl Ablagerungen ungelöster Partikel in Betracht (der Zulauf wurde zwecks Vermeidung von Verlusten flüchtiger Verbindungen nicht membranfiltriert) als auch eine Fällung von Eisenhydroxiden (vgl. Diskussion der Ergebnisse).

Wie in Abbildung 6.3-2 dargestellt, unterscheiden sich die am Säulenauslauf beider Säulen gemessenen pH-Werte. Am Säulenauslauf der ROW-Säule wird der aus dem Vorversuch bekannte pH-Wert (vor der Säurezugabe, vgl. Abb. 6.1-1) gemessen, dagegen bei der GAC-Säule ein etwas niedrigerer, für die Sorption möglicherweise günstigerer pH-Wert. Außerdem ist der niedrigere pH-Wert auch günstiger hinsichtlich der Vermeidung von Hydroxid-Fällungen.

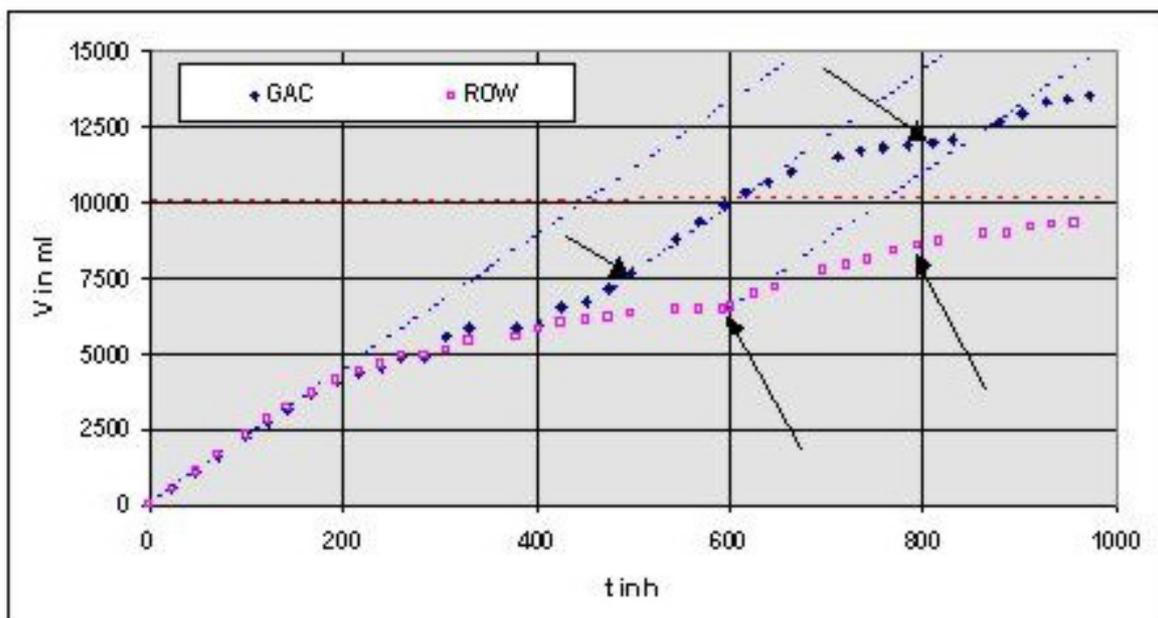


Abb. 6.3-1: Durchflußverhalten der beiden Säulen über die Gesamtlaufzeit hinweg, Pfeile: Öffnen der Säulen und Wechsel der Glaswolle am Säuleneingang, gestrichelte Waagerechte: bei vollständiger DOC-Sorption notwendiges Volumen bis zum Erreichen des Säulendurchbruches, gestrichelte Schrägen entsprechen dem Volumenstrom ohne Verminderung durch Verstopfungen

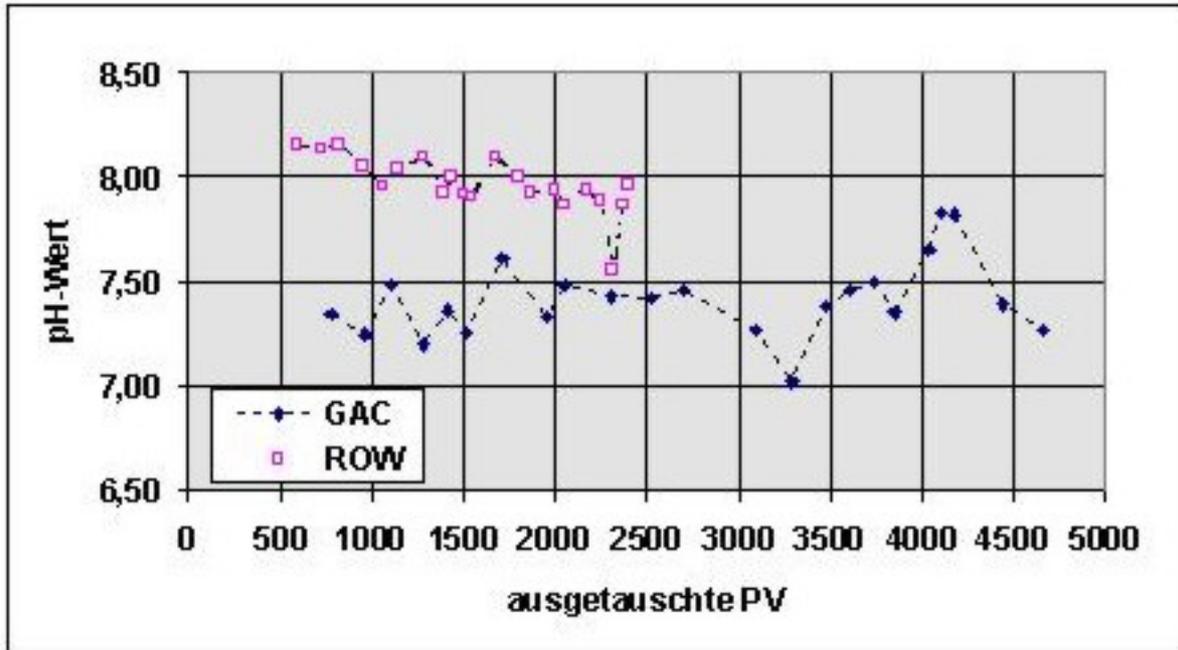


Abb. 6.3-2: Verlauf der pH-Werte im Säulenauslauf, die Porenvolumina wurden zu 4 ml (ROW) und 3 ml (GAC) abgeschätzt

Die DOC-Analysenergebnisse im Ablauf (ROW: durchschnittlich $1,6 \pm 0,8$ mg/l; GAC: $0,9 \pm 0,6$) zeigen eine nahezu vollständige Sorption des DOC im gesamten Versuchsabschnitt und bestätigen damit eine der Grundannahmen für die Planung der Versuche. Die etwas höhere Eliminierungsrate bei GAC resultiert aus der höheren äußeren Adsorberoberfläche und der höheren Kontaktzeit sowie aus dem der Sorption möglicherweise günstigeren pH-Wert.

Wie die Ergebnisse der gaschromatographischen Messungen der verschiedenen Probenahmebehälter im Säulenauslauf zeigen, erfolgt bei keiner der beiden Säulen ein Durchbruch bis zum Abbruch der Versuche. Unter Berücksichtigung der im Zulauf sowie im Ablauf beider Säulen gemessenen DOC-Konzentrationen ergibt sich eine durchschnittliche DOC-Eliminierung von 20-30 mg/l. Über die insgesamt durch die Säulen geflossenen Volumina kann deren **Beladung zum Zeitpunkt des Abbruchs** der Versuche für die ROW-Säule zu $4,1 \pm 1\%$ (9,3 l) und für die GAC-Säule zu $6,4 \pm 1,5\%$ (13,5 l) **abgeschätzt** werden.

Kurz vor Abbruch der Säulenversuche wurden aus dem Zulauf und den beiden Abläufen Proben für die Bestimmung der Toxizität mittels Leuchtbakterientests entnommen. Nach diesen Ergebnissen (Tab. 6.3-1) wird durch beide Aktivkohlen die im Zulauf vorhandene erhebliche Toxizität beseitigt.

Tabelle 6.3-1: Ergebnisse der Leuchtbakterientests (DIN 38412-L34)

Probe	V _{Ablauf} in l	DOC in mg/l	G _L	Wertung
Zulauf	-	19	> 64	sehr toxisch
Ablauf ROW	9,3	1,4	1	nicht toxisch
Ablauf GAC	13,5	0,77	1	nicht toxisch

Eine Fluoreszenzuntersuchung in der letzten Probe des GAC-Säulenablaufes beweist, daß die Huminanteile in der Probe durch die Aktivkohlen ebenfalls - und zwar nahezu vollständig - zurückgehalten werden. (Konzentration < 0,5 mg/l Huminsäure) - zurückgehalten werden.

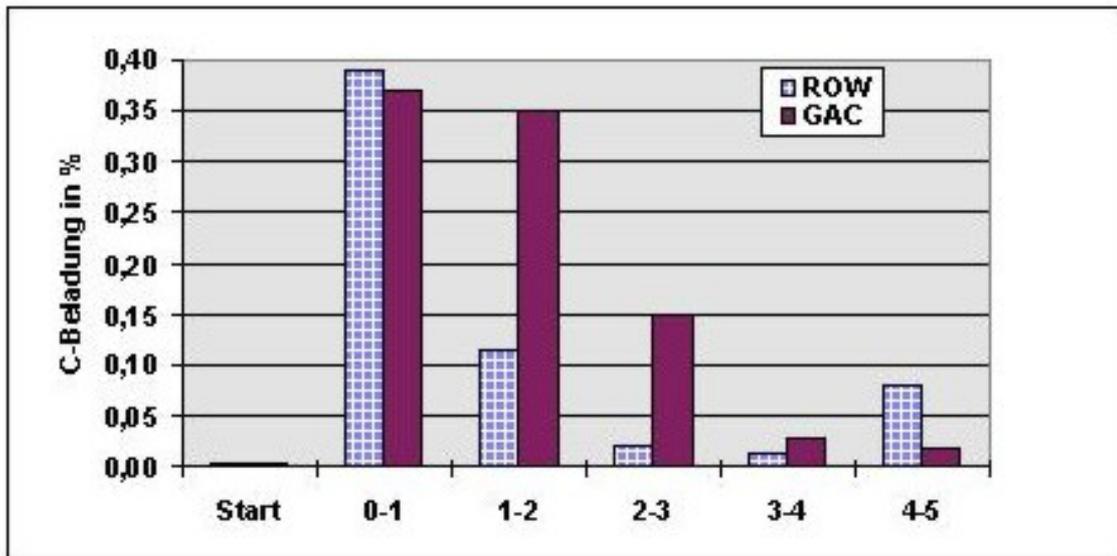


Abb. 6.3-3: Kohlenstoff-Beladung der schichtenweise nach Abbruch der Versuche entnommenen Säulenmaterialien (0-1 Säulenbeginn; 4-5 Säulenablauf) im Vergleich mit dem Ausgangszustand (Start)

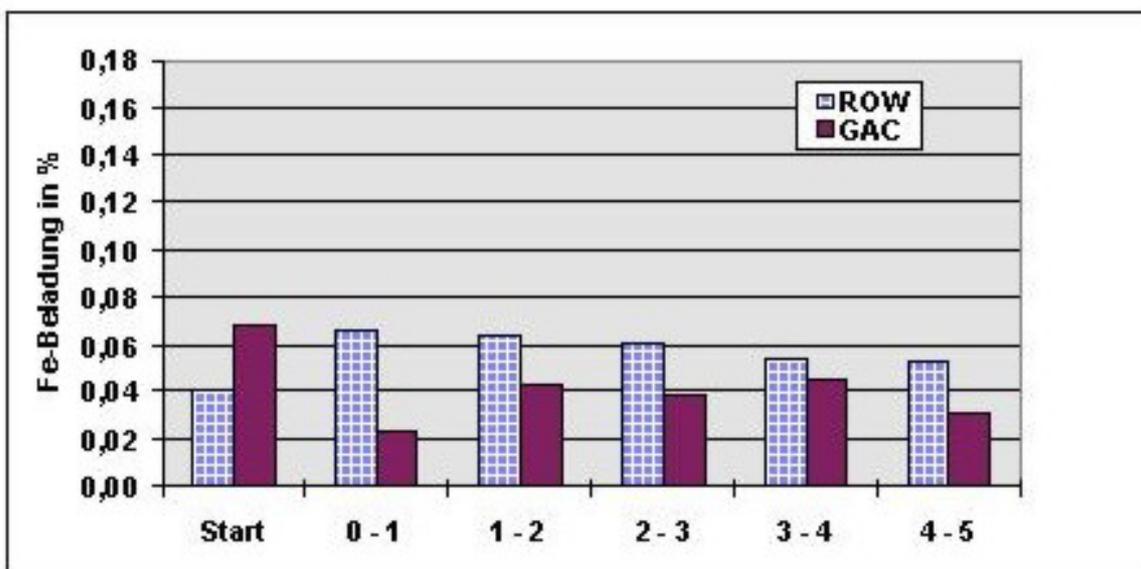


Abb. 6.3-4: Eisengehalte in den sauren Extrakten der schichtenweise entnommenen Säulenmaterialien (0 - 1 Säulenanzug; 4 - 5 Säulenablauf) im Vergleich mit dem Ausgangszustand (Start)

Nach Abbruch der Säulenversuche erfolgte eine schichtenweiser Ausbau (fünf Schichten á 1 g Kohle) des Säulenmaterials. Jede Schicht wurde in vier Teilproben aufgeteilt. Zur Bestimmung des sorbierten DOC wurde eine Teilprobe jeweils mit Deionat, mit verdünnter Phosphorsäure sowie mit 0,01 M Natriumhydroxidlösung eluiert (2 h über Kopf). Die verbliebene Teilprobe wurde für die GC-MS-Bestimmung mittels Cyclohexan (250 mg + 1,5 ml; 2 h; Horizontalschüttler) extrahiert und ohne weitere Anreicherung analysiert.

Die Ergebnisse der Kohlenstoffanalyse weisen die höchste Ausbeute im basischen Extrakt auf, diese werden daher im weiteren diskutiert. In Übereinstimmung mit dem Ausbleiben eines Säulendurchbruches zeigt sich eine in Fließrichtung abnehmende Beladung der Säulenabschnitte, wobei auch im letzten Abschnitt eine höhere Beladung vorliegt als im Ausgangszustand. Die Kohlenstoffbeladung beider Säulen liegt im ersten Teil der Säule unterhalb 0,4 % und unterhalb 0,2 % in der zweiten Hälfte der Säule (Abb. 6.3-3) und damit erheblich niedriger (im Mittel um den Faktor 34 bzw. 36) als die auf Basis der nachgewiesenen durchschnittlichen DOC-Eliminierung kalkulierten Beladungen. Für diese Diskrepanz gibt es mehrere Erklärungen:

- Keines der eingesetzten Elutionsmittel ist geeignet, die sorbierten Verbindungen vollständig zu eluieren.
- Die Sorption an den Aktivkohlen läuft zum überwiegenden Teil an der inneren Oberfläche (ca. 1000 m²/g) ab, die der zweistündigen Elution nicht oder nur teilweise zugänglich ist.
- Ein Teil der sorbierten Verbindungen wird biologisch abgebaut.

Unter der Voraussetzung, daß kein biologischer Abbau aufgetreten ist und durch das Elutionsmittel stets der gleiche Anteil des gesamten, sorbierten Kohlenstoffs erfaßt wird, kann abgeschätzt werden, daß zum Zeitpunkt des Versuchsabbruchs die ROW-Säule zu etwa einem Drittel und die GAC-Säule zu etwa der Hälfte ausgelastet war. Dies bedeutet, daß für die Auslegung der Adsorber für beide Materialien mit einer Beladung an Kohlenstoff von maximal 10 - 12 % ausgegangen werden kann.

Im phosphorsauren Extrakt der Aktivkohlen-schichten wurde außerdem der Eisengehalt analysiert. Der Vergleich mit dem Ausgangszustand (Abb. 6.3-4) zeigt eine gegenüber dem Ausgangszustand nur geringfügige Erhöhung der Eisengehalte in der ROW-Säule, während in der GAC-Säule keine Erhöhung feststellbar ist. Hieraus lassen sich zwei Schlußfolgerungen ziehen:

- Die Säule mit dem höheren pH-Wert im Ablauf (ROW-Säule) weist eine größere Anreicherung von Eisen auf. Dies ist ein Hinweis auf einen rein chemischen Mechanismus der Fällung.
- Die dominante Ursache der Herabsetzung des Durchflusses in den Säulen ist nicht die Ausfällung von Eisenhydroxiden, sondern ein Zusetzen durch ungelöste Substanz.

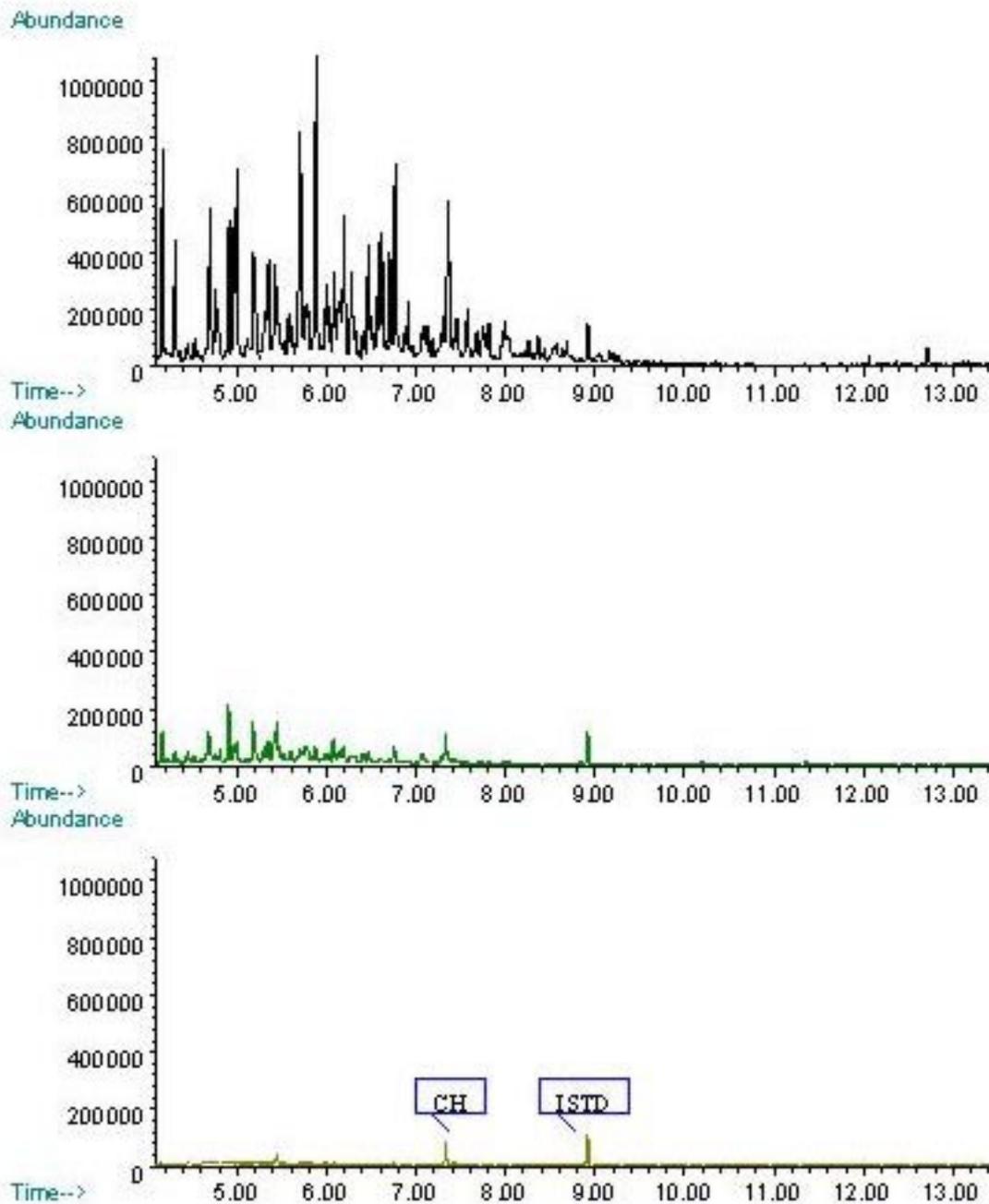


Abb. 6.3-5: Totalionenchromatogramme der GAC-Säulenextrakte (von oben nach unten: erstes bis drittes Fünftel); 250 mg Kohle+1,5 ml Cyclohexan (CH: Verunreinigungen des Cyclohexans; ISTD: Interner Standard)

Die Cyclohexan-Extrakte der ROW-Kohle konnten wegen des in Schwebelagerung verbleibenden Abriebs von Aktivkohle-Partikeln nicht vermessen werden. Aus den GC-MS-Messungen der GAC-Extrakte ergibt sich das gleiche Bild einer abfallenden Beladung in Richtung Säulenauslauf wie in den Kohlenstoffanalysen festgestellt (Abb. 6.3-5). Bei diesen Analysen ist ganz eindeutig zu erkennen, daß erste Spurenverunreinigungen (eine nicht identifizierbare cyclische Verbindung) diese Schicht erreicht haben. Auch hieraus ergibt sich in Übereinstimmung mit den Kohlenstoffanalysen eine etwa zur Hälfte erreichte Auslastung der GAC-Säule. Bei denjenigen Verbindungen, die im zweiten Fünftel der GAC-Säule

nachweisbar sind, handelt es sich überwiegend um heterocyclischen Verbindungen (z. B. Benzonitril, Benzofuran), Alkylphenole (z. B. Methyl- und Dimethylphenol) und cyclische Verbindungen (z. T. sauerstoffenthaltende, wie Cycloheptanon).

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

7.1 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Das angewendete zweistufige Versuchskonzept zur orientierenden Untersuchung der beiden ausgewählten Adsorbentmaterialien hat sich als sinnvoll, zeitsparend und kostengünstig erwiesen. Die in beiden Untersuchungsstufen erzielten Ergebnisse sind schlüssig und ergänzen einander in der Bewertung der untersuchten Materialien. Somit sind beide Versuchsstufen unverzichtbar - klassische Batchtests zur näherungsweise Ermittlung der Isothermen und der maximalen Beladung unter optimalen Bedingungen sowie die Säulenversuche unter praxisnahen Bedingungen -, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Das Konzept ist prinzipiell auch auf andere, ähnliche Fragestellungen (z. B. mit anderen Kontaminanten oder Adsorbentmaterialien) anwendbar.

Die wichtigsten Ergebnisse sollen im folgenden zusammengefaßt werden:

1. **Beide** ausgewählten **Aktivkohleadsorber** sind für die Sorption der in den untersuchten Wässern vorliegenden Kontamination **prinzipiell geeignet**. Es konnten keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Kohlen festgestellt werden. Nach den Ergebnisse der klassischen Batchtests wird für die ROW-Kohle eine etwas höhere Beladung erreicht, während in den Säulenversuchen die GAC-Kohle eine höhere Eliminierungsrate aufweist.
2. Sowohl für die **Gesamtisotherme** (auf Basis des DOC) als auch für die **Einzelisothermen** der in einem Gemisch (einer unkontaminierten Grundwasserprobe aus dem Untersuchungsgebiet) zugesetzten Hauptkontaminanten wurde eine Sorption festgestellt, die durch die **FREUNDLICH-Beziehung** hinreichend genau beschrieben werden kann. Die gefundenen FREUNDLICH-Koeffizienten k und n liegen für die Gesamtisotherme in einem Bereich, der typisch ist für die Sorption relativ gut wasserlöslicher Verbindungen an Aktivkohle.
3. Die untersuchten **Hauptkontaminanten** lassen sich hinsichtlich des Sorptionsverhaltens in **zwei Gruppen** einteilen: einerseits die relativ gut wasserlösliche Verbindungen mit guter Adsorption, andererseits die schlecht wasserlöslichen Verbindungen mit schlechter Adsorption.
4. Die **Einsatzzeit des Aktivkohleadsorbers** wird **durch die Konzentration** und das **Sorptionsverhalten der am schlechtesten sorbierenden Verbindungen** bestimmt. Die erreichbare Beladung der Aktivkohlen liegt nach den ermittelten Isothermen im unteren Konzentrationsbereich der Gleichgewichtslösung (0,5 - 1,0 $\mu\text{mol/l}$) in der Gruppe der besser sorbierenden Verbindungen im Bereich von 0,5 %, dagegen bei den am schlechtesten sorbierenden Verbindungen Indan und 1-Methylnaphthalen nur bei etwa 0,01 %.

5. Die an beiden Aktivkohlen durchgeführten **Säulenversuche** (Filtertests) bestätigen, daß hinsichtlich des DOC eine **Beladung** der Adsorber **von 10 bis 12 %** erreicht werden kann. Sie zeigen jedoch auch, daß die Einsatzzeit eines Aktivkohleadsorbers neben der Sorption der am schlechtesten sorbierenden Verbindungen (s. Punkt 4) noch von anderen Effekten bestimmt wird: Eine **Erhöhung der Kontaktzeit** (langsamerer Durchfluß) und ein **biologischer Abbau** innerhalb des Adsorbers **können die Einsatzzeit verlängern**; dagegen können **hydraulische Probleme** einen vorzeitigen Austausch des Adsorbers erforderlich machen. Angesichts des sehr hohen Eisengehaltes im organisch kontaminierten Grundwasser (9 mg/l) ist die Gefahr einer **Verockerung** als hoch einzuschätzen. Diese Belegung der Adsorbtoberfläche durch Eisenoxidhydroxide ist dabei nicht nur auf biochemischen Weg, sondern wegen der basischen Aktivkohlenoberflächen **auch auf rein chemischem Weg** möglich.
6. Das nach den Leuchtbakterientests als **sehr toxisch** einzustufende Grundwasser der Meßstelle Hy WükRi 1a/98 MP ist bei Verlassen der Adsorbierschicht **nicht mehr toxisch** (Auslastung der Adsorbierschicht: ROW ca. 1/3, GAC ca. 1/2). Damit ist der analytische Befund auch nach toxikologischen Kriterien abgesichert.

7.2 Schlußfolgerungen für Bemessung und Betrieb der hydraulischen reaktiven Wand

An Hand der aufgemessenen Sorptionsisothermen sollen nachfolgend Betrachtungen zur Einsetzbarkeit und Wirtschaftlichkeit der getesteten Adsorbieren gemacht werden. Im einzelnen soll dabei die

- Wirtschaftlichkeit der getesteten Materialien und
- die Frage des schadherdnahen oder schadherdfernen Standortes der Filterstränge

beleuchtet werden.

Als kritischer Schadstoff wurde Naphthalin angesetzt, da für diesen Stoff aus die geringste Sorptionskapazität aus der EPA-Liste für PAK vorliegt. Für die nicht in der EPA-Liste enthaltenenen Stoffe (z. B. Indan, 1-Methylnaphtalen) werden diese Untersuchungen derzeit nicht ausgeführt, da hierfür nur die im Rahmen des vorliegenden Berichts gewonnenen Meßwerte zur Verfügung stehen.

Abb. 7.2-1 zeigt die Sorptionsisothermen für Naphthalin an den untersuchten Aktivkohlen ROW 0,8 und GAC 830.

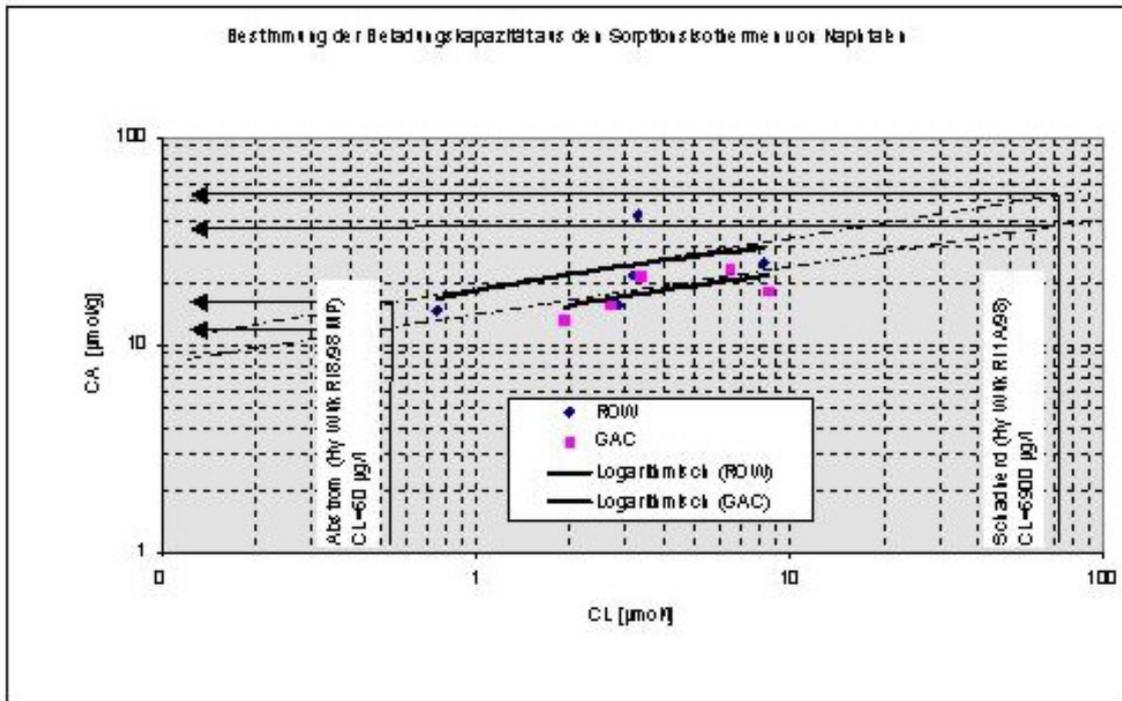


Abb. 7.2-1: Bestimmung der Beladungskapazität für Naphthalin für Wasser mit unterschiedlicher Ausgangsbelastung

Aus diesen Isothermen kann die Beladungskapazität der Aktivkohlen für Naphthalin ermittelt werden. Diese wird näherungsweise der Konzentration in der Feststoffphase (C_A) gleichgesetzt. Dies ist für die Meßstelle Hy WükRi 1A/98 (vgl. Anl. 2) und die ca. 200 m abstromig gelegene Meßstelle Hy WükRi 8/98 MP (vgl. [UBV-98] in der Abbildung 7.2-1 beispielhaft mit den Pfeilen aufgezeigt.

Mittels der Sorptionsisothermen wird aus der Konzentration in der Wasserphase die dieser entsprechende Beladung der Sorbenzien ermittelt. Aus dieser ergibt sich nach der Beziehung

$$V_L = C_A / C_L \quad (7.2-1)$$

1)

das mit einer Beschickung zu reinigende schadstoffbelastete Grundwasservolumen (V_L [m^3/t]). Die Beschickungsmenge des Reaktorbauwerks wird zunächst mit einer Tonne Aktivkohle angesetzt.

Daraus kann die Laufzeit einer Anlagenbeschickung am Standort aus der Beziehung

$$t = V_L / Q \quad (7.2-2)$$

mit Q - Durchfluß durch das mit der hydraulischen reaktiven Wand erfaßte Profil

$$Q = K_f \cdot I \cdot M \cdot B \quad (7.2-3)$$

wobei

- K_f - Durchlässigkeitsbeiwert [m/s] (am Standort $K_f \approx 1 \cdot 10^{-3} m/s$)

- I - Grundwasserspiegelgefälle [-] (am Standort I $\approx 0,5 \text{ ‰}$)
- M - Grundwasserleitermächtigkeit [m] (am Standort M = 30 m).

Es sollen nachfolgend zwei Szenarien untersucht werden:

- Szenario 1: Sanierung der aus dem Schadherd und der aktuellen Hydrodynamik resultierenden Abstromfahne
- Szenario 2: Sanierung der aus der Historie der wechselnden Grundwasserfließrichtungen resultierenden Abstromfahne auf der Durchflußbreite mit nachgewiesenen Sanierungszielwertüberschreitungen ($2 \text{ } \mu\text{g/l}$).

Szenario 1

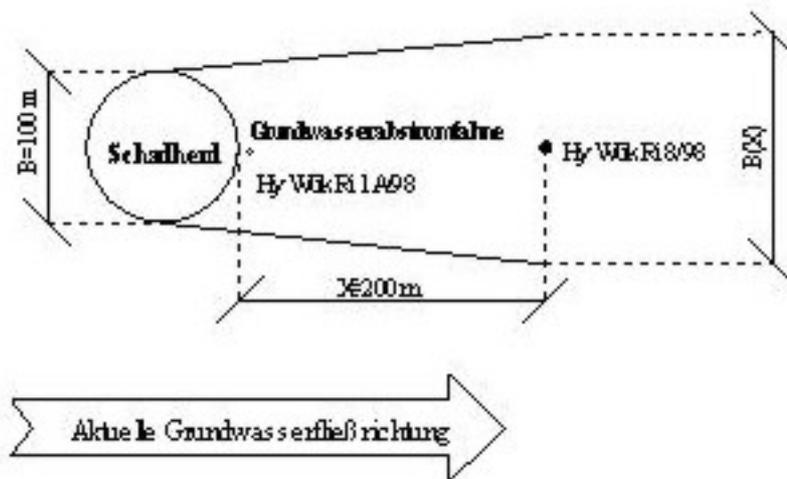


Abb. 7.2-2: Schema zu den am Standort wirksamen Durchflußbreiten

Abb. 7.2-2 zeigt die am Standort wirksamen Durchflußbreiten. Danach beträgt die Breite der Abstromfahne ($B(X)$) **bei gleichbleibender Grundwasserfließrichtung**

$$B(X) = B + \Delta X \quad (7.2-4)$$

mit B - Breite des am Schadherd durchflossenen Profils [m].

Die Vergrößerung der Durchflußbreite ergibt sich nach [LU-86] aus

(7.2-5)

$$\Delta X = X \cdot n_e \cdot \sqrt{\frac{2D_{Tr}}{X}}$$

mit n_e - durchströmtes Porenvolumen [-]

D_{Tr} - Transversale Dispersionslänge [m].

Die transversale Dispersionslänge ist maßstabsabhängig und ist bei einem Betrachtungsmaßstab von $n \cdot 100$ m nach [LU-86] mit 3 m anzusetzen.

Daraus ergeben sich die Tabelle 7.2-1 dargestellten Kenngrößen für den Materialbedarf eines mit einer Tonne beschickten Reaktorbauwerks.

Diesen liegen folgende derzeit am Markt übliche Kosten zugrunde:

- Lieferung von Aktivkohle ROW 0,8 Supra vor Ort - 6.300 DM/t (bei 1 t Abnahmemenge)
- Regenerierung von Aktivkohle ROW 0,8 Supra - 800 DM/m³, entspricht 2.318,84 DM/t bei der vom Hersteller angegebenen Dichte von 345 g/l
- Lieferung von Aktivkohle GAC 830 vor Ort - 6.100 DM/t (bei 1 t Abnahmemenge)
- Regenerierung von Aktivkohle GAC 830 - 800 DM/m³, entspricht 1.739,13 DM/t bei der vom Hersteller angegebenen Dichte von 460 g/l.

Tabelle 7.2-1: Kenngrößen des Materialeinsatzes von Szenario 1

	Ort	Schadherd		Abstrom	
		ROW 0,8 Supra	GAC 830	ROW 0,8 Supra	GAC 830
1.	Schadstoffkonzentration im GW [$\mu\text{g/l}$]	6.900		60	
2.	Schadstoffkonzentration im GW [$\mu\text{mol/l}$]	53,91		0,47	
3.	Beladungskapazität für Naphtalen [$\mu\text{mol/g}$]	52	37	17	11
4.	Beladungskapazität für Naphtalen [g/t]	6.656	4.736	2.176	1.408
5.	Zu reinigende GW-Menge [m ³ /t]	965	686	36.267	23.467
6.	Durchflußbreite [m]	100	100	109	109
7.	Tägliche Durchflußmenge [m ³ /d]	129,6	129,6	140,823689 2	140,823689 2
8.	Laufzeit einer Beschickung mit 1 t [d]	7,44	5,30	257,53	166,64
9.	Anzahl der Regenerierungszyklen pro Jahr [1/a]	49,04	68,92	1,42	2,19
10.	Kosten für die Erstbeschickung mit 1 t	6.300,00 DM	6.100,00 DM	6.300,00 DM	6.100,00 DM
11.	Kosten die Regenerierung für 1 t	2.318,84 DM	1.739,13 DM	2.318,84 DM	1.739,13 DM
12.	Jährliche Kosten für die	113.711,54	119.858,11	3.286,49 DM	3.809,34 DM

	Regenerierung	DM	DM		
13.	Kosten für 10 Jahre Laufzeit bei 5% Kapitaldienst für die Erstbeschickung	1.146.565,3 8 DM	1.207.731,0 8 DM	42.314,86 DM	47.243,36 DM

Szenario 2

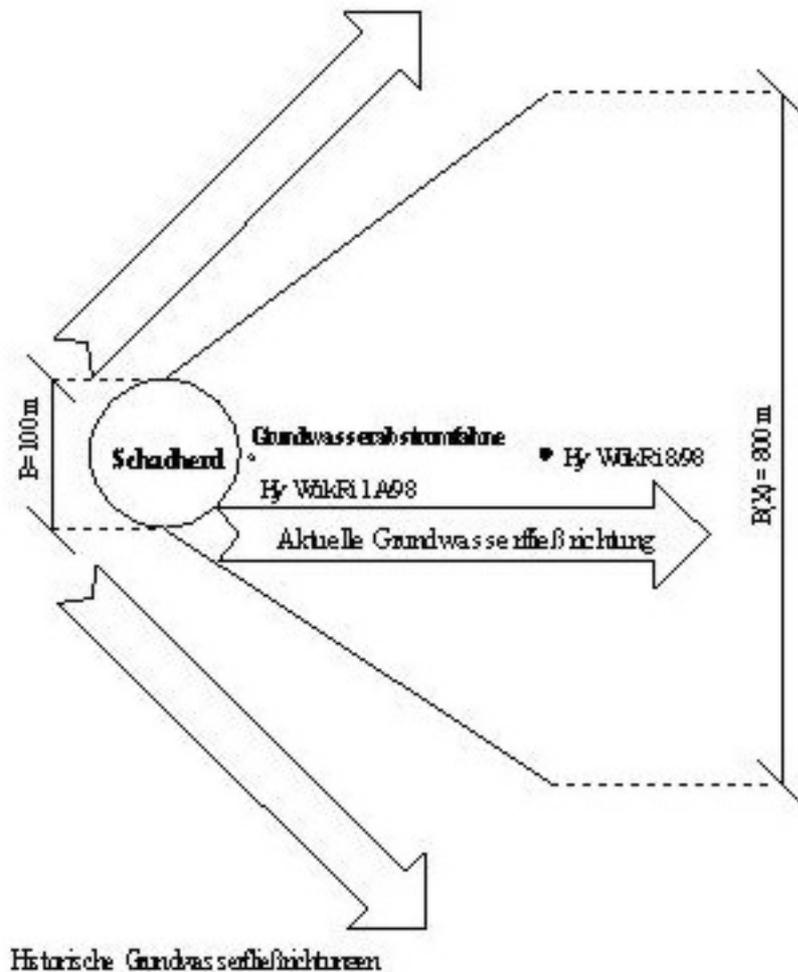


Abb. 7.2-3: Abstrombreiten im Ergebnis verschiedener historischer Grundwasserfließrichtungen

Im Szenario 2 soll der Einfluß der verschiedenen historischen Fließrichtungen auf den Materialeinsatz betrachtet werden. Dieses geht davon aus, daß die in der Historie mehrfach wechselnden Grundwasserfließrichtungen zu einer ca. 800 m breiten Abstromfahne mit Überschreitung des Sanierungszielwertes im Grundwasser von 2 µg/l führten (vgl. Abb. 7.2-3, [UBV-98]). Diese soll nun mit der hydraulischen reaktiven Wand gefaßt werden.

Dabei ergeben sich die in Tabelle 7.2-2 dargestellten Kenngrößen.

Tabelle 7.2-2: Kenngrößen des Materialeinsatzes von Szenario 2

	Schadherd	Abstrom
--	-----------	---------

		ROW 0,8 Supra	GAC 830	ROW 0,8 Supra	GAC 830
1.	Schadstoffkonzentration im GW [$\mu\text{g/l}$]	6900		60	
2.	Schadstoffkonzentration im GW [$\mu\text{mol/l}$]	53,91		0,47	
3.	Beladungskapazität für Naphtalen [$\mu\text{mol/g}$]	52	37	17	11
4.	Beladungskapazität für Naphtalen [g/t]	6.656	4.736	2.176	1.408
5.	Zu reinigende GW-Menge [m^3/t]	965	686	36.267	23.467
6.	Durchflußbreite [m]	100	100	800	800
7.	Tägliche Durchflußmenge [m^3/d]	129,6	129,6	1036,8	1036,8
8.	Laufzeit einer Beschickung mit 1 t [d]	7,44	5,30	34,98	22,63
9.	Anzahl der Regenerierungszyklen pro Jahr [1/a]	49,04	68,92	10,43	16,13
10.	Kosten für die Erstbeschickung mit 1 t	6.300,00 DM	6.100,00 DM	6.300,00 DM	6.100,00 DM
11.	Kosten die Regenerierung für 1 t	2.318,84 DM	1.739,13 DM	2.318,84 DM	1.739,13 DM
12.	Jährliche Kosten für die Regenerierung	113.711,54 DM	119.858,11 DM	24.196,42 DM	28.045,85 DM
13.	Kosten für 10 Jahre Laufzeit bei 5% Kapitaldienst für die Erstbeschickung	1.146.565,38 DM	1.207.731,08 DM	251.414,19 DM	289.608,50 DM

Im Vergleich dieser Szenarien können folgende Aussagen gemacht werden:

- In allen zugrunde gelegten Szenarien fällt die ökonomische Bewertung des Produktes ROW 0,8 Supra günstiger aus. Diese Aktivkohle hat bei einem höheren Beschaffungspreis eine größere Beladungskapazität, die sich günstig auf die Betriebskosten auswirkt. Hierzu muß jedoch angemerkt werden, daß diese Kostenunterschiede geringer als 10 % sind und durch Schwankungen am Markt ausgeglichen werden können.
- Die reine ökonomische Betrachtung des Einsatzes von Adsorbermaterialien auf Grundlage der tatsächlich im Feld beobachteten Meßwerte suggeriert, daß eine nicht unmittelbar am Standort erfolgende Installation der Grundwasserreinigung bedeutend wirtschaftlicher ist. Selbst bei einer Fassungsbreite von 800 m zeigt die Kostenstruktur des Einsatzes von Adsorbermaterialien noch bedeutende Vorteile.

Dieser Vorteil resultiert in erster Linie daraus, daß bei den zu sanierenden Stoffen die Konzentrationen im Abstrom wesentlich geringer sind als es durch die mit der hydrodynamischen Dispersion induzierten Verdünnung erklärbar wäre. Für diese Konzentrationen und damit verbundenen wirtschaftlichen Vorteile sind vielmehr Prozesse der natürlichen Selbstreinigung ("Natural Attenuation") im anstehenden Grundwasserleiter verantwortlich.

- Diesem zunächst offensichtlichen wirtschaftlichen Vorteil beim Einsatz von Adsorbentmaterialien müssen aber folgende Argumente entgegen gestellt werden:
- Bei der Positionierung der Grundwasserreinigung im weiteren Abstrom sind die Filterelemente für eine größere Fassungsgröße auszulegen. Damit sind Mehrkosten bei der Investition für die technische Anlage zu berücksichtigen. Bei Beschränkung der Auslegung auf die unter Szenario 1 begründete Durchflußbreite, die nur auf der hydrodynamischen Dispersion basiert, muß ein hydrodynamisches Risiko bezüglich möglicherweise wechselnder Grundwasserfließrichtungen in Kauf genommen werden.
- Die mit einer im weiteren Abstrom zu fassende größere Durchflußbreite impliziert das Risiko, daß Wasser von unterschiedlichem hydrogeochemischen Typ miteinander in den Filterelementen oder im Reaktorbauwerk miteinander vermischt werden. Dadurch können die in den Säulenversuchen beobachteten Verockerungsprozesse zusätzlich induziert werden, die nachteilige Auswirkungen auf die Filterstabilität und damit für die Wirtschaftlichkeit haben.
- Bei einer schadherdfernen Installation der Grundwasserreinigung wird bewußt ein Abschnitt des Grundwasserleiters für Selbstreinigungsprozesse von hochkontaminiertem Grundwasser "geopfert". Im Sinne des vorsorgenden Grundwasserschutzes ist aber eine Selbstreinigung von schwächer kontaminiertem Grundwasser mit weniger Risiken behaftet. Es sollte aus diesem Grunde erwogen werden, mit höheren Sanierungszielwerten den am Standort nachgewiesenen Selbstreinigungsprozessen Rechnung zu tragen.
- Es wird deshalb im Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen keine Stellungnahme zugunsten einer schadherdfernen Anordnung der Grundwasserreinigung abgegeben. Diese Frage ist im Zuge weiterführender Arbeiten (vgl. Kap. 7.3) erneut zu betrachten.

7.3 Empfehlungen für weiterführende Arbeiten

Die vorliegenden Ergebnisse dieser Untersuchung orientierenden Charakters geben wertvolle Hinweise für weitere Untersuchungen, die im Zusammenhang mit der Planung für einen Feldeinsatz notwendig sind. Vor einem Pilottest im Feld muß im Labormaßstab eine Optimierung der Verfahrensparameter für die Sorption erfolgen.

Mit Hilfe von Säulenversuchen muß dabei geklärt werden,

- inwieweit eine Vermeidung von Sauerstoffzutritt (Verzögerung/Vermeidung des biochemischen Wegs der Verockerung) den Einfluß der Betriebszeit des Adsorbens begünstigt,
- inwieweit eine pH-Abhängigkeit der Betriebszeit vorliegt und
- inwieweit ein biologischer Abbau (mit/ohne Sauerstoffzutritt) innerhalb der Säulen stattfindet.

Diese genannten Untersuchungsziele werden wesentliche Steuergrößen für die Langzeitstabilität des Filterprozesses bestimmt.

Wegen des breit gefächerten Stoffspektrums einerseits und der Komplexität der im Adsorber ablaufenden Prozesse andererseits wird zur Vermeidung von Fehlinterpretationen die Bestimmung eines integralen Parameters (Toxizitätstest, wie z. B. Leuchtbakterientest) neben chemischen Analysen als notwendig erachtet.

Es wird empfohlen, diese Versuche wegen der Ähnlichkeit des Verhaltens nur noch mit einem der beiden Aktivkohlematerialien - und zwar mit der GAC 830 - weiterzuführen. Dieses Material weist, wie die Filtertests beweisen, eine höhere Eliminierungsrate auf und reagiert weniger stark basisch als die ROW-Kohle, wodurch eine Fällung von im Grundwasser in erheblichem Maße enthaltenem Eisen weniger wahrscheinlich ist.

Bei der Planung derartiger Anlagen sind frühzeitig Betrachtungen zum natürlichen Abbau der Problemstoffe im Grundwasserleiter vorzunehmen.

Weiterführende Arbeiten zur hydraulischen reaktiven Wand am Standort Wülknitz sollten folgende Untersuchungen fokussieren:

- Die Grundwasserreinigung ist im Zusammenhang mit einer Förderung der natürlichen Selbstreinigungsprozessen ("Enhanced Natural Attenuation") zu untersuchen.
- Einer weiteren ökonomischen Betrachtung des Materialeinsatzes von Adsorbentien sollte die konstruktive Durchbildung der hydraulischen reaktiven Wand einschließlich deren geohydraulisch begründeter Bemessung vorgeschaltet werden, um eine komplexe Einschätzung zu ermöglichen.

8. Literaturverzeichnis

[BAL-87] Baldauf: Entfernung organischer Substanzen. In: DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 206, Eschborn, 1987

[DVGW-87] DVGW-Arbeitsblatt W 240: Beurteilung von Aktivkohlen für die Wasseraufbereitung. Ausgabe Dezember 1987

[KUNZ-92] Kunz: Behandlung von Abwasser: emissionsarme Produktverfahren, mechanisch-physikalische, biologische, chemisch-physikalische Abwasserbehandlung, technische Realisierung, rechtliche Grundlagen. 3. Aufl. Würzburg: Vogel, 1992

[KW-90] Kümmel, R.; Worch, E.: Adsorption aus wäßrigen Lösungen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990

[LU-86] Luckner, L.; Schestakow, V. M.: Migrationsprozesse im Boden und Grundwasser. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986

[MS-91] Mutschmann; Stimmelmyr: Taschenbuch Wasserversorgung. 10. Aufl., Kosmos-Verlag, Stuttgart, 1991

[NOR-87] Normann: Sorptionsverfahren. In: DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 206, Eschborn, 1987

[NORIT-95] NORIT-Aktivkohle. Druckschrift der Fa. Norit-Adsorption GmbH, Düsseldorf, 1995

[ORL-99] Orlov: Mündliche Mitteilung. Lomonossow-Universität Moskau, 1999

- [SGI-93] Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M.: Environmental Organic Chemistry. Wiley 1992, ISBN 0-471-83941-8
- [SKI-99] Projektskizze "Anwendung von Reinigungswänden für die Sanierung von Altlasten am Beispiel eines Reaktorbauwerkes mit Horizontalfiltersträngen am Standort Wülknitz im Freistaat Sachsen". Unveröff. Imprägnierwerk Wülknitz, Wülknitz, 1999
- [SLT-89] Sundström, G.; Larsson, A.; Tarkpea, M.; Creosote, in: O.Hutzinger (Hrsg.): Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3D, S. 159 - 206, 1989
- [SONT-85] Sontheimer, H; Frick, B. R.; Fettig, J.; Hörner, G.; Hubbele, C.; Zimmer, G.: Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1985
- [TVO-86] Verordnung über Trinkwasser und Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 22. Mai 1986, BGBl. I, S. 760
- [UBV-98] Integrale Altlastenerkundung Wülknitz - Streumen - Lichtensee. Unveröff., Umweltbüro GmbH Vogtland, 1998
- [UniK-79] Optimierung der Aktivkohleanwendung bei der Trinkwasseraufbereitung. Heft 12 der Veröffentlichungen des Bereiches und des Lehrstuhls für Wasserchemie am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (1979)
- [WEB-90] Altlasten: Erkennen, Bewerten, Sanieren, Springer-Verlag, Berlin, 1990