

DISS. ETH Nr. 14878

Adsorption von Kupfer aus Niederschlagsabflüssen an granuliertes Eisenhydroxid

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

MICHELE STEINER

Dipl. Ing. ETH

geboren am 14. Juni 1970

von Herzogenbuchsee (BE)

Referent: Prof. Dr. M. Boller

Korreferent: Prof. Dr. M. Jekel

Korreferent: Prof. Dr. W. Gujer

2003

Vorwort

Die Umorientierung in der Siedlungswasserwirtschaft in Bezug auf die Entwässerung der Regenwasserabflüsse aus Siedlungen wurde in den 90-er Jahren in der schweizerischen Gesetzgebung (GschVO, 1998) derart verankert, dass die ursprünglich auf einen möglichst schnellen und kanalisierten Abfluss konzipierten Systeme im Laufe der nächsten Jahre derart umgebaut werden sollen, dass ein möglichst grosser Rückhalt des Regenwassers im Siedlungsgebiet erfolgt. Dies wird durch direkte Versickerung von Dach- und Platzwasser bei den Liegenschaften oder durch Retention und direkte Einleitung in Oberflächengewässer erreicht.

Verschiedene Forschungsarbeiten zeigten allerdings, dass die Oberflächenabflüsse aus Siedlungen zumindest schubweise erhebliche Kontaminationen aufweisen. Es werden auf diese Weise neue unerwünschte und unkontrollierte Stoffströme in der Umwelt erzeugt, die als negative Nebenwirkungen der neuen Entwässerungsphilosophie in Erscheinung treten und denen es gilt, im Hinblick auf die angestrebte Nachhaltigkeit in der künftigen Siedlungswasserwirtschaft zu begegnen. Insbesondere die Wechselwirkungen des Regenwassers mit verschiedenen Dachmaterialien bewirken eine starke Anreicherung mit Schwermetallen und unerwünschten synthetischen organischen Verbindungen. In der Schweiz konzentriert sich diese Problematik hauptsächlich auf Kupferinstallationen an Aussenhüllen von Bauten.

Grundsätzlich stehen zwei Möglichkeiten offen, den diffus in die Umwelt abgegebenen Emissionen zu begegnen, nämlich die Einschränkung des Kupfereinsatzes an Bauten und die Errichtung von technischen Barrierensystemen zur lokalen Kontrolle und Aufkonzentrierung der Kupferabschwemmungen. Die vorliegende Arbeit beinhaltet im wesentlichen die technische Immobilisierung von ökotoxischen Schwermetallen aus Dach- und Fassadenwasser durch neuartige Adsorbersysteme. Mit dieser Arbeit wurden die wissenschaftlichen Grundlagen für den technischen Einsatz derartiger Adsorbersysteme in Form von Filtern aus granulierten Adsorbermaterialien zur Behandlung von schwermetallhaltigen Oberflächenabflüssen in dezentralen Versickerungs- und Reinigungsanlagen erarbeitet. Die Ergebnisse der Arbeit werden künftig zur Dimensionierung von Barrierensystemen im Bereich des praktischen Regenwassermanagements dienen. Die in der Dissertation gezeigte Machbarkeit und Leistungsfähigkeit von Adsorbersystemen haben bereits ihren Niederschlag in neuen Richtlinien der Fachwelt gefunden, die für grössere Metallanwendungen auf Dächern und Fassaden eine derartige Behandlung des Regenwassers empfehlen. Erste Anlagen in der Praxis wurden bereits erstellt und zeugen von der hohen Wirksamkeit und der Praxistauglichkeit der neuen Entwicklung.

Markus Boller, Oktober 2003

Alles fließt

Heraklit, griechischer Philosoph (ca. 540-480 v.Chr)

Dank

Ganz besonders möchte ich Markus Boller für die Leitung der Dissertation danken. Die stets offene Türe, die Diskussionen, das Vertrauen und das richtige Mass an Freiheit habe ich überaus geschätzt. Martin Jekel danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes und die Übernahme des Korreferates. Willi Gujer möchte ich für die Unterstützung, insbesondere für die kritischen Bemerkungen und Fragen im Doktorandenseminar, sowie für die Übernahme des Korreferates danken.

Für die gute Zusammenarbeit im Rahmen diverser Projekte danke ich Rudolf Mader und Christian Antener (metas), Daniel Gerber (Metron AG), Reinhard Friedli (BBL), Peter Kaufmann (HTA Burgdorf) und Anita Binz (Kantonales Hochbauamt Zürich).

Die Diskussionen mit Marco Mazzotti, Wolfgang Rauch, Peter Reichert, Laura Sigg, Fritz Stauffer und Oskar Wanner waren sehr hilfreich. Für die Unterstützung in baulichen Belangen möchte ich Jack Eugster und den Mitarbeitern der Werkstatt, und für den Support bei der Analytik Claudia Bänninger danken. Danke auch Martin Elsner für die BET- und Daniel Kobler für die Partikelanalysen. Ein spezieller Dank geht an Denis Mavrocordatos für die SEM-Analyse und die Diskussionen. Bea Frei, Ines Frenzel, Steffen Langbein und Tobias Brenner danke ich für den im Praktikum geleisteten Einsatz und Agnès Montangelo, Urs Holliger, Steffen Langbein, Hanna Wimander und Christian Jann für die wichtigen Daten und Informationen, die sie in ihren Diplomarbeiten erarbeitet haben. Für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und die Kommentare möchte ich Wouter Pronk und Kai Udert danken.

Ich danke Martin Biebow, Christian Fux, Herbert Güttinger, Steffen Langbein, Tove Larsen, Yvonne Lehnhard, Raffaele Leonetti, Max Maurer, Marc Neumann, Christoph Ort, Brigitte Pfister, Jörg Rieckermann, Leiv Rieger, Luca Rossi, Karin Rottermann, Sabine Ruckstuhl, Michi Thomann, Donald Tillman, Kai Udert, Yvonne Uhlig, Diane Weirich, Monika Zemp und allen, die mich sonst unterstützt haben.

In sehr guter Erinnerung bleiben werden mir die zahlreichen sozialen Aktivitäten wie die beiden Doktorandenklausuren, die SOLA-Staffetten, das Freiluftkino am längsten Tag des Jahres und natürlich die zahlreichen Jumbo-Jumbo-, und sonstigen hoch- oder tiefstehenden kulturellen Happenings. Die täglichen Höhen und Tiefen zu teilen war meinen Büro-Gschpönlis Thomas Hug, Stefano Gianella und Vassileios Panagiotidis vergönnt. Die geniale Atmosphäre im F41, die vielen Diskussionen über Gott und die Welt sowie die zahlreichen Spaghettinessen habe ich überaus geschätzt.

Petra, ich danke dir von Herzen für deine Unterstützung und den wertvollen Ausgleich.

Dieses Buch ist meinen Eltern gewidmet.

Zusammenfassung

Mit der neuen Siedlungsentwässerungsphilosophie sind die als unbelastet geltenden Niederschlagsabflüsse, beispielsweise von Dächern, in erster Linie zu versickern. Die Betrachtung der qualitativen Parameter zeigt allerdings, dass selbst Dachwasser sowohl bei der Versickerung, wie auch bei der Einleitung in Oberflächengewässer ein beträchtliches Belastungspotential aufweisen kann. Dies ist der Fall, wenn grosse Metallflächen an Gebäuden existieren, denn im Vergleich zur Trocken- und Nassdeposition sind die korrosionsbedingten Metallfrachten im Niederschlagsabfluss um ein Vielfaches höher. In der Schweiz trifft dies vor allem auf Kupfer zu, welches in den letzten Jahren vermehrt grossflächig an Gebäuden installiert wurde.

Bei der Versickerung wird Kupfer, abhängig von der baulichen Ausführung, unterschiedlich diffus im Oberboden oder im Sickerkörper angereichert. Dabei werden Richtwerte überschritten, welche beispielsweise die Wiederverwendung des Unterbodens nach der Nutzungsdauer des Gebäudes ohne vorgängige Aufbereitung verunmöglichen. Weiter können bei der Einleitung in kleine und mittelgrosse Fließgewässer und bei grossen zu entwässernden Kupferflächen die Einleitbedingungen nicht eingehalten werden. Aber auch bei kleineren Kupferflächen werden Konzentrationen erreicht, welche für manche Kleinstlebewesen und Fische problematisch sind. Neben der heute möglichen Verwendung von alternativen Dachmaterialien bei Neu- und Umbauten sind technische Barrierensysteme die einzige Möglichkeit, den Eintrag von hohen Kupferfrachten in die Umwelt zu reduzieren.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Eignung von granuliertem Eisenhydroxid (GEH) zur Kupferentfernung aus Niederschlagsabflüssen mit Batch- und Kolonnenexperimenten zu untersuchen sowie ein mathematisches Modell zu entwickeln, welches die Dimensionierung eines Adsorbers, beispielsweise in einer Versickerungsanlage, ermöglicht.

Die Sorptionskapazität von GEH bei typischen pH-Werten und Kupferkonzentrationen im Dachwasser, wie auch unter Einfluss der Dachwassermatrix, ist ausreichend für die technische Anwendung in der Praxis. Die Dachwasserinhaltsstoffe bewirken bei tiefen pH-Werten eine Erhöhung der Kapazität, bei höheren hingegen eine geringe Verminderung. Diese Effekte konnten als Funktion des pH-Wertes mit dem Diffuse Layer Model (DLM) abgebildet werden. Dazu wurden je ein Ligand für eine Kupferkomplexierung in Lösung sowie für eine Oberflächenkomplexierung eingeführt.

Der Stofftransport ist der kinetische Flaschenhals der Kupfersorption. Die Limitierungen betreffen dabei den Transport an die Kornoberfläche, welcher primär von der Filtergeschwindigkeit sowie der Oberflächenladung abhängig ist, und den Transport ins Korninnere. Beide Prozesse sind beim praktischen Einsatz von zentraler Bedeutung, denn es konnte gezeigt werden, dass bei einem Grossteil der Regenereignisse die Kupferfracht vor allem an den oberflächennahen, leicht erreichbaren Sorptionsplätzen sorbiert werden kann, wobei der Stofftransport an die Oberfläche limitierend ist. Während des darauf folgenden

Trockenintervalls wird die Beladung durch den Stofftransport im Korninnern ausgeglichen, was zur Regeneration der oberflächennahen Sorptionsplätze führt.

Diese Transportprozesse konnten mit einem Modell für gesättigte Porenströmung und einer Erweiterung des Two Region Model (TRM) abgebildet werden. Die Erweiterung umfasst einen filtergeschwindigkeitsabhängigen Stofftransport an die Kornoberfläche sowie den Stofftransport im immobilen Porenraum. Zur Modellierung der Experimente sind jeweils nur vier Parameter zu bestimmen. Die Modellanwendung unter Berücksichtigung des dynamischen Frachtanfalls im Ablauf eines 100 m² grossen Kupferdaches und einer Retention zeigt, dass die Schichthöhe und die Filtergeschwindigkeit als Funktion des Überstaus die zentralen Faktoren der Dimensionierung einer Adsorbenschicht für den praktischen Einsatz sind. Werden diese optimiert, kann mit einer Schichthöhe von 0.75 m und einem GEH Volumen von 37 Litern ein frachtspezifischer Wirkungsgrad von 78-90 % während 5 Jahren berechnet werden.

Ein ähnlich hoher Wirkungsgrad von über 95 % konnte im grosstechnischen Einsatz einer GEH-Kalk Schicht in einem Sickerstreifen zum Rückhalt des Kupfers im Abfluss einer Kupferfassade während einer Beprobungsdauer von zweieinhalb Jahren realisiert werden. Eine bereits seit einem halben Jahr in Betrieb stehende Adsorbenschicht in einer Versickerungsgallerie sowie ein geplanter Druckfilter zur Dachwasseraufbereitung eines Kupferdaches zeigen zudem die breite Anwendbarkeit dieses Adsorbermaterials. Der Einsatz eines Adsorbersystems ist somit eine realisierbare Möglichkeit, den diffusen Kupfereintrag von grösseren Kupferflächen in die Umwelt zu reduzieren.

Prinzipiell hat der Einsatz unproblematischerer Materialien erste Priorität. Bei diffusen Stoffeinträgen, beispielsweise durch Strassenwasserabflüsse, sind Barrierensysteme jedoch heute die einzige Möglichkeit, die Ausbreitung von Schadstoffen zu begrenzen. Deren Einsatz solcher Systeme sollte allerdings nur kurz- bis mittelfristig in Erwägung gezogen werden, bis heute zu treffende Massnahmen an der Quelle langfristig eine Entlastung bringen.

Ein Adsorbersystem besteht neben dem Adsorber aus einer Retention und einer Grob- und Feinstoffabtrennung. Der erfolgreiche Betrieb eines solchen Systems bedingt bei allen Komponenten Wartungs-, Kontroll-, und Entsorgungsaufwand. Zur einfacheren Koordination dieser Aufgaben ist deshalb der Eintrag solcher Systeme in ein Kataster sinnvoll. Schliesslich müssen die abgetrennten Stoffe, vor allem das beladene Adsorbermaterial, fachgerecht entsorgt oder aufbereitet werden.

Abstract

Adopting the new urban drainage philosophy, the so called unpolluted surface runoff, such as from roofs, must be infiltrated with first priority. Meanwhile, investigations on runoff quality parameters revealed that roof runoff may pollute infiltration sites and receiving waters. This is especially the case, when large metal surfaces are present on buildings. Then, the metal load in roof runoff due to corrosion is much higher compared to dry and wet atmospheric deposition. In Switzerland, this is especially true for copper which has been applied to large areas on new buildings in recent years.

The infiltration of roof runoff leads to a diffuse accumulation of copper in soil or subsoil layers, and certain soil standards will be exceeded within short time. As a consequence, the reuse of the soil is only possible if it can be purified. In addition, if roof runoff from large copper roofs is discharged into small- and middle-sized streams, the legal dissolved concentration level may be exceeded too. Even with smaller copper areas, critical concentrations for many aquatic organisms may be reached. Nowadays, other materials can substitute copper on new or renovated buildings. However, if copper is applied or has been installed already, barrier systems are the only possibility of preventing copper from spreading into the environment.

The goal of the thesis is to test the capability of granulated iron hydroxide (GEH) to remove copper from surface runoff. Batch and column experiments were undertaken and a mathematical model was developed in order to design an adsorber under full scale operating conditions.

The sorption capacities of GEH under typical pH-values and copper concentrations, as well as using natural roof runoff matrix was assessed as being sufficient for practical applications. The roof runoff compounds lead to an increased adsorption at low pH and to a slightly decreased adsorption at higher pH-values. These effects could be modeled using the Diffuse Layer Model (DLM). Ligands for one copper complexation and for one surface complexation reaction had to be introduced.

As kinetic limitations, transport processes were identified. One is the transfer to the grain surface, which is dependent mainly on flow velocity and secondly on pH and surface charge, and the other is the transport within the grain itself. Both of them are important in full scale applications. It was shown that the copper load of a runoff event can be adsorbed to the easily reachable, surface sorption sites. During this process, the transport to the surface is limiting the kinetics. In the following dry period, internal diffusion transports copper to sites more inside the grain and the sites near or at the surface are regenerated.

The two transport processes were verified applying a model for saturated pore flow and a modified Two Region Model (TRM) which includes a flow velocity dependent transport to the surface and the transport within the grain. The model consists of four parameters only. It was applied for a 100 m² copper roof, including varying copper concentrations in the runoff as well as a hydraulic retention volume. The calculations revealed that the

adsorber layer depth, the flow velocity and the water head above the adsorber are the required design criteria. Optimizing these three factors for an adsorber depth of 0.75 m, a removal efficiency of 78-90% was calculated with 37 l of GEH over a period of 5 years.

In a full scale application of a GEH-carbonate layer located in an infiltration ditch for the adsorption of copper from a copper façade runoff, a removal efficiency of 95 % was achieved during a sampling period of two and a half years. Another GEH-Carbonate layer, situated in an infiltration gallery of a copper roof and an already planned GEH-Carbonate filter for removing copper from roof runoff before using the collected runoff for toilets flushing, show the wide applicability of GEH. Applying adsorber systems shows to be a feasible way to reduce diffuse copper loads from large copper surfaces into the environment.

In principle, the use of better suited materials should have first priority. But with today's diffuse pollution, as for example from road runoff, barrier systems are the only possibility to prevent spreading of pollutants. However, end of pipe measures should only be applied with a short and middle term perspective, until source control measures become effective.

An adsorber system consists of a coarse and a fine particle separation step, a retention pond or tank and the adsorber unit. Successful operation of the whole system includes control and maintenance and a disposal strategy for all components. In order to guarantee proper control of the adsorber systems, location and design of the infiltration site should be registered in a formal way. Finally, the disposal of all separated matter and especially the adsorber, must be carried out in order to comply with legal regulations.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
Abstract	vii
1 Einleitung	1
2 Anforderungen an einen Adsorber, Fragestellung	3
2.1 Kupfer im Dachwasser	3
2.1.1 Konzentrationen und Abschwemmrate	3
2.1.2 Speziierung	5
2.2 Komponenten eines Adsorbersystems	6
2.3 Notwendige Sorptionskapazität von Adsorbentien	6
2.4 Notwendiger Wirkungsgrad eines Adsorbersystems	7
2.4.1 Versickerung	7
2.4.2 Einleitung in ein Oberflächengewässer	8
2.5 Granuliertes Eisenhydroxid (GEH) als Adsorbermaterial	8
2.6 Zusammenfassung und Fragestellung	10
3 Material und Methoden	11
3.1 GEH-Charakterisierung	11
3.1.1 Korngrößenverteilung	11
3.1.2 Kornporosität	12
3.1.3 BET-Oberfläche	13
3.1.4 Sorptionsplatzdichte	13
3.1.5 Deprotonierungskonstanten	14
3.2 Kalk- und Quarzsand	14
3.3 Sammlung und Speicherung von Dachwasser	14
3.4 Kolonnenanlage	15
3.4.1 Konstruktion und Betrieb	15
3.4.2 Beschreibung der Kolonnenexperimente	17
3.5 Batchexperimente	19
3.5.1 Aufbereitung der GEH-Granulate	19
3.5.2 Kupfersorption	19
3.5.3 DOC-Sorption	20
3.5.4 Zinksorption	20
3.6 GEH-Auswaschversuch im ungesättigten Betrieb	21
3.7 Hydraulische Leitfähigkeit von GEH, ungesättigt	21
3.8 Analytik	21

4	Adsorption: Beschreibung der Modelle	23
4.1	Übersicht	23
4.2	Langmuirisotherme	24
4.3	Diffuse Layer Model: DLM	24
4.3.1	Übersicht	24
4.3.2	Formulierung der Kupfer- und GEH-Speziierung	25
4.3.3	Affinität der Sorptionsplätze	26
4.3.4	Beschreibung der Kupfersorption	26
4.3.5	Beschreibung der Modelle a)-c): Labormatrix	27
4.3.6	Beschreibung von Dachwassermodell 1 und 2: Dachwassermatrix	27
5	Stofftransport: Beschreibung der Modelle	29
5.1	Das Kompartiment "Gesättigte Bodensäule" (Aquasim)	30
5.1.1	Übersicht	30
5.1.2	Verteilung der Sorptionskapazität und der Porosität	31
5.1.3	Formulierung der Adsorption	32
5.1.4	Bestimmung der Langmuirparameter	32
5.2	Übersicht der ADR-, TRM- und TRM _{immob} -Modelle	33
5.3	Advektions- Dispersions- Retardations Modell (ADR)	33
5.3.1	Beschreibung	33
5.3.2	Diskussion der Dispersion	34
5.3.3	Umformulierung und Implementierung des ADR-Modelles	35
5.4	Das Zweiregionenmodell (Two Region Model, TRM)	35
5.4.1	Beschreibung	35
5.4.2	Diskussion des mobil-immobilen Stofftransportes	36
5.4.3	Mobil-immobiler Transport im TRM-Modell	37
5.4.4	Mobil-immobiler Transport im Modell Filmdiffusion	37
5.4.5	Interpretation	39
5.5	TRM-Modell mit immobilem Transport: TRM _{immob}	39
5.5.1	Beschreibung	39
5.5.2	Diskussion des immobilen Stofftransportes	40
5.5.3	Interpretation	40
5.6	Übersicht der Modelle 1 und 2	41
5.7	Modell 1: 1 immobile Region mit 2 Zonen	41
5.7.1	Beschreibung	41
5.7.2	Interpretation	41
5.8	Modell 2: 2 immobile Regionen mit 1 und 2 Zonen	42
5.8.1	Beschreibung	42
5.8.2	Interpretation	43
5.9	Versuchsdesign mit Sensitivitätsanalysen	43
5.9.1	Versuche mit variablem, hohem Durchfluss	44
5.9.2	Versuche mit konstantem, hohem Durchfluss	45
5.10	Beschreibung eines Plug-Flow Reaktors	46
6	Beeinflussungspotential von Dachwasser	47
6.1	Analyse und Vergleich des gesammelten Dachwassers	47
6.2	Diskussion der Inhaltsstoffe	49
6.2.1	DOC	49

6.2.2	Sulfat	50
6.2.3	Bikarbonat und Karbonat	50
6.2.4	Kalzium	50
6.2.5	o-Phosphat	51
6.2.6	Zink	51
6.2.7	Partikel und Kolloide	52
6.3	Zusammenstellung der relevanten Stoffe	52
7	Adsorption: Versuche und Modellierung	53
7.1	Versuche	53
7.1.1	Kinetik der Kupfersorption in Batchversuchen	53
7.1.2	Kupfersorption	54
7.1.3	DOC-Sorption	57
7.1.4	Zinksorption	60
7.1.5	Partikel und Kolloide	61
7.1.6	Adsorption oder Ausfällung?	61
7.1.7	Zusammenfassung und Folgerungen	62
7.2	Bestimmung der Parameter der Langmuirmodelle	64
7.2.1	Labormatrix	64
7.2.2	Dachwassermatrix	65
7.3	Bestimmung der Parameter des Diffuse Layer Modelles	66
7.3.1	Labormatrix	66
7.3.2	Dachwassermatrix	69
7.4	Versuche mit GEH-, GEH-Kalk-, Kalk- und Quarz-Schichten	72
7.4.1	Charakterisierung des Zulaufes	73
7.4.2	Ablaufkonzentrationen der Schichten	74
7.4.3	Wirkungsgrade für totales Kupfer	76
7.4.4	Cu-Beladung in der obersten GEH-Kalk Schicht	77
7.4.5	Interpretation der Ergebnisse der GEH-Kalk Schicht	78
7.4.6	Zusammenfassung und Folgerungen	78
8	Stofftransport: Versuche und Modellierung	81
8.1	Versuche	82
8.1.1	GEH: 8.1 cm und 13.1 cm, Q variabel, 1 Tag	82
8.1.2	GEH: 0.5 cm, Q konstant, 1.5 Tage	84
8.1.3	GEH: 8.3 cm, Q variabel, 26 Tage	85
8.1.4	GEH-Kalk: 7.4 cm, Q variabel, 17 Tage	87
8.1.5	GEH-Kalk: 4.5 cm, Q variabel, 125 Tage	89
8.1.6	Zusammenfassung und Folgerungen	90
8.2	Bestimmung der Parameter: ADR- und TRM-Modelle	92
8.2.1	ADR-Modell	92
8.2.2	TRM-Modell	92
8.2.3	TRM _{immob} -Modell	93
8.2.4	Zusammenfassung und Folgerungen	93
8.3	Bestimmung der Parameter von Modell 1	94
8.3.1	GEH: 8.1 cm und 13.1 cm, Q variabel, 1 Tag	94
8.3.2	GEH: 0.5 cm, Q konstant, 1.5 Tage	96
8.3.3	GEH: 8.3 cm, Q variabel, 26 Tage	97

8.3.4	GEH-Kalk: 7.4 cm, Q variabel, 17 Tage	98
8.3.5	GEH-Kalk: 4.5 cm, Q variabel, 125 Tage	98
8.3.6	Zusammenfassung und Folgerungen	100
8.4	Bestimmung der Parameter von Modell 2	100
8.4.1	GEH: 8.1 und 13.1 cm, Q variabel, 1 Tag	100
8.4.2	GEH: 0.5 cm, Q konstant, 1.5 Tage	101
8.4.3	Zusammenfassung und Folgerungen	102
8.5	Parameterwahl zur Dimensionierung eines Adsorbers	102
8.6	Filmdiffusion	103
8.6.1	Experimentelle Bestimmung von β	103
8.6.2	Berechnung von β aus Korrelationen	104
8.6.3	Zusammenfassung und Folgerungen	104
9	GEH-Adsorber in grosstechnischen Systemen	107
9.1	Leistungsabschätzung mit Modell 1	107
9.1.1	Übertragbarkeit von Modell 1 auf ungesättigte Systeme	107
9.1.2	Vorgehensweise	108
9.1.3	Niederschlagsdaten	108
9.1.4	Berechnung der Kupferkonzentration im Dachwasser	109
9.1.5	Berechnung des Retentionsvolumens	109
9.1.6	Statische Dimensionierung des Adsorbers	109
9.1.7	Dimensionierung mit Modell 1	110
9.1.8	Zusammenfassung und Folgerungen	112
9.2	Realisierte und projektierte Adsorbersysteme	113
9.2.1	Fassadenwasser-Versickerung des <i>metas</i> in Bern-Wabern	113
9.2.2	Versickerungsgallerie einer Mehrzweckhalle	117
9.2.3	Druckfilter zur Dachwasseraufbereitung	118
9.3	Behandlung des beladenen Materials	118
9.4	Kostenschätzung eines Adsorbersystems für ein 100 m ² grosses Kupferdach .	118
9.5	Führen Adsorbersysteme zu mehr Kupferdächern?	119
10	Folgerungen und Ausblick	123
	Nomenklatur	127
	Literaturverzeichnis	131
A	Zusätzliche Berechnungen und Methoden	139
A.1	Berechnungen	139
A.1.1	Berechnung des Oberflächenpotentials	139
A.1.2	Berechnung der Aktivitätskoeffizienten	140
A.1.3	Gleichgewichtsformulierung	141
A.2	Die first-flush Abtrennung	141
A.3	Korrekturfaktor: 8.1- und 13.1 cm GEH-Versuche	142
A.4	Q-h Regression	142
A.5	Zusammensetzung des Leitungswassers	143
A.6	Referenz-Farbskala zur Bestimmung der Eisenauswaschung	144

Kapitel 1

Einleitung

Das schweizerische Gewässerschutzgesetz (1991) schreibt die dezentrale Entsorgung von Niederschlagsabflüssen durch Versickerung oder Einleitung in Oberflächengewässer vor. Zweifellos werden damit Mischwasserentlastungen vermindert, die hydraulische Belastung von Kläranlagen reduziert und die lokale Grundwasserneubildung gefördert, was als Verbesserung der Siedlungsentwässerung zu werten ist. Um beurteilen zu können wie stark die in den Niederschlagsabflüssen enthaltenen Stoffe die Versickerungshorizonte und Gewässer belasten, müssen jedoch neben den quantitativen auch die qualitativen Aspekte in Betracht gezogen werden.

In der Schweiz ist Kupfer das mit Abstand am häufigsten verwendete Metall für Dachrinnen, Fallrohre und Dachaufbauten. Der Kupferanteil an Dachflächen beträgt 6 % (Sing-eisen und Boller, 1997). Zusammen mit einem Anteil der Dachfläche an der befestigten Fläche in Siedlungsgebieten in der Schweiz von etwa 30 % kann die hohe Kupferfracht im Dachwasser erklärt werden, welche bisher zu mindestens einem Drittel der totalen Kupferfracht in einer Mischwasserkanalisation beitrug (Boller und Steiner, 2001). Im Vergleich zu diesen Frachten aus Korrosionsprodukten ist der Frachtanteil der Trocken- und Nassdeposition im Dachwasser gering.

Die Verbreitung von Kupfer in Niederschlagsabflüssen von Dächern und Fassaden in der Umwelt ist von der Entsorgung des Dach- und Fassadenwassers abhängig. Bei der Versickerung über den natürlich gewachsenen Oberboden wird Kupfer, sofern nur wenig präferenzielle Fliesswege vorhanden sind, zu einem grossen Teil im humosen Oberboden angereichert. Wird über einen Schacht versickert, erfolgt eine diffuse Verteilung im Untergrund, weil die Filterwirkung der Kiespackungen in solchen Schächten bescheiden ist. Somit werden in Versickerungsanlagen über kurze oder lange Zeiträume unscharf definierte und schwierig zu kontrollierende Altlasten geschaffen.

Bei grösseren Metallflächen an der Gebäudehülle oder Kupferdächern werden die Grenzwerte in den Sickerhorizonten einer Schachtversickerung gemäss Aushubrichtlinie bereits nach wenigen Jahren überschritten. Dies hat zur Folge, dass nach dem Abbruch des Gebäudes ein nicht genau definierbares Volumen der Sickerschicht vor der Wiederverwendung aufbereitet werden muss. Erfolgt die Entwässerung in einen Vorfluter, können speziell in kleinen Gewässern, ebenfalls abhängig von der verbauten Kupferfläche, lokal hohe Konzentrationen sowohl im Sediment wie auch in der Wassersäule erreicht werden, welche für Algen und Fische toxisch sein können.

Grundsätzlich sind zur Verminderung der diffusen Kupfereinträge aus Niederschlagsabflüssen in die Umwelt entweder

- **Massnahmen an der Quelle** zu ergreifen oder
- **Barrierensysteme** einzusetzen.

Massnahmen an der Quelle, also die Verwendung von Materialien mit günstigerem Korrosionsverhalten, sollten erste Priorität haben. Kupfer kann schon heute bei kleinflächigen Anwendungen meistens durch andere Materialien, beispielsweise Chromnickelstahl 18/8 oder Aluminium ersetzt werden, wodurch die diffusen, aber mengenmässig bedeutenden Einträge vermindert werden können. Auch für grosse Kupferdachflächen, welche in den letzten Jahren mit zunehmender Tendenz gebaut worden sind, könnten problemlos andere Materialien eingesetzt werden (KBOB, 2001).

Wenn auf grossflächigen Kupfereinsatz aus beispielsweise ästhetischen Gründen trotzdem nicht verzichtet wird, ist ein Barrierensystem die einzige Möglichkeit, die Umwelteinträge von Kupfer zu minimieren. Dabei muss gewährleistet sein, dass

- der Rückhalt auf minimalstem Volumen mit hohem Wirkungsgrad erfolgt, um einer diffusen Ausbreitung in den Sickerschichten, im Gewässer und in den Sedimenten entgegenzuwirken.
- die Rückhaltekapazität und Kinetik des Barrierensystems bekannt sind, damit die Einsatzdauer und die bauliche Gestaltung bemessen werden können.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, granuliertes Eisenhydroxid (GEH) auf seine Eignung als Adsorbiermaterial für Kupfer zu untersuchen. Die Wahl eines Adsorptionsverfahrens bietet sich an, weil ein grosser Teil des Kupfers im Dachwasser in "gelöster¹", reaktiver Form vorliegt und somit prinzipiell adsorbiert werden kann. Eine Adsorbierschicht muss deshalb den grössten Teil der Kupferfracht im Dachablauf zurückhalten. Zur Verhinderung der Kollimation des Adsorbers sind in einer Anlage zur Reinigung von kupferhaltigem Dachwasser vor dem Adsorber die Grobstoffe und die Partikel abzutrennen.

Die Forderung nach dem Einbau von künstlichen Adsorbieren bei einer Kupferfläche am Dach von über 50 m², welche in der neuen VSA Richtlinie² "Regenwasserentsorgung" festgeschrieben ist, unterstreicht die Aktualität der Zielsetzung.

In einem Barrierensystem die Rechtfertigung für grossflächige Kupferanwendungen zu sehen, greift jedoch zu kurz. Auch mit einem Barrierensystem wird eine, allerdings relativ gut definierte Altlast geschaffen, welche letztlich entsorgt und aufbereitet werden muss. Der erfolgreiche Betrieb ist zusätzlich mit Wartungs- und Kontrollaufgaben verbunden. Damit sind, ebenso wie für den Eintrag in einen Kataster, organisatorische, personelle und finanzielle Ressourcen nötig, welche heute immer schwieriger bereitzustellen sind.

¹Gemessen im Filtrat eines 0.45 μm Membranfilters.

²Gilt für die Metalle Zink, Zinn und Blei bei der Versickerung von Dachwasser (Steiner et al., 2002).

Kapitel 2

Anforderungen an einen Adsorber, Fragestellung

Mit einem Adsorbersystem soll Kupfer auf minimalstem Volumen kontrolliert angereichert werden, um der diffusen Verbreitung in den Sickerschichten und im Gewässer entgegenzuwirken. Ein Adsorbersystem besteht neben dem Adsorber aus einer vorgeschalteten Grobstoff- und Partikelabtrennung und einer Retention. Zur Abschätzung der Belastung der einzelnen Komponenten, bzw. zur Dimensionierung des Retentionsvolumens und des Adsorbers müssen die folgenden Punkte diskutiert werden:

- Der Verlauf der Kupferkonzentration im Dachwasser während eines Niederschlagsereignisses
- Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kupfers im Dachwasser
- Die notwendige Sorptionskapazität
- Der notwendige Wirkungsgrad

2.1 Kupfer im Dachwasser

2.1.1 Konzentrationen und Abschwemmrate

Die Kupferfracht im Dachwasser ist primär von der am Bau eingesetzten, benetzbaren Kupferfläche und den chemischen Eigenschaften des Regenwassers abhängig. Die Bedeutung der atmosphärischen Deposition ist vergleichsweise gering (Tab. 2.1, Eugster und Mottier (1995a), Eugster und Mottier (1996), Eugster und Boller (2000), Steiner und Boller (2001)). Die Kupferkonzentration im Dachwasser unterliegt unterschiedlichen dynamischen Prozessen. Regenereignisspezifisch ist der first-flush Effekt. Dieser beschreibt die ausgeprägte Konzentrationsabnahme in den ersten Abflussmillimetern, gefolgt von einer Annäherung an einen konstanten Wert. Die Konzentrationsüberhöhungen zu Beginn eines Ereignisses können bis zu drei Größenordnungen betragen.

Damit steht die Frage im Zentrum, bis zu welcher Abflusshöhe Dachwasser durch ein Adsorbersystem geleitet werden muss, um einen gewünschten Wirkungsgrad zu erreichen. Aufgrund der hohen Konzentrationsschwankungen von Kupfer im Dachabfluss ist es sinnvoll, zur Beantwortung dieser Frage den Wirkungsgrad auf Frachten und nicht auf Konzentrationen zu beziehen.

	Cu [mg l ⁻¹]	pH	$\frac{\text{Ablauf}}{\text{Deposition}}$
Dach ohne Kupferteile	0.01-0.15	6.5 - 6.7	1.4
Dach mit Kupfertraufe	0.20-2	5.8 - 6.5	68
Kupferdach	0.80-10	6.1 - 6.9	-
Kupferfassade	0.90-100	5.7 - 7.0	-

Tabelle 2.1: Kupferkonzentrationen und pH-Werte von Dach- und Fassadenwasser.

Im folgenden Beispiel wird die Kupferfracht für 10 Jahre berechnet, indem die Frachten der einzelnen Regenereignisse¹ während dieser Zeitspanne aufsummiert werden. Die Kupferfracht pro Regenereignis wird berechnet, indem jeder gemessenen Niederschlagshöhe während des Ereignisses eine Kupferkonzentration nach Gleichung 2.1.1 von Zobrist et al. (2000)² zugeordnet wird.

$$c = c_0 + c_1 e^{-k_1 R} + c_2 e^{-k_2 R} \quad (2.1.1)$$

R	-	mm	Abflusshöhe
c_0	71	} $\mu\text{g Cu l}^{-1}$	Basiskonzentration infolge Kupferkorrosion
c_1	1153		first-flush Spitzenkonzentration
c_2	369		-
k_1	11	} mm^{-1}	beschreibt die Abnahme im first-flush
k_2	0.84		beschreibt die Abnahme nach dem first-flush

Das Resultat ist die Frachtsummenkurve, welche zusammen mit der Regensummenkurve der Ereignisse in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Daraus ist ersichtlich, dass beispielsweise für einen Wirkungsgrad von 80 % und bei vollständigem Rückhalt des Kupfers im Adsorbersystem der Dachabfluss bis zu einer Niederschlagshöhe von 28 mm durch ein Adsorbersystem geleitet werden müssten. Dies entspricht 96 % des gesamten Dachabflusses.

Die Berechnung geht jedoch von der Annahme aus, dass der Verlauf der Konzentration im Dachwasser unabhängig von der Dauer der Trockenperiode ist, was in der Realität nicht zutrifft. Es kann deshalb erwartet werden, dass der first-flush Effekt nach kürzeren Regenspauzen von wenigen Stunden nicht gleich stark ausgeprägt ist wie nach tagelangen Trockenperioden. Dieser Sachverhalt ändert jedoch grundsätzlich nichts an der obigen Aussage.

Neben dem first-flush Effekt nimmt die Kupferabschwemmung im Verlauf der ersten Jahre der Expositionszeit eines Daches ab und erreicht danach einen konstanten Wert. Bei jahrzehnte alten Dächern ist jedoch teilweise ein Anstieg beobachtet worden (Bölte und Böhler, 1995). Für die langfristige Frachtbetrachtung ist die Abschwemmrate, welche sich auf die pro m² und Jahr abgeschwemmten Korrosionsprodukte bezieht, die geeignete

¹Die Definition der Regenereignisse entspricht derjenigen gemäss REBEKA. Somit muss eine niederschlagsfreie Periode von mindestens einer Stunde vor und nach dem Ereignis existieren, bevor es als solches gezählt wird (Rauch et al., 2000). Die Regendaten stammen von Zürich.

²Diese Gleichung basiert auf den gemessenen Kupferkonzentrationen als Funktion der Abflusshöhe im Ablauf eines Daches mit Kupferdachrinne und -Fallrohr. Anstelle der Abflusshöhe wird die Niederschlagshöhe verwendet, was den Anteil der first-flush Fracht erhöht.

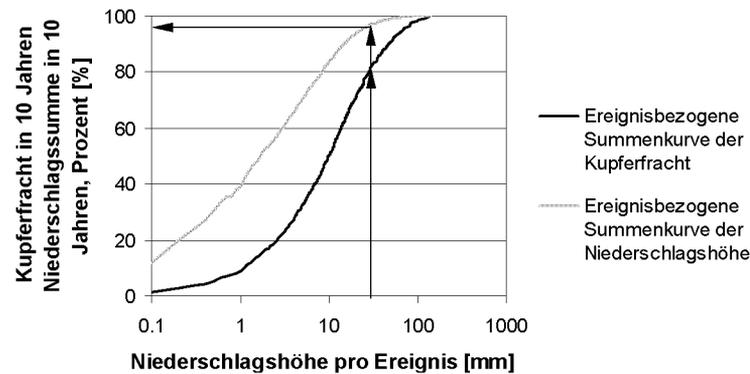


Abbildung 2.1: Zusammenhang zwischen Niederschlagshöhe pro Ereignis und Kupferfracht, bzw. Niederschlagshöhe.

Grösse¹. Die Abschwemmraten streuen innerhalb unterschiedlicher Untersuchungen. Als akzeptierter Mittelwert für die Schweiz² wird

- **1.8 g Kupfer pro m² und Jahr** verwendet (KBOB, 2001).

Dabei muss allerdings erwähnt werden, dass dieser Wert auf der Basis von schnell abtrocknenden Blechen ermittelt wurde. In Wirklichkeit sind grössere Blechflächen länger benetzt, was zu höheren Korrosionsraten führen dürfte.

2.1.2 Speziierung

Die Kupferspeziierung bezeichnet hier die Aufteilung in unterschiedliche Fraktionen bezüglich filtrierbarem und partikulärem Kupfer und bezüglich unterschiedlichen Reaktivitätsklassen. Die Speziierung wurde basierend auf beprobten Regenereignissen im Ablauf eines Ziegel- und eines Polyesterdaches bestimmt (Ochs und Sigg (1995), Eugster und Mottier (1995c) und Eugster und Mottier (1995b)).

Partikuläres und filtrierbares Kupfer

Der Anteil des filtrierbaren³ Kupfers in den ersten Proben im Ablauf eines Polyester- und Ziegeldaches ist mit 90 % und 76 % recht hoch (Eugster und Mottier, 1995c). Die beim Ziegeldach im first-flush sowie im Verlauf eines Regenereignisses genommenen Proben zeigen einen geringen Anstieg der gelösten Fraktion von 76 auf 86 %. Entsprechend gering ist der partikuläre Anteil, der aus der Differenz zwischen totalem- und filtrierbarem Kupfer berechnet wird. Der relativ hohe Anteil des filtrierbaren Kupfers wird auch bei weiteren Ereignissen bestätigt (Eugster und Mottier (1995a), Eugster und Mottier (1996)).

¹Im Gegensatz zur oft verwendeten Abschwemmraten bezeichnet die Abtragsrate die Summe aller gebildeten Korrosionsprodukte, inklusive derjenigen, die als Patina auf dem Dach bleiben.

²An Küstengebieten kann die Korrosion wegen der Deposition von salzhaltigen Stoffen unterschiedlich sein. Eine höhere Korrosion kann auch an Industriestandorten mit hoher Schadstoffbelastung der Luft gemessen werden.

³Kupfer im Filtrat eines 0.45 μm Membranfilters.

Reaktivität

Die inerte Fraktion des filtrierbaren Kupfers beträgt bei beiden Dächern nur wenige Prozen-
te¹. Der Rest kann der sehr labilen, der labilen und der wenig labilen Fraktion zugeordnet
werden². Wiederum kann während eines Regenereignisses eine geringe Abnahme der ohne-
hin schon geringen inerten Fraktion und eine geringe Zunahme der sehr labilen Fraktion
mit zunehmender Ereignisdauer festgestellt werden. Wird der pH-Wert der ersten Probe
eines Ereignisses von ursprünglich 7.3 auf 5.1 und 2.6 herabgesetzt, nimmt der Anteil der
sehr labilen Spezies des totalen Kupfers um 35 und 55% zu. Offenbar finden Desorptions-
prozesse von bereits an Partikel sorbiertem Kupfer, Auflösung von partikulärem Kupfer
oder eine Verschiebung der Gleichgewichte bei komplexiertem Kupfer statt.

Zusammenfassung

Es kann davon ausgegangen werden, dass ein grosser Teil des Kupfers im Dachwasser in che-
misch gelöster Form vorliegt. Nur ein geringer Teil des Kupfers im Dachwasser ist genügend
stark mit Liganden wie DOC oder mit Partikeln komplexiert und deshalb für Sorptions-
prozesse nicht oder nur schwer zugänglich. Es muss jedoch mit einer variablen schwach
bis mittelstark komplexierten Fraktion gerechnet werden. Insgesamt betrachtet sollte es
möglich sein, den grössten Teil des filtrierbaren Kupfers mit einem Adsorptionsprozess aus
dem Dachwasser zu entfernen. Der geringe partikuläre Anteil kann durch Sedimentation
oder Filtration zurückgehalten werden.

2.2 Komponenten eines Adsorbersystems

Der Kern eines Adsorbersystems besteht aus dem Adsorber, der eine Schicht oberflächen-
aktiven Materials enthält. Vor dem Adsorber muss eine Abtrennung der Grobstoffe wie
beispielsweise Blätter etc. und der grösseren Partikel erfolgen. Neben der Verhinderung
der Kolmation des Adsorbers hat die Partikelabtrennung den nützlichen Nebeneffekt, dass
gleichzeitig partikuläres Kupfer entfernt wird. Zudem kann ein Teil des gelösten Kupfers an
die Partikel sorbieren und wird mit ihnen abgetrennt, was den Adsorber ebenfalls entlastet.
Die Partikelabtrennung kann mit herkömmlichen Verfahren wie der Sedimentation oder mit
einem Filtersack, und die Grobstoffabtrennung mit einem Sieb erfolgen (Abb. 2.2). Weil
über 90 % des Abflusses durch einen Adsorber geleitet werden muss, ist analog zu einer
Versickerungsanlage eine Retention erforderlich, damit der Adsorber nicht auf hydraulische
Spitzenbelastungen dimensioniert werden muss.

2.3 Notwendige Sorptionskapazität von Adsorbentien

Mit der bereits bekannten Abschwemmrate und weiteren Annahmen kann eine erste Ab-
schätzung der erforderlichen Sorptionskapazität eines Adsorbermaterials erfolgen. Für die
folgende, einfache Dimensionierung werden ein 100 m² grosses Kupferdach und ein Adsor-
ber mit einer Standzeit von 5 Jahren angenommen. 5 Jahre sind sinnvoll, weil die abge-
schiedenen Partikel (Kap. 2.2) in der Regel alle zwei bis 3 Jahre aus Anlagen abgesaugt

¹Als inert wird diejenige Fraktion bezeichnet, welche innerhalb von 72 Stunden auch bei ausreichendem
Angebot an Reaktionspartnern keine Bindungen eingeht.

²Bei der sehr labilen Fraktion kann Kupfer innert Millisekunden reagieren. Bei der labilen und wenig
labilen Fraktion, reagiert Kupfer innerhalb von 72 Stunden.

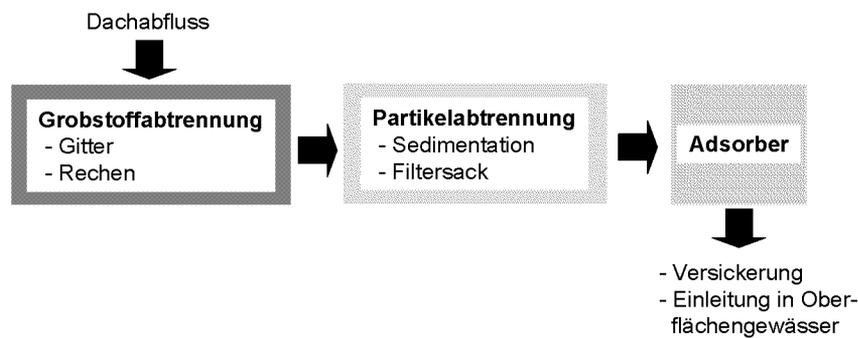


Abbildung 2.2: Komponenten eines Adsorbersystems.

und entsorgt werden (Jann, 2002). Somit kann der Adsorbers bei jedem zweiten Intervall ausgewechselt werden. Die in 5 Jahren abgeschwemmte Kupferfracht beträgt bei einer Abschwemmrate von $1.8 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ 900 g und die notwendige Menge Adsorbens kann nun als Funktion der Sorptionskapazität berechnet werden (Abb. 2.3).

Eine Beladung kann als zweckmässig bezeichnet werden, wenn das resultierende Gewicht der Adsorbenschicht so gering ist, dass ein Austausch der Schicht nach 5 Jahren ohne maschinelle Hilfsmittel bewerkstelligt werden kann. Diese Grenze wird bei 50 kg angesetzt, und entspricht einer Last, die 2 Männer ohne Gefährdung der Gesundheit heben können (Suva, 2002). Unter diesen Bedingungen würde die geforderte Beladung mindestens 18 mg Cu g^{-1} Adsorbens betragen¹.

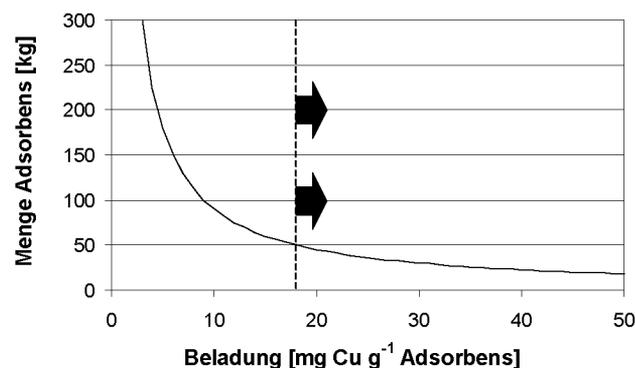


Abbildung 2.3: Benötigte Adsorbiermenge als Funktion der Sorptionskapazität.

2.4 Notwendiger Wirkungsgrad eines Adsorbersystems

2.4.1 Versickerung

Die Festlegung des Wirkungsgrades eines Adsorbersystems kann sich an den gesetzlichen Grundlagen orientieren. Beim Einsatz einer Adsorbenschicht in einer Versickerungsanlage sind dies die Aushubrichtlinie (BUWAL (1999)) und die Wegleitung "Verwertung von ausgehobenem Boden" (Zihler et al., 2002). Die Aushubrichtlinie bezieht sich auf den C-Horizont eines Bodens, die Wegleitung auf den A- und B-Horizont. Beide legen einen Richtwert fest, ab welchem Aushubmaterial bzw. Boden nicht mehr als unbelastet gilt und

¹Die Bestimmung der Sorptionskapazität erfolgt in Kapitel 7.

vor einer Wiederverwendung aufbereitet werden muss. Das Ziel eines Adsorbersystems ist es deshalb, während der Lebensdauer eines Kupferdaches genügend Kupfer zurückzuhalten, so dass diese Richtwerte für die angrenzenden Böden nicht überschritten werden.

Beim Einsatz eines Adsorbersystems in einer Schachtversickerung wird Dachwasser in den Unterboden (C-Horizont) geleitet. Damit wird die Aushubrichtlinie massgebend, deren Richtwerte in Tabelle 2.2 zusammengestellt sind. Gemäss dieser Betrachtung dürfte nach der Nutzungsdauer das Dach eine Konzentration von maximal 250 mg Cu kg⁻¹ Unterboden (Richtwert T) resultieren.

Richtwert U	40 mg kg ⁻¹	Unverschmutztes Aushubmaterial (BUWAL
Richtwert T	250 mg kg ⁻¹	Tolerierbares Aushubmaterial (1999))

Tabelle 2.2: Richtwerte der Aushubrichtlinie für Kupfer.

Zur Illustration dieses Sachverhaltes wird im folgenden Beispiel von den Annahmen in Tabelle 2.3 ausgegangen. Demzufolge muss der Wirkungsgrad zur Einhaltung des Richtwertes T 83 % betragen, vorausgesetzt die Kupferausbreitung im Unterboden ist gleichmässig. Ohne Adsorbersystem wird der Richtwert T um den Faktor 6 überschritten.

Dachfläche	100 m ²
Abschwemmrate	1.8 g m ⁻² a ⁻¹
Nutzungsdauer	50 Jahre
Belastung	9000 g Cu
Volumen Sickerkörper	4 m ³
Dichte	1500 kg m ⁻³
Wirkungsgrad	0 % 83 %
Überschreitung Richtwert T, Faktor	6 1

Tabelle 2.3: Einfluss eines Adsorbersystems auf die Kupferbelastung im Unterboden.

2.4.2 Einleitung in ein Oberflächengewässer

Zur Abschätzung des notwendigen Wirkungsgrades bei der Einleitung in ein Oberflächengewässer kann die Einleitbedingung für Industrieabwasser verwendet werden (GschV, 1998). Diese beträgt 0.5 mg Cu_{tot} l⁻¹. Wenn ebenfalls von einer Abschwemmrate von 1.8 g Cu m⁻²a⁻¹ und 1000 mm Niederschlag pro Jahr ausgegangen wird, resultiert im Ablauf eines Kupferbleches eine mittlere Konzentration von 1.8 mg l⁻¹. Zur Einhaltung der Einleitbedingung bedarf es somit eines Wirkungsgrades von 72 %.

In vielen Fällen ist jedoch das aus ökotoxikologischer Sicht bestimmte Qualitätsziel für Fliessgewässer von 5 µg Cu_{tot} l⁻¹ eine strengere Bedingung. Damit bei einer Einleitkonzentration von 0.5 mg Cu_{tot} l⁻¹ das Qualitätsziel von 5 µg l⁻¹ erreicht werden kann, müsste eine 100-fache Verdünnung mit einem mit Kupfer unbelasteten Vorfluter erfolgen, was in zivilisatorisch vorbelasteten, kleinen Gewässern schwierig zu erreichen sein dürfte.

2.5 Granuliertes Eisenhydroxid (GEH) als Adsorbermaterial

Die Materialien, welche auf ihre Eignung zur Kupferadsorption untersucht wurden, können in zwei Klassen eingeteilt werden. In der einen befinden sich grösstenteils (Abfall)produkte

aus diversen industriellen und landwirtschaftlichen Prozessen. Dazu gehören beispielsweise Sägemehl und Baumrinde (Masri et al. (1974), Vásquez et al. (1994)) oder Schlamm aus einer Abluftreinigungsstufe der Stahlindustrie (López-Delgado et al., 1998) und Schlacke aus Verbrennungsöfen (Dimitrova und Mehanjiev, 2000)¹.

Der anderen Klasse können die speziell für die Adsorption von spezifischen Stoffen hergestellten oder abgebauten Materialien zugeordnet werden. Deren typische Vertreter sind:

- Metalloxide: Eisen (Dzombak und Morel (1990), Smith (1996)), Aluminium (McBride, 1982), Titan (Ludwig und Schindler, 1995)
- Aktivkohle (Corapicoclu und Huang, 1987)
- Zeolite, Ionentauscher (Lothenbach, 1996)

In einer Literaturstudie wurden diese potenziellen Sorbentien für Kupfer miteinander verglichen (Steiner und Boller, 1997). Die Kriterien waren eine möglichst hohe Sorptionskapazität und Selektivität primär für Kupfer und sekundär für andere Schwermetalle wie Zink, Blei und Cadmium, weil letztere ebenfalls im Dachwasser vorhanden sind. Weiter wurde auf eine möglichst einfache Entsorgung und Aufbereitung der beladenen Adsorbentien, wenn möglich mit Kupferrückgewinnung, Wert gelegt.

Aus diesem Vergleich wurden Eisenhydroxide als optimales Adsorbens evaluiert. Neben der hohen Sorptionskapazität für Kupfer und andere Schwermetalle sind unterschiedliche Entsorgungspfade realisierbar. Das beladene Eisenhydroxid kann als Rohstoff in einer Eisenhütte oder als Zusatzstoff für die Herstellung von hochfestem Zement verwendet werden. Die Kupferrückgewinnung ist ebenso möglich, wenn auch nur mittels kostenintensiven Verfahren. Als weitere Option kann das beladene Eisenhydroxid geordnet deponiert werden, was eine spätere Nutzung des Kupfers ermöglichen würde² (Kap. 9.3). Im Vergleich zu den rezyklierten festen Kupferabfällen (Kabel, Maschinenteile etc.) sind die diffusen Kupferflüsse in der Schweiz jedoch bei weitem geringer, was die Aufbereitung relativiert.

Der Einsatz von Eisenhydroxiden als Kupferadsorber war bisher nicht realisierbar, weil die für eine genügend hohe hydraulische Leitfähigkeit und Schichtstabilität notwendigen Eisenhydroxid-Granulate nicht erhältlich waren. Einige Autoren setzten für Kolonnenversuche deshalb eisenüberzogenen Sand ein und testeten ihn erfolgreich auf die Adsorptionsfähigkeit von Kupfer in Kolonnen. Allerdings stellte sich heraus, dass die Adsorptionskapazität nicht besonders hoch ist (Benjamin et al. (1996), Edwards und Benjamin (1989)). Seit der technischen Herstellung des granulierten Eisenhydroxides GEH durch Driehaus (1994), steht ein in einem Adsorber einsetzbares Granulat zur Verfügung, welches in dieser Arbeit verwendet wurde.

¹Weitere Adsorbentien in Bailey et al. (1999) und Steiner und Boller (1997).

²Die weltweit ökonomisch abbaubaren Kupferressourcen sind ausreichend für 36 bzw. 40 Jahre (Basis 1992 und 1993, Landner und Lindeström (1999)).

2.6 Zusammenfassung und Fragestellung

Die Kupferkonzentration im Dachwasser ist in hohem Mass dynamisch. Die gemittelte Abschwemmrate beträgt $1.8 \text{ g Cu m}^{-2}\text{a}^{-1}$. Kupfer im Dachwasser liegt grösstenteils in gelöster Form ($0.45 \mu\text{m}$ filtriert) und nur schwach komplexiert vor. Deshalb scheint die Fixierung mit einem Adsorber ein geeignetes Verfahren zur Kupferentfernung zu sein. Der grösste Teil der Kupferfracht muss mit dem Adsorber aus dem Dachwasser entfernt werden, denn nur ein geringer Teil adsorbiert an Partikel und wird mit diesen zusammen abgetrennt.

Mit einem Adsorbersystem sollten Wirkungsgrade von mindestens 72 % (Einleitung) und 83 % (Versickerung) erzielt werden können. Es soll aber nochmals betont werden, dass höhere Wirkungsgrade basierend auf ökologischen Kriterien gerade bei der Einleitung in Fliessgewässer durchaus sinnvoll sind. Zudem sollten im Sinne eines nachhaltigen Bodenschutzes auch in Versickerungsanlagen keine Ausreizung der Richtwerte geduldet und die Belastungen der Böden möglichst niedrig gehalten werden. Zum Erreichen der erwähnten Wirkungsgrade müssen über 90 % des Dachwassers durch ein Adsorbersystem geleitet werden. Die Abtrennung nur des first-flush wäre ungenügend. Diese Zahlen sind Abschätzungen, können jedoch in etwa die Grössenordnungen eingrenzen.

Als Adsorbermaterial bietet sich Granuliertes Eisenhydroxid (GEH) an. Zur Beurteilung der Eignung von GEH zur Kupferentfernung aus kupferhaltigen Niederschlagsabflüssen von Dächern und Fassaden müssen die folgenden Fragen beantwortet werden:

Sorptionskapazität: Ist die Sorptionskapazität von GEH für Kupfer ausreichend? Wird sie durch die Dachwasserinhaltsstoffe massgeblich beeinflusst?

Transportprozesse: Wie schnell kann Kupfer an eine GEH-Schicht adsorbiert werden? Wie wirken sich hohe Durchfluss- und Konzentrationsschwankungen aus? Welche Prozesse sind bei unterschiedlichen hydraulischen und stofflichen Belastungen limitierend?

Langzeitverhalten: Wie verhält sich die Sorptionsleistung bei langer Exposition mit Dachwasser? Bleibt die hydraulische Leitfähigkeit erhalten?

Modellierung: Können die Sorptionskapazität und die Transportprozesse modelliert werden, damit eine Extrapolation auf die Leistung eines GEH-Adsorbers in einer realen Versickerungsanlage und somit eine Dimensionierung möglich ist?

Grosstechnischer Einsatz: Wie verhält sich die Leistung einer Adsorberschicht im grosstechnischen Einsatz? Können Ergebnisse aus den Laborversuchen bestätigt werden?

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 GEH-Charakterisierung

Das verwendete Granulierte Eisenhydroxid (GEH) besteht aus Akaganeit (β -FeOOH) und wird von der GEH Wasserchemie GmbH in Osnabrück hergestellt. Der Name Akaganeit stammt vom japanischem Fundort in der Akagané Mine (Mackay, 1962). Akaganeit besteht aus tetragonalen Einzelzellen, welche in einer Tunnelstruktur angeordnet sind. Die Dimensionen der Querschnittsfläche der Tunnels, in welche Chloridionen (Cl^-) und Wassermoleküle (H_2O) eingelagert sind, beträgt $5 \cdot 5 \text{ \AA}$ (Abb. 3.1), (Mackay (1960), Mathier (1986)). Akaganeit ist thermodynamisch betrachtet nicht stabil und kann sich, abhängig vom wässrigen Milieu, innert Jahren oder Jahrzehnten in Goethit oder Hämatit umwandeln. Die im folgenden diskutierten Daten zur GEH-Charakterisierung sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

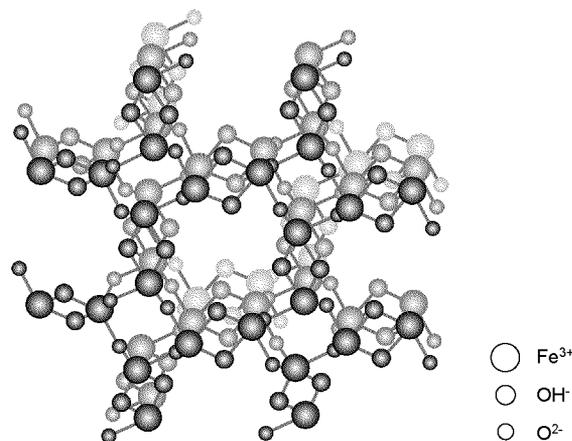


Abbildung 3.1: Akaganeit Elementarzelle (nach Mathier (1986)).

3.1.1 Korngrößenverteilung

Zur Bestimmung des mittleren Korndurchmessers der GEH-Granulate wurden mehrere Messungen mit derselben Probe durchgeführt. Zwischen den Messungen erfolgte eine kurze Ultraschallbehandlung von 1-2 Sekunden.

Der mittlere Durchmesser beträgt bei den ersten 3 Messungen 0.8 μm und nimmt bei den nachfolgenden Messungen ab. Dieser Effekt ist die Folge der Ultraschallbehandlung,

BET-Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	293	eigene Messungen
Anzahl Sorptionsplätze (N_s)	mol g^{-1} nm^{-2}	$1 \cdot 10^{-3}$ 2.1	
Kornporosität	%	24	
mittlerer Korndurchmesser	mm	0.8	
Feststoffdichte	kg dm^{-3}	2.2	Berechnung
Schüttporosität	%	22 - 28	(GmbH, 1997)
Wassergehalt der Granulate	%	43 - 48	
Schüttdichte	kg dm^{-3}	1.22 - 1.29	

Tabelle 3.1: GEH-Charakterisierung.

welche die GEH-Granulate zunehmend zerstört, was zu einem Anstieg des Kornanteils mit Durchmessern im μm Bereich führt (Abb. 3.2). 90 % der Körner weisen einen Durchmesser über 0.3 mm auf, was gut mit dem Bereich von 0.32-2 mm des technischen Merkblattes übereinstimmt (GmbH, 1997).

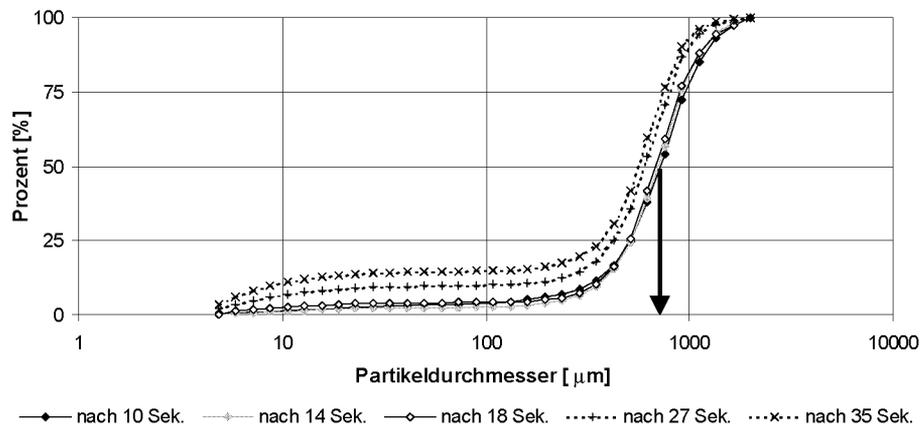


Abbildung 3.2: Summenkurve der Korngrößenverteilung von GEH-Granulaten nach einer unterschiedlicher Anzahl von Ultraschallbehandlungen.

3.1.2 Kornporosität

Die Verteilung der inneren Kornporosität von GEH-Körnern wurde mit der BET-Methode gemessen (Brunauer, 1970). Die Resultate zeigen, dass die Kornporosität von GEH-Granulaten grösstenteils Poren mit einem Durchmesser kleiner 4.5 nm zugeschrieben werden kann (Abb. 3.3). Deren Anteil wurde in zwei Messserien mit 94.4 und 97 % oder 0.11 und $0.17 \text{ cm}^{-3} \text{g}^{-1}$ ermittelt. Mit der BET-Messung nicht berücksichtigt werden die 0.5-0.5 nm Tunnel des Akaganeites. Ob diese jedoch für den Stoffaustausch zugänglich sind, kann bezweifelt werden. Die mittlere Kornporosität aus beiden Messungen beträgt $0.14 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, oder umgerechnet 24 %.

Dieser Wert ist geringer als derjenige von 0.75 im Datenblatt der GEH Wasserchemie. Basierend auf einer Kornporosität von 0.75 betrüge die Dichte des Feststoffes 6.3 g cm^{-3} . Diese wäre höher als die höchsten Werte unter den Eisenoxiden, nämlich diejenigen von Magnetit und Hämatit mit 4.9 und 5.3 g cm^{-3} (CRC, 1995), was nicht realistisch ist. Für Berechnungen in dieser Arbeit wird deshalb für die Kornporosität der Mittelwert beider Messungen von 0.24 verwendet. Die entsprechende Feststoffdichte beträgt entsprechend 2.2 kg m^{-3} .

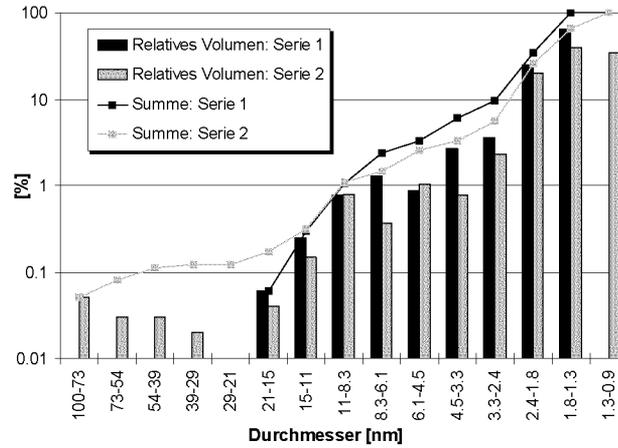


Abbildung 3.3: Porengrößenverteilung von GEH-Granulaten.

3.1.3 BET-Oberfläche

Die mit der BET-Methode und neuem GEH gemessene Oberfläche liegt mit $293 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ zwischen derjenigen von Goethit ($28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und $21.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) und HFO¹ mit $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Dzombak und Morel (1990), Sigg und Stumm (1981) Weirich (2000)). Der gemessene Wert ist vergleichbar mit demjenigen des technischen Datenblattes (GmbH, 1997).

3.1.4 Sorptionsplatzdichte

Die Sorptionsplatzdichte wurde mit einer Säure- Base-Titration bestimmt. Dazu wurde aufbereitetes GEH verwendet (Kap. 3.5.1). Als Reaktionsgefäß wurde eine Glasflasche mit 1 Liter Volumen verwendet. Diese wurde mit 500 Gramm Reinstwasser (NANOpure, ultrapure watersystems) gefüllt und die Ionenstärke mit KCl auf 0.5 M eingestellt. Zum Strippen des CO₂ wurde die Lösung kontinuierlich mit N₂ begast. Nach der Zugabe von 1 g GEH erfolgte die Einstellung des pH_{pzc} mit 0.05 M NaOH. Als pH-Elektrode wurde eine SenTix 41 von WTW verwendet. Nach Erreichen des pH_{pzc} (Reaktionszeit 24 Stunden) wurden 20 ml 0.1 M HCl zugegeben und wiederum eine Reaktionszeit von 24 Stunden abgewartet. Anschliessend wurden 4 Proben von je 40 ml gezogen und mit 10'000 g 4 Minuten zentrifugiert (Heraeus Megafuge 1). Das Zentrat wurde filtriert (0.2 μm PES Membran) und das Filtrat in ein PUR (Polyurethan) Becherglas geleert, mit N₂ begast und mit 0.05 M NaOH auf den pH_{pzc} zurücktitriert. Die Austauschkapazität wurde gemäss Gleichung 3.1.1 berechnet.

$$N_s = \left(V_{HA} M_{HA} - V_{HB} M_{HB} \frac{V_{tot}}{V_{Sample}} \right) \frac{1}{Menge_{GEH}} \quad (3.1.1)$$

N_s	Anzahl Sorptionsplätze pro Gramm GEH	mol g^{-1}
V_{HA}, V_{HB}	Volumen der zutitrierten Säure, bzw. Base	l
M_{HA}, M_{HB}	Molarität der Säure, bzw. Base	mol l^{-1}
V_{tot}	Totales Volumen der Lösung	l
V_{Sample}	Volumen der zurückdatierten Probe	l

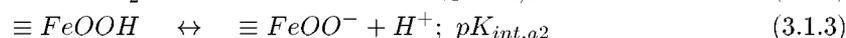
¹Durchschnitt, HFO = Hydrus Ferric Oxide

Der berechnete Wert von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ GEH ist erwartungsgemäß grösser als derjenige von Teermann (2000) mit $7.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ GEH und kann auf die von Teermann gewählte kürzere Reaktionsdauer der Säure von 10 Minuten zurückgeführt werden.

Im Vergleich zu Goethit (2.3-4 Sites nm^{-2}) und HFO (2.3 Sites nm^{-2}) ist die Zahl der Sorptionsplätze von GEH pro BET-Oberfläche mit 2.1 Sites nm^{-2} in der gleichen Grössenordnung.

3.1.5 Deprotonierungskonstanten

Eisenhydroxide weisen an der Oberfläche koordinativ nicht abgesättigte Randgruppen auf, woran sich Wassermoleküle anlagern. Durch Dissoziation von Protonen werden OH-Gruppen gebildet, welche als O^- , OH oder OH_2^+ vorliegen. Die Gleichgewichte zwischen diesen Spezies werden durch die Deprotonierungskonstanten definiert (Glg. 3.1.2, 3.1.3). Diejenigen von GEH, welche von Teermann (2000) gemessen wurden, liegen im Bereich anderer Eisenhydroxide (Tab. 3.2).



Fe-Oxid	pK_{a1}	pK_{a2}	pH_{pzc}	Literatur
GEH	6.3	9.4	7.85	Teermann (2000)
α -FeOOH	6.4	9.25	7.83	Sigg und Stumm (1981)
amorphes FeOOH	7.29	8.93	8.11	Dzombak und Morel (1990)

Tabelle 3.2: Deprotonierungskonstanten von GEH, Goethit (α -FeOOH) und HFO, pzc : Point of zero netto charge.

3.2 Kalk- und Quarzsand

Sowohl Kalk- wie auch Quarzsand wurden bei Carlo Bernasconi AG, Zürich bezogen. In Tabelle 3.3 sind die relevanten Daten zusammengetragen.

		Kalksand	Quarzsand	Quelle
Korndurchmesser	mm	1.5 - 2.2	1 - 1.7	techn. Datenblatt
Schüttdichte	kg m^{-3}	1400	1500	techn. Datenblatt
spez. Oberfläche	m^2g^{-1}	ca. 1.4	1.6	Boller (1980), Glg. 5.4.9

Tabelle 3.3: Materialdaten von Kalk- und Quarzsand.

3.3 Sammlung und Speicherung von Dachwasser

Dachwasser wurde in der Versuchsanlage Tüffenwies in Zürich-Altstetten von einem 100 m^2 grossen Polyesterdach gesammelt und in zwei Betonbecken mit einem Volumen von je 14 m^3 gespeichert (Abb. 3.4). Die Becken wurden 1960 gebaut und bis 1993 als Belüftungsbecken für Belebtschlamm genutzt. Vor der Inbetriebnahme als Speicher für Dachwasser

wurden die Oberflächen gründlich mit einem Hochdruckreiniger gereinigt. Um Algenwachstum zu verhindern, wurden beide Becken während der gesamten Versuchsdauer lichtdicht abgedeckt.

Die Zusammensetzung des Dachwassers in beiden Becken unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlich langen Einleitungsdauer während der Regenereignisse. Bei einem Becken wurde der gesamte Dachabfluss eingeleitet und bei Erreichen des maximalen Nutzvolumens in einen Überlauf entlastet. Beim anderen Becken flossen nur die ersten 2-3 mm des Niederschlagsabflusses ins Becken, der Rest wurde abgeleitet¹. Mit der Sammlung von Dachwasser mit unterschiedlichen Konzentrationen bestand einerseits die Möglichkeit, den hohen Wasserverbrauch der Kolonnenversuche abzudecken und andererseits Dachwasser mit genügend hoher DOC-Konzentration für die Batch- und Kolonnenversuche zu sammeln. Der Ablauf des Daches wurde bedarfsabhängig in eines der Becken geleitet. Durch die teilweise kontinuierliche Sammlung von Dachwasser sind die Konzentrationen in beiden Becken nicht konstant.

Im beiden Betonbecken fand eine ausgeprägte Sedimentation der Partikel statt. Damit beim periodischen Abpumpen zum Füllen des Speichers der Kolonnenanlage (Abb. 3.5) möglichst wenig Partikel erfasst wurden, wurde der Ansaugstutzen jeweils nur wenige Zentimeter unterhalb der Wasseroberfläche positioniert.

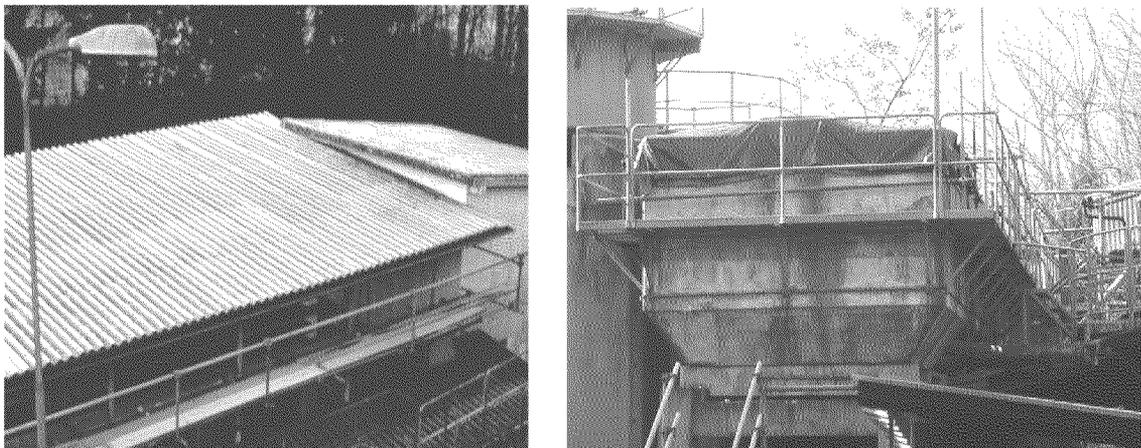


Abbildung 3.4: Polyesterdach und abgedecktes Betonbecken.

3.4 Kolonnenanlage

3.4.1 Konstruktion und Betrieb

Die Kolonnenanlage besteht aus 7 baugleichen Kolonnen, welche unabhängig voneinander betrieben werden können (Abb. 3.5 und 3.6). Als Material wurde transparentes PVC für die Kolonne und Hart-PVC für die Flansche verwendet. Die Kolonnenhöhe beträgt 1 m bei einem inneren Durchmesser von 5 cm. Die maximal nutzbare Kolonnenhöhe beträgt 85 cm, und ist mit einem Chromstahlsieb (V4A) mit einer Maschenweite von 0.3 mm vom unteren Teil der Kolonne (0.15 cm) getrennt. Mit dem Sieb werden die Granulate zurückgehalten. Über dem Sieb sind alle 5 cm Profilprobenahmestellen eingesetzt. Diese bestehen aus einem PVC-Rohr mit einem Innendurchmesser von 5 mm, an dessen Ende

¹Die Vorrichtung zur Abtrennung des first-flush ist in Anhang A.2 beschrieben.

ebenfalls ein 0.3 mm V4A-Sieb angebracht ist. Die Enden der Profilprobenahmestellen werden bis in die Kolonnenmitte geführt (Abb. 3.6).

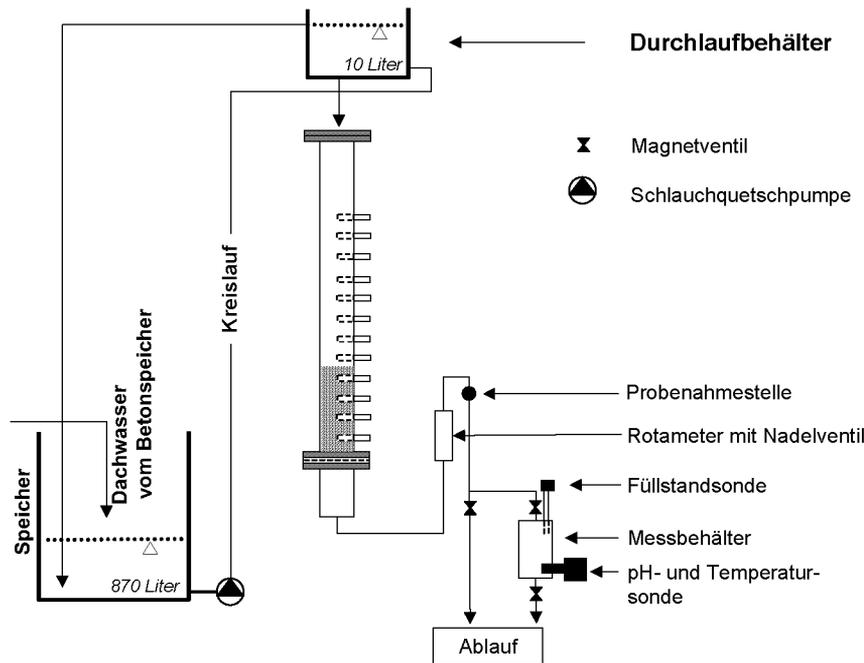


Abbildung 3.5: Anordnung der Elemente der Kolonnenanlage.

Unterhalb des Siebes ist die Kolonne nicht mit Adsorbermaterial gefüllt. Zur Verminderung der Aufenthaltszeit wurde dieses Leervolumen bei bestimmten Kolonnenversuchen durch einen Trichter ersetzt, dessen Volumen nur einen Bruchteil des ursprünglichen Leervolumens beträgt¹. Die beiden Kolonnenendstücke sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

Der Ablauf der Kolonne wird zur visuellen Durchflusskontrolle durch ein Rotameter geführt und mit dem daran angebrachten Nadelventil geregelt. Danach gelangt der Abfluss in den Messbehälter oder in den Ablauf. Mit Magnetventilen, welche von einer SPS (Speicher Programmierbare Steuerung) gesteuert werden, wird der Ablauf einer Kolonne in den Messbehälter freigegeben, während die anderen in den Ablauf der Anlage geleitet werden. Der Durchfluss wird bestimmt, indem das Volumen des Messbehälters durch die Zeitspanne dividiert wird, welche zur Füllung des Messbehälters benötigt wird. Die Zeitmessung wird durch das Schliessen des Ablaufmagnetventils des Messbehälters gestartet und durch das Ansprechen der konduktiven Füllstandsonde im oberen Bereich des Messbehälters beendet. Die Höhe der Sonde ist verstellbar, weshalb die zeitliche Auflösung der Messung dem Durchfluss angepasst werden kann.

Der pH-Wert und die Temperatur werden mit der im Messbehälter installierten kombinierten pH- und Temperatursonde gemessen. Nach Ansprechen der Füllstandsonde und Übermittlung der Messwerte an die SPS wird das Ablaufventil geöffnet, der Messbehälter entleert und die nächste Kolonne nach einer kurzen Verzögerungszeit von 2 Sekunden freigeschaltet. Der Durchfluss kann mit dieser Methode auf 2% genau gemessen werden. Sämtliche Daten werden mit einem seriellen Interface von der SPS auf einen PC übertragen und mit Hilfe einer Visual Basic Routine abgespeichert.

Die Beschickung der Kolonnen erfolgt aus einem Durchlaufbehälter, der 2 m über den

¹Das Kolonnenendstück mit Trichter wurde beim 0.5 cm GEH-Versuch eingesetzt (Kap. 8.1.2).

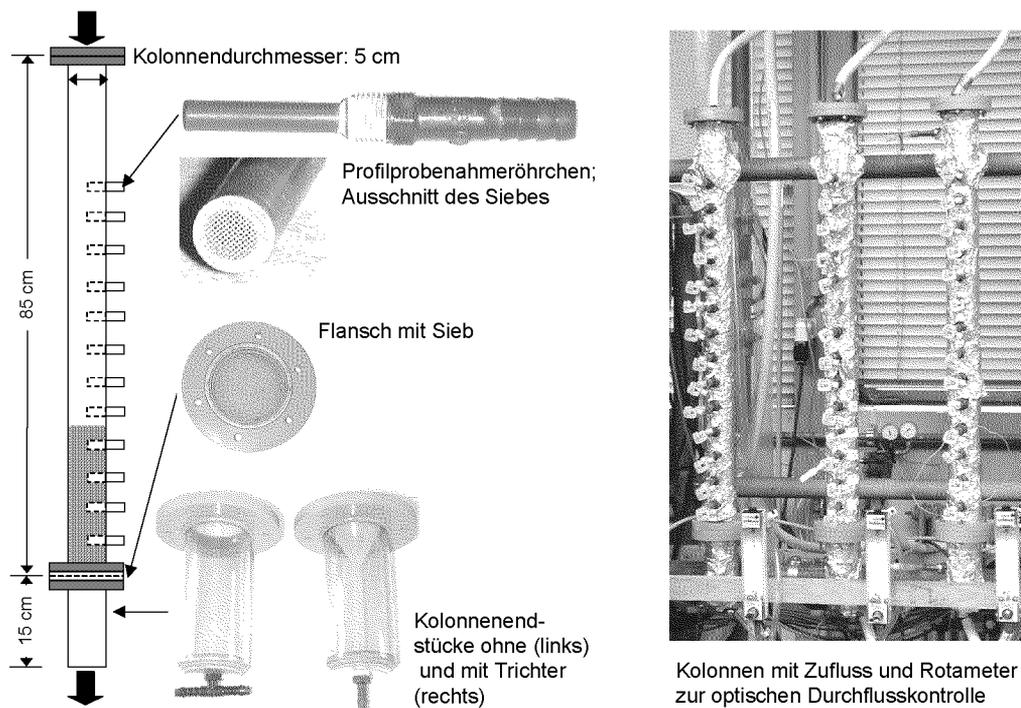


Abbildung 3.6: Anordnung der Kolonnen, Vergrößerung des Trennsiebes und einer Profilprobennahmestelle.

Kolonneneinläufen angeordnet ist. Der Durchlaufbehälter wird von einer Schlauchquetschpumpe gespeisen, die das Dachwasser vom 1 m³ grossen Speicher bezieht (Abb. 3.5). Im Gegensatz zum Zulauf des Durchlaufbehälters, welcher sich 4 cm über dessen Boden befindet, ist der Ablauf in 20 cm Höhe angeordnet. Dadurch kann eine bessere Durchmischung des Wassers erreicht werden. Vom Durchlaufbehälter fliesst das Kreislaufwasser im Überlauf zurück in den Speicher. Der Ablauf zur Schlauchquetschpumpe befindet sich 5 cm über dem Speicherboden, sodass eine Sedimentation der Partikel im Speicher stattfinden kann. Weitere wichtige Informationen zur Kolonnenanlage sind stichwortartig zusammengefasst:

- alle Anlagebestandteile sind gegen Lichteinfall abgeschirmt
- die Schläuche bestehen aus PUR (Polyurethan)
- es sind keine metallischen Bauteile in Kontakt mit der Wasserphase
- Sicherheitssysteme verhindern das Trockenlaufen der Filterpackung bei Stromausfall, Leckagen etc.

3.4.2 Beschreibung der Kolonnenexperimente

Einfüllen der Adsorbentien und Inbetriebnahme

Damit möglichst gesättigte Betriebsbedingungen erreicht werden konnten, wurde das Granulat in eine bereits teilweise mit Kreislaufwasser gefüllte Kolonne eingefüllt. Zur Entfernung der Feianteile wurde die sich bildende Schicht während des Auffüllvorganges aufwärts durchströmt. Zusätzlich wurde darauf geachtet, dass keine langen Sedimentationswege entstehen konnten, welche zu einer ausgeprägten Schichtung des GEH geführt hätten.

Vor jedem Kolonnenversuch wurde die Granulatschicht während eines Tages mit frisch vom Betonspeicher in den Anlagenspeicher gepumptem Dachwasser beschickt. Erst danach wurde das Kreislaufwasser mit Kupfer angereichert. Bei Versuchen wurde immer darauf geachtet, dass die Zulaufkonzentration, welche der Konzentration im Kreislaufwasser entspricht, immer unmittelbar vor und nach einem Versuch gemessen wurde.

Experimente mit variablem Durchfluss

Der Durchfluss wurde in Intervallen abgesenkt und erhöht. Die Intervalllänge wurde dabei so gewählt, dass der Adsorber bei jedem Intervall mit derselben Kupferfracht beschickt und das Leervolumen vom Sieb bis zur Probenahmestelle mindestens 10 mal ausgetauscht wurde. Am Ende eines Intervalles erfolgte die Probenahme. Anschliessend wurde der Durchfluss innerhalb weniger Sekunden auf das neue Niveau erhöht, bzw. abgesenkt. Mit dem ersten Messwert des Durchflusses erfolgte die Berechnung der Intervalllänge.

Experimente mit konstantem Durchfluss

Der Speicher wurde mit 800-850 l Leitungswasser gefüllt und der pH-Wert mit HCl auf den Sollwert von 6 eingestellt. Weil das Kreislaufsystem jedoch nicht gasdicht ist, wird durch die Ausgasung von CO₂ der pH-Wert erhöht. Durch stetige Nachdosierung von HCl konnte eine Bandbreite von 0.3 pH-Einheiten eingehalten werden.

Profilprobenahme

Die Probenahme erfolgte mit einem Solldurchfluss von weniger als 10 ml h⁻¹, was der Porenwassergeschwindigkeit in der Adsorberschicht beim geringsten Durchfluss entspricht. Vor der Probenahme wurde mit mindestens dem doppelten Leervolumen der Probenahmestelle und des daran angeschlossenen, kurzen Schlauches mit dem Probenahmedurchfluss gespült. Bei zu hohem Spüldurchfluss wurde der Spülvorgang wiederholt und keine Probe genommen. Mehrere Profile wurden nacheinander und gegen die Fliessrichtung beprobt. Zwischen zwei Probenahmen wurde mindestens 2 Tage gewartet.

Probenahme im Ablauf

Die Probenahme im Ablauf erfolgte über ein Dreiwegventil direkt nach dem Rotameter. Die Probe wurde mit einem PP-Becherglas genommen, das mit dem Probenahmegut gespült wurde und zuvor während mindestens 24 Stunden in ein 0.001 M HNO₃ Bad eingelegt war. Nach der Probenahme erfolgte die sofortige Aufbereitung. Die Probe wurde mit einer Spritze (Sanitex sterile syringe 60 ml) aufgezogen und zur Bestimmung der totalen Gehalte direkt in ein 10 ml Analyseröhrchen gegeben und mit 100 µl 69 % HNO₃ angesäuert. Zur Bestimmung der filtrierbaren Gehalte wurde ein 0.45 µm Filter (GyroDisc-PES 25, Orange Scientific) verwendet. Das Filtrat wurde ebenfalls in ein 10 ml Analyseröhrchen gegeben und mit 100 µl 69 % HNO₃ angesäuert. Bis zur Analyse wurden die Analyseröhrchen im Kühlschrank bei 4°C gelagert.

3.5 Batchexperimente

3.5.1 Aufbereitung der GEH-Granulate

Die Batchversuche mit GEH-Granulaten erwiesen sich als nicht reproduzierbar, weil diese im Überkopfdreher teilweise zerfielen. Wegen der hohen Kupfer-Adsorptionskapazität war es zudem schwierig, genügend geringe Mengen granuliertes GEH in die einzelnen Batches abzumessen. Eine Konzentrationserhöhung von Kupfer war wegen der relativ geringen Löslichkeit problematisch.

Aus diesen Gründen wurde eine GEH-Suspension hergestellt. Zu diesem Zweck wurde das vorher im Exikator getrocknete GEH mit einem Mörser zerkleinert. Von diesem Pulver wurde eine abgewogene Menge mit Reinstwasser (NANOpure, ultrapure watersystems) in ein Becherglas gegeben und für 30 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Nach dieser Behandlung lag die Stammlösung vor. Zur Entnahme des GEH für die Versuche wurde das Becherglas mit der Stammlösung auf einen Magnetrührer gestellt und mit konstanter Drehzahl kontinuierlich gerührt. Die Entnahme des GEH erfolgte mit einer Pipette immer an derselben Stelle und in derselben Tiefe. Zur Bestimmung der entnommenen GEH-Menge wurden jeweils zu Beginn und am Ende einer Versuchsreihe an derselben Stelle 3 Proben genommen, im Exikator getrocknet und gewogen. Es stellte sich heraus, dass mit dieser Methode die in den Versuchen verwendete GEH-Menge auf 4 % genau bestimmt werden konnte.

3.5.2 Kupfersorption

Durchführung der Sorptionsversuche

Als Reaktionsgefässe wurden 50 ml Zentrifugenröhrchen (TPP, γ sterilisiert) verwendet. Wie alle übrigen mit der Lösung in Kontakt kommenden Bestandteile wurden auch diese während mindestens 24 Stunden in einem 0.001 M HNO₃ Bad eingelegt. Die Röhrchen wurden nur einmal verwendet. Nach Einfüllen der Reaktanden gemäss Tabelle 3.4 und auffüllen mit Reinst- oder Dachwasser bis zu einem Volumen von 40 ml wurden die Röhrchen luftdicht verschlossen, in einen Überkopfdreher gestellt und mit 2 Umdrehungen pro Minute bis zum Ende der Reaktionszeit gedreht.

Reihenfolge	Stoff	Konzentration	Zweck
1	HEPES ^(*)	$2 \cdot 10^{-3} M$	Puffer
1a	NaOH	gemäss pH	pH-Justierung
2a	Reinstwasser	auffüllen	Matrix
2b	Dachwasser	auffüllen	Matrix
3	KNO ₃	0.001 M	Ionenstärke
4	GEH	$2.1-2.75 \cdot 10^{-2} \text{ g GEH l}^{-1}$	Adsorbens
5	CuSO ₄ (H ₂ O) ₅	$7.8 \cdot 10^{-7}-2.0 \cdot 10^{-5} M$	Adsorbat

Tabelle 3.4: Standardzusammensetzung eines Batches (Kupfersorption). ^(*) 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid (C₈H₁₈N₂O₄S) (von Fluka).

Bei den Batchversuchen wurde der pH-Wert oder das Verhältnis von Kupfer zu GEH verändert. Konstant blieben die Temperatur, die Ionenstärke und die Pufferkonzentration. Der pH-Wert des Puffers wurde durch Zugabe von NaOH eingestellt.

Kinetik

Zusätzlich zur beschriebenen Methodik zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte wurden zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Adsorption Kinetikversuche mit GEH-Granulaten in grösseren Equilibrierungsgefässen durchgeführt (0.5 l, PUR).

Probenahme und Aufbereitung

Nach der Zeitdauer für die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes wurde der Inhalt des Reaktionsgefässes in ein Becherglas umgeleert. Die Aufbereitung erfolgte analog zu Kapitel 3.4.2.

Beeinflussung der Adsorption durch die Reaktionsgefässe

Zur Abschätzung des Einflusses der Reaktionsgefässe wurde bei jeder Versuchsreihe ein Blank ohne Eisen mitgezogen, analog aufbereitet und analysiert. Aufgrund der Ergebnisse ist die Adsorption von Kupfer an die Wand der Reaktionsgefässe vernachlässigbar, bzw. geringer als die Genauigkeit der Analyse.

3.5.3 DOC-Sorption

Durchführung der DOC-Sorptionsversuche

Als Reaktionsgefässe wurden verschliessbare Glasflaschen mit einem Volumen von 0.5 l verwendet. Zur Versuchsdurchführung wurde Dachwasser aus einem der beiden Betonbecken verwendet, dessen DOC-Konzentration 1 und 2.7 mg C l⁻¹ betrug. Im Gegensatz zu den Kupferversuchen wurde die Sorbensmenge verändert und keine weiteren Einstellungen an der Matrix vorgenommen. Es wurde granuliertes GEH verwendet.

Probenahme und Aufbereitung

Nach der Reaktionszeit von 24 Stunden, welche vorgängig mit Kinetikversuchen bestimmt worden ist, wurde die benötigte Menge für die Probenahme mit einer Spritze abgezogen und filtriert. Dazu wurden Cellulose-Nitratfilter (11306-47-N, 0.45 µm, Sartorius; Filterhalter Schleicher & Schuell FP 050) verwendet, welche vor der Benutzung während 3 mal 2 Stunden in Reinstwasser ausgekocht wurden. Vor der Probenahme erfolgte eine Spülung des Filterhalters mit mindestens 20 ml Probe. Die Probenahmeröhrchen (Glas, Schott) wurden nach zweimaligem Spülen mit 6 ml Filtrat gefüllt, mit einem Tropfen HCl 30 % suprapur (Merck) angesäuert, mit einem Schraubdeckel oder mit Aluminiumfolie verschlossen und bis zur Analyse, die spätestens 2 Tage nach der Probenahme erfolgte, bei 4°C aufbewahrt.

3.5.4 Zinksorption

Die Versuche und die Probenahme wurden analog zu den Kupferexperimenten durchgeführt. Zink wurde als Zn(Cl)₂ zugegeben.

3.6 GEH-Auswaschversuch im ungesättigten Betrieb

Das Ziel dieses Versuches war es, das Auswaschverhalten von GEH-Partikeln im ungesättigten Betrieb einer Kolonne zu untersuchen. Hierzu wurde eine Kolonne mit einem Durchmesser von 11 cm mit einer gewichtsspezifischen 1:1 GEH-Kalk Mischung (getrocknet, 40°C) bis zu einer Höhe von 32 cm gefüllt. Der Betrieb erfolgte ungesättigt und mit freiem Abfluss. Die Beschickung erfolgte mit zunehmendem Durchfluss zuerst während vier Tagen im Tages- und danach während 3 Monaten im Monatsrhythmus mit grösstenteils einheitlicher Durchflussvariation. Zwischen den Intervallen war die Kolonne der Laboratmosphäre ausgesetzt und die Schicht konnte daher abtrocknen. Die einzelnen Beschickungen dauerten jeweils nur wenige Minuten, während welcher bei jeder Durchflussstufe 4-5 Proben mit einem Becherglas im Ablauf der Kolonne genommen wurden. Anschliessend wurden diese filtriert (GF/F 0.7 μ m) und getrocknet.

Die Quantifizierung der Auswaschung der GEH-Partikel erfolgte mit einer Farbskala, welche das gesamte Spektrum der Färbung von Referenz-Filtern abdeckt. Diese Filter wurden gescannt, das Farbspektrum von Weiss bis Dunkelbraun in acht Stufen unterteilt und ausgedruckt. Mit dieser Farbtabelle wurde die Färbung der ebenfalls getrockneten Filter der Versuche verglichen und damit die Eisenausschwemmung qualitativ von 1=keine bis 8=sehr hoch bestimmt (Anh. A.6).

3.7 Hydraulische Leitfähigkeit von GEH, ungesättigt

Eine gewichtsspezifische 1:1 GEH-Kalk Mischung (getrocknet, 40°C) wurde in eine leere Kolonne der Versuchsanlage bis zu einer Schichthöhe von 21 cm eingefüllt. Es wurde eine Kolonne verwendet, welche unterhalb des Siebes ebenfalls eine Probenahmestelle aufweist. Diese wurde herausgeschraubt, um Atmosphärendruck unterhalb des Siebes zu gewährleisten.

Der Kolonnenablauf wurde direkt in einen Messbecher (1 l) geleitet. Der Durchfluss wurde bestimmt, indem die Zeit bis zum Erreichen der 1 Liter Marke gestoppt wurde. Jede Messung wurde dreimal durchgeführt. Eine konstante Überstauhöhe über der Adsorbenschicht konnte erreicht werden, indem die Profilprobenahmestellen in der gewünschten Höhe oberhalb der Adsorbenschicht entfernt wurden. Durch diese wurde das überschüssige Wasser abgeleitet. Für diesen Versuch wurde Leitungswasser verwendet. Er wurde zweimal durchgeführt. Der erste Versuche erfolgte direkt nach dem Einfüllen der Mischung. Danach wurde der Zulauf gestoppt, die Schicht entleert und vor dem zweiten Versuch zwei Stunden gewartet (Jann, 2002).

3.8 Analytik

Kupfer, Zink, Blei, Cadmium Abhängig vom Konzentrationsbereich der einzelnen Metalle wurden die Proben entweder mit Graphitrohr Atom Absorptions Spektroskopie (AAS, Perkin Elmer (5100 ZL // PE) oder mit Flammenspektroskopie (ICP-OES, Spektroflame) analysiert. Dasselbe gilt für Kalzium, Magnesium und Eisen.

Phosphat, Sulfat Die Messung von o-Phosphat wurde, abhängig vom Konzentrationsbereich, entweder mit einem Flow Injection Analyzer (FIA, ASIA) oder mit Ionenchromatographie (IC, Metrohm 761 Compact Ionenchromatograph) durchgeführt. Sulfat wurde mit IC gemessen.

DOC Gelöster organischer Kohlenstoff wurde mit einem TOC 5000 A (Total Organic Carbon Analyser) von Shimadzu analysiert. Das Messgerät kann für zwei unterschiedlichen Konzentrationsbereiche benutzt werden, indem verschiedene Katalysatoren eingesetzt werden.

Alkalinität Die Alkalinität wurde entweder mit einer HCl Endpunkt-Titration auf pH 4.3 oder visuell mit Methylorange bis zum Farbumschlag von gelb nach orange bestimmt. Für die erstgenannte Methode wurde ein Titrator Toledo DL67 von Mettler verwendet.

Partikelanalyse Die Messung wurde mit Dynamic Light Scattering und einem Mastersizer X von Malvern durchgeführt.

BET-Oberfläche und Porengrößenverteilung im Korn Die Messung wurde mit einem Sorptomatic 1990 durchgeführt. Die Erfassungsgrenze der BET-Methode liegt gemäss Kalibration bei 0.9 nm.

Kapitel 4

Adsorption: Beschreibung der Modelle

Die Modellierung der Adsorption und des Stofftransportes erweist sich als geeignetes Werkzeug, sowohl verfahrensbegrenzende Prozesse zu identifizieren als auch die Leistung einer Adsorbierschicht auf reale Anwendungen zu extrapolieren. Die Sorptions- wie auch die Transportmodellierung muss in der Lage sein, die Sorption von Kupfer in einer Dachwassermatrix an GEH sowie den Transport unter stofflichen und hydraulischen Belastungen, ähnlich denen in der praktischen Anwendung, abzubilden.

Als Adsorption wird die oberflächenchemische Fixierung von Kupfer an GEH bezeichnet. Diese wird im Vergleich zu den Transportprozessen an die GEH-Kornoberfläche und im GEH-Korn als kinetisch nicht limitierend betrachtet (Liberti, 1984).

4.1 Übersicht

Die Modellierung der Kupferadsorption an GEH soll eine möglichst einfache Abbildung der Adsorptionskapazität von GEH in einer kupferhaltigen Dachwassermatrix ermöglichen. Zur Modellierung bieten sich in erster Linie einfache Adsorptionsmodelle wie diejenigen von Langmuir oder Freundlich an. Der Nachteil dieser Modelle besteht jedoch darin, dass sämtliche die Adsorption beeinflussenden Prozesse mit minimal zwei Parametern abgebildet werden¹. Dadurch bleiben die phänomenologischen Prozesse im Hintergrund, was eine Extrapolation auf das Beeinflussungspotential unterschiedlicher Dachwasserzusammensetzungen erschwert. Das Ziel der Modellierung mit einem mechanistischen Modell besteht deshalb darin, neben der Kupferadsorption die Auswirkungen

- der Kupferkomplexierung in Lösung und
- der Oberflächenkomplexierung von GEH

zu berücksichtigen (Abb. 4.1). Im folgenden werden die Modellierung mit Langmuir und mit dem Diffuse Layer Model beschrieben und diskutiert. Die Modellierung mit Langmuir wird eingeführt, weil damit die Abbildung der Sorptionskapazität in den Transportmodellen erfolgt.

¹In beiden Modellen können zusätzliche Parameter eingeführt werden, welche empirischen Charakter haben.

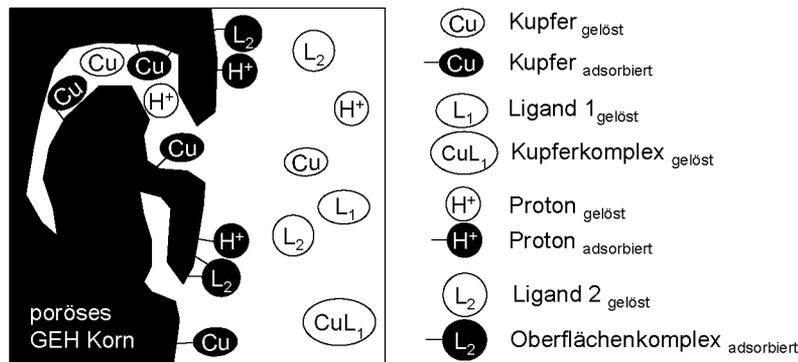


Abbildung 4.1: Adsorption von Kupfer an ein GEH-Korn, Komplexbildung in Lösung sowie Oberflächenkomplexierung von GEH. Das System ist im Gleichgewicht.

4.2 Langmuirisotherme

Die Langmuirisotherme ist zur Abbildung unterschiedlichster Adsorptionsexperimente erfolgreich angewandt worden. Das Modell geht von einer monomolekularen Bedeckung des Adsorbens mit dem Adsorbat aus und kann von der Massenbilanz, der Anzahl Oberflächenplätze sowie dem Massenwirkungsgesetz abgeleitet werden (Glg. 4.2.1, Stumm (1992)). Die zu bestimmenden Parameter K_L und q_{max} sind jedoch nur für die versuchsspezifischen Bedingungen gültig.

Der pH-Wert kann im Massenwirkungsgesetz berücksichtigt werden, woraus Gleichung 4.2.2 resultiert.

$$q = \frac{q_{max} K_L [Cu]}{1 + K_L [Cu]} \quad (4.2.1) \quad [FeOOCu^+] = \frac{[FeOOH_{tot}] K_S [Cu^{2+}]}{[H^+] + K_S [Cu^{2+}]} \quad (4.2.2)$$

q, q_{max}	Beladung, max. Beladung	$\text{mol g}^{-1}, \text{mg g}^{-1}$	
K_L	Adsorptionskonstante	$\text{l mg}^{-1}, \text{l mol}^{-1}$	Glg. 4.2.1
$[Cu]$	Kupferkonzentration	$\text{mol l}^{-1}, \text{mg l}^{-1}$	
$[FeOOCu^+]$	Konzentration der $FeOOCu^+$ -Spezies	mol g^{-1}	
$[FeOOH_{tot}]$	totale Siteskonzentration	mol g^{-1}	Glg. 4.2.2
K_S	Komplexierungskonstante	-	
$[Cu^{2+}]$	Kupferkonzentration	mol l^{-1}	

4.3 Diffuse Layer Model: DLM

4.3.1 Übersicht

Geladene Oberflächengruppen erzeugen ein elektrostatisches Potential, welches zur Anziehung oder Abstossung von entgegengesetzt, bzw. gleichgeladenen Stoffen führt. Die totale Bindungsenergie ΔG_{tot} setzt sich somit gemäss Gleichung 4.3.1 aus einem chemischen (ΔG_{chem}°) und einem elektrostatischen Anteil (ΔG_{coul}°) zusammen. Die chemische (*intrinsische*) Gleichgewichtskonstante K_{int} wird aus der experimentell bestimmten, scheinbaren Gleichgewichtskonstante K_{app} mit Gleichung 4.3.5 berechnet.

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{chem}^{\circ} + \Delta G_{coul}^{\circ} \quad (4.3.1)$$

$$\Delta G_{tot} = -RT \ln(K_{app}) \quad (4.3.2)$$

$$\Delta G_{chem}^{\circ} = -RT \ln(K_{int}) \quad (4.3.3)$$

$$\Delta G_{coul}^{\circ} = \Delta Z \Psi F \quad (4.3.4)$$

$$\rightarrow K_{int} = K_{app} \left(e^{-\frac{\Delta Z F \Psi}{RT}} \right)^{-1} \quad (4.3.5)$$

ΔG_{tot}	totale Enthalpie	J mol ⁻¹
ΔG_{chem}	chemische Enthalpie	J mol ⁻¹
ΔG_{coul}	elektrostatische Enthalpie	J mol ⁻¹
R	universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	absolute Temperatur	K
K_{app}	scheinbare Komplexierungskonstante	var.
K_{int}	intrinsische Komplexierungskonstante	var.
ΔZ	Veränderung der Ladung infolge Adsorption	-
F	Faradaykonstante	C mol ⁻¹
Ψ	Oberflächenpotential	V

Der Verlauf des Oberflächenpotentials Ψ an der fest/flüssig Grenzschicht kann mit unterschiedlichen Ansätzen modelliert werden:

- Constant Capacitance Model (CCM) (Schindler und Kamber, 1968)
- Diffuse Double Layer Model (DLM) (Dzombak und Morel, 1990)
- Triple Layer Model (TLM) (Yates et al., 1974)

Aufgrund der erfolgreichen Anwendung des DLM zur Beschreibung der Adsorption von Kupfer an HFO und Goethit wird es in dieser Arbeit zur Modellierung der Adsorption von Kupfer an GEH angewendet (Dzombak und Morel (1990), Weirich (2000), Ravat et al. (2000)). Die Berechnung des Oberflächenpotentials Ψ befindet sich in Anhang A.1.1.

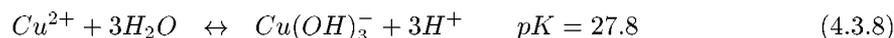
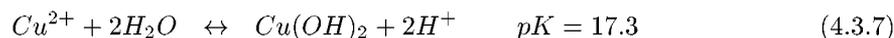
Beim DLM werden die spezifisch sorbierenden Ionen der Oberflächenschicht zugeordnet, alle nicht spezifisch sorbierenden der diffusen Schicht. Zur Modellierung, bzw. Parameterbestimmung wurde das DLM-Modell in das Batchreaktor-Kompartiment der Simulationssoftware Aquasim implementiert (Reichert, 1998b). Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt nach Davies (Anh. A.1.2).

4.3.2 Formulierung der Kupfer- und GEH-Speziierung

Kupferspeziierung

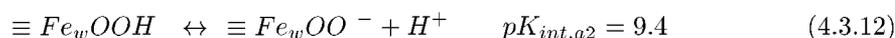
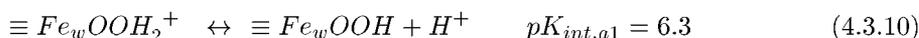
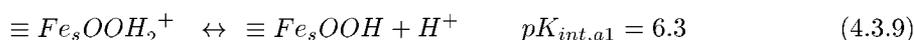
Die in der Simulation verwendeten Kupferspezies sowie die Formulierung der Gleichgewichtsreaktionen sind folgend zusammengefasst¹. Die $Cu(OH)_4^{-2}$ -Spezies kann bei pH-Werten im Dachwasser vernachlässigt werden.

¹Gleichgewichtskonstanten aus (Smith und Martell, 2001).



GEH-Speziierung

Die Speziierung der GEH-Oberflächengruppen im DLM wird basierend auf den Gleichungen 3.1.2 und 3.1.3 wie folgt beschrieben ($s = strong$, $w = weak$, nächster Abschnitt):



4.3.3 Affinität der Sorptionsplätze

Von zentraler Bedeutung ist die Affinität der Sorptionsplätze sowie die Formulierung der daran stattfindenden Reaktionen. Typischerweise werden im DLM zwei unterschiedliche Oberflächenklassen, die mit s (strong) und mit w (weak) bezeichnet werden, angenommen. Die s -Klasse, welcher die Sites mit einer hohen Affinität zugeordnet sind, beträgt nur wenige Prozente. Der grosse Teil der Sorptionsplätze wird der w -Klasse mit geringerer Affinität zugeschrieben. In Dzombak und Morel (1990) wird die Sitesdichte dieser Klassen bei HFO mit einem breit abgestützten Mittelwert von 0.005 und 0.2 mol Sites mol⁻¹ HFO angegeben.

Auch bei Goethit wird von unterschiedlichen Affinitäten ausgegangen. Beispielsweise wurde gezeigt, dass in Abhängigkeit der Beladung zwischen 1.4 und 2 Protonen pro sorbierendes Kupferion freigesetzt werden (Robertson und Leckie, 1998). In Benjamin und Leckie (1981) und Sigg und Stumm (1981) werden unterschiedliche Affinitäten unter anderem mit einer räumlich inhomogenen Anordnung der Sorptionsplätze, beispielsweise an Ecken und Kanten, begründet.

Obwohl diese Betrachtungen für Goethit und HFO gemacht wurden, kann davon ausgegangen werden, dass sie für das hochporöse GEH ebenfalls gültig sind. Insbesondere die heterogene Porenverteilung zeigt mögliche vielfältige geometrische Strukturen auf, welche eine unterschiedliche Anordnung der Sorptionsplätze mit variablen Sorptionsaffinitäten zulassen. Entsprechend ist die Formulierung unterschiedlicher Adsorptionsreaktionen sinnvoll.

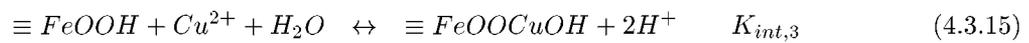
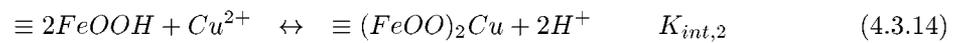
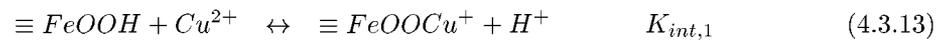
4.3.4 Beschreibung der Kupfersorption

Die Kupferadsorption erfolgt an den amphoteren Oberflächenstellen von Eisenhydroxiden. Typischerweise adsorbiert Kupfer innerhalb eines engen pH-Bereiches von 4-7. Beim Unterschreiten desselben findet infolge konkurrierender Protonen keine Adsorption statt, oberhalb wird eine Sättigung erreicht, sofern keine Ausfällungen stattfinden. Durch die

Kupferadsorption gelangen Protonen in Lösung und die Oberflächenladung wird beeinflusst.

Die Kupfersorption kann mit unterschiedlichen Gleichgewichtsreaktionen formuliert werden (Glg. 4.3.13 - 4.3.15, Robertson und Leckie (1998), Benjamin und Leckie (1981), Ali und Dzombak (1996a)). Bei Verwendung von Gleichung 4.3.13 entsteht bei der Kupfersorption eine positiver geladene Oberfläche, welche die Adsorption zusätzlicher Kupferionen eher erschwert. Bei den Reaktionen 4.3.14 und 4.3.15 bleibt die Oberflächenladung unverändert. Demzufolge wird die elektrostatische Abstossung als Funktion des pH-Wertes bei Gleichung 4.3.13 grösser sein als bei den anderen beiden Reaktionstypen.

Die Modelle a)-c) zur Beschreibung der Kupfersorption an GEH in der Labormatrix bestehen aus diesen Reaktionen und werden folgend beschrieben.



4.3.5 Beschreibung der Modelle a)-c): Labormatrix

Modell a)

Bei Modell a) wird die Kupfersorption nur mit der ersten Reaktion beschrieben (Glg. 4.3.13). Die Aufteilung der *s*- und *w*-Sites ist deshalb unbedeutend. Der einzige zu bestimmende Parameter ist die *intrinsische* Komplexierungskonstante $K_{int,1}$.

Modell b)

Bei Modell b) werden zur Beschreibung der Kupfersorption die ersten beiden Reaktionen verwendet (Glg. 4.3.13 und 4.3.14). Zu bestimmen sind deshalb die beiden *intrinsischen* Komplexierungskonstanten $K_{int,1}$ und $K_{int,2}$ sowie die Aufteilung der *s*- und *w*-Sites.

Modell c) und Modell c)_{DACH}

Das Modell c) schliesslich verwendet die erste und dritte Reaktion (Glg. 4.3.13 und 4.3.15). Auch hier müssen die beiden *intrinsischen* Komplexierungskonstanten $K_{int,1}$ und $K_{int,3}$ sowie die Aufteilung der *s*- und *w*-Sites bestimmt werden. Auf Modell c) basieren die beiden Dachwassermodelle 1 und 2.

Die Modellierung der Sorptionskapazität im Transportteil basiert auf der Langmuir-isotherme. Damit deren Parameter auch für pH-Werte, welche ausserhalb der Batchversuche liegen bestimmt werden können, wird Modell c)_{DACH} mit den Dachwasserdaten kalibriert. Damit werden anschliessend Sorptionsisothermen für den gewünschten pH-Wert berechnet, woraus die Langmuirparameter bestimmt werden können.

4.3.6 Beschreibung von Dachwassermodell 1 und 2: Dachwassermatrix

Dachwassermodell 1

Das Dachwassermodell 1 basiert auf Modell c). Das Ziel von Dachwassermodell 1 ist es, die verminderte Sorption vor allem bei geringen Cu-Konzentrationen abzubilden. Dies wird mit

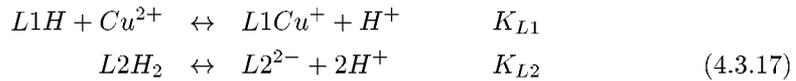
einer Kupferkomplexierung mit $L1$ erreicht, welche in Konkurrenz zur Adsorption steht. Als beste Variante hat sich eine pH-abhängige Komplexierung erwiesen (Glg. 4.3.16). Neben der Gleichgewichtskonstanten K_{L1} ist die totale Konzentration von $L1$ zu bestimmen.



Dachwassermodell 2

Das Dachwassermodell 2 ist eine Erweiterung von Dachwassermodell 1. Damit sollen die erhöhte Adsorption im tiefen, sowie die verminderte Sorption im hohen pH-Bereich abgebildet werden. Zu diesem Zweck wird eine Oberflächenkomplexierung mit $L2$ eingeführt (Glg. 4.3.18 und 4.3.19). Diese reduziert einerseits die positive GEH-Oberflächenladung im tiefen pH-Bereich, wodurch die Adsorption erleichtert wird. Andererseits wird durch die konkurrierende Sorption vor allem im hohen pH-Bereich und bei hohen Kupferkonzentrationen eine Verminderung der Kupferbeladung erreicht.

Die zu bestimmenden Parameter sind die totalen Konzentrationen von $L1$ und $L2$, die Gleichgewichtskonstanten K_{L1} und K_{L2} sowie die beiden *intrinsischen* Komplexierungskonstanten $K_{L2,s}$ und $K_{L2,w}$.



Kapitel 5

Stofftransport: Beschreibung der Modelle

Die Sorption von Substanzen an poröse Medien ist in vielen Bereichen der fest/flüssig Abtrennung von zentraler Bedeutung. Das Spektrum reicht von der Adsorption von organischen Schadstoffen an Aktivkohle bei der Trinkwasseraufbereitung bis zum Transport von Schadstoffen im Boden oder im Grundwasser (Sontheimer (1985), Ball et al. (1997), Cernik et al. (1994)). Die Entfernung eines Stoffes aus der wässrigen Phase mittels Adsorption an eine poröse Oberfläche muss mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Prozessen beschrieben werden. Die wichtigsten Prozesse sind (Abb. 5.1):

- Advektiver Transport in der advektiv zugänglichen, mobilen Porosität
- Dispersiver Transport in der mobilen Porosität
- Diffusiver Transport von der advektiv zugänglichen Porosität an die Kornoberfläche (mobil-immobiler Transport).
- Diffusiver Transport in den Kornporen (immobiler Transport).
- Adsorption des Kupfers an einem freien Sorptionsplatz.

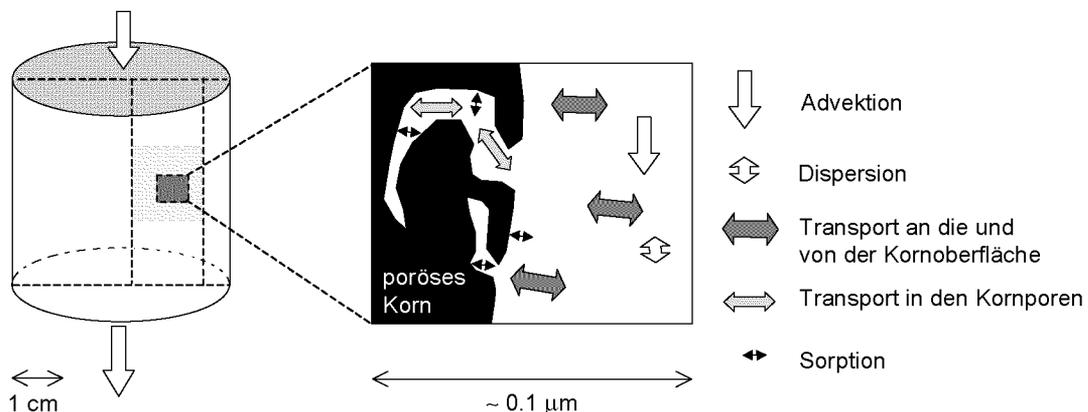


Abbildung 5.1: Prozesse zur Beschreibung der Adsorption eines Stoffes an eine poröse Matrix.

Bei der zur Diskussion stehenden Adsorption von Kupfer an GEH kann davon ausgegangen werden, dass die Transport- und nicht die Adsorptionsprozesse kinetisch limitierend sind (Ruthven, 1984). Deshalb werden Transport und Adsorption in dieser Arbeit thematisch getrennt. Alle kinetischen Effekte werden den Transportprozessen zugeschrieben.

Die Belastung einer Adsorberschicht in einer Versickerungsanlage erfolgt höchst dynamisch. Während eines Abflussereignisses sind hohe Durchflüsse mit hoher Variabilität zu erwarten, gefolgt von langen Trockenperioden ohne Abfluss, jedoch mit fortschreitenden Transportprozessen im Korninnern. Das Modell muss somit in der Lage sein, den Transport an die Kornoberfläche wie auch den Transport im Korninnern für unterschiedliche Belastungsfälle abzubilden. Diese Eigenschaften haben das Two Region Modell (TRM) (Van Genuchten und Wierenga, 1976) und das um den Stofftransport im Korn erweiterte TRM, hier als $\text{TRM}_{\text{immob}}$ bezeichnet (Fesch et al., 1998). Basierend auf dem TRM- und $\text{TRM}_{\text{immob}}$ -Modell, welche die Versuche nur teilweise beschreiben können, wurden

Modell 1 und Modell 2

zur erfolgreichen Beschreibung der Kupfersorption an GEH abgeleitet. Die Diskussion der Modelle beginnt mit dem Advektions- Dispersions- Retardations Modell (ADR) (Lapidus und Amundson (1952), Hashimoto et al. (1964)) gefolgt vom TRM und $\text{TRM}_{\text{immob}}$ -Modell. Anschliessend werden Modell 1 und Modell 2 beschrieben. Damit alle fünf Modelle einfacher untereinander verglichen werden können, wurde die mathematische Formulierung derjenigen in Reichert (2000) angepasst. Zur Simulation wird das Kompartiment "Gesättigte Bodensäule" von Aquasim verwendet, welches im nächsten Abschnitt eingeführt wird. Die einzelnen Transportprozesse werden zusammen mit dem entsprechenden Modell diskutiert (Tab. 5.1).

Modelle		ADR	TRM	$\text{TRM}_{\text{immob}}$	Modell 1	Modell 2
Gleichgewichtssorption		•	•	•	•	•
Transport- prozesse	Advektion	•	•	•	•	•
	Dispersion	⊙	•	•	•	•
	mobil-immobil, <i>konstant</i>			⊙		•
	mobil-immobil, <i>variabel</i>		⊙		•	•
	immobil			⊙	•	•

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der in den unterschiedlichen Modellen berücksichtigten Prozesse (•). Die mit ⊙ bezeichneten Prozesse werden bei den entsprechenden Modellen diskutiert.

5.1 Das Kompartiment "Gesättigte Bodensäule" (Aquasim)

5.1.1 Übersicht

Der Stofftransport in einer gesättigten Adsorberkolonne wird mit dem Kompartiment "Gesättigte Bodensäule" von Aquasim beschrieben (Reichert (1998b), Reichert (1998a)). Diese Software wurde ausgewählt, weil sie die Implementierung aller fünf Modelle erlaubt. Die Struktur und die Bestandteile des Kompartimentes "Gesättigte Bodensäule" sind in Abbildung 5.2 veranschaulicht.

Der advektiv durchströmte Porenraum einer Adsorberpackung ist mit einem Zylinder dargestellt und wird im folgenden als mobile Region mit der mobilen Porosität ε_{mob} bezeichnet. Die mobile Region ist radial vollständig durchmischt. In ihr sind die Transportprozesse

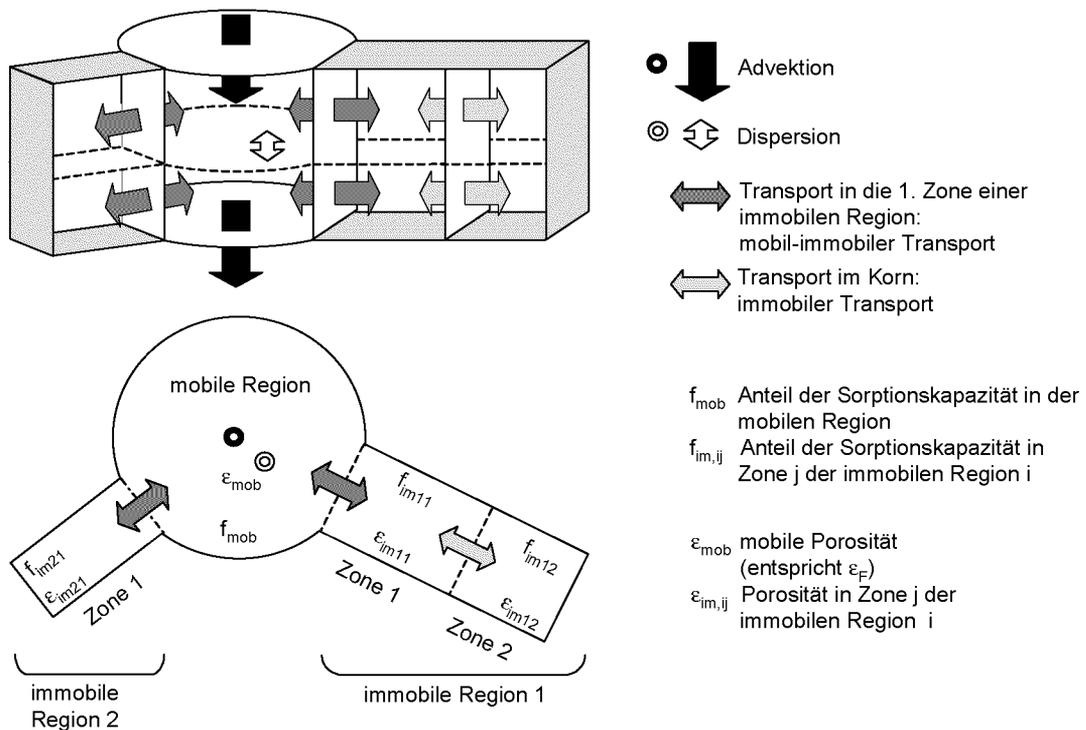


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Elemente des Kompartiments "Gesättigte Bodensäule". Die Anordnung der Regionen und Zonen in dieser Darstellung entspricht derjenigen von Modell 2 in Kapitel 5.8.

Advektion und longitudinale Dispersion möglich. An die mobile Region können immobile Regionen angeordnet werden, mit welchen die Porosität im Korninnern abgebildet wird. Eine immobile Region kann in seriell verbundene Zonen aufgeteilt werden. In diesen lateral volldurchmischten Zonen einer immobilen Region sind nur Transportprozesse zwischen der mobilen Region und der ersten Zone einer immobilen Region, bzw. zwischen den Zonen, möglich. Diese werden als mobil-immobiler und immobil-Transport bezeichnet.

Die totale Porosität einer Adsorbierschicht wird in eine mobile und in eine immobile Porosität aufgeteilt. Die mobile Porosität ϵ_{mob} entspricht der Filterbettporosität ϵ_F , die immobile Porosität der Kornporosität. Auch die Sorptionskapazität wird zwischen den Regionen und Zonen aufgeteilt. Es ist möglich, beliebig viele immobile Regionen mit beliebig vielen Zonen einzuführen.

5.1.2 Verteilung der Sorptionskapazität und der Porosität

Die totale Porosität ϵ_{tot} und die Sorptionskapazität müssen auf die Regionen bzw. Zonen verteilt werden. Es gilt die Bedingung, dass die Sorptionskapazität, summiert über alle Regionen und Zonen, die maximale Kapazität ergeben muss (Glg. 5.1.1). Zu diesem Zweck wird den einzelnen Regionen, bzw. Zonen jeweils eine Fraktion f_i der Gesamtkapazität zugeordnet. Dasselbe gilt für die Porosität, welche ebenfalls zwischen den Regionen und Zonen aufgeteilt wird (Glg. 5.1.2).

Der Einfluss der immobilen Porosität auf die Kupfersorption an GEH kann jedoch wegen des grossen Verhältnisses zwischen sorbiertem und gelöstem Kupfer in den immobilen Poren des Kornes als gering betrachtet werden. Dieses Verhältnis beträgt bei mit Kupfer

gesättigtem GEH und einer Gleichgewichtskonzentration von 1 mg Cu l^{-1} bei pH 6.5 140'000:1. Dies bedeutet, dass sich das Sorptionsgleichgewicht auch bei einer beispielsweise verdoppelten immobilen Porosität nur unwesentlich verändern würde¹.

$$\sum f_{im,ij} + f_{mob} = 1 \quad (5.1.1)$$

$$\sum \varepsilon_{im,ij} + \varepsilon_{mob} = \varepsilon_{tot} \quad (5.1.2)$$

5.1.3 Formulierung der Adsorption

Die Adsorption wird nach Gleichung 5.1.3 beschrieben. Bei kleinem k_x entspricht diese Formulierung einer kinetischen, bei hohem einer Gleichgewichtssorption, wie sie bei den angewandten Modellen verwendet wird. Während C_x die gelöste Konzentration bezeichnet, beschreibt S_x die aktuelle Beladung und $S_{eq}(C_x)$ die Gleichgewichtsbeladung als Funktion der gelösten Konzentration C_x . Dieser Zusammenhang wird bei allen Modellen mit einer Sorptionsisotherme nach Langmuir, wie sie bereits in Kapitel 4.2 diskutiert worden ist, beschrieben. Die Stöchiometrie des Adsorptionsprozesses schliesslich beschreibt den Zusammenhang zwischen beispielsweise der Abnahme der Konzentration C_x eines Stoffes in der wässrigen Phase als Folge der Adsorption an die Festphase S_x (Glg. 5.1.4, 5.1.5).

$$\frac{\partial S_x}{\partial t} = -k_x(S_x - S_{eq}(C_x)) \quad (5.1.3)$$

$$C_x : -\rho_s \frac{1 - \varepsilon_{mob}}{\varepsilon_x} \quad (5.1.4)$$

$$S_x : 1 \quad (5.1.5)$$

S_x	Beladung in der mobilen Region, bzw. Zone _{ij}	mg kg^{-1}
$S_{eq}(C_x)$	Gleichgewichtsbeladung in der mobilen Region, bzw. Zone _{ij}	mg kg^{-1}
C_x	Konzentration in der mobilen Region, bzw. Zone _{ij}	mg m^{-3}
k_x	Geschwindigkeitskonstante (mobile Region, bzw. Zone _{ij})	h^{-1}
ρ_s	Feststoffdichte	kg m^{-3}
ε_x	Porosität der mobilen Region, bzw. Zone _{ij}	-

5.1.4 Bestimmung der Langmuirparameter

Die Langmuirparameter werden auf zwei Arten bestimmt. Wenn der pH-Wert der Kolonnenversuche im experimentellen Bereich der Batchversuche zur Bestimmung der Sorptionskapazität liegt, werden die dort bestimmten Parameterwerte verwendet (Tab. 7.2, Glg. 4.2.2). Im zweiten Fall, bei Kolonnenversuchen oberhalb von pH 6.5, werden die Langmuir Parameter auf der Grundlage der Ergebnisse von Modell c)_{DACH} bestimmt (Kap. 7.3.1).

¹Bei sehr geringer Beladung und bei Systemen mit geringerer Sorptionskapazität gilt dieser Sachverhalt nur bedingt.

5.2 Übersicht der ADR-, TRM- und TRM_{immob}-Modelle

In einem ersten Teil werden das ADR-, das TRM- und das TRM_{immob}-Modell diskutiert, deren Strukturen in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Anhand dieser drei Modelle lassen sich die Transportmechanismen veranschaulichen, welche anschliessend in Modell 1 und Modell 2 implementiert werden.

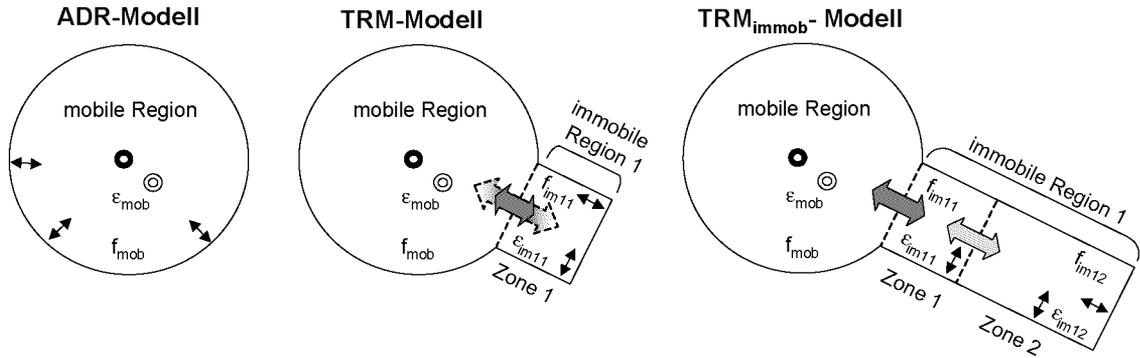


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Modelle: Das ADR-Modell, das TRM-Modell mit 1 immobilen Region mit 1 Zone und variablem, mobil-immobilem Stofftransfer und das TRM_{immob}-Modell mit 1 immobilen Region mit 2 Zonen und konstantem, mobil-immobilem Stofftransfer.

5.3 Advektions- Dispersions- Retardations Modell (ADR)

5.3.1 Beschreibung

Das Advektions-Dispersions-Retardationsmodell besteht aus der Beschreibung des advektiven und dispersiven Transportes (Abb. 5.3, Glg. 5.3.1). Die Verteilung zwischen gelöster (C_{mob}) und sorbierter Stoffmenge S_{mob} wird mit einer linearen Sorptionsisotherme mit dem Proportionalitätsfaktor K_x beschrieben (Glg. 5.3.3). Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion. Der Retardationsfaktor R_{ret} ist ein Mass für den zeitlichen Rückhalt eines Stoffes in der Kolonne (Glg. 5.3.2). Je grösser dieser ist, desto länger wird beispielsweise ein Konzentrationspuls zurückgehalten. Beim ADR-Modell findet die Sorption nur in der mobilen, advektiv durchströmten Region statt, in welcher keine radialen Konzentrationsgradienten bestehen.

$$\frac{\partial C_{mob}}{\partial t} = \frac{1}{R_{ret}} \left(-v_P \frac{\partial C_{mob}}{\partial z} + D_{Disp} \frac{\partial^2 C_{mob}}{\partial z^2} \right) \quad (5.3.1)$$

$$R_{ret} = \left(1 + \frac{\rho_F \cdot K_x}{\varepsilon_{mob}} \right) \quad (5.3.2)$$

$$K_x = \frac{S_{mob}}{C_{mob}} \quad (5.3.3)$$

C_{mob}	Konzentration in der mobilen Region	mg m ⁻³
v_P	Porenwassergeschwindigkeit	mh ⁻¹
z	Koordinate in Fliessrichtung	m
D_{Disp}	Dispersionskoeffizient	m ² h ⁻¹
R_{ret}	Retardationsfaktor	-
ρ_F	Schüttdichte	kg m ⁻³
K_x	Proportionalitätsfaktor	m ³ kg ⁻¹
S_{mob}	Beladung in der mobilen Region	mg kg ⁻³

5.3.2 Diskussion der Dispersion

Dispersion führt, analog zur Diffusion, zum Ausgleich von lokalen Konzentrationsgradienten und entsteht durch Geschwindigkeitsgradienten als Folge unterschiedlicher Fliesswege im porösen Medium. Sie ist abhängig vom Korndurchmesser und der Korngeometrie sowie der Filtergeschwindigkeit.

Die Messung der Dispersion setzt die Anwendung inerter Tracer sowie hydraulisch möglichst genau definierte Bedingungen voraus, weil sonst eine Überlagerung der Dispersion mit Transport- oder Sorptionsprozessen resultiert und die Identifikation erschwert. Für die Abschätzung des Dispersionskoeffizienten existieren deshalb unterschiedliche Ansätze. Der Dispersionskoeffizient kann als Funktion der Filtergeschwindigkeit nach Gleichung 5.3.4 formuliert werden. Dabei ist die Dispersivität λ von der Korngeometrie abhängig (Gysi, 1990). Eine andere Möglichkeit ist die Berechnung des Dispersionskoeffizienten nach Gleichung 5.3.5 von Liles und Geankoplis (1960) zitiert in Cornel und Fettig (1982), in der die Abhängigkeit vom Korndurchmesser explizit einbezogen wird. Diese Formel wurde zur Berechnung der Dispersion für die Pe-Zahl verwendet (Tab. 8.1) .

$$D_{Disp,1} = \lambda \cdot v_{P,1}^{n_1} \quad (5.3.4)$$

$$D_{Disp,2} = 1.25 \cdot v_{P,2}^{n_2} \cdot d_K^{0.73} \quad (5.3.5)$$

λ	Dispersivität	m
n_1, n_2	Exponenten	-
$v_{P,1}, v_{P,2}$	Porengeschwindigkeiten	m s ⁻¹ , cm s ⁻¹
$D_{Disp,1}, D_{Disp,2}$	Dispersionskoeffizienten	m ² s ⁻¹ , cm ² s ⁻¹
d_K	Korndurchmesser	cm

Der Einfluss der Dispersion auf den Stofftransport in Adsorberkolonnen wird allerdings aufgrund deren Betriebsbedingungen im Vergleich zur Advektion als gering eingestuft (Sontheimer (1985), Worch (2000)). Mit Hilfe der Peclet Zahl kann das Verhältnis des advektiven zum dispersiven (resp. diffusiven) Transport abgeschätzt werden. Bei Pe-Zahlen $\gg 1$ liegt advektiv dominierter Transport, bei Pe-Zahlen $\ll 1$ dispersiv kontrollierter Transport vor (Glg. 5.3.6). Die aus den Kolonnenversuchen berechneten Pe-Werte sind alle $\gg 1$ und somit ist die Advektion der bestimmende Transportprozess. Die Dispersion wird deshalb in allen Modellen vernachlässigt¹.

¹Die Richtigkeit dieser Annahme konnte mit der Modellierung überprüft und bestätigt werden.

$$Pe = \frac{v_p \cdot L}{D_{Disp}} \quad (5.3.6)$$

v_P	Porengeschwindigkeit	m s^{-1}
L	Kolonnenlänge	m
D_{Disp}	Dispersionskoeffizient	m^2s^{-1}

5.3.3 Umformulierung und Implementierung des ADR-Modelles

Im ADR-Modell existiert kein immobilere Porenraum (Abb. 5.3). Alle Sorptionsplätze sind deshalb der mobilen Region zugeordnet. Das Modell weist, wenn die Dispersion vernachlässigt wird, keine zu bestimmenden Transportparameter auf (Tab. 5.2).

$$\frac{\partial C_{mob}}{\partial t} = -v_P \frac{\partial C_{mob}}{\partial z} + D_{Disp} \frac{\partial^2 C_{mob}}{\partial z^2} + \frac{\rho_F}{\varepsilon_{mob}} k_{mob}(S_{mob} - S_{eq}(C_{mob})) \quad (5.3.7)$$

$$\frac{\partial S_{mob}}{\partial t} = -k_{mob}(S_{mob} - S_{eq}(C_{mob})) \quad (5.3.8)$$

keine immobile Region	
Porosität	Sitesallokation
ε_{mob}	f_{mob}
0.28	1

Tabelle 5.2: Annahmen des ADR-Modelles.

5.4 Das Zweiregionenmodell (Two Region Model, TRM)

5.4.1 Beschreibung

Das TRM-Modell besteht aus einer mobilen sowie einer immobilen Region¹ (Fig. 5.3). Der Stofftransport von der mobilen in die immobile Region wird mit dem Stoffaustauschkoeffizienten $q_{ex,mob,1}$ beschrieben (Glg. 5.4.2 - 5.4.6). Dieser ist im hier verwendeten TRM-Modell eine Funktion der Porenwassergeschwindigkeit nach Gleichung 5.4.6, was die Einführung der Parameter $q_{mob,1}$ und $n_{mob,1}$ erforderlich macht.

Die Sorptionsplätze sind prinzipiell sowohl dem mobilen als auch dem immobileren Porenraum zugeteilt (Van Genuchten und Wierenga (1976), Van Genuchten et al. (1977), Simon (1998)). Weil die Versuche mit der Anordnung von Sorptionsplätzen in der mobilen Region jedoch nicht zufriedenstellend abgebildet werden konnten, sind wie in Abbildung 5.3 dargestellt, dem mobilen Porenraum keine Sorptionsplätze zugeordnet (Glg. 5.4.1). Deshalb beschränken sich die aus den Versuchen zu bestimmenden Parameter des TRM-Modelles auf $n_{mob,1}$ und $q_{mob,1}$ (Tab. 5.3).

$$f_{mob} = 0 \quad (5.4.1)$$

¹Die Namensgebung des Modelles bezieht sich auf diese beiden Regionen.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{mob}}{\partial t} &= -v_P \frac{\partial C_{mob}}{\partial z} + D_{Disp} \frac{\partial^2 C_{mob}}{\partial z^2} \\ &\quad + \frac{\rho_F}{\varepsilon_{mob}} k_{mob} (S_{mob} - S_{eq}(C_{mob})) + \frac{qex_{mob,1}}{\varepsilon_{mob} A} (C_{mob} - C_{im,11}) \end{aligned} \quad (5.4.2)$$

$$\frac{\partial C_{im,11}}{\partial t} = \frac{\rho_F}{\varepsilon_{im,11}} k_{im,11} (S_{im,11} - S_{eq}(C_{im,11})) - \frac{qex_{mob,1}}{\varepsilon_{im,11} A} (C_{mob} - C_{im,11}) \quad (5.4.3)$$

$$\frac{\partial S_{mob}}{\partial t} = -k_{mob} (S_{mob} - S_{eq}(C_{mob})) \quad (5.4.4)$$

$$\frac{\partial S_{im,11}}{\partial t} = -k_{im,11} (S_{im,11} - S_{eq}(C_{im,11})) \quad (5.4.5)$$

$$\begin{aligned} qex_{mob,1} &= q_{mob,1} (v_P)^{n_{mob,1}} \\ A &: \text{Kolonnenquerschnitt}(m^2) \end{aligned} \quad (5.4.6)$$

1 immobile Region, 1 Zone					
Porosität		Sitesallokation		Transport	
ε_{mob}	$\varepsilon_{im,11}$	f_{mob}	$f_{im,11}$	$q_{mob,1}$	$n_{mob,1}$
0.28	0.17	0	1	•	•

Tabelle 5.3: Annahmen und zu bestimmende Parameter (•) des TRM-Modelles.

5.4.2 Diskussion des mobil-immobilen Stofftransportes

Die Art des Stoffübergangs von den advektiv durchströmten Poren an die Kornoberfläche ist hauptsächlich vom Strömungsregime abhängig. Bei Reynoldszahlen < 4 kann die Strömung in einem Adsorberbett als laminar und bei $Re > 60-70$ als turbulent bezeichnet werden (Glg. 5.4.11, Dracos (1990)). Dazwischen liegt der Übergangsbereich. Der Stofftransport bei $Re < 4$ an die Kornoberfläche ist nur durch radiale Diffusion, quer zur Fließrichtung möglich. Neben dem laminaren Strömungsprofil entsteht somit auch ein Konzentrationsprofil, womit von einer ein- zu einer dreidimensionalen Betrachtungsweise übergegangen wird. Die Ausbildung des Konzentrationsprofils ist abhängig von der Aufnahme rate eines Stoffes an die Kornoberfläche bzw. ins Korn, von der Porenwassergeschwindigkeit und vom Diffusionskoeffizienten. Bei Reynoldszahlen > 4 kann durch die entstehende Turbulenz zusätzlicher Stofftransport stattfinden. Die aus den Versuchen berechneten Re-Zahlen liegen zwischen 0.1 und 13, womit grösstenteils laminare Bedingungen vorliegen dürften.

Die Berechnung der radialen Diffusion ist für einfache Anwendungen möglich. Beispielsweise kann für einen Röhrenreaktor mit sehr schneller Reaktion an der Wand gezeigt werden, dass die Stoffaufnahme rate und die Ablaufkonzentration mit zunehmender Filtergeschwindigkeit zunehmen. In einer inhomogenen Schüttung, wie sie in der Regel in einer Adsorberkolonne vorliegt, können die Strömungsverhältnisse im mikroskopischen Massstab betrachtet lokal eine hohe Variabilität aufweisen, was die dreidimensionale Berechnungen in der Regel zu aufwendig macht (Clark, 1996). Deshalb sind verschiedene Ansätze, beispielsweise der mobil-immobile Transport im TRM-Modell oder die Filmdiffusion, entwickelt worden, um den Transport an die Kornoberfläche mit unterschiedlichen Vereinfachungen abzubilden. Im folgenden werden diese beiden Ansätze diskutiert.

5.4.3 Mobil-immobiler Transport im TRM-Modell

Beim TRM-Modell erfolgt der mobil-immobile Stofftransport durch eine virtuelle Grenzschicht nach Gleichung 5.4.2, (Van Genuchten und Wierenga, 1976). Der Koeffizient $qex_{mob,1}$ wird als Konstante eingeführt. In Van Genuchten et al. (1977) wird allerdings betont, dass dieser von der mittleren Porenwassergeschwindigkeit abhängig ist. Die Zunahme von $qex_{mob,1}$ mit der Porenwassergeschwindigkeit wird auch in Rao et al. (1980) und Bajracharya und Barry (1997) diskutiert. In letzterer Publikation wird $qex_{mob,1}$ nach Gleichung 5.4.6 beschrieben. Der Bereich für n liegt zwischen 0.5-2, wobei die Autoren festhalten, dass mit $n=1$ zufriedenstellende Resultate erzielt werden konnten.

5.4.4 Mobil-immobiler Transport im Modell Filmdiffusion

Der Filmdiffusion liegt die Vorstellung zugrunde, dass der Stofftransport von der advektiv durchströmten Pore an die Kornoberfläche durch eine Grenzschicht mit einer bestimmten Dicke δ durch Diffusion erfolgt (Abb. 5.4). Dieser Stoffstrom n_L wird mit dem Filmdiffusionskoeffizienten β sowie der Differenz zwischen der gelösten Konzentration in der Pore zur Kornoberfläche berechnet (Glg. 5.4.7, Sontheimer (1985)). Die advektiv durchströmte Pore wird als radial vollaufgemischt betrachtet.

Die Dicke δ der Grenzschicht nimmt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ab, weil die hydraulischen Schleppkräfte grösser werden. Dies hat zur Folge, dass der Filmdiffusionskoeffizient β und somit der Stoffstrom an die Oberfläche zunimmt¹.

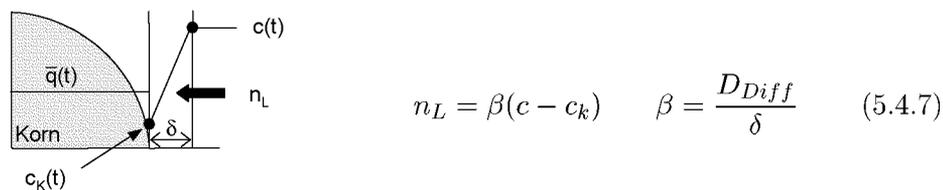


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Filmdiffusion an der fest-flüssig Grenzschicht (aus Sontheimer (1985)).

$c(t), c_K(t)$	Konz. in der advektiven Pore bzw. am Kornrand	g m^{-3}
$\bar{q}(t)$	Gleichgewichtsbeladung	g kg^{-1}
δ	Grenzschichtdicke	m
n_L	oberflächenspez. Stoffstrom	$\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$
D_{Diff}	Diffusionskoeffizient	m^2s^{-1}
β	Filmdiffusionskoeffizient	m s^{-1}

Experimentelle Bestimmung von β mit Kolonnenversuchen

Die Bestimmung von β mit experimentellen Daten aus Kolonnenversuchen erfolgt mit Gleichung 5.4.8 (Sontheimer, 1985)². Als zentrale Grösse geht dabei die spezifische Kornoberfläche ein, welche mit Gleichung 5.4.9 berechnet werden kann. Der Formfaktor f_s

¹Mit diesem Ansatz wird die Filmdiffusion auch im LDF-Modell (**L**inear **D**riving **F**orce) behandelt (Worch, 2000).

²Die Anwendung dieser Gleichung setzt möglichst unbeladenes Adsorbens voraus, damit keine Transportlimitierung durch den Stofftransport im Korn entsteht.

berücksichtigt dabei die Abweichung von der Kugelform und beträgt für gebrochene Sande 0.6-0.8 und für runde Körner 0.8-0.9 (Boller, 1980).

$$\beta = -\frac{Q}{m \cdot a_s} \cdot \ln \frac{c_{ab}}{c_{zu}} \quad (5.4.8) \quad a_s = \frac{6(1 - \varepsilon_F)}{f_s \cdot d_K \cdot \rho_F} \quad (5.4.9)$$

Q	Durchfluss	m^3s^{-1}
m	Masse Adsorbens	kg
a_s	gewichtsspez. Oberfläche	m^2kg^{-1}
c_{zu}, c_{ab}	Zu- und Ablaufkonzentration	g m^{-3}
f_s	Formfaktor	-
d_K	Korndurchmesser	m

Dimensionslose Kennzahlen zur Bestimmung von β

Der Filmdiffusionskoeffizient β wird bei dieser Methode aus der Sherwood-Zahl (Sh) berechnet (Glg. 5.4.10), welche mit unterschiedlichen Kombinationen der Reynolds (Re)- und der Schmidt-Zahl (Sc) bestimmt wird (Glg. 5.4.11, 5.4.12). Die Sherwood-Zahl kann beispielsweise mit den Gleichungen 5.4.13 und 5.4.14 beschrieben werden (Williamson et al. (1963), Gnielinski (1978)). Sie ist mit unterschiedlichen Potenzen von der Reynoldszahl und somit auch von der Porenwassergeschwindigkeit v_P abhängig. Demzufolge wird der Filmdiffusionskoeffizient β mit zunehmender Filtergeschwindigkeit grösser¹.

$$\beta = \frac{Sh \cdot D_{Diff}}{d_K} \quad (5.4.10)$$

$$Re = \frac{d_K \cdot v_F}{\nu \cdot \varepsilon_F} \quad (5.4.11)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{Diff}} \quad (5.4.12)$$

$$Sh = 2.4\varepsilon_F Re^{0.34} Sc^{0.42}, \quad 0.08 < Re < 125, \quad 150 < Sc < 1500 \quad (5.4.13)$$

$$Sh = \left(2 + (Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2)^{0.5}\right) (1 + 1.5(1 - \varepsilon_F)) \quad (5.4.14)$$

$$Sh_{lam} = 0.664 Sc^{\frac{1}{3}} Re^{\frac{1}{2}} \quad (5.4.15)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0.037 Re^{0.8} Sc}{1 + 2.443 Re^{-0.1}} (Sc^{\frac{2}{3}} - 1) \quad (5.4.16)$$

Sh	Sherwood-Zahl	-
Re	Reynolds-Zahl	-
ν	kinematische Zähigkeit	m^2s^{-1}
Sc	Schmidt-Zahl	-
v_F	Filtergeschwindigkeit	m s^{-1}
ε_F	Schüttporosität	-
$lam, turb$	laminar, turbulent	-

¹Beispiele dazu in (Hölzel, 1980).

5.4.5 Interpretation

Der mobil-immobile Stofftransport an die Kornoberfläche ist beim TRM-Modell wie auch bei der Filmdiffusion von der Porenwassergeschwindigkeit abhängig und nimmt parallel mit ihr zu.

Ein Unterschied zwischen den Modellen besteht in der Anordnung der Sorptionsplätze an der Kornoberfläche. Im Gegensatz zum Filmdiffusionsmodell existieren im TRM-Modell keine Sorptionsplätze direkt an der Kornoberfläche, weil alle dem immobilen Porenraum zugeordnet sind. Die Sorptionsplätze an der Kornoberfläche werden deshalb mit denjenigen in der 1. Zone abgebildet, was aufgrund der lateralen Durchmischung der Zonen problematisch ist.

Die Anordnung aller Sorptionsplätze im immobilen Porenraum des TRM-Modelles bedeutet, dass der Stofftransport zu allen Sites durch den mobil-immobilen Stoffübergang limitiert wird, was prinzipiell der Transportlimitierung der Filmdiffusion entspricht.

5.5 TRM-Modell mit immobilem Transport: TRM_{immob}

5.5.1 Beschreibung

Die Struktur des TRM_{immob}-Modell wurde von Fesch (1997) und Simon (1998) entwickelt. Sie besteht aus einer Erweiterung des TRM-Modelles mit einer lateralen Auflösung der Kornporosität durch seriell angeordnete Zonen in der immobilen Region. Damit soll die Auflösung der geometrischen Anordnung der Kornporosität und der Sorptionsplätze erhöht, und folglich die Beschreibung des Stofftransportes im Korn verbessert werden.

Mit solchen Modellen konnte der Transport in ungesättigt und gesättigt betriebenen Kolonnen bei unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten wie auch bei einer Unterbrechung des Zuflusses erfolgreich modelliert werden. Die Abbildung der Ablaufkonzentrationen bei unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten wird allerdings nicht mit einem variablen $qex_{mob,1}$ erklärt, sondern mit der Verteilung der Sorptionsplätze in den immobilen Zonen. Die Erreichbarkeit dieser Sorptionsplätze ist demnach nur eine Funktion der Aufenthaltszeit eines Stoffes in der Kolonne, welche mit zunehmender Porenwassergeschwindigkeit abnimmt.

Das in Abbildung 5.3 dargestellte TRM_{immob}-Modell mit nur zwei Zonen in der immobilen Region ist demnach die Minimalversion zur Formulierung des Stofftransportes im Korn (Glg. 5.5.1 - 5.5.6). Analog zum TRM-Modell sind der mobilen Region keine Sorptionsplätze zugeordnet und die gesamte Sorptionskapazität befindet sich in der immobilen Region in Zone 1 und Zone 2. Neben $qex_{mob,1}$ und dem immobilen Transportkoeffizienten $qex_{im,1}$ ist deshalb entweder $f_{im,11}$ oder $f_{im,12}$ aus experimentellen Daten zu bestimmen.

Zusätzlich muss die immobile Porosität den beiden Zonen zugeordnet werden. Für die Porosität der ersten immobilen Zone $\varepsilon_{im,11}$ wird ein Wert von 0.01 angenommen, was 4 % der Kornporosität entspricht. Entsprechend wird die Porosität der zweiten Zone als Differenz zur totalen Porosität, ε_{mob} und $\varepsilon_{im,11}$ berechnet (Tab. 5.4).

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{mob}}{\partial t} &= -v_P \frac{\partial C_{mob}}{\partial z} + D_{Disp} \frac{\partial^2 C_{mob}}{\partial z^2} \\ &\quad + \frac{\rho_F}{\varepsilon_{mob}} k_{mob} (S_{mob} - S_{eq}(C_{mob})) + \frac{qex_{mob,1}}{\varepsilon_{mob} A} (C_{mob} - C_{im,11}) \\ \frac{\partial C_{im,11}}{\partial t} &= \frac{\rho_F}{\varepsilon_{im,11}} k_{im,11} (S_{im,11} - S_{eq}(C_{im,11})) - \frac{qex_{mob,1}}{\varepsilon_{im,11} A} (C_{mob} - C_{im,11}) \end{aligned} \quad (5.5.1)$$

$$+ \frac{qex_{im,1}}{\varepsilon_{im,12}A} (C_{im,11} - C_{im,12}) \quad (5.5.2)$$

$$\frac{\partial C_{im,12}}{\partial t} = \frac{\rho F}{\varepsilon_{im,12}} k_{im,12} (S_{im,12} - S_{eq}(C_{im,12})) - \frac{qex_{im,1}}{\varepsilon_{im,12}A} (C_{im,11} - C_{im,12}) \quad (5.5.3)$$

$$\frac{\partial S_{mob}}{\partial t} = -k_{mob} (S_{mob} - S_{eq}(C_{mob})) \quad (5.5.4)$$

$$\frac{\partial S_{im,11}}{\partial t} = -k_{im,11} (S_{im,11} - S_{eq}(C_{im,11})) \quad (5.5.5)$$

$$\frac{\partial S_{im,12}}{\partial t} = -k_{im,12} (S_{im,12} - S_{eq}(C_{im,12})) \quad (5.5.6)$$

1 immobile Region, 2 Zonen							
Porosität			Sitesallokation			Transport	
ε_{mob}	$\varepsilon_{im,11}$	$\varepsilon_{im,12}$	f_{mob}	$f_{im,11}$	$f_{im,12}$	$qex_{mob,1}$	$qex_{im,1}$
0.28	0.01	0.16	0	•	$1 - f_{im,11}$	•	•

Tabelle 5.4: Annahmen und zu bestimmende Parameter (•) des TRM_{immob}-Modelles.

5.5.2 Diskussion des immobilen Stofftransportes

Der Stofftransport im Korn wird neben der Formulierung im TRM_{immob}-Modell entweder mit Porendiffusion oder Oberflächendiffusion beschrieben. Bei der Porendiffusion wird das Sorbat gelöst in der Pore zu den Sorptionsplätzen transportiert, was prinzipiell dem Transport im TRM_{immob} entspricht. Im Gegensatz dazu erfolgt der Transport bei der Oberflächendiffusion an der Kornoberfläche im sorbierten Zustand von Site zu Site. Die beiden Transportmechanismen sind von der Porengeometrie abhängig. Bei grossen Porendurchmessern ist Porendiffusion bestimmend. Je kleiner dieser wird, um so wichtiger wird die Oberflächendiffusion (Ruthven, 1984). Die Unterscheidung der beiden Transportprozesse aufgrund experimenteller Daten ist allerdings schwierig (Sontheimer, 1985).

5.5.3 Interpretation

Die Abbildung des Stofftransportes im Korn mit dem TRM_{immob}-Modell kann als starke Vereinfachung der physikalischen Gegebenheiten betrachtet werden, indem Faktoren wie die Porengeometrie im Korn ausser Acht gelassen werden (Ball und Roberts, 1991). Trotzdem wird durch die Einführung des Stofftransportes in der immobilen Region das zeitliche Auflösungsvermögen des TRM-Modelles erweitert. Neben dem mobil-immobilen Transport kann nun durch die Anordnung des grössten Teils der Sorptionskapazität in der 2. Zone auch der langsamere Transport im Korninnern abgebildet werden. Die oberflächennahen, leicht erreichbaren Sites werden auch bei diesem Modell der Zone 1 zugeordnet.

Diese Anordnung von zwei Transportwiderständen entspricht den Widerstandsmodellen. Die Widerstandsmodelle beschreiben den Stofftransport mit unterschiedlichen, seriell angeordneten kinetischen Prozessen: Mobil-immobiler- und immobilere Stofftransport und Adsorption (Liberti, 1984). Der mobil-immobiler Transport wird bei den Widerstandsmodellen mit der Filmdiffusion beschrieben, der immobilere Transport mit Poren- oder Oberflächendiffusion. Für die Adsorption werden teilweise kinetische Ansätze verwendet, womit ein weiterer Widerstand hinzugefügt wird. Die Widerstandsmodelle unterscheiden sich in der Kombination dieser Widerstände¹.

¹Eine Übersicht ist in Sierig (1999) zu finden.

5.6 Übersicht der Modelle 1 und 2

Mit Modell 1 und Modell 2 werden der v_P -abhängige mobil-immobile Stofftransport und der Stofftransport im Korn durch die Anordnung von 2 Zonen in einer Region beschrieben. Abbildung 5.5 gibt eine Übersicht der Struktur von Modell 1 und Modell 2. Im folgenden wird zuerst Modell 1 diskutiert.

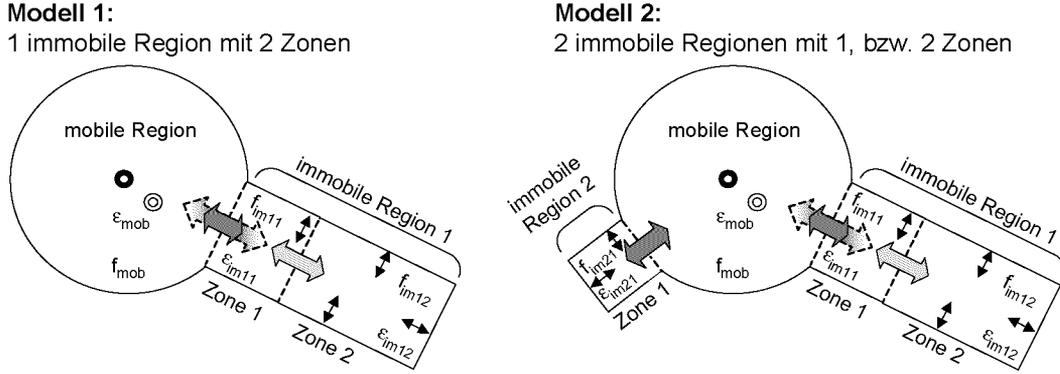


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung von Modell 1 mit 1 immobilen Region mit 2 Zonen und von Modell 2 mit 2 immobilen Regionen mit 1 bzw. 2 Zonen.

5.7 Modell 1: 1 immobile Region mit 2 Zonen

5.7.1 Beschreibung

Ausgegangen wird vom TRM_{immob} -Modell und dessen Gleichungen (Glg. 5.5.1-5.5.6). Unterschiedlich dazu ist die Formulierung des mobil-immobilen Transferkoeffizienten $qex_{mob,1}$, welcher in Modell 1 von der Porenwasser-Geschwindigkeit abhängig ist und bereits diskutiert wurde (Kap. 5.4). Zusätzlich zu den Fitparametern des TRM_{immob} -Modell müssen die Parameter $q_{mob,1}$ und $n_{mob,1}$ aus experimentellen Daten bestimmt werden (Abb. 5.5, Tab. 5.5).

$$qex_{mob,1} = q_{mob,1}(v_P)^{n_{mob,1}}$$

1 immobile Region, 2 Zonen								
Porosität			Sitesallokation			Transport		
ϵ_{mob}	$\epsilon_{im,11}$	$\epsilon_{im,12}$	f_{mob}	$f_{im,11}$	$f_{im,12}$	$q_{mob,1}$	$n_{mob,1}$	$qex_{im,1}$
0.28	0.01	0.16	0	•	$1 - f_{im,11}$	•	•	•

Tabelle 5.5: Annahmen und zu bestimmende Parameter (•) von Modell 1.

5.7.2 Interpretation

Das Modell 1 ermöglicht die Beschreibung des variablen, v_P -abhängigen, mobil-immobilen-Stofftransportes und ist somit prinzipiell geeignet, die hohen Belastungsschwankungen eines Adsorbers während eines realen Ablaufereignisses abzubilden. Zusätzlich können mit dem immobilen Stofftransport die langsameren Transportprozesse im Korn berücksichtigt

werden, welche bei länger andauernden Ablaufereignissen sowie während Trockenperioden relevant sind.

5.8 Modell 2: 2 immobile Regionen mit 1 und 2 Zonen

5.8.1 Beschreibung

Das Modell 2 basiert auf Modell 1. Hinzugefügt wurde die immobile Region 2 mit 1 Zone (Abb. 5.5). Der mobile-immobile Stoffübergang der immobilen Region 2 wird mit dem konstanten Koeffizienten $qex_{mob,2}$ beschrieben¹. Damit werden der Transportparameter $qex_{mob,2}$ sowie der Verteilungsparameter $f_{im,21}$ eingeführt (Tab. 5.6, Glg. 5.8.1-5.8.9). Der Porosität ε_{21} wird derselbe Wert wie derjenige von ε_{11} (0.01) zugeordnet.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{mob}}{\partial t} &= -v_P \frac{\partial C_{mob}}{\partial z} + D_{Disp} \frac{\partial^2 C_{mob}}{\partial z^2} + \frac{\rho_F}{\varepsilon_{mob}} k_{mob} (S_{mob} - S_{eq}(C_{mob})) \\ &\quad + \frac{qex_{mob,1}}{\varepsilon_{mob} A} (C_{mob} - C_{im,11}) + \frac{qex_{mob,2}}{\varepsilon_{mob} A} (C_{mob} - C_{im,21}) \end{aligned} \quad (5.8.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{im,11}}{\partial t} &= \frac{\rho_F}{\varepsilon_{im1}} k_{im1} (S_{im,11} - S_{eq}(C_{im,11})) - \frac{qex_{mob,1}}{\varepsilon_{im1} A} (C_{mob} - C_{im,11}) \\ &\quad + \frac{qex_{im,1}}{\varepsilon_{im,11} A} (C_{im,11} - C_{im,12}) \end{aligned} \quad (5.8.2)$$

$$\frac{\partial C_{im,12}}{\partial t} = \frac{\rho_F}{\varepsilon_{im,12}} k_{im,12} (S_{im,12} - S_{eq}(C_{im,12})) - \frac{qex_{im,1}}{\varepsilon_{im,12} A} (C_{im,11} - C_{im,12}) \quad (5.8.3)$$

$$\frac{\partial C_{im,21}}{\partial t} = \frac{\rho_F}{\varepsilon_{im,21}} k_{im,21} (S_{im,21} - S_{eq}(C_{im,21})) - \frac{qex_{mob,2}}{\varepsilon_{im,21} A} (C_{mob} - C_{im,21}) \quad (5.8.4)$$

$$\frac{\partial S_{mob}}{\partial t} = -k_{mob} (S_{mob} - S_{eq}(C_{mob})) \quad (5.8.5)$$

$$\frac{\partial S_{im,11}}{\partial t} = -k_{im,11} (S_{im,11} - S_{eq}(C_{im,11})) \quad (5.8.6)$$

$$\frac{\partial S_{im,12}}{\partial t} = -k_{im,12} (S_{im,12} - S_{eq}(C_{im,12})) \quad (5.8.7)$$

$$\frac{\partial S_{im,21}}{\partial t} = -k_{im,21} (S_{im,21} - S_{eq}(C_{im,21})) \quad (5.8.8)$$

$$qex_{mob,1} = q_{mob,1} (v_P)^{n_{mob,1}} \quad (5.8.9)$$

2 immobile Regionen, 3 Zonen											
Porosität				Sitesallokation				Transport			
ε_{mob}	$\varepsilon_{im,11}$	$\varepsilon_{im,12}$	$\varepsilon_{im,21}$	f_{mob}	$f_{im,11}$	$f_{im,12}$	$f_{im,21}$	$q_{mob,1}$	$n_{mob,1}$	$qex_{im,1}$	$qex_{mob,2}$
0.28	0.01	0.15	0.01	0	•	$1 - f_{im,11} - f_{im,21}$	•	•	•	•	•

Tabelle 5.6: Annahmen und zu bestimmende Parameter (•) von Modell 2.

¹Selbst mit einem konstanten Koeffizienten ist die Parameterbestimmung wegen der zusätzlichen Freiheitsgrade problematisch, mit einem variablen Koeffizienten ist sie nicht mehr möglich (Kap. 8.4).

5.8.2 Interpretation

Die GEH-Oberfläche ist, was die Struktur und die Porosität betrifft, ausgesprochen inhomogen (Abb. 5.6). Dies lässt unterschiedliche Transporteigenschaften zu den Sites an und nahe der Kornoberfläche erwarten. Die zweite immobile Region mit $Zone_{21}$ und f_{21} soll dieser Variabilität Rechnung tragen, denn damit wird neben $f_{im,11}$ eine weitere Fraktion der Sorptionskapazität definiert, welche sich an oder nahe der Kornoberfläche befindet, entsprechend schnell erreichbar, aber auch in ihrer Sorptionskapazität limitiert ist. Mit dieser Erweiterung sollte die Abbildung im Bereich hoher und variabler Filtergeschwindigkeiten verbessert werden können.

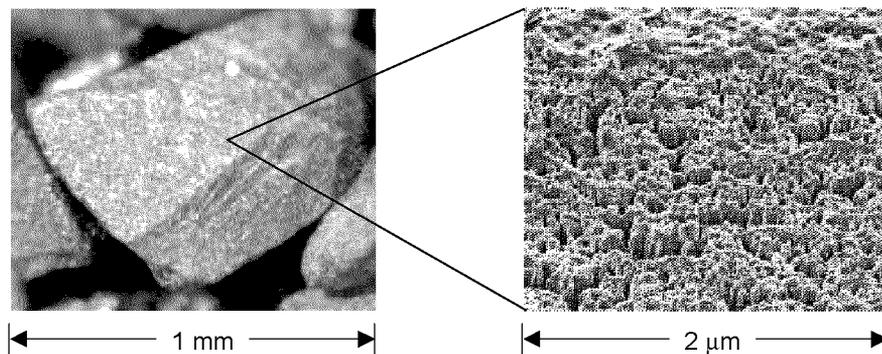


Abbildung 5.6: GEH-Korn und Vergrößerung der Oberfläche. Gut sichtbar ist die zerklüftete, inhomogene Oberfläche (rechts).

5.9 Versuchsdesign mit Sensitivitätsanalysen

Zur Bestimmung der Parameter des mobil-immobilen sowie des immobilen Transportes müssen beide Prozesse unabhängig voneinander mit Versuchen an deren Leistungsgrenze gebracht werden. Weil die Sorptionskapazität von GEH für Kupfer als hoch, und die Kinetik als schnell bezeichnet werden können ist es nicht offensichtlich, wie die Versuchsparameter wie beispielsweise Durchfluss, Belastungsdauer und -Variationen a priori richtig festzulegen sind. Deshalb ist es sinnvoll, das Verhalten der Ablaufkonzentration einer GEH-Schicht, bzw. die Identifizierbarkeit der Modellparameter, vor der Versuchsdurchführung zu überprüfen und diese gegebenenfalls anzupassen. Dazu eignet sich die im folgenden beschriebene Sensitivitätsanalyse.

Zur Bestimmung der Parameter des mobil-immobilen Transportprozesses bieten sich Versuche mit

- **variablen**, hohen Filtergeschwindigkeiten und
- **konstanten**, hohen Filtergeschwindigkeiten an.

Zur Sensitivitätsanalyse wird das Modell 1 verwendet. Dessen Parameterwerte basieren auf Annahmen bereits durchgeführter Parameterbestimmungen (Tab. 5.7). Zur Auswertung werden absolut-relative Sensitivitäten der Ablaufkonzentration einer 0.5 cm hohen GEH-Schicht berechnet (Anh. A.1.2). Die absolut-relative Sensitivität bezeichnet dabei die absolute Änderung der Ablaufkonzentration (in $\mu\text{g Cu l}^{-1}$) aufgrund einer prozentualen

Änderung des zu untersuchenden Parameter, im Vergleich zur Berechnung der Ablaufkonzentration mit den Startwerten des Parameters. Zur Beschreibung des Sorptionsgleichgewichtes bei pH 7 werden die Konstanten der Langmuir-Isotherme (Glg. 4.2.1) aus Modell $c)_{DACH}$ abgeleitet.

Cu_{zu} $\mu\text{g l}^{-1}$	$q_{mob,1}$ m	$n_{mob,1}$ -	$f_{im,11}$ -	$qex_{im,1}$ m^2h^{-1}	q_{max} mg g^{-1}	K_L $\text{l } \mu\text{g}^{-1}$	GEH-Höhe cm
280	1	0.55	0.002,0.01	0.1	30.6	0.2	0.5
-	Std.Dev=10 % des Startwertes				-	-	-

Tabelle 5.7: Parameterwerte der Sensitivitätsanalyse.

5.9.1 Versuche mit variablem, hohem Durchfluss

Mit diesem Versuchstyp können vor allem hohe Stoffaufnahmearten erreicht und deren Abhängigkeit von der Filtergeschwindigkeit festgestellt werden. Die Sensitivitätsanalyse zeigt die zunehmende Identifizierbarkeit von $q_{mob,1}$ und $n_{mob,1}$ mit steigendem Durchfluss, unabhängig von den verwendeten Startwerten von $f_{im,11}$ (Abb. 5.7, Abb. 5.8). In beiden Abbildungen ist zudem der Einfluss von $f_{im,11}$ auf $qex_{im,1}$ zu sehen. Bei kleinerem $f_{im,11}$ (Abb. 5.7) ist die Sättigung schneller erreicht und $qex_{im,1}$ wird mit zunehmender Versuchsdauer besser bestimmbar. Nur schlecht bestimmbar ist hingegen $f_{im,11}$. Somit erweist sich diese Versuchsanordnung vor allem zur Bestimmung von $q_{mob,1}$ und $n_{mob,1}$ als geeignet.

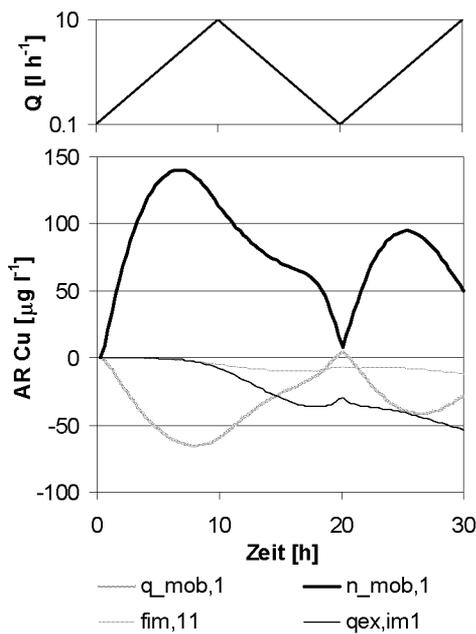


Abbildung 5.7: Absolut-relative Sensitivität der Ablaufkonzentration bei variablem Durchfluss, $f_{im,11} = 0.002$.

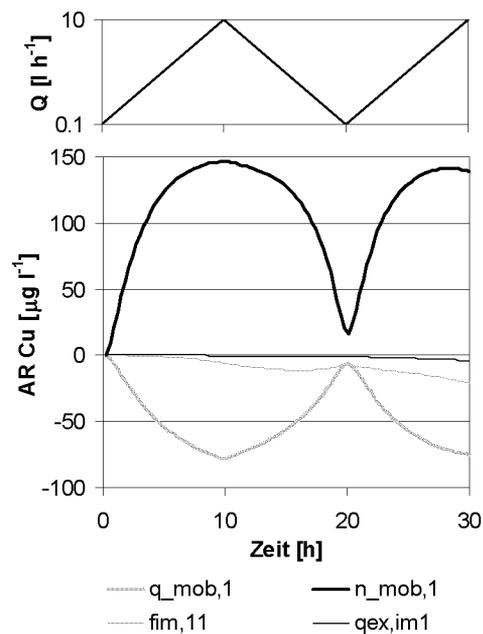


Abbildung 5.8: Absolut-relative Sensitivität der Ablaufkonzentration bei variablem Durchfluss, $f_{im,11} = 0.01$.

5.9.2 Versuche mit konstantem, hohem Durchfluss

Dieser Versuchstyp soll die Bestimmung des immobilen Transportkoeffizienten $qex_{im,1}$ und der Sitesfraktion $f_{im,11}$ in Zone₁₁ ermöglichen. Dabei muss sichergestellt werden, dass die maximale Sorptionskapazität in $f_{im,11}$ während des Versuches möglichst erreicht wird. Zur Identifikation von $qex_{im,1}$ darf zudem keine wesentlichen Transportlimitierung durch den mobil-immobil Stofftransport bestehen, weshalb eine hohe Filtergeschwindigkeit notwendig ist.

Die Sensitivität der Ablaufkonzentration auf die zu bestimmenden Modellparameter ist wieder für zwei unterschiedliche Werte von $f_{im,11}$ berechnet worden. Zusätzlich sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 die Ablaufkonzentration und die Beladungen S_{11} und S_{12} in Zone₁₁ und Zone₁₂ dargestellt. Die beiden unterschiedlichen Werte von $f_{im,11}$ bewirken einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der Sensitivität. Dies ist einleuchtend, denn durch die Vergrößerung der Kapazität in $f_{im,11}$ dauert es länger, bis dort eine Sättigung der Sorptionskapazität eintritt. Die Sensitivität von $f_{im,11}$ ist in der Beladungsphase am ausgeprägtesten und sinkt nach Erreichen der Sättigung auf Null ab. Allerdings ist sie stark mit $n_{mob,1}$ korreliert. Optimaler ist die Sensitivität von $qex_{im,1}$, welche nach einer kurzen Verzögerung zunimmt, danach auf konstantem Niveau bleibt und nicht mit der Sensitivität anderer Parameter korreliert ist.

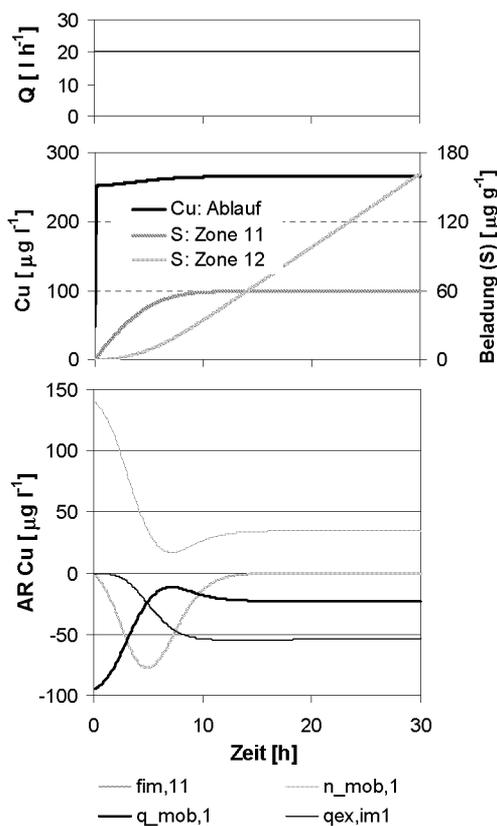


Abbildung 5.9: Ablaufkonzentration, Beladung und absolut-relative Sensitivität der Ablaufkonzentration bei konstantem Durchfluss, $Q=20 \text{ l h}^{-1}$, $f_{im,11} = 0.002$.

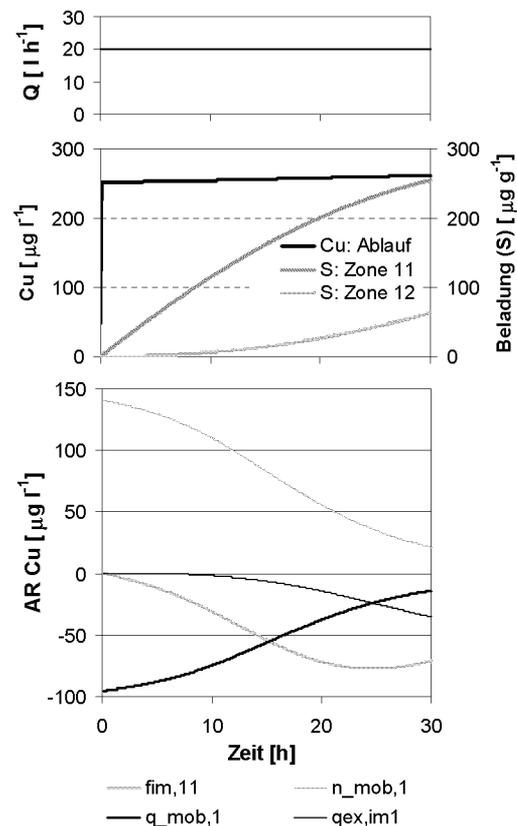


Abbildung 5.10: Ablaufkonzentration, Beladung und absolut-relative Sensitivität der Ablaufkonzentration bei konstantem Durchfluss, $Q=20 \text{ l h}^{-1}$, $f_{im,11} = 0.01$.

Somit sind $f_{im,11}$ und $qex_{im,1}$ mit diesem Versuchsdesign innerhalb einer relativ kurzen Versuchsdauer von einigen Stunden identifizierbar, wenn die Fraktion $f_{im,11}$ nicht zu gross und $n_{mob,1}$ bereits bekannt ist. Bei hohem $f_{im,11}$ müssen der Durchfluss oder die Zulaufkonzentration erhöht werden. Dasselbe gilt bei der Bestimmung der Parameter von Modell 2, welches mit $f_{im,21}$ über einen zusätzlichen Teil der Sorptionskapazität verfügt, der nur durch den mobil-immobilen Stoffübergang limitiert ist. Neben der Erhöhung der Zulaufkonzentration kann auch die Schichthöhe reduziert werden. Damit nimmt allerdings die Sensitivität im Ablauf der Kolonne ab, bzw. die Ablaufkonzentration nimmt zu. In diesem Fall muss gewährleistet sein, dass die Änderung derselben grösser ist als die Genauigkeit des Analyseverfahrens.

In Tabelle 5.8 sind die zu wählenden Versuchstypen in Abhängigkeit der zu bestimmenden Parameter zusammengestellt.

	Durchfluss	
	variabel, hoch	konstant, hoch
$f_{im,11}$		•
$q_{mob,1}$	•	
$n_{mob,1}$	•	
$qex_{im,1}$		•

Tabelle 5.8: Versuchsdesign zur Bestimmung der Modellparameter.

5.10 Beschreibung eines Plug-Flow Reaktors

Die Abbildung der Aufenthaltszeit in der adsorbensfreien Zone der Kolonne unterhalb des Trennsiebes erfolgt mit einem Plug-Flow Reaktor¹, welcher nach der "gesättigten Bodensäule" angeordnet ist. Bei Versuchen mit eingebautem Trichter (Abb. 3.6) hingegen ist das Leervolumen unterhalb des Siebes vernachlässigbar klein, weshalb auf einen Plug-Flow Reaktor verzichtet wird.

Es wird angenommen, dass vom Siebende bis zum Ablauf keine Reaktionen stattfinden und die Dispersion vernachlässigt werden kann. Der Transport kann dann mit Gleichung 5.10.1 beschrieben werden.

$$\frac{\partial C_{mob}}{\partial t} = -v_P \frac{\partial C_{mob}}{\partial z} \quad (5.10.1)$$

¹Dieser Reaktortyp entspricht dem Advektiv-Diffusiv Kompartiment von Aquasim.

Kapitel 6

Beeinflussungspotential von Dachwasser

Die Dachwasserinhaltsstoffe können die Kupfersorption an GEH durch

- Komplexbildung und konkurrierende Sorption

beeinflussen¹. Mit Ausnahme der bereits geschilderten Reaktivitätsuntersuchungen von Kupfer im Dachwasser existieren nur spärliche Informationen zur Kupferkomplexierung im Dachwasser, weshalb zur Abschätzung des Komplexierungspotentials auf die Kupferkomplexierung in anderen Medien zurückgegriffen wird. Unterschiedlich ist die Ausgangslage bei der Sorption von potenziell konkurrierenden Stoffen an GEH, indem die DOC-Sorption an GEH von Teermann (2000) bereits diskutiert wurde. Weitere Hinweise bezüglich konkurrierender Sorption mit DOC oder auch anderen Stoffen müssen von anderen Eisenoxidoberflächen wie beispielsweise von HFO oder Goethit gewonnen werden.

Ausgegangen wird von der Beschreibung des für die Versuche verwendeten Dachwassers im Betonspeicher. Anhand des Vergleiches mit Konzentrationen der Inhaltsstoffe anderer Dachabflüsse kann abgeschätzt werden, ob die Zusammensetzung des für die Versuche gesammelten Dachwassers vergleichbar und somit repräsentativ ist. In einem weiteren Schritt werden die einzelnen Inhaltsstoffe diskutiert.

6.1 Analyse und Vergleich des gesammelten Dachwassers

In Tabelle 6.1 werden die mittleren Konzentrationen der Inhaltsstoffe des für die Batch- und Kolonnenversuche verwendeten Dachwassers mit denjenigen verglichen, die bei je 2 Ereignissen bei 2 unterschiedlichen Dächern gemessen wurden². Angegeben sind die über diese 4 Ereignisse gemessenen minimalen und maximalen Konzentrationen sowie die frachtgewogenen Mittelwerte aller 4 Ereignisse. Obwohl die frachtgewogenen Mittelwerte für den Vergleich verwendet werden, darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass in der Realität, bedingt durch den first-flush, hohe Konzentrationsschwankungen existieren, welche sich teilweise in den minimalen und maximalen Werten wiedergespiegeln.

¹Auf die Diskussion ternärer Komplexe wird nicht näher eingegangen.

²Ziegeldach: Fläche 116 m², Neigungswinkel 38°, neue Kupferdachrinnen. Glasfaserverstärktes Polyesterdach: Fläche 109.2 m², Neigungswinkel 5.6°, Kupferdachrinnen (Eugster und Mottier (1995a), Eugster und Mottier (1996)).

Parameter	Einheit	Dachwasser Tüffenwies		Literatur		
		Einleitung:		Min.	Mittel	Max.
		kontinuierlich	first-flush			
TOC	mg l ⁻¹	1.2	n.a.	1.7	4.2	58.3
DOC	mg l ⁻¹	1	2.5	0.8	1.85	35
Alkalinität	mmol l ⁻¹	0.86	n.a.	0.05	0.1	0.7
pH	-	6.8-7.9	n.a.	6.5	-	7.5
Temp	C°	7.7-27.7	7.7-27.7	n.a.	n.a.	n.a.
LF	μS cm ⁻¹	80-120	n.a.	20	-	129
Schwebstoffe	mg l ⁻¹	n.a.	n.a.	0.3	10.55	125.3
Ca	mg l ⁻¹	1.45	n.a.	0.3	1.3	19.7
Mg	mg l ⁻¹	0.25	n.a.	0.04	0.5	2.8
SO ₄ ⁻²	mg l ⁻¹	4.4	n.a.	0.1	1.5	28
o-PO ₄ ³⁻	μg P l ⁻¹	60	n.a.	3	14.4	1960
Cu	μg l ⁻¹	12	51	72	386	5035
Pb	μg l ⁻¹	1.3	5.5	0.6	29.7	571
Cd	μg l ⁻¹	0.34	0.25	0.01	0.3	3
Zn	μg l ⁻¹	67	154	13	40	563

Tabelle 6.1: Zusammensetzung des gesammelten Dachwassers. Angegeben sind die frachtgewogenen Mittelwerte, sowie die Konzentrationsminima und -maxima. n.a.: Daten wurden nicht erhoben.

Werden die frachtgewogenen Mittelwerte mit den Konzentrationen des gesammelten Dachwassers verglichen, kann die Übereinstimmung mit Ausnahme von Kupfer und o-Phosphat als gut bezeichnet werden. Die Kupferkonzentration des gesammelten Dachwassers im Betonbecken ist sowohl im kontinuierlich gesammelten, wie auch im first-flush Dachwasser geringer. Mögliche Erklärungen sind die Sorption an sedimentierte Partikel im Betonspeicher oder das Sammeln des gesamten Dachabflusses im Überlaufprinzip und der damit verbundenen Verdünnung. Deutlich erhöht hingegen ist o-Phosphat. Ausgehend vom gemessenen Mittelwert der Dächer und einem Speichervolumen von 14 m³ müssten 640 mg o-P zusätzlich zugeführt werden, um die gemessene Konzentration zu erreichen. Diese Phosphatmenge könnte durch den auf dem gut zugänglichen Glasfaser-Polyesterdach ausgeschiedenen Phosphor im Kot von Vögeln oder anderem Kleingetier stammen. Die in einer Probe im first-flush eines Regenereignisses gemessene Konzentration von beinahe 2 mg o-P l⁻¹ könnte ein Hinweis auf solche Einträge sein. Am wahrscheinlichsten ist jedoch der Eintrag durch die auf dem Dach gebildete und abgeschwemmte Biomasse (Moose, Algen etc.) mit anschließender Mineralisation im Betonspeicher. Inwiefern durch den jahrzehntelangen Betrieb des Speichers als Belebtschlammbecken Phosphor in den Beton diffundierte und nun wieder freigesetzt wird, ist fraglich.

6.2 Diskussion der Inhaltsstoffe

6.2.1 DOC

Kupfer-Komplexierung

Organische Liganden können durch Komplexierung mit Kupfer dessen Spezierung beeinflussen und somit die Verfügbarkeit bei der Sorption verändern. Die Komplexierung von Kupfer mit organischen Liganden wurde in unterschiedlichen Medien untersucht.

In Seewasser wird sie beispielsweise von Xue und Sunda (1997) und Sigg und Xue (1994) erwähnt. Humin- und Fulvinsäuren wurden als massgebliche Liganden bezeichnet, während einfache Säuren wie Acetat oder Oxalsäure nicht wesentlich zur Spezierung beitrugen. Die Komplexierung von Kupfer mit DOC konnte auch im See-, Fluss-, Grund- und Abwasser beobachtet werden (Davis (1984), Shi et al. (1998), Weirich (2000), Kunz und Jardim (2000)). Deshalb wird die Kupferkomplexierung mit DOC im Dachwasser als relevant erachtet.

DOC-Sorption an GEH

Durch die Sorption von DOC an GEH können konkurrierende Adsorption an der Oberfläche, Veränderung der Oberflächenladung und Bildung von ternären¹ Komplexen, auftreten. Während die Sorption von DOC auf der einen Seite die Kupferadsorption konkurriert und somit vermindern kann, ist durch die Beeinflussung der Oberflächenladung eine Erhöhung der Sorption möglich, indem eine weniger positiv geladene Oberfläche geschaffen wird (Glg. 6.2.1).



Die Sorption von DOC an GEH wurde in der Dissertation von Teermann (2000) ausführlich behandelt. Adsorbiert wurden einerseits niedermolekulare Karbonsäuren (Benzoe-, Salicyl- und Phthalsäure) und andererseits synthetische Fulvinsäuren. Die Karbonsäuren sorbierten alle, wenn auch mit unterschiedlicher Beladung, an GEH. Ihre Sorption ist bei tiefen pH-Werten maximal (70-95 %) und nimmt ab etwa pH 5 mit steigendem pH-Wert kontinuierlich ab, bis bei pH 8 noch 10-30 % adsorbiert sind. Das Zetapotential wird nur bei der Sorption von Salicyl- und Phthalsäure beeinflusst, bei der Phthalsäure stärker als bei der Salicylsäure. Auch die synthetischen Fulvinsäuren sorbieren an GEH und können in unterschiedlichem Mass das Zetapotential absenken oder teilweise sogar eine Ladungsumkehr hervorrufen. Die Sorption von Phthalsäure an Goethit wurde ebenfalls von Ali und Dzombak (1996a) beschrieben.

Als weiteres Sorbens zur Adsorption von Natural Organic Matter (NOM) wurde Iron Oxide Coated Sand (IOCS) verwendet (Benjamin et al., 1996). Daran wurden aus Quellwasser bevorzugt hydrophile und hydrophobe Säuren adsorbiert, weniger ausgeprägt neutrale Moleküle (Korshin et al., 1997). Eine DOC-Fraktionierung in Seewasser konnte auch bei der Adsorption an Aluminiumoxid festgestellt werden (Davis, 1984).

Aufschlussreich sind vor allem Experimente, welche den Einfluss von DOC auf die Cu-Adsorption beschreiben. Die Adsorption von Kupfer an Goethit wird in Anwesenheit von Oxalat und Pyromelitat im tiefen pH-Wert Bereich erhöht (Weirich, 2000). Dieser Effekt wird der negativeren Oberflächenladung zugeschrieben. Zum selben Schluss kommt auch

¹Mit Liganden komplexiertes Kupfer wird an der Oberfläche sorbiert ($\equiv FeOO - L - Cu$).

Tipping et al. (1983), der eine erhöhte Sorption von Kupfer an Goethit in der Gegenwart von NOM bei tiefem, und eine verminderte Sorption bei hohem pH-Wert beschreibt. Die verstärkte Sorption von Kupfer an Goethit in Gegenwart von Phthalsäure wird ebenfalls von Ali und Dzombak (1996b) beschrieben. Auch Davis (1984) erwähnt eine erhöhte Kupferadsorption an Aluminiumoxid, allerdings mit Bildung von ternären Komplexen.

Aus diesen Untersuchungen kann geschlossen werden, dass auf die Sorption von DOC im Dachwasser an GEH näher eingegangen werden muss.

6.2.2 Sulfat

Die Sorption von Sulfat an Goethit wird von Ali und Dzombak (1996a) und Ali und Dzombak (1996b) beschrieben. Die Sorption von Sulfat ist, typisch für Anionen, bei tiefem pH-Wert bis pH 5 vollständig und nimmt mit zunehmendem pH-Wert ab, bis ab pH 8 keine Sorption mehr stattfindet. Allerdings wird sie vor allem im tiefen pH Bereich durch konkurrierende Sorption mit organischen Säuren (Phthal- und Chelidamsäure) vermindert. Nur eine geringe Sulfatsorption an Goethit wird von Weirich (2000) in einer synthetisch hergestellten Matrix¹ beschrieben.

Durch die Sulfatsorption wird die Kupfersorption hauptsächlich im tiefen pH-Wert Bereich erhöht, allerdings erst ab einer Konzentration von $9.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (9.4 mg l^{-1}) (Ali und Dzombak, 1996b). Interessant ist der Effekt der simultanen Sorption von organischen Liganden und Sulfat auf die Kupfersorption. Durch Zugabe von Chelidamsäure verbessert sich die Kupfersorption signifikant. Bei gleichzeitiger Zugabe von Sulfat wird diese Erhöhung wieder rückgängig gemacht, und die Sorption erreicht ähnliche Werte wie im reinen Kupfersystem. In der bereits erwähnten Matrix konnte durch die Zugabe von Sulfat keine erhöhte Sorption festgestellt werden (Weirich, 2000). Aufgrund dieser Angaben erscheint die Sulfatsorption an GEH, bzw. deren Auswirkungen auf die Kupfersorption als nicht relevant.

6.2.3 Bikarbonat und Karbonat

Die Bikarbonat- und Karbonatsorption verhält sich analog zur Sorption anderer Anionen. Entsprechend wird die maximale Kapazität bei tiefen pH-Werten erreicht. In Dzombak und Morel (1990) wird Karbonatsorption an HFO nicht ausgeschlossen, aber als nicht sehr stark eingestuft. Keine Kupferkomplexierung durch Bikarbonat konnte in einem Rohabwasser mit $40 \text{ mg } C_{\text{anorganisch}} \text{ l}^{-1}$ festgestellt werden (Kunz und Jardim, 2000). Es wird davon ausgegangen, dass Bikarbonat und Karbonat die Sorption von Kupfer an GEH nicht massgeblich beeinflussen wird².

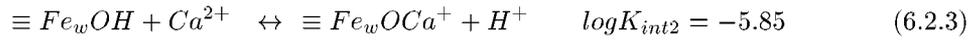
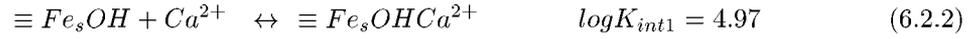
6.2.4 Kalzium

Die intrinsischen Komplexierungskonstanten von Kalzium mit HFO betragen 4.97 und -5.85 (Glg. 6.2.2, 6.2.3, Dzombak und Morel (1990)). Der hohe Wert von K_{int1} wird allerdings durch die geringe Anzahl von $0.005 \text{ mol Sites mol}^{-1} Fe_s$ gegenüber $0.2 \text{ mol Sites mol}^{-1} Fe_w$ relativiert. Somit ist die Komplexierungskonstante von Kupfer mit 2.89 mit nur einer Klasse von Sorptionsplätzen um Zehnerpotenzen grösser als diejenige von Kalzium und die Kupfersorption ist thermodynamisch betrachtet bevorzugt. Wenn davon

¹ SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-

²Diese Annahme wird in Kapitel 7.4 bei der Diskussion der Resultate der Kolonnenversuche mit GEH-Kalk Schichten teilweise widerlegt.

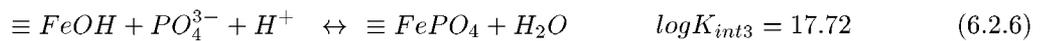
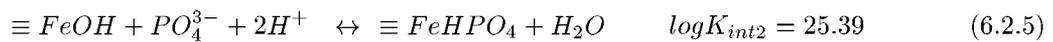
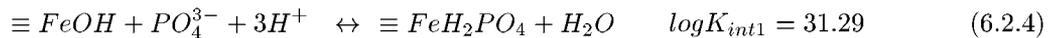
ausgegangen wird, dass sich GEH und HFO bei der Kalziumsorptions ähnlich verhalten, dürfte die konkurrierende Sorption von Kalzium vernachlässigbar sein¹.



6.2.5 o-Phosphat

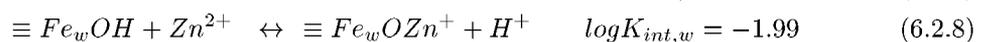
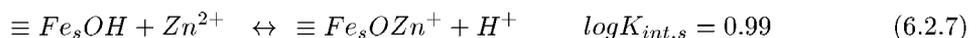
Mit GEH werden bei pH 7 und einer o-Phosphat Restkonzentrationen von $3.1 \mu\text{g l}^{-1}$ Beladungen von typischerweise $14 \text{ g o-PO}_4^{3-} \text{ kg}^{-1}$ GEH erreicht, was als hoch bezeichnet werden kann (GmbH, 1997). Die intrinsischen Komplexierungskonstanten von o-Phosphat mit HFO sind gemäss den Gleichungen 6.2.4-6.2.6 sehr hoch (Dzombak und Morel, 1990). Die Adsorption von o-Phosphat an Goethit findet ebenfalls in ausgeprägtem Mass von pH 3-10 statt (Sigg und Stumm, 1981).

Somit kann davon ausgegangen werden, dass auch bei GEH eine ähnlich hohe Affinität besteht. Die Auswirkungen können sowohl konkurrierende Sorption als auch erhöhte Sorption durch Ladungsabbau sein. Letzteres wird bei Kupfersorption in einer Grundwassermatrix beschrieben (Weirich, 2000). Bei pH 3.5 wurde in der Grundwassermatrix im Gegensatz zum Laborsystem Kupfersorption an Goethit festgestellt, auch nachdem DOC durch UV-Bestrahlung inaktiviert wurde. Bei Laborexperimenten mit synthetischer Matrix konnte dieser Effekt nur durch die Zugabe von Phosphat, nicht jedoch von Sulfat (Kap. 6.2.2) herbeigeführt werden.



6.2.6 Zink

Die Komplexierungskonstanten von Zink an HFO betragen $\log K_s = 0.99$ und $\log K_w = -1.99$ (Glg. 6.2.7, und 6.2.8). Sie sind somit um 2 bis 3 Grössenordnungen geringer als diejenige von Kupfer, aber doch grösser als diejenigen von Kalzium (Dzombak und Morel, 1990). Obwohl von einer geringeren Affinität ausgegangen werden kann wird, weil die Zinkkonzentration im Dachwasser verhältnismässig hoch sein kann (Kap. 7.1.4), näher darauf eingegangen.



¹Mit Kolonnenversuchen in Kapitel 7.4.2 und 8 wird diese Annahme verifiziert, indem bei GEH-Kalk Adsorberschichten keine Beeinträchtigung der Kupfersorption stattfindet.

6.2.7 Partikel und Kolloide

Der Anteil des partikulären oder partikulär gebundenen Kupfers im Dachwasser beträgt zwischen 10 und 26 % (Kap. 2.1.2). In Fluss- oder Seewasser kann die Sorption von Kupfer an Partikel mit anschließender Sedimentation als primäre Senke von Metallen betrachtet werden (Sigg und Xue, 1994). Die Sorptionskapazität von Partikeln kann auch mit den sehr hohen Gehalten an Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in der Schlammschicht einer Versickerungsanlage für Strassenwasser belegt werden, welche sich im Zulaufschacht über dem Kiesbett gebildet hat (Mikkelsen et al., 1995). Ebenfalls hohe Konzentrationen von Blei, Cadmium und Zink wurden in der Schlammschicht eines Filtersack gemessen, welcher ebenfalls mit Strassenabwasser beschickt wurde. Die Eliminationsleistung des Filtersackes, bzw. des darin akkumulierenden Schlammes betrug 58, 39 und 70 % für Blei, Cadmium und Zink (Bucksteeg, 1999). Der Einfluss von Partikeln im Abwasser auf die Spezifizierung von Kupfer konnte von Kunz und Jardim (2000) festgestellt werden.

6.3 Zusammenstellung der relevanten Stoffe

Die Relevanz eines Dachwasserinhaltsstoffes bezüglich der Beeinflussung der Kupfersorption an GEH setzt sich aus dem Komplexierungspotential sowohl mit Kupfer als auch mit GEH, und seiner Konzentration zusammen. In dieser Arbeit wird die konzentrationspezifische Relevanzgrenze überschritten, wenn das Verhältnis des Frachtmittelwertes eines Stoffes zur verwendeten Kupferkonzentration der Kolonnenversuche ($300 \mu\text{g l}^{-1}$) auf molarer Basis 5 % überschreitet. Mit zunehmendem Kupferanteil an Dächern nimmt die Kupferkonzentration im Ablauf zu, und die Bedeutung der über die atmosphärische Deposition eingetragenen Stoffe wird somit geringer.

Die relevanten Dachwasserinhaltsstoffe sind demnach DOC, o-Phosphat, Zink und Partikel (Tab. 6.2). Blei und Cadmium adsorbieren zwar ebenfalls an Eisenhydroxidoberflächen, sind aber wegen ihrer tiefen Konzentration im Dachwasser nicht relevant. Von zentraler Bedeutung ist ebenfalls der pH-Wert, der als eigentlicher "Masterparameter" bezeichnet werden kann.

Stoff, Kriterium	Komple- xierung in Lösung	konkur- rierende Sorption	Faktor gesammeltes Dachwasser	Faktor Dachwasser (Lit.)	Relevanz
DOC	<i>ja</i>	<i>ja</i>	-	-	•
PO_4^{3-}	<i>nein</i>	<i>ja</i>	0.4	0.08	•
Zn^{2+}	<i>nein</i>	<i>ja</i>	0.2	0.1	•
Pb^{2+}	<i>nein</i>	<i>ja</i>	0.001	0.02	◦
Cd^{2+}	<i>nein</i>	<i>ja</i>	0.001	0.0004	◦
Partikel	<i>ja</i>	<i>ja</i>	-	-	•

Tabelle 6.2: Relevante (•) und nicht relevante (◦) Dachwasserinhaltsstoffe.

Kapitel 7

Adsorption: Versuche und Modellierung

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Versuche und im zweiten deren Modellierung beschrieben. Mit Batch- und Kolonnenversuchen wird die Sorptionskapazität sowie

- die Lage des kritischen pH-Bereiches der Adsorption von Kupfer an GEH und dessen Beeinflussung durch Dachwasserinhaltsstoffe festgestellt.

Die Daten aus den Versuchen bilden anschliessend die Grundlage zur Modellierung der Batchversuche. Damit kann die Sorptionskapazität von GEH für Kupfer im Dachwasser abgebildet werden, was ein unverzichtbarer Bestandteil der Modellierung des Stofftransportes ist. Im letzten Teil dieses Kapitels wird die im Batchversuch ermittelte Sorptionskapazität mit Kolonnenversuchen überprüft.

7.1 Versuche

7.1.1 Kinetik der Kupfersorption in Batchversuchen

Das Ziel der Kinetikversuche ist es, die für die Gleichgewichtseinstellung der Adsorptionsreaktion benötigte Zeit für unterschiedliche GEH-Korngrössen abzuschätzen. Dazu wurde sowohl unbehandeltes als auch aufbereitetes (zerkleinertes) GEH verwendet (Kap. 3.5.1). Dabei wurde das Verhältnis von GEH zu Kupfer bei den Versuchen mit unbehandeltem und aufbereitetem GEH konstant gehalten und bei den zwei Versuchen mit aufbereitetem GEH verändert.

Im Vergleich zum aufbereiteten GEH verläuft die Adsorption bei den Versuchen mit GEH-Körnern langsamer. Dies lässt auf eine Transportlimitierung im Korn schliessen, wie sie auch beim Einsatz von GEH Granulaten in einer Kolonne zu erwarten ist (Smith (1996), Sontheimer (1985)). Beim Vergleich der beiden Versuche mit aufbereitetem GEH erweist sich das höhere Sites zu Kupfer Verhältnis als beschleunigend (Abb. 7.1). Aus diesen kinetischen Versuchen geht hervor, dass eine Versuchsdauer von 24 Stunden zur Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung als genügend betrachtet werden kann.

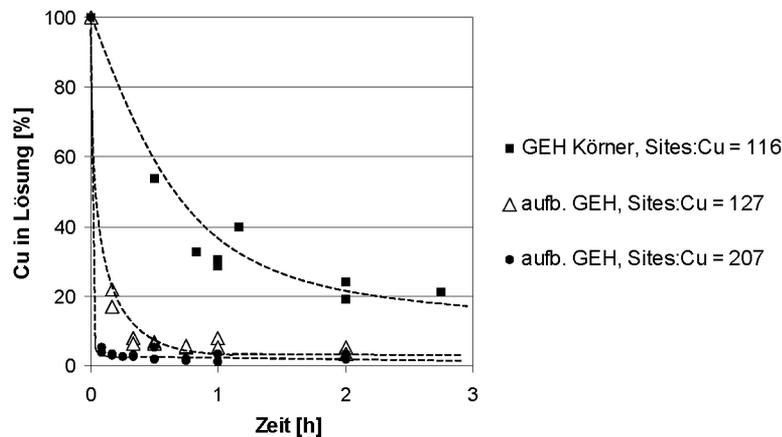


Abbildung 7.1: Vergleich der Sorptionskinetik im Batchversuch zwischen GEH-Körnern und aufbereitetem GEH, und zwischen aufbereitetem GEH mit unterschiedlichem Sites zu Cu Verhältnis (molar). Die Linien dienen der Veranschaulichung (keine Modellierung).

7.1.2 Kupfersorption

Kupfersorption in der Labor- und Dachwassermatrix

Wie erwartet wird die Adsorption innerhalb eines engen pH-Bereiches entscheidend beeinflusst. Beginnend bei pH 4.9 nimmt die Adsorption in der Labormatrix zu und erreicht bei pH 6.5 den höchsten Wert (Abb. 7.2). Dieser typische Zusammenhang kann auch bei der Adsorption von Kupfer an anderen Eisenoxidoberflächen wie amorphem Eisenhydroxid (HFO) und Goethit festgestellt werden (Dzombak und Morel (1990), Weirich (2000)). Die Sorption an GEH beginnt im Vergleich zu den anderen Eisenhydroxidoberflächen bei einem höheren pH-Wert. Ausschlaggebend für diese Verschiebung ist sehr wahrscheinlich die in den Versuchen um ein bis zwei Größenordnungen tiefere Ionenstärke. Berechnungen mit einem kalibrierten DLM-Modell (Kap. 7.3.1) zeigen, dass die Adsorption bei höherer Ionenstärke bei tieferem pH-Wert erfolgt.

Der in der Literatur beschriebene pH-Bereich für eine 100 %-ige Adsorption von Kupfer an HFO und Goethit befindet sich zwischen pH 6 und 7, was mit den gemessenen Werten recht gut übereinstimmt. Die Adsorption von Kupfer an GEH unterscheidet sich somit nicht grundsätzlich von derjenigen an andere Eisenoxide.

Das molare Verhältnis von Kupfer und Sites liegt bei den unterschiedlichen Kupfer-Startkonzentrationen von 0.05-1.25 mg Cu l⁻¹ zwischen 0.03 und 0.74. Mit zunehmender totaler Kupfermenge wird die adsorbierte Kupfermenge prozentual geringer. Bei der höchsten totalen Kupferkonzentration von 1.25 mg Cu l⁻¹ und pH 6.5 sind 59 % des Kupfers adsorbiert, und bereits 55% der Sorptionsplätze bei einer Gleichgewichtskonzentration von 0.511 mg Cu l⁻¹ belegt¹. Somit kann die Affinität als zufriedenstellend eingestuft werden. Der Einfluss des pH-Wertes widerspiegelt sich auch bei den Adsorptionsisothermen (Abb. 7.4). Mit abnehmendem pH-Wert verringert sich die Adsorptionskapazität zusehends, bis bei pH 4.9 keine Adsorption mehr stattfindet.

¹Bei den Versuchen bei pH 6.5 wurde eine geringfügig kleinere Eisenmenge verwendet. Damit kann beim Vergleich der Adsorptionsisothermen im Laborsystem die geringere Gleichgewichtskonzentration trotz höherer Beladung erklärt werden.

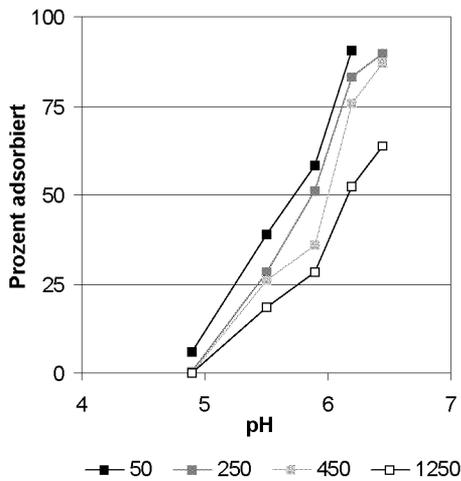


Abbildung 7.2: Prozent Cu adsorbiert bei unterschiedlichen Kupfergehalten von 50-1250 $\mu\text{g l}^{-1}$, Labormatrix.

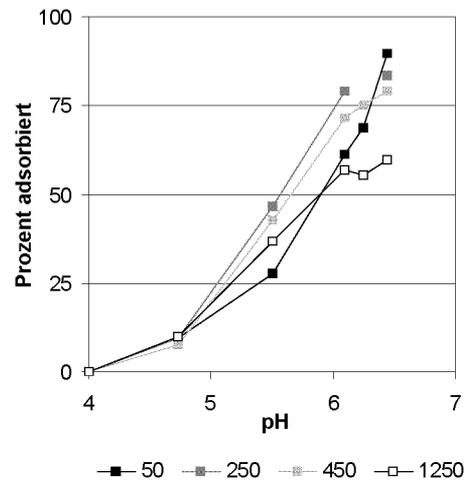


Abbildung 7.3: Prozent Cu adsorbiert bei unterschiedlichen Kupfergehalten von 50-1250 $\mu\text{g l}^{-1}$, Dachwassermatrix.

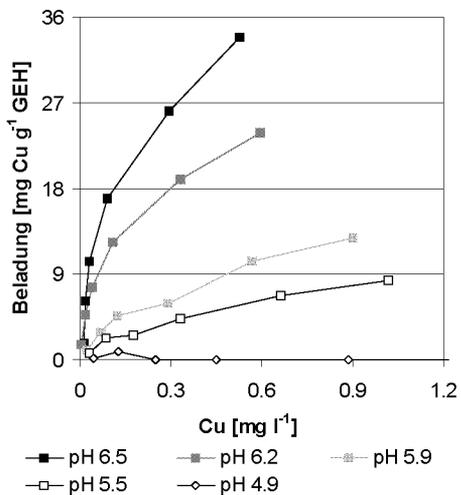


Abbildung 7.4: Adsorptionsisothermen in Abhängigkeit des pH, Labormatrix.

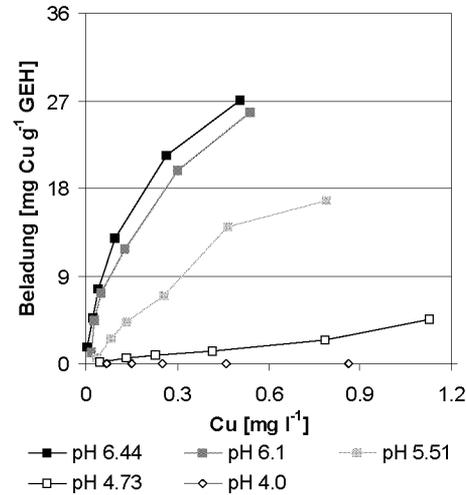


Abbildung 7.5: Adsorptionsisothermen in Abhängigkeit des pH, Dachwassermatrix.

Vergleich zwischen Labor- und Dachwassermatrix

Die Ergebnisse der Versuche im Dachwassersystem sind in den Abbildungen 7.3 und 7.5 analog zu denjenigen der Labormatrix dargestellt. Das Adsorptionsverhalten von Kupfer an GEH in der Dachwassermatrix unterscheidet sich nicht grundlegend von demjenigen der Labormatrix. Auch hier kann die gleiche ausgeprägte pH-Abhängigkeit der Adsorption beobachtet werden. Dennoch sind Differenzen vorhanden. Im Vergleich zum Laborsystem ist die Sorptionskapazität im Bereich höherer Gleichgewichtskonzentrationen geringfügig vermindert. Während erwartungsgemäss die höchste Beladung beim höchstem pH-Wert von 6.5 erreicht wird, ist im Gegensatz zum Laborsystem eine geringe Adsorption bereits bei pH 4.7 und nicht erst bei pH 5.5 zu erkennen (Abb. 7.3). Über diesem pH-Wert sind die Unterschiede zur Labormatrix von der totalen Kupfermenge im System abhängig. Bei der tiefsten totalen Kupferkonzentration von $50 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ ist die Adsorption mit Aus-

nahme bei tiefem pH im Vergleich zum Laborsystem vermindert. Bei $150 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ ist die Abnahme nur noch schwach zu erkennen. Ab $250 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ ist die Adsorption in der Dachwassermatrix bis etwa pH 6 gegenüber dem Laborsystem erhöht. Oberhalb von pH 6 ist die Adsorption im Vergleich zum Laborsystem geringfügig vermindert (Abb. 7.6).

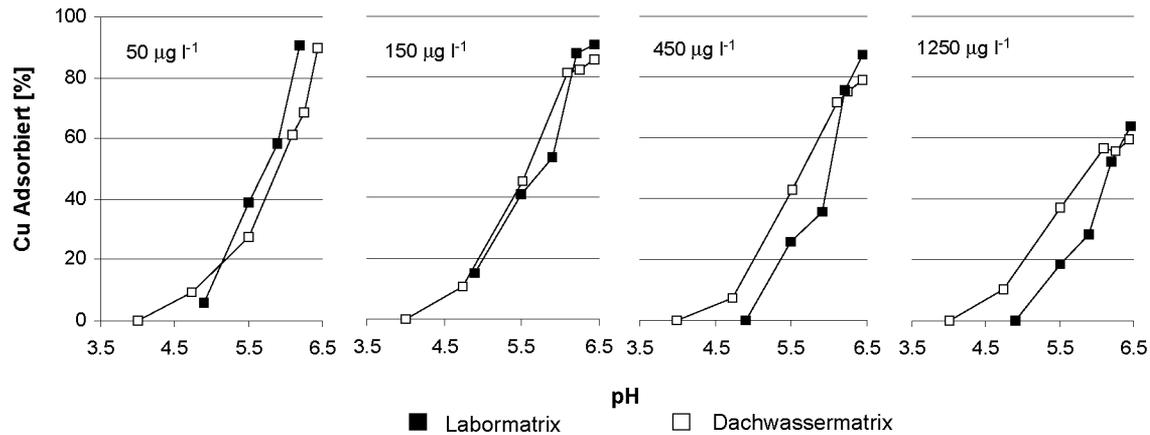


Abbildung 7.6: Vergleich der Kupfersorption zwischen der Dachwasser- und der Labormatrix. Die totalen Cu-Gehalte betragen 50 , 150 , 450 und $1250 \mu\text{g l}^{-1}$.

Einfluss des pH-Wertes im Kolonnenversuch

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption kann auch anhand von Ablaufkonzentrationen eines Kolonnenversuches gezeigt werden. Bei diesem Versuch¹ wurde first-flush Dachwasser verwendet. In Abbildung 7.7 sind die Zu- und Ablaufkonzentrationen der mit GEH gefüllten Kolonne zusammen mit dem pH-Wert und dem Durchfluss dargestellt. Während sich die Ablaufkonzentration nach Beginn des Versuches im Bereich von wenigen $\mu\text{g Cu l}^{-1}$ bewegt, steigt sie bis am 1.12.98 an. Die pH-Werte im Ablauf betragen während dieser Zeit in etwa 5,5, mit abnehmender Tendenz. Der Durchfluss nimmt in dieser Phase geringfügig zu und für die erhöhten Ablaufwerte können somit beide Effekte in Betracht gezogen werden.

Aussagekräftiger ist die Periode ab 6.12.98. Hier sinkt der pH-Wert unter 4,5 und führt zu hohen Konzentrationen im Ablauf, welche teilweise sogar die Zulaufkonzentration² überschreiten. Wie in Abbildung 7.5 dargestellt, ist die Adsorptionskapazität in der Dachwassermatrix bereits bei pH 4,73 beträchtlich reduziert. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Sorption bei pH 4,5 gering ist und möglicherweise Desorptionsprozesse stattfinden können. Damit sind auch die über dem Zulauf liegenden Ablaufkonzentrationen erklärbar. Ab 15.12.98 steigt der pH wieder über 6,5, und die Ablaufkonzentrationen pendeln sich wieder bei sehr tiefen Werten ein. Die Ablaufkonzentrationen sind ab 6.12.98 nicht mit dem Durchfluss korreliert.

¹Eckdaten in Tabelle 7.1, Daten der Kolonne 3.

²Die relativ stark schwankende Zulaufkonzentration sowohl in den Kupfergehalten als auch in der Spezierung von Cu_{tot} und Cu_{filtr} ist durch das periodische Auffüllen des Speichers erklärbar. Infolge Eisbildung im Betonspeicher konnte nicht bei jedem Auffüllvorgang an der gleichen Stelle und in der gleichen Tiefe abgepumpt werden, woraus eine jeweils unterschiedliche Dachwassermatrix resultiert.

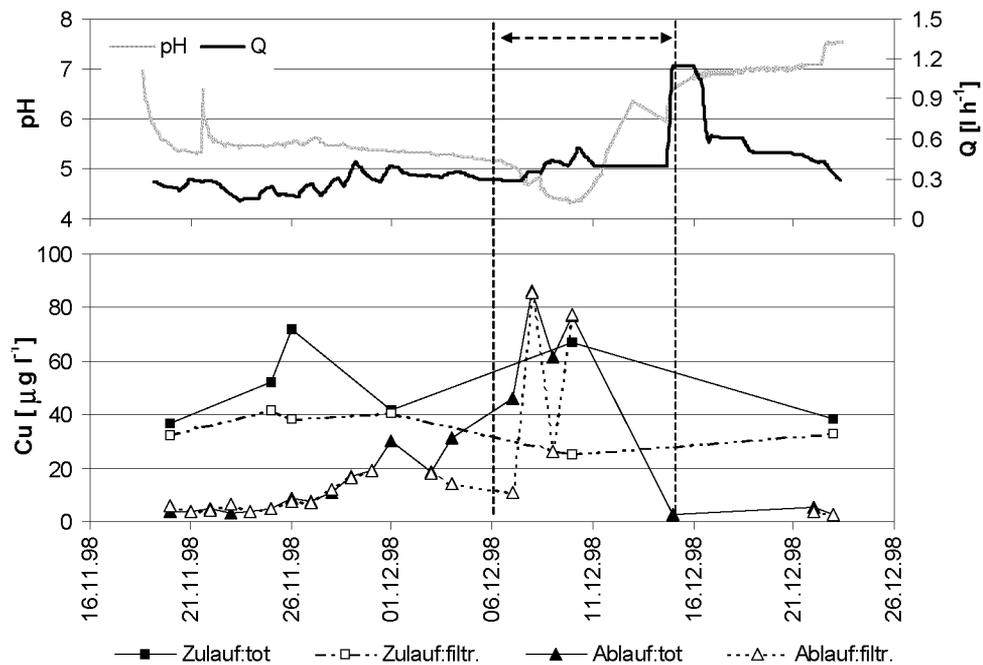


Abbildung 7.7: Einfluss des pH-Wertes und des Durchflusses auf die Kupfersorption in einer GEH-Kolonne. Verwendet wurde first-flush Dachwasser.

Zusammenfassung der Kupferadsorption an GEH

Der Einfluss der Dachwassermatrix auf die Kupferadsorption kann wie folgt zusammengefasst werden:

- Verminderte Adsorption bei tiefen totalen Kupfergehalten
- Erhöhte Adsorption im tieferen pH-Bereich zwischen 4.5 und 6 bei mittleren und hohen totalen Kupfergehalten
- Geringfügig verminderte Sorptionskapazität bei einem pH-Wert über 6 und hohen totalen Kupfergehalten

Die geringfügige Verminderung der Adsorption bei tiefen Kupferkonzentrationen und bei hohen pH-Werten kann insgesamt als nicht kritisch bezeichnet werden. Eine nähere Betrachtung der möglichen Ursachen dieser Effekte ist aber trotzdem wichtig, weil erst dann abgeschätzt werden kann, inwiefern sich diese in veränderter Dachwassermatrix verstärken oder auch abschwächen könnten.

7.1.3 DOC-Sorption

Batchversuche

Die realisierte DOC-Beladung bei einer DOC-Konzentration im first-flush Dachwasser von 2.7 mg C l^{-1} ist in Abb. 7.8 dargestellt (Holliger, 1999). Abgesehen von Streuungen im tiefen Konzentrationsbereich nahe der Bestimmungsgrenze nimmt die Beladung bei beiden Serien parallel zur Gleichgewichtskonzentration zu. Wird die Gleichgewichtskonzentration gegen die Menge Adsorbens aufgetragen, ist bis 4 g GEH l^{-1} eine DOC-Abnahme zu

verzeichnen. Bei einer weiteren Erhöhung der GEH-Menge nimmt die Gleichgewichtskonzentration nur noch unwesentlich ab und bleibt schliesslich auch bei der höchsten verwendeten Menge von 20 g GEH l^{-1} konstant (Abb. 7.9). Daraus ist zu schliessen, dass eine Restkonzentration im Bereich von $0.4\text{-}0.5 \text{ mg C l}^{-1}$ nicht adsorbierbar ist.

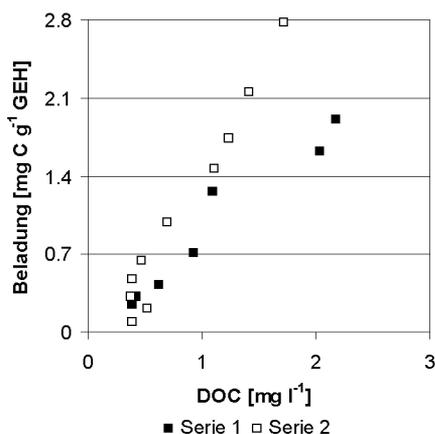


Abbildung 7.8: DOC-Isotherme im Batchversuch.

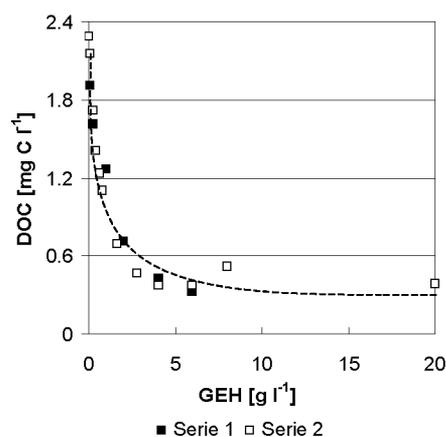


Abbildung 7.9: DOC-Restkonzentration bei steigenden GEH-Mengen im Batchversuch.

Kolonnenversuche

Die im Batchversuch beobachtete DOC-Adsorption kann auch im Kolonnenversuch bestätigt werden, insbesondere die Existenz einer nicht adsorbierbaren DOC-Fraktion.

Zu diesem Zweck wurden zwei Kolonnen mit GEH bis zu Schichthöhen von 38.2 und 69.2 cm gefüllt und mit first-flush Dachwasser beschickt (Tab. 7.1). Der Versuch dauerte vom 19.11.1998 bis am 23.12.1998. Dabei wurde angestrebt, möglichst konstanten Durchfluss zu gewährleisten, um die Interpretationen zu vereinfachen. Trotzdem traten Durchflussänderungen als Folge von Temperaturschwankungen im Raum wie auch aufgrund der hohen Temperaturdifferenz zwischen periodisch aufgefülltem Dachwasser und restlichem Kreislaufwasser auf. Die Durchflussschwankungen wurden so gut wie möglich manuell korrigiert.

		Kolonne 3	Kolonne 4
Dachwassertyp	-	first-flush	
Masse GEH	kg	1.7	0.9
Schichthöhe	cm	69.2	38.2
Betriebsdauer	d	35	35
$V_{\text{Dachwasser}}$	l	272	308

Tabelle 7.1: Übersicht der beiden DOC- und Cu-Kolonnenversuche.

Bis am 11.12.1998 bewegen sich die Ablaufkonzentrationen beider Kolonnen in einem engen Bereich zwischen 0.4 und 0.6 mg C l^{-1} , allenfalls mit einer geringen Zunahme gegen Ende dieser Periode (Abb. 7.10). Offenbar sind die Transport- und Adsorptionsprozesse schnell genug, um auch in der 38.2 cm Adsorbenschicht vollständig abzulaufen. Damit DOC-Durchbrüche erzielt werden konnten, wurde deshalb der Durchfluss kurzfristig auf über

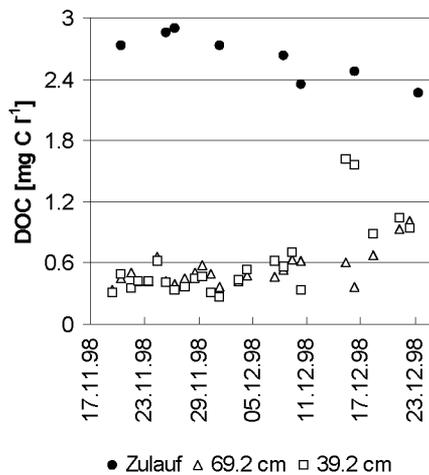


Abbildung 7.10: DOC Zu- und Ablaufkonzentrationen der Kolonnenversuche.

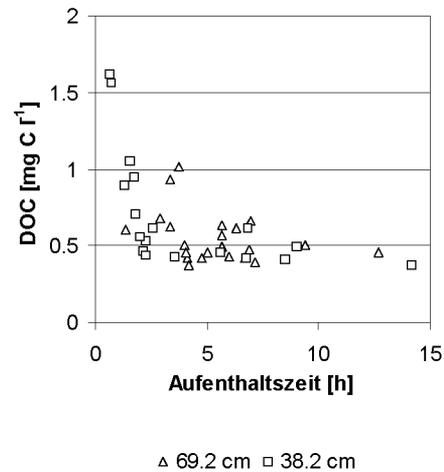


Abbildung 7.11: Aufenthaltszeit und DOC Ablaufkonzentration der beiden Kolonnenversuche.

1 l h^{-1} erhöht. Als Folge davon stieg die Ablaufkonzentration der 38.2 cm Adsorbenschicht stark an, während diejenige der 69.2 cm Schicht die gewohnt tiefen Ablaufwerte zeigte. Offensichtlich ist die Aufenthaltszeit für die DOC-Adsorption in der 38.2 cm Kolonne nicht mehr ausreichend.

Auffallend sind die erhöhten Ablaufkonzentrationen gegen Ende der Kolonnenversuche. Die erhöhten Konzentrationen können nicht mit erhöhten Durchflüssen erklärt werden¹. Eine Sättigung der Kolonnen mit DOC kann ebenfalls ausgeschlossen werden, denn die Kapazität bei Versuchsende, berechnet aus den Beladungen der Batchversuche, ist erst zu 8 und 16 % erschöpft. Als mögliche Erklärung kann der in diesem Bereich erhöhte pH von 6.3 und 7.0 gesehen werden, welcher zu verminderter DOC-Adsorption führen kann. Der Zusammenhang zwischen verringerter Sorption und erhöhtem pH wurde auch von Teermann (2000) bei der Adsorption von Fulvinsäure an GEH beschrieben.

Die Ablaufkonzentrationen sind innerhalb der Aufenthaltszeiten von 4 bis 15 Stunden ziemlich konstant, was darauf schließen lässt, dass eine, wie in den Batchversuchen festgestellte, nicht oder nur sehr langsam adsorbierbare DOC-Fraktion von $0.4\text{--}0.6 \text{ mg C l}^{-1}$ im Dachwasser vorhanden ist². Der gleiche Schluss lässt sich auch aus Versuchen mit zwei anderen GEH-Kolonnen (Schichthöhe 50 und 59 cm) ziehen, die mit kontinuierlich gesammeltem Dachwasser betrieben wurden. Bei Aufenthaltszeiten ebenfalls zwischen 2 und 10 Stunden wurden DOC Ablaufkonzentrationen von $0.21\text{--}0.58 \text{ mg C l}^{-1}$ gemessen³ (Montangero, 1998).

Die in Kapitel 6.2.1 diskutierte DOC-Adsorption und -Fraktionierung findet offensichtlich auch bei der Sorption von Dachwasser-DOC an GEH statt.

Aufgrund der sehr tiefen Kupferkonzentrationen, welche zusammen mit DOC im Ablauf beider Kolonnen ab dem 15.12.98 gemessen wurden, kann die Komplexbildung von Kupfer mit nicht sorbierendem DOC als eher schwach beurteilt werden (Abb. 7.7).

¹Durchflüsse und pH-Werte dieser beiden Versuche entsprechen denjenigen aus Abbildung 7.7.

²Die Bestimmungsgrenze (95%) des Verfahrens beträgt 0.37 mg C l^{-1} .

³Die Bestimmungsgrenze (95%) des Verfahrens beider Versuche beträgt wegen der sensitiveren Analytik 0.15 mg C l^{-1} .

7.1.4 Zinksorption

Die Zinksorption wurde bei pH 5.9 und 7 mit Batchversuchen in der Labormatrix untersucht (Abb. 7.12). Bei pH 5.9 findet keine Zinksorption statt. Somit kann mit einer Beeinflussung der Kupfersorption durch Zink in der Dachwassermatrix (Batchversuch) erst bei Versuchen mit pH 6.1, 6.25 und 6.44 gerechnet werden.

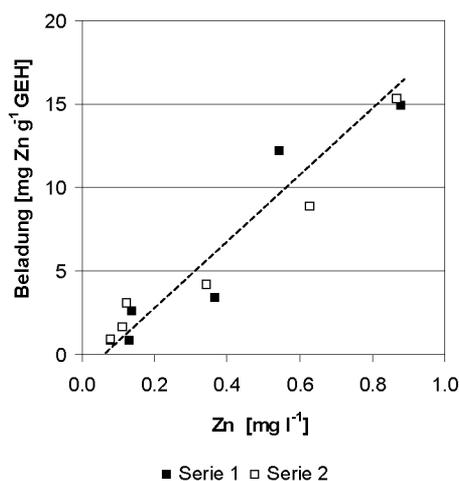


Abbildung 7.12: Zinksorption im Batchversuch bei pH 7, Labormatrix. Die Linie dient der Veranschaulichung (keine Modellrechnung).

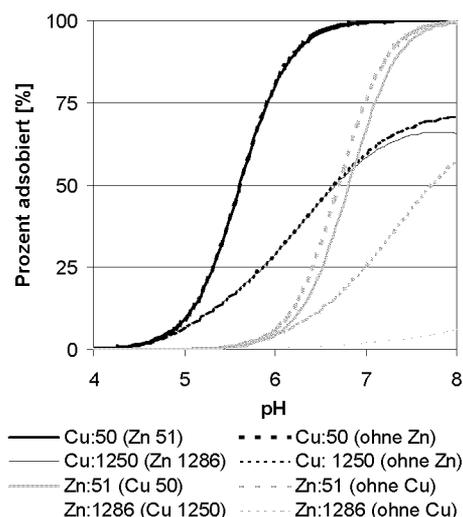


Abbildung 7.13: Einzelstoff- und simultane Adsorption von Cu und Zn an GEH. Molares Verhältnis 1:1, Konzentrationen in $\mu\text{g l}^{-1}$. Resultate eines kalibrierten DL-Modelles.

Die Zinkkonzentration des Dachwassers im Betonspeicher beträgt im Mittel $63 \mu\text{g l}^{-1}$. Bei pH 7 beträgt die Beladung bei der nächst ähnlichen Gleichgewichtskonzentration von $0.08 \text{ mg Zn l}^{-1}$ $0.9 \text{ mg Zn g}^{-1} \text{ GEH}$, bzw. $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ GEH}$, was 1 % der Sorptionsplätze entspricht ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ GEH}$). Bei pH 6.44 dürfte die Beladung weiter verringert sein, weil die Zinksorption mit abnehmendem pH-Wert abnimmt. Insofern scheint sich die in Kapitel 6.2.6 vermutete schwache Sorption von Zink im Vergleich zu Kupfer im Batchversuch zu bestätigen.

Auch bei Kolonnenversuchen konnte die Zinkadsorption festgestellt werden. Nach einer Betriebszeit von 540 Tagen und weitestgehender Kupferentfernung konnten über 90 % des Zinks entfernt werden¹. Allerdings war der pH-Wert im Zulauf dieser Langzeitversuche grösstenteils über 7 und die Kolonne erst in der obersten Schicht mit Kupfer gesättigt (Kap. 7.4.4).

Die Komplexierungskonstante $K_{int,Zn}$ wurde mit einer Adsorptionsreaktion nach Gleichung 7.1.1 (Modell a, Kap. 4.3.5) bestimmt. Sie ist um beinahe 3 Grössenordnungen kleiner als diejenige des Kupfers ($\log K_{int} = 0.97$, Tab. 7.3) bei gleicher Adsorptionsreaktion, und befindet sich im selben Bereich wie diejenigen der Zinksorption an HFO ($\log K_{int,s} = 0.99$, $\log K_{int,w} = -1.99$).



¹Gemessen wurde bei der GEH-Kalk Kolonne (Kap. 7.4).

Bei der berechneten simultanen Sorption von Kupfer und Zink bei einem molarem 1:1 Verhältnis manifestiert sich dann auch die gegenüber Kupfer schwache Zinksorption vor allem bei hohen Konzentrationen (Abb. 7.13). Die Beeinflussung der Kupfersorption bei tiefen Konzentrationen ist sehr gering.

7.1.5 Partikel und Kolloide

Dass Partikel bei der Speziierung von Kupfer eine Rolle spielen, wird in Kapitel 7.4.1 anhand des Anteils des partikulären Kupfers im angereicherten Dachwasser des Speichers von durchschnittlich 10 % gezeigt.

Weiter kann mit der Partikelgrößenverteilung des Dachwasser des Betonbeckens kann gezeigt werden, dass ein grosser Teil der im Dachwasser vorhandenen Partikel einen Durchmesser kleiner als $0.45 \mu\text{m}$ aufweist (Fig. 7.14). Zur Abklärung deren Sorptionseigenschaften für Kupfer wurde das für die Kolonnenversuche mit Kupfer angereicherte Dachwasser¹ mittels analytischer Elektronenmikroskopie auf Kupfer unterhalb eines Durchmessers von $0.45 \mu\text{m}$ untersucht (Mavrocordatos et al., 2003).

Die Resultate zeigen suspendierte, hauptsächlich fädige organische Stoffe, welche an Bakterien oder anorganischen Ausfällungen haften (Abb. 7.15). Ebenfalls können anorganische Aggregate zusammen mit organischen Strukturen beobachtet werden, an welche Kupfer sorbiert ist (Abb. 7.16). Dies deckt sich mit anderen Untersuchungen, bei welchen ähnliche Beobachtungen gemacht wurden (Mavrocordatos und Fortin, 2002).

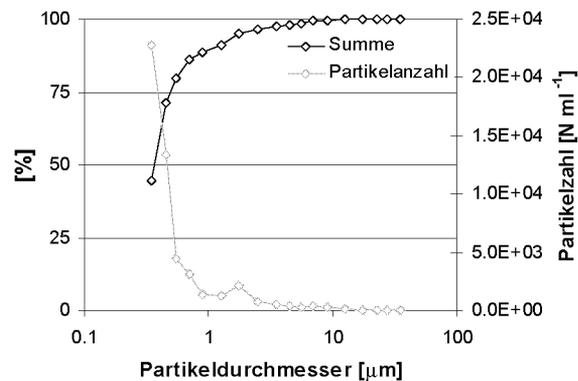


Abbildung 7.14: Partikelzählung im Dachwasser des Betonspeichers.

7.1.6 Adsorption oder Ausfällung?

Es stellt sich die Frage, inwiefern die hohe Sorptionskapazität von GEH für Kupfer durch Ausfällungen an der Oberfläche oder durch Adsorption von partikulärem Kupfer begünstigt sein könnte.

Bei den Batchversuchen konnten keine Anhaltspunkte für Ausfällungen an der Oberfläche gefunden werden, denn die Beladung scheint einer Sättigung entgegenzustreben. Kritischer sind die Bedingungen bei den Kolonnenversuchen (Kap. 7.4), weil der pH-Wert des verwendeten Dachwassers mit bis zu 7.4 im Vergleich zu den Batchversuchen um 0.5-1 pH-Einheit höher ist. Dies reduziert die Löslichkeit von Kupfer und begünstigt somit Ausfällungen und die Sorption an Partikel. Im vorigen Kapitel wurde bereits auf den,

¹Die totale Cu-Konzentration beträgt ca. $300 \mu\text{g l}^{-1}$.

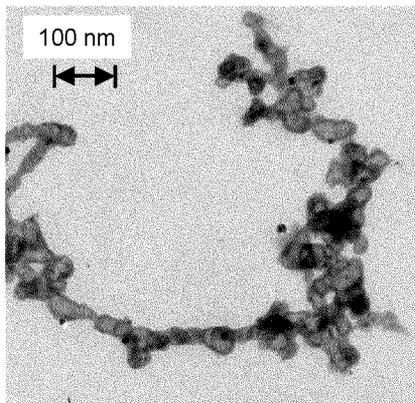


Abbildung 7.15: Partikuläre Stoffe im gesammelten Dachwasser.

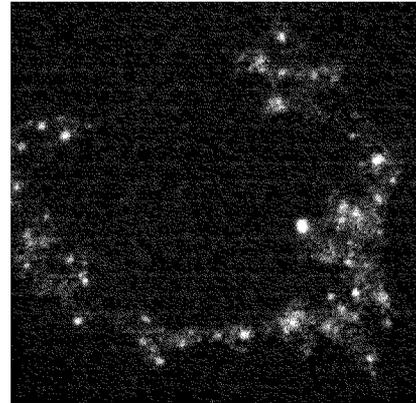


Abbildung 7.16: Detektiertes Kupfer (helle Punkte) im links abgebildeten partikulären Material.

allerdings geringen, partikulären Anteil ($>0.45 \mu\text{m}$) im mit Kupfer angereicherten Dachwasser der Kolonnenversuche hingewiesen.

Wenn die Adsorption als wichtigster Prozess betrachtet wird, muss die Sorption auch im Korninnern des GEH stattfinden, also Kupfer in die Poren diffundieren, damit die hohen Beladungen erklärt werden können. Um dies zu beweisen, wurden von der obersten Schicht einer Kolonne, welche während 4 Wochen in Betrieb¹ gewesen war, einige GEH-Körner durch die Profilprobenahmestelle entnommen. Aus einem dieser Körner wurde von der Oberfläche ausgehend eine $20 \mu\text{m}$ breite und $0.5 \mu\text{m}$ tiefe GEH-Lamelle mit einem Gallium-Ionenstrahl herausgebrannt (Abb. 7.17), welche auf Eisen, Kupfer und Kohlenstoff analysiert wurde (Mavrocordatos et al., 2003).

Die Frage nach der Diffusion von Kupfer ins Korninnere kann durch einen Vergleich von Abb. 7.18 mit Abb. 7.19, in welchen die Verteilung der Eisen und der Kupferatome in der Lamelle dargestellt ist, beantwortet werden. Zu sehen ist eine übereinstimmende Verteilung dieser beiden Elemente, besonders gut sichtbar bei den beiden grösseren Partikeln mitte-links in beiden Abbildungen. Damit ist die Diffusion von Kupfer in die Poren des GEH-Korns nachgewiesen. An der Oberfläche der Granulate konnte eine maximal 20 nm dicke Kupferschicht festgestellt werden, welche entweder aus Kupferkarbonat oder aus an organischem Material adsorbiertem Kupfer besteht.

Aufschlussreich ist zudem die Verteilung des Kohlenstoffes. Diese kann beinahe als Negativbild zu der des Eisens angesehen werden. Offenbar kann Kohlenstoff nur ausserhalb der GEH-Partikel nachgewiesen werden (Abb. 7.20). Damit kann gezeigt werden, dass die DOC- und auch die Karbonat- oder Bikarbonatmoleküle zu gross sind, um in die GEH-Poren zu diffundieren und nur an der Kornoberfläche oder in den oberflächennahen Poren (Kap. 3.1.2) sorbiert werden können.

7.1.7 Zusammenfassung und Folgerungen

- Die Sorptionskapazität ist primär vom pH-Wert abhängig. Die höchste experimentell gemessene Beladung in der Labormatrix beträgt $34.7 \text{ mg Cu g}^{-1} \text{ GEH}$ und wird bereits bei einer Gleichgewichtskonzentration von $0.51 \text{ mg Cu l}^{-1}$ bei pH 6.5 erreicht.

¹Es ist die GEH-Kolonne mit einer Schichthöhe von 8.3 cm (Tab. 8.1).

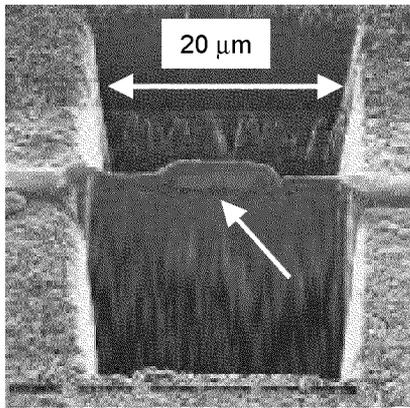


Abbildung 7.17: Aus einem GEH-Korn herausgebrannte Lamelle (Pfeil).

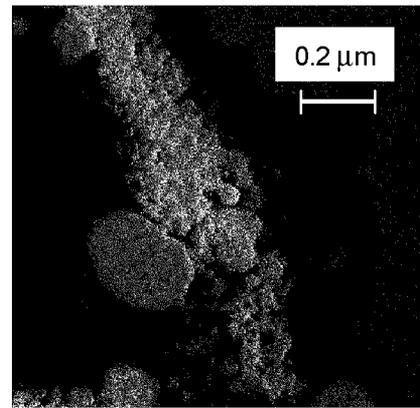


Abbildung 7.18: Eisen-Mapping: Die hellen Flächen bzw. Punkte bezeichnen Eisen.

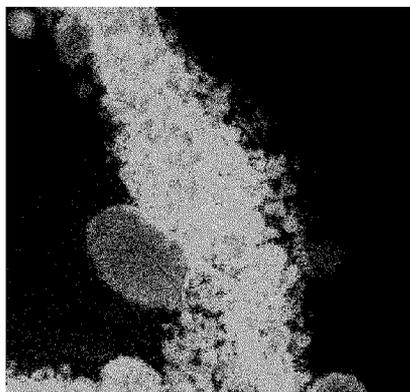


Abbildung 7.19: Kupfer-Mapping: Die hellen Flächen bzw. Punkte bezeichnen Kupfer.

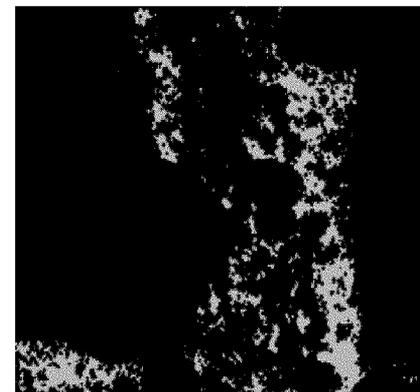


Abbildung 7.20: Kohlenstoff-Mapping: Die hellen Flächen bzw. Punkte bezeichnen Kohlenstoff.

- Die höchste experimentell bestimmte Beladung in der Dachwassermatrix ist bei pH 6.5 geringer als diejenige in der Labormatrix und beträgt bei einer Gleichgewichtskonzentration von 0.5 mg Cu l^{-1} $27 \text{ mg Cu g}^{-1} \text{ GEH}$. Bereits bei pH 6.2 wird die in Kapitel 2.3 geforderte Beladung von mindestens $18 \text{ mg Cu g}^{-1} \text{ GEH}$ bei einer Gleichgewichtskonzentration von 300 µg Cu l^{-1} erreicht. Somit kann die Beladung für den Einsatz in einem grosstechnischen Adsorbersystem als ausreichend bezeichnet werden.
- Durch die Dachwassermatrix werden folgende Effekte hervorgerufen:
 - verminderte Adsorption bei tiefen Kupfergehalten,
 - erhöhte Adsorption im tiefen pH-Bereich bei hohen Kupfergehalten, und eine
 - geringfügig verminderte Sorptionskapazität bei hohem pH und hohen totalen Kupfergehalten.
- Eine signifikante DOC-Sorption an GEH konnte sowohl im Batch- wie auch im Kolonnenversuch festgestellt werden. Somit kann DOC die Kupfersorption prinzipiell beeinflussen. Bei beiden Versuchtypen konnte eine nicht adsorbierbare Fraktion von ca. $0.5 \text{ mg DOC l}^{-1}$ identifiziert werden.

- Die Kupferkomplexierung mit DOC scheint nicht sehr ausgeprägt zu sein.
- Zinksorption an GEH findet zwar statt, ist aber im Vergleich zur Kupfersorption schwächer. Deshalb kann eine massgebliche Beeinflussung der Adsorption durch Zink ausgeschlossen werden.
- Im angereicherten Dachwasser der Kolonnenversuche kann ein geringer Anteil von partikulärem oder partikulär gebundenem Kupfer festgestellt werden. Kupfer sorbiert aber auch an Partikel mit einem Durchmesser unterhalb von $0.45 \mu\text{m}$. Der Hauptanteil des Kupfers im Dachwasser liegt jedoch in filtrierter oder ionischer Form vor.
- Der Stofftransport von Kupfer ins Innere von GEH-Körnern findet statt. Somit wird die hohe Kapazität hauptsächlich durch Adsorption und nicht durch Ausfällungen bereitgestellt. Das an der Oberfläche von GEH-Körnern festgestellte Kupfer ist entweder an DOC sorbiert oder könnte als $\text{Cu}(\text{CO})_3$ vorliegen.

7.2 Bestimmung der Parameter der Langmuirmodelle

7.2.1 Labormatrix

Die Parameter der Langmuirisotherme wurden zuerst für jeden pH-Wert einzeln nach Gleichung 4.2.2 bestimmt (Tab. 7.2). Für alle pH-Werte kann so jeweils eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten über den gesamten Konzentrationsbereich erreicht werden (Abb. 7.21). Der höchste bestimmte Wert von q_{max} ist bei pH 6.45 $38.9 \text{ mg Cu g}^{-1} \text{ GEH}$ und die daraus abgeleitete Sorptionsplatzdichte beträgt $6.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{ GEH}$.

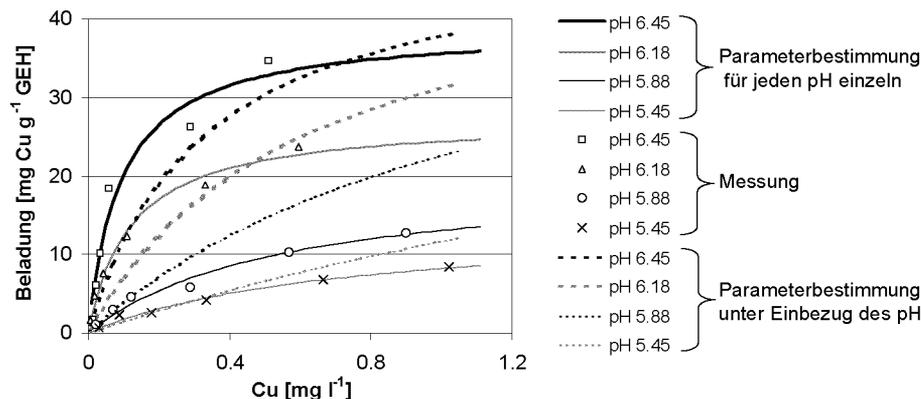


Abbildung 7.21: Langmuir-Adsorptionsisothermen für Kupfer in der Labormatrix. Berechnete Beladungen mit und ohne Berücksichtigung des pH-Wertes.

Der Einfluss des pH-Wertes kann mit Gleichung 4.2.2 prinzipiell richtig abgebildet werden, ohne jedoch eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Daten zu erreichen (Abb. 7.21). Die Abweichungen der berechneten Beladung in dem für Dachwasser relevanten Bereich zwischen pH 5.88 und 6.45 und bei Gleichgewichtskonzentrationen über $100 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ betragen zwischen 4 und 66 %. Die Beschreibung des Laborsystems in dieser Form genügt deshalb nur für eine grobe Abschätzung. Zur genaueren Beschreibung der Adsorption wird deshalb das Diffuse Layer Model (DLM) verwendet (Kap. 4.3).

7.2.2 Dachwassermatrix

Auch die Adsorption von Kupfer in der Dachwassermatrix lässt sich zufriedenstellend mit Langmuir beschreiben, wenn die Parameter für jeden pH-Wert einzeln bestimmt werden. Im Gegensatz zur Labormatrix ist die Abbildung der Daten unter Einbezug des pH-Wertes auch mit einem Parametersatz möglich. Die Abweichungen von den gerechneten zu den gemessenen Werten liegen grösstenteils unterhalb von 13 % (Abb. 7.2.2). Die bestimmten Werte der Langmuirparameter sind ebenfalls in Tabelle 7.2 zusammengestellt.

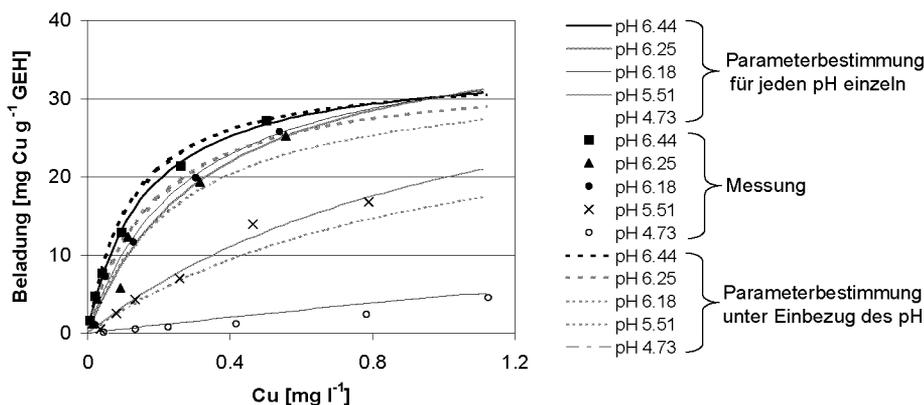


Abbildung 7.22: Langmuir-Adsorptionsisothermen für Kupfer in der Dachwassermatrix. Berechnete Beladungen mit und ohne Berücksichtigung des pH-Wertes.

Somit kann bis pH 6.45 ein erstes einfaches Modell zur Beschreibung der Kupferadsorption an GEH in einer Dachwassermatrix aufgestellt werden. Dabei besteht allerdings der Nachteil, dass die ermittelten Parameter matrixabhängig sind und deshalb für unterschiedliche Dachwasserzusammensetzungen neu bestimmt werden müssten. Wie aber in Tabelle 6.1 gezeigt wurde, ist die verwendete Dachwasserzusammensetzung, mit Ausnahme von o-Phosphat, durchaus im Bereich von normalem Dachwasser, was grössere Abweichungen bei den Mittelwerten nicht als wahrscheinlich erscheinen lässt. Insgesamt fällt auf, dass die Werte der Langmuir-Parameter beider Systeme relativ ähnlich sind.

pH	Labormatrix		Dachwassermatrix	
	K_S mol^{-1}	q_{max} mol g^{-1}	K_S mol^{-1}	q_{max} mol g^{-1}
6.45	0.24	$6.1 \cdot 10^{-4}$	-	-
6.44	-	-	0.17	$6.7 \cdot 10^{-4}$
6.18	0.39	$4.1 \cdot 10^{-4}$	-	-
6.25	-	-	0.18	$6.1 \cdot 10^{-4}$
5.88	0.16	$3.1 \cdot 10^{-4}$	-	-
6.18	-	-	0.12	$6.2 \cdot 10^{-4}$
5.45	0.32	$2.2 \cdot 10^{-4}$	-	-
5.51	-	-	0.15	$5.4 \cdot 10^{-4}$
"alle" pH-Werte	0.07	$7.9 \cdot 10^{-4}$	0.19	$5.3 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7.2: Langmuir-Konstanten, bestimmt mit Gleichung 4.2.2.

Zusammenfassung der Langmuir-Modellierung

- Die Modellierung der Adsorption nach Langmuir für unterschiedliche pH-Werte ist mit unterschiedlichen Parametersätzen sowohl bei der Labor- als auch beim Dachwassermatrix zufriedenstellend möglich.
- Die Modellierung der Adsorption mit Langmuir mit einem Parametersatz unter Berücksichtigung des pH-Wertes ist nur für das Dachwassersystem zufriedenstellend möglich. Damit existiert für pH-Werte bis 6.5 ein erstes Modell zur Abbildung der Kupfersorption in der Dachwassermatrix. Dieses wird dann auch in der Stofftransportmodellierung eingesetzt.
- Die aus den bestimmten q_{max} ermittelten maximalen Beladungen betragen bei pH 6.5 38.9 und 33.8 mg Cu g⁻¹ GEH für die Labor- bzw. die Dachwassermatrix.

7.3 Bestimmung der Parameter des Diffuse Layer Modelles

7.3.1 Labormatrix

Als Datengrundlage für die Parameterbestimmung wurden die Daten der Batchexperimente mit totalen Kupferkonzentrationen von 50, 250, 850 und 1250 $\mu\text{g Cu l}^{-1}$ verwendet. Die Reaktionsgleichungen sowie die bestimmten Parameter sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Modell a)

Die Abbildung der Daten mit Modell a), welches nur eine Adsorptionsreaktion verwendet, ist bei tiefen totalen Kupferkonzentrationen zufriedenstellend. Je höher diese werden, desto ungenauer ist die Abbildung der Messwerte (Abb. 7.23). Eine Erklärungsmöglichkeit ist die positiver werdende Oberflächenladung als Folge der Cu-Adsorption und die damit verbundene zunehmende elektrostatische Abstossung.

Wird die Gleichgewichtskonstante einzeln bei jeder Ausgangskonzentration bestimmt, kann eine Zunahme derselben mit zunehmender Kupfermenge beobachtet werden, womit aber nur eine geringfügige Verbesserung der Abbildung erreicht wird, was anhand des geringeren χ^2 -Wertes beurteilt werden kann¹ (Tab. 7.4). Diese Zunahme der Komplexbildungskonstanten kann die unterschiedliche Affinität der Sorptionsplätze widerspiegeln und wurde auch von Weirich (2000) festgestellt. Die Modellierung mit Modell a) kann insgesamt als nicht zufriedenstellend bezeichnet werden.

¹Das χ^2 widerspiegelt die Grösse der Abweichung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten (Anh. A.1.2).

	Reaktionen	$\log K_{int,i}$	Anteil
Modell a)	$\equiv Fe_sOOH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv Fe_sOOCu^+ + H^+$	0.97	-
Modell b)	$\equiv Fe_sOOH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv Fe_sOOCu^+ + H^+$	1.54	0.16
	$\equiv 2Fe_wOOH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv (Fe_wOO)_2Cu + 2H^+$	-2.52	0.84
Modell c)	$\equiv Fe_sOOH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv Fe_sOOCu^+ + H^+$	1.11	0.52
	$\equiv Fe_wOOH + Cu^{2+} + H_2O \leftrightarrow \equiv Fe_wOOCuOH + 2H^+$	-7.4	0.48

Tabelle 7.3: Zusammenstellung der Parameterwerte der Modelle a)-c).

Cu _{Start} μg l ⁻¹	a) <i>einzeln</i>		a)	b)	c)
	K _{int,i}	χ ²			
50	8.2	5.7	6.6	8.2	7.1
250	7.9	11.8	13.5	8.3	8.7
850	12	24.4	25.9	10.4	9.1
1250	13.9	24.8	28.0	10	7.9
Σ χ ²	-	66.7	74.0	36.9	32.7

Tabelle 7.4: χ² der Modelle a)-c).

Modell b)

Bei Modell b) wurde eine zusätzliche Adsorptionsreaktion eingeführt, welche die Oberflächenladung bei der Adsorption unverändert lässt. Damit können die elektrostatischen Effekte vermindert werden. Allerdings wird durch die 2:1 Bindung die Anzahl der zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze verkleinert.

In Abbildung 7.24 sind die resultierenden Effekte dargestellt. Im Vergleich zu Modell a) ist die Oberflächenladung insbesondere bei der höchsten Anfangskonzentration geringer, und obwohl das Bindungsverhältnis von GEH zu Kupfer 2:1 beträgt, kann eine höhere Beladung erzielt werden. Im Bereich der tiefen Anfangskonzentrationen verlaufen die Kurven im Vergleich zu Modell a) steiler und die höchste prozentuale Sorption wird bei geringfügig tieferem pH erreicht. Mit Ausnahme der tiefsten totalen Kupferkonzentration sind die χ²-Werte der einzelnen Serien, wie auch deren Summe im Vergleich zu Modell a) kleiner (Tab. 7.4).

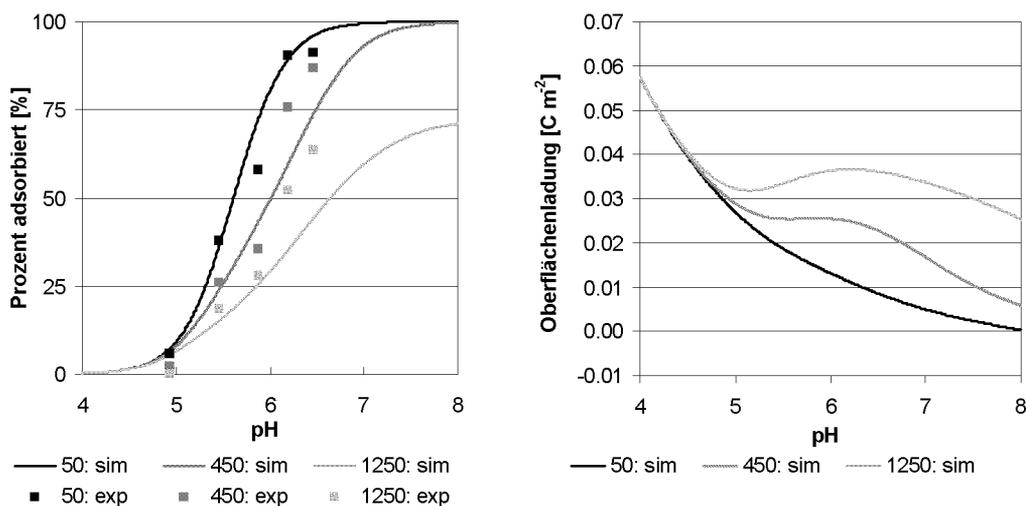


Abbildung 7.23: Modell a): Kupfersorption als Funktion des pH-Wertes bei unterschiedlichen Konzentrationen, resultierende Oberflächenladung.

Modell c)

Im Vergleich zu Modell b) kann mit der Verwendung der Gleichung 4.3.15 anstelle von 4.3.14 die Abbildung bei allen, aber insbesondere bei hohen Anfangskonzentrationen weiter verbessert werden (Fig. 7.25). Möglich wird dies durch die Kombination von Ladungsneutra-

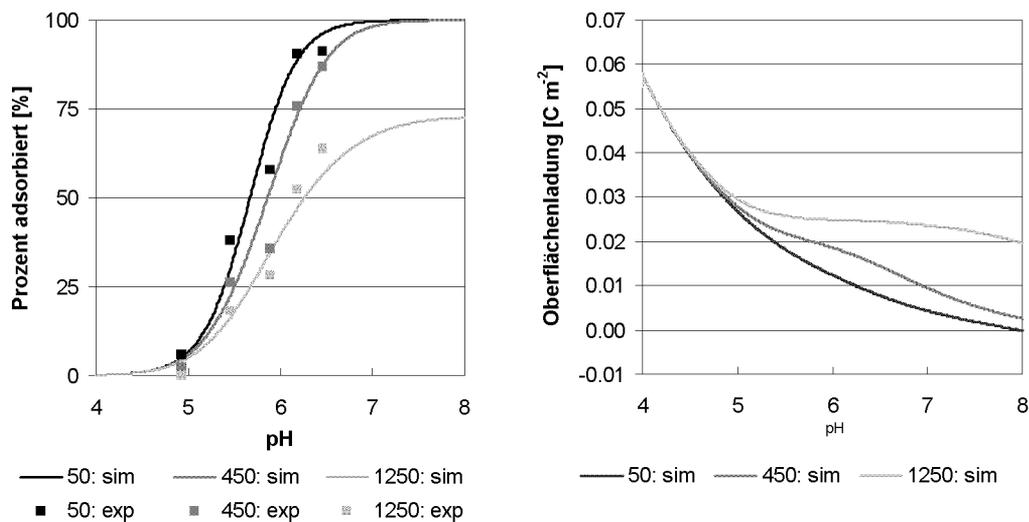


Abbildung 7.24: Modell b): Kupfersorption als Funktion des pH-Wertes bei unterschiedlichen Konzentrationen, resultierende Oberflächenladung.

lität bei der Adsorption verbunden mit einer 1:1 Bindung. Damit werden im Vergleich zu Reaktion 4.3.14 weniger Sites belegt. Dieselbe Kombination von Reaktionen führte auch in Robertson und Leckie (1998) zu einer verbesserten Abbildung der Daten. Modell c) wird deshalb als Grundlage zur Modellierung der Kupfersorption in der Dachwassermatrix verwendet.

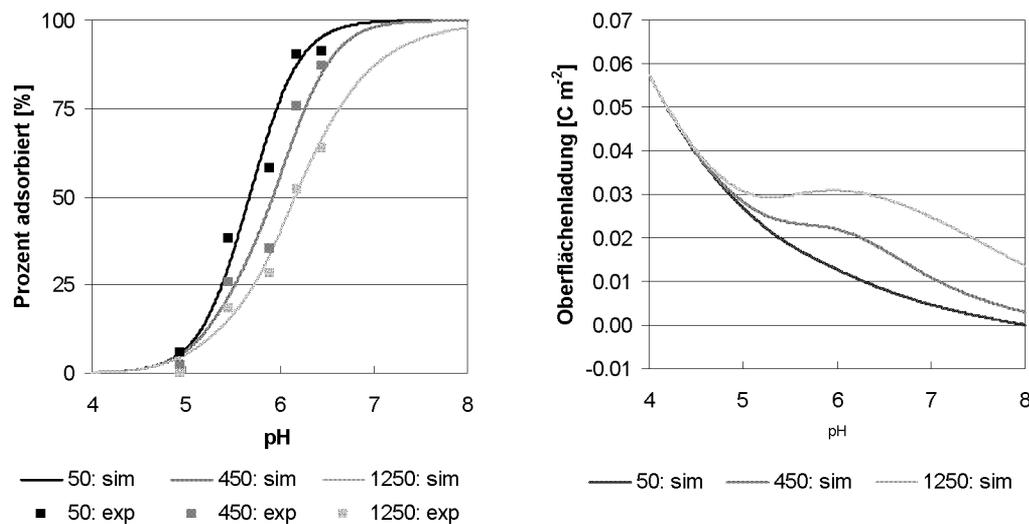


Abbildung 7.25: Modell c): Kupfersorption als Funktion des pH-Wertes bei unterschiedlichen Konzentrationen, resultierende Oberflächenladung.

Modell c)_{DACH}

Das Modell c)_{DACH} entspricht Modell c), allerdings kalibriert mit den Dachwasserdaten (Kap. 7.3.1). Das χ^2 von Modell c)_{DACH} ist im Vergleich zum noch zu diskutierenden Dachwassermodell 2 erwartungsgemäss schlechter, weil bei Modell c)_{DACH} keine Liganden zur Abbildung der Effekte der Dachwassermatrix zur Verfügung stehen. Das hohe χ^2

geht grösstenteils zu Lasten der eher schlechten Übereinstimmung unterhalb von pH 6, was nicht weiter von Bedeutung ist, weil zur Beschreibung der Adsorptionskapazität beim Stofftransport für diesen Bereich die Parameter aus Tabelle 7.2 verwendet werden. Oberhalb von pH 6 stimmt die mit Modell $c)_{DACH}$ berechnete Adsorption gut mit den gemessenen Daten überein (Abb. 7.26). Die in Tabelle 7.5 zusammengestellten Langmuirparameter wurden anhand von Sorptionsisothermen bestimmt, welche mit Modell $c)_{DACH}$ berechnet wurden.

pH	q_{max} mg g ⁻¹	K_L l mg ⁻¹	q_{max} mg g ⁻¹ (*)	K_L -
6.9	29.98	0.14	} 28.6	1.2
7	30.56	0.2		
7.1	31.08	0.28		
7.2	31.5	0.4		
7.3	31.9	0.56		
7.4	32.3	0.78		
7.5	32.6	1.1		

Tabelle 7.5: Langmuirparameter bestimmt mit Modell $c)_{DACH}$. (*) umgerechnet aus mol l⁻¹.

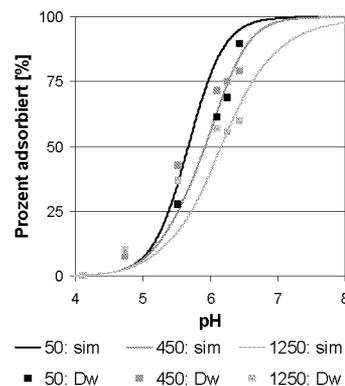


Abbildung 7.26: Abbildung der Dachwasserdaten mit Modell $c)_{DACH}$.

7.3.2 Dachwassermatrix

Bei der Modellierung der Kupfersorption in der Dachwassermatrix müssen die in Kapitel 7.1.2 experimentell festgestellten Effekte berücksichtigt werden:

- verminderte Adsorption bei tiefen totalen Kupfergehalten
- erhöhte Adsorption im tiefen pH-Bereich bei hohen totalen Kupfergehalten
- geringfügig verminderte Sorptionskapazität bei hohem pH und hohen totalen Kupfergehalten.

Dachwassermodell 1

Mit dem Dachwassermodell 1 wird die verringerte Adsorption bei tiefen totalen Kupferkonzentrationen durch eine Komplexierung des Kupfers in Lösung erreicht (Glg. 4.3.16). Zur Bestimmung der beiden Parameter $K_{L,1}$ und $L1_{tot}$ wurden die Daten der Versuche mit totalen Kupferkonzentrationen von 50 und 150 $\mu\text{g l}^{-1}$ verwendet.

Eine Abnahme der Adsorption kann bei geringen totalen Kupferkonzentrationen auch erreicht werden (Abb. 7.27). Steigen diese an, wird der Einfluss der Komplexierung geringer, was infolge der geringen bestimmten totalen Ligandenkonzentration von $1.3 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ verständlich ist. Bei der höchsten Kupferkonzentration im System vom $1.97 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ könnten bei dieser Ligandenkonzentration maximal 0.8 % des Kupfers komplexiert werden. Die verminderte Adsorption bei hohen Anfangskonzentrationen kann deshalb nicht nur mit diesem Prozess erklärt werden. Die bestimmten Parameter sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst.

Reaktion	$\log K_{L,1}$	$L1_{tot}$ mol l ⁻¹
$L1H + Cu^{2+} \leftrightarrow L1Cu^+ + H^+$	1.6	$1.3 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 7.6: Bestimmte Parameter von Dachwassermodell 1.

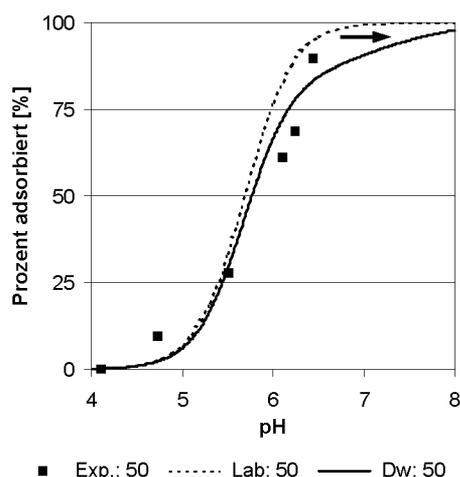
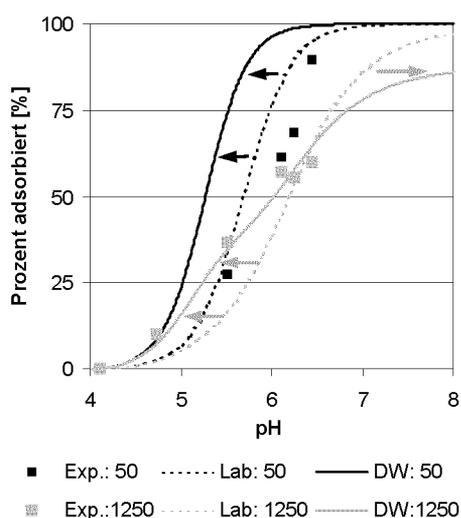
Abbildung 7.27: Einfluss der Kupferkomplexierungsreaktion bei der geringsten totalen Kupferkonzentration von 50 µg l⁻¹ (Dachwassermodell 1).

Abbildung 7.28: Effekte der Oberflächenkomplexierung auf die Kupfersorption. Berechnet mit Dachwassermodell 2 ohne Komplexierungsreaktion.

Dachwassermodell 2

In einem ersten Schritt wird die Oberflächenkomplexierung eingeführt und die Kupferkomplexierung aus Dachwassermodell 1 inaktiviert. Dies führt zu einer erhöhten Sorption bei tiefen pH-Werten und hohen Kupfer-Anfangskonzentrationen und somit zu einer guten Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Allerdings wird dadurch die Sorption bei tiefen totalen Kupfergehalten zu stark erhöht (Abb. 7.28). Somit ist es mit der Oberflächenkomplexierung alleine nicht möglich, alle Effekte der Dachwassermatrix auf die Kupfersorption zu beschreiben.

Wird analog zu Dachwassermodell 1 die Kupferkomplexierung in Lösung zusätzlich zur Oberflächenkomplexierung aktiviert, können sowohl die erhöhte Sorption bei tiefen pH-Werten wie auch die geringfügig verminderte Sorption bei hohen pH-Werten zufriedenstellend abgebildet werden (Abb. 7.29). Die Abnahme der GEH-Oberflächenladung als Folge der Sorption von $L2$ ist in Abbildung 7.30 dargestellt. Die bestimmten Parameter sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst.

Interpretation

Die bestimmten Parameter der Modelle können nun mit den Dachwasserinhaltsstoffen verglichen werden. Als Komplexbildner können DOC oder Partikel in Betracht gezogen werden (Kap. 6.2.1 und 7.1.5). Die DOC-Konzentration im Dachwasser mit 1 mg l⁻¹ könnte genügend hoch sein oder zumindest zu einem Teil zur Komplexierung beitragen. Aber auch die Sorption an Partikel kann einen Teil des Kupfers binden. Somit erscheint die aus der

Reaktionen	$\log K_i$	$\log K_{int,L2,i}$	$L1_{tot}$ mol l ⁻¹	$L2_{tot}$ mol l ⁻¹
$L1H + Cu^{2+} \leftrightarrow L1Cu^+ + H^+$	1.1	-	$1.9 \cdot 10^{-6}$	-
$L2H_2 \leftrightarrow L2^{2-} + 2H^+$	-12.8	-	-	$3.9 \cdot 10^{-6}$
$\equiv FeOOH_w + L2^{2-} + H^+ \leftrightarrow \equiv FeOOH_{2,w}L2^-$	-	17.1	-	-
$\equiv FeOOH_s + L2^{2-} + H^+ \leftrightarrow \equiv FeOOH_{2,s}L2^-$	-	20.2	-	-

Tabelle 7.7: Bestimmte Parameter von Dachwassermodell 2.

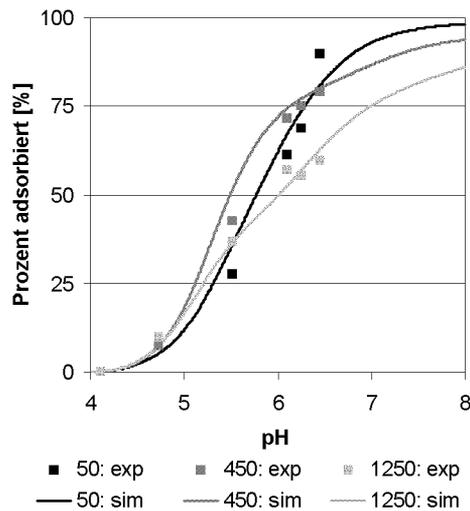


Abbildung 7.29: Effekte der Oberflächenkomplexierung kombiniert mit der Kupferkomplexierung in Lösung (Dachwassermodell 2).

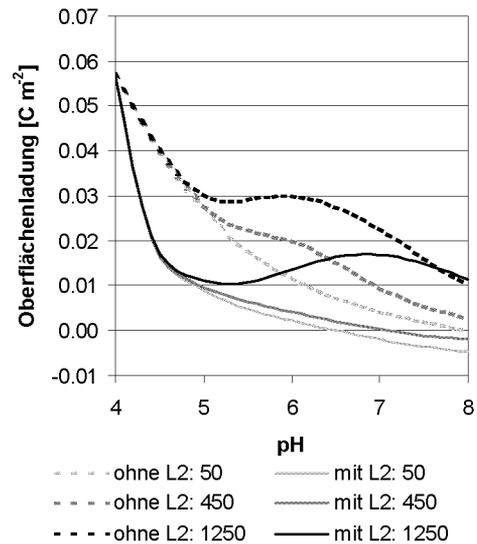


Abbildung 7.30: Ladungsverlauf mit und ohne Sorption von Ligand L2.

Parameterbestimmung erhaltene Konzentration von $L1$ mit $1.9 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ als realistisch. Die Gleichgewichtskonstante K_{L1} ist vergleichbar mit derjenigen anderer Autoren (Davis (1984), Shi et al. (1998)).

Für die Oberflächenkomplexierung können sowohl DOC, Bikarbonat und Karbonat¹, Phosphat oder Partikel in Betracht gezogen werden (Kap. 6.2.1, 6.2.2, 6.2.5,). Die berechnete Konzentration des Liganden $L2$ beträgt $3.9 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹, womit prinzipiell alle genannten Stoffe in Frage kommen würden. Aufgrund der sehr hohen Komplexierungskonstanten scheinen jedoch DOC und am ehesten o-Phosphat am wahrscheinlichsten. In einem natürlichen Grundwasser wurde die Verbesserung der Cu-Sorption ebenfalls durch die Oberflächenkomplexierung mit o-Phosphat begründet (Weirich, 2000).

Gegen Sulfat spricht dessen geringe Konzentration im verwendeten Dachwasser von 2.3 mg l⁻¹. Die durch die Verwendung von Kupfersulfat maximal eingebrachte Konzentration in den Batchversuchen beträgt 1.8 mg l⁻¹. Daher scheint es als nicht wahrscheinlich, dass eine massgebliche Oberflächenkomplexierung durch eine Erhöhung von 1.8 auf 4.1 mg l⁻¹ stattfindet. Als weitere Möglichkeit ist die Sorption von Bikarbonat oder Karbonat denkbar. Die Sorption von Partikeln ist ebenfalls möglich, zumal diese in Kolonnenversuchen von GEH-Schichten zurückgehalten werden (Kap. 8.1).

¹Diskussion in Kapitel 7.4.2.

Zusammenfassung der Ergebnisse der DLM-Modellierung

- Die Modellierung sowohl des Labor- als auch des Dachwassersystems ist mit dem DL-Modell zufriedenstellend möglich.
- Die Kupfersorption im Laborsystems kann mit 2 GEH-Sitesklassen und 2 unterschiedlichen Sorptionsreaktionen für Kupfer modelliert werden.
- Der Einfluss der Dachwasserinhaltsstoffe kann mit einer Komplexierungsreaktion für Kupfer in Lösung und zwei ladungsreduzierenden Oberflächenkomplexierungen zufriedenstellend berücksichtigt werden.
- Für die Kupferkomplexierung in Lösung können DOC oder Partikel in Betracht gezogen werden.
- Die Oberflächenkomplexierung kann wegen der hohen Komplexierungskonstanten am ehesten mit Phosphat und DOC erklärt werden. Aber auch Bikarbonat, Karbonat und Partikel können an dieser Reaktion beteiligt sein.

7.4 Versuche mit GEH-, GEH-Kalk-, Kalk- und Quarz-Schichten

Mit den Langzeitversuchen sollen folgende Aspekte betrachtet werden:

- Vergleich der Adsorptionsleistung von unterschiedlichen Medien und Medienzusammensetzungen.
- Abschätzung des Einflusses der Langzeitexposition auf die Adsorptionsleistung unterschiedlicher Medien und Medienzusammensetzungen.
- Verifikation der im Batchversuch für GEH realisierten Beladungen unter praxisähnlicheren Bedingungen.

Diese Versuche wurden während bis zu 23 Monaten mit vier unterschiedlichen Medien bzw. Medienzusammensetzungen, nämlich Kalkgranulat, Quarzsand, GEH-Kalkgranulat und GEH, durchgeführt. Kalkgranulat wurde eingesetzt um zu untersuchen, ob durch den erhöhten pH-Wert infolge der Kalkauflösung die Sorption an GEH verbessert werden kann. Zudem kann durch die Beprobung einer Kalk- und Quarzschicht festgestellt werden, wie hoch der Rückhalt von Kupfer in einer kiesigen Sickerpackung eines typischen Versickerungsschachtes wäre.

Die Füllmenge aller Medien betrug je 1 kg, und das gewichtsspezifische Verhältnis von GEH zu Karbonat bei der gemischten Schicht betrug 1:1. Der Durchfluss aller vier Kolonnen lag zwischen $0.1-0.4 \text{ l h}^{-1}$ womit mit dem vorhandenen Dachwasserangebot im Speicher ein ununterbrochener Betrieb gewährleistet werden konnte. Die Filtergeschwindigkeiten betragen $0.05-0.2 \text{ mh}^{-1}$. Als Matrix wurde gesammeltes Dachwasser mit einer mittleren Kupfer-Hintergrundkonzentration von $12 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ verwendet, welches mit $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ bis auf eine Konzentration von $300 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ angereichert wurde. Eine höhere Konzentration wäre wegen einer kürzeren Versuchsdauer wünschenswert gewesen. Damit verbunden wäre allerdings aufgrund der hohen pH-Werte des Dachwassers im Betonbecken von 7-7.8 ein erhöhter Anteil von partikulärem oder partikulär gebundenem Kupfer.

7.4.1 Charakterisierung des Zulaufes

Totales und filtriertes Kupfer

Die angestrebte Konzentration im Kreislauf von $300 \mu\text{g Cu}_{\text{tot}} \text{ l}^{-1}$ konnte durch Aufstockung des Dachwassers mit Kupfersulfat innerhalb einer Bandbreite von meistens $\pm 50 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ erreicht werden. Der Anteil des partikulären Kupfers im Kreislauf ist gering und grösstenteils unterhalb von $30 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ (Abb. 7.31).

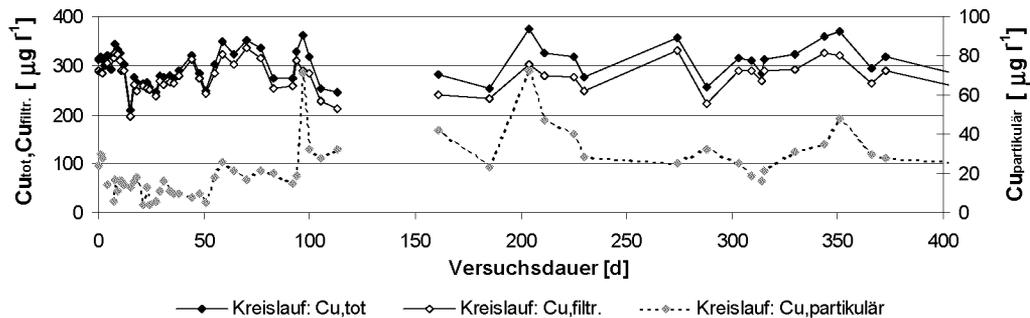


Abbildung 7.31: Konzentrationen von Cu_{tot} , $\text{Cu}_{\text{filtr.}}$ und $\text{Cu}_{\text{partikulär}} = \text{Cu}_{\text{tot}} - \text{Cu}_{\text{filtr.}}$ im Kreislauf.

Beeinflussung von Cu_{tot} und $\text{Cu}_{\text{filtr.}}$ durch die Kolonnenanlage

Die Beeinflussung von Cu_{tot} und $\text{Cu}_{\text{filtr.}}$ durch die Kolonnenoberflächen und Schlauchverbindungen vom Verbrauchsbehälter bis zur Probenahme kann anhand des Vergleiches zwischen den Konzentrationen im Kreislauf und denjenigen im Ablauf einer leeren Kolonne beurteilt werden (Abb. 7.32). Die Konzentration im Kreislauf ist meistens geringfügig höher als im Ablauf der leeren Kolonne. Dieser Sachverhalt ist plausibel, weil eine geringe Adsorption an Schläuchen, Wänden etc. möglich ist. Der Median, das 5 % und das 95 % Perzentil der Differenz von Cu_{tot} zwischen Kreislauf und der leeren Kolonne betragen 8, -15 und $33 \mu\text{g Cu l}^{-1}$, die entsprechenden Werte von $\text{Cu}_{\text{filtr.}}$ sind 6, -16 und $28 \mu\text{g Cu l}^{-1}$. Insgesamt betrachtet kann die Beeinflussung der Kupferkonzentration durch die Kolonnenbestandteile als gering bewertet werden.

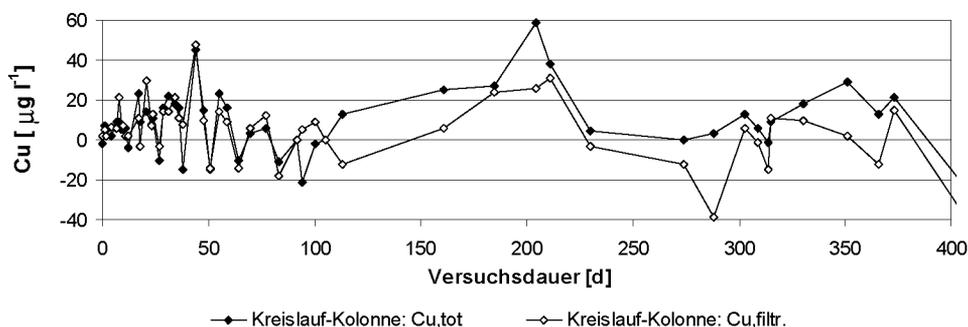


Abbildung 7.32: Differenz von Cu_{tot} bzw. $\text{Cu}_{\text{filtr.}}$ zwischen Kreislauf und Ablauf der leeren Kolonne.

7.4.2 Ablaufkonzentrationen der Schichten

Totales Kupfer

Die Ablaufkonzentrationen aller 4 Kolonnen sind in Abb. 7.33 dargestellt. Die Kalk- und Quarzkolonnen zeigen zwar nach Versuchsbeginn tiefe Ablaufwerte, welche aber bereits nach wenigen Tagen stark ansteigen. Die Ablaufkonzentration der Kalkschicht korreliert ab Tag 50 mit der Zulaufkonzentration, allerdings auf einem etwa ein Drittel bis einem Viertel tieferem Niveau. Die Quarzschicht verhält sich ähnlich, allerdings mit höheren Ablaufwerten.

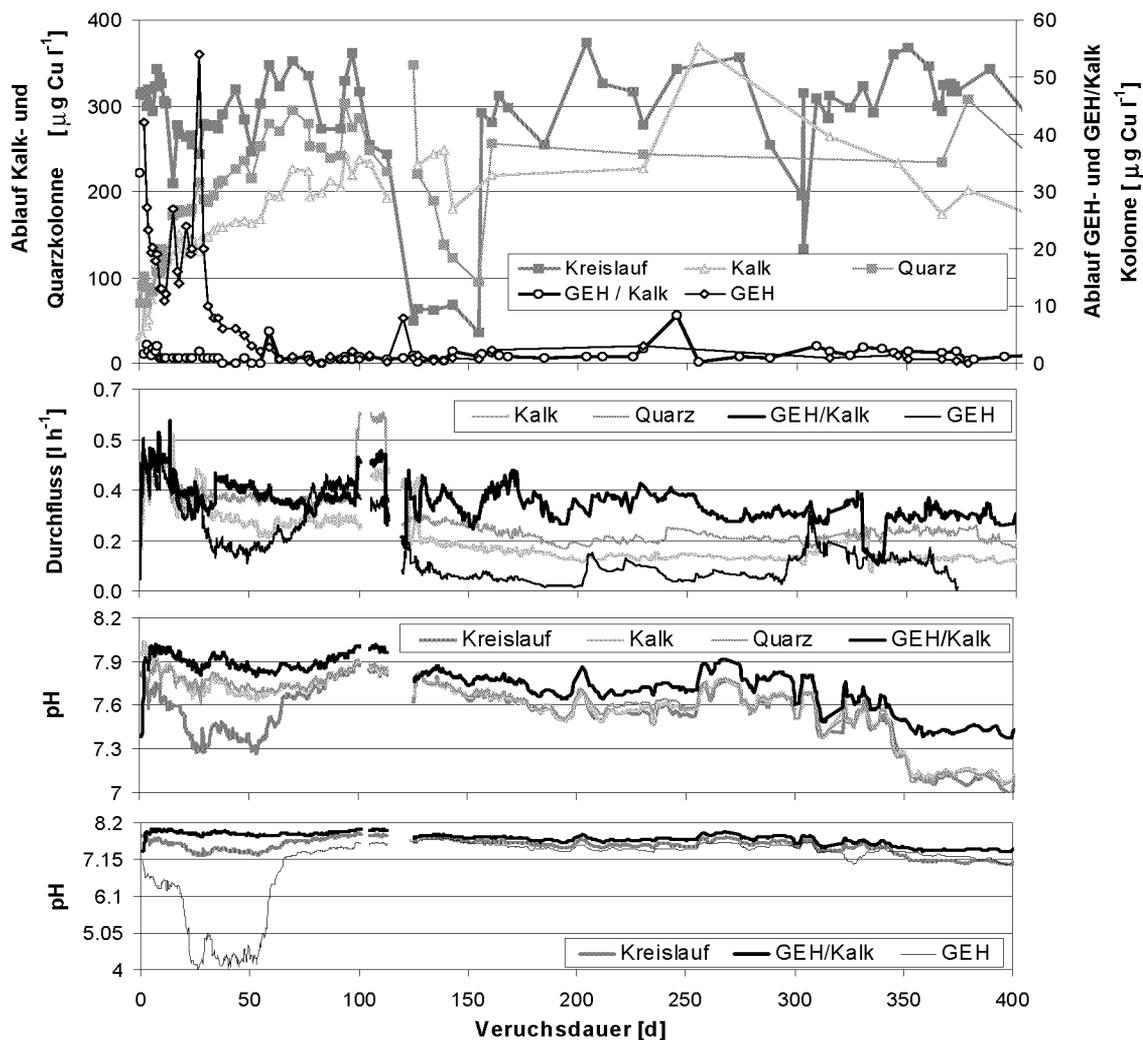


Abbildung 7.33: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Cu_{tot}), Durchflüsse und pH-Werte aller 4 Kolonnen.

Auffallend ist die um Größenordnungen bessere Sorption der GEH-haltigen Schichten. Die Ablaufkonzentrationen der GEH-Schicht schwanken bis Tag 50 relativ stark zwischen 10 und 60 $\mu g Cu l^{-1}$. Danach bleiben sie auf sehr tiefem Niveau von wenigen $\mu g Cu l^{-1}$ konstant. Im Vergleich zur GEH-Schicht ist das Sorptionsverhalten der GEH-Kalk Schicht besser, weil bereits ab dem 2. Versuchstag konstant tiefe Konzentrationen im Ablauf gemessen werden konnten, welche während dieser Phase unterhalb derjenigen der GEH-Schicht liegen. Die GEH-Kalk Schicht wurde insgesamt 700 Tage mit konstant tiefen Ablaufkon-

zentrationen betrieben. Der Betrieb der GEH-Schicht hingegen musste wegen verminderter hydraulischer Durchlässigkeit nach 400 Tagen eingestellt werden.

Der erhöhte Kupferrückhalt der Kalkkolonne im Vergleich zur Quarzkolonne kann wahrscheinlich auf die durchwegs höheren Durchflüsse der Quarzkolonne zurückgeführt werden. Die Sorption von Kupfer an die Oberfläche der Kalkgranulate, wie sie in Stumm (1992) beschrieben wird, wird als gering eingestuft.

Sorption von Bikarbonat und Karbonat

Zur Abklärung der verminderten Sorptionsleistung der GEH-Schicht während den ersten 50 Tagen sind der Durchfluss und der pH-Wert im Kolonnenablauf aufschlussreich (Abb.7.33). Demzufolge können die erhöhten Ablaufwerte nicht auf erhöhten Durchfluss zurückgeführt werden, denn dieser ist bei der GEH-Schicht geringer als bei der gemischten Schicht. Zudem befindet sich in der GEH-Schicht doppelt so viel Adsorbens, was die Kontaktzeit von Kupfer mit GEH zusätzlich erhöht. Eine Erklärung für die verminderte Sorption ist der von Tag 20 bis 55 stark reduzierte pH-Wert im Ablauf der GEH-Kolonne mit Werten zwischen 4 und 5, denn wie in Kapitel 7.1.2 gezeigt wurde, ist die Adsorption bereits bei pH 4.7 vermindert und bei pH 4 nicht mehr vorhanden.

Diese pH -Absenkung kann nicht mit der Kupfersorption erklärt werden, weil die dadurch maximal freigesetzte Menge Protonen zu gering ist. Selbst bei vollständiger Kupfersorption und der Freisetzung von 2 Protonen pro Kupferion würden pro Liter maximal $9.4 \cdot 10^{-6}$ mol Protonen in Lösung gelangen. Dies ist im Vergleich zu der bei der Alkalinitätsbestimmung benötigten Säuremenge von $1 \cdot 10^{-3}$ mol Protonen pro Liter um pH 4.3 zu erreichen, um Größenordnungen tiefer. Inwiefern die DOC-Sorption als Erklärung hinzugezogen werden kann, ist fraglich. Auch die Sorption von Kalzium kann nicht in Betracht gezogen werden weil sie zu schwach ist (Kap. 6.2.4). Somit verbleibt die Sorption von Karbonat oder Bikarbonat als einzige mögliche Erklärung für die starke pH-Absenkung. Dabei wird die Pufferkapazität massiv verringert und der pH-Wert nimmt durch die in Lösung gelangenden Protonen ab. Die Abnahme des pH-Wertes verläuft parallel zum sinkendem Durchfluss, weshalb vermutet werden kann, dass die Sorptionsreaktion nicht sehr schnell ist¹.

Die Sorptionskapazität für Bikarbonat und Karbonat ist offensichtlich limitiert, denn bereits nach rund 50 Tagen steigt der pH-Wert wieder auf den Ausgangswert an. Diese Limitierung ist in Übereinstimmung mit der Analyse der Kohlenstoffverteilung in einem GEH-Korn, bei der kein Kohlenstoff im Korn nachgewiesen werden konnte (Abb. 7.20). Somit scheint die Sorption auf die Oberfläche und allenfalls die oberflächennahen Sorptionsplätze des GEH beschränkt.

Partikuläres Kupfer

Mit dem Rückhalt des partikulären Kupfers ($Cu_{tot} - Cu_{filtr.}$) kann die Filtrationswirkung der unterschiedlichen Schichten abgeschätzt werden. Diese ist bei den GEH-haltigen Kolonnen beinahe vollständig, während sie bei der Kalk- und Quarzschicht nur 40 und 47 % beträgt²

¹Die Korrelation des pH-Wertes des Zulaufes und dem des Ablaufes der GEH-Kolonne lässt sich mit der Versuchsanordnung erklären. Der pH des Kreislaufes wird im Ablauf der Kolonne 5 gemessen, welche nach der GEH-Kolonne angeordnet ist. Bedingt durch die Messung im selben Behälter kann der tiefe pH-Wert verschleppt werden.

²Aus Massenbilanzen berechnet.

(Abb. 7.34). In einigen Fällen ist die Konzentration des partikulären Kupfers im Ablauf höher als die des Zulaufes, was ein Hinweis auf instabile Ablagerungen sein kann.

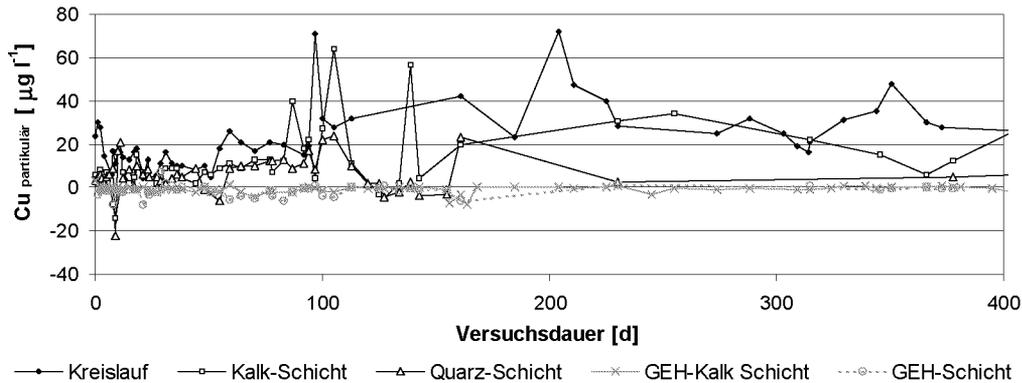


Abbildung 7.34: Partikuläres Kupfer ($C_{u_{tot}} - C_{u_{filtr.}}$) im Kreislauf sowie im Ablauf aller 4 Kolonnen.

7.4.3 Wirkungsgrade für totales Kupfer

Zur Berechnung der Wirkungsgrade für $C_{u_{tot}}$ wurden die für jede Kolonne erreichte Betriebsdauer und das applizierte Dachwasservolumen mit entsprechenden Zu- und Ablaufkonzentrationen verwendet (Abb. 7.35 und 7.36). Die Berechnung basiert auf Massenbilanzen. Erwartungsgemäss heben sich die Wirkungsgrade der GEH-haltigen Kolonnen deutlich von denjenigen der anderen Schichten ab. Sie betragen 99,5 % und 97 % für GEH-Kalk und GEH, und nur 28 % und 23 % für Kalk und Quarz und dies, obwohl die Kupferbelastung der GEH-Kalk Kolonne am höchsten war, was anhand der Bettvolumina¹ erkennbar ist.

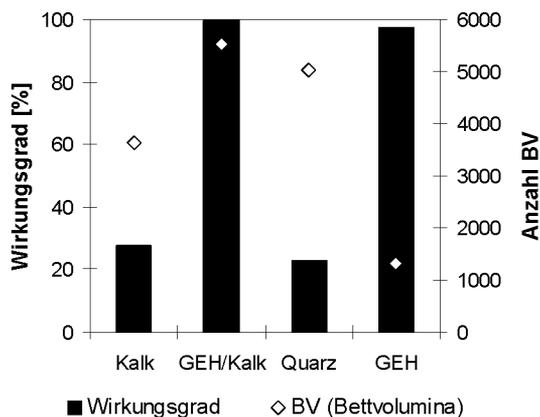


Abbildung 7.35: Wirkungsgrade aller 4 Kolonnen für $C_{u_{tot}}$ und Anzahl Bettvolumina.

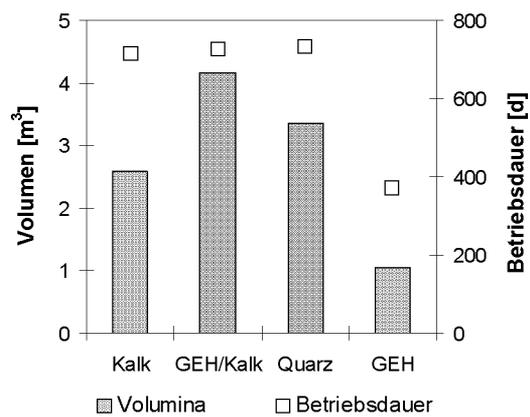


Abbildung 7.36: Dachwassermenge und Betriebsdauer aller 4 Kolonnen.

¹Bei der GEH-Kalk Schicht (auch bei der GEH-Schicht) sind noch keine Durchbrüche zu verzeichnen (Abb. 7.37). Werden deshalb die BV der GEH-Kalk Kolonne auf die effektiv beladene Schichthöhe von 4 cm umgerechnet, ergibt dies einen Wert von rund 40'000 BV.

7.4.4 Cu-Beladung in der obersten GEH-Kalk Schicht

Mit Profilprobenahmen wurde die Arbeitsfront während der 23 monatigen Betriebsdauer der GEH-Kalkschicht bestimmt, womit Informationen über die Kinetik abgeleitet werden können, auf welche in Kapitel 8 ausführlich eingegangen wird. Ebenso ist es möglich, die Kapazität mit den berechneten bzw. gemessenen Werten aus den Batchversuchen (Kap. 7.2) zu vergleichen.

Die Kapazität der Adsorberschicht wird bis zur ersten Profilprobenahmestelle in 4 cm Tiefe berechnet, weil bereits dort die Konzentration nur noch etwa 10 % des Zulauf entspricht (Abb. 7.37). Zur Bestimmung der adsorbierten Kupferfracht in dieser Schicht werden Massenbilanzen zwischen jeweils zwei Profilprobenahmen berechnet und aufsummiert (Glg. 7.4.1). Die Gewichtsbestimmung des GEH erfolgte nach Betriebsende der Kolonne. Dazu wurde diese tiefgefroren (-20°C) und durch die erste Profilprobenahmestelle quer zur Fließrichtung zersägt. Das GEH wurde vom Kalk getrennt, im Exikator getrocknet und danach gewogen. Die berechnete mittlere Beladung in der obersten Schicht beträgt 19.8 mg Cu g⁻¹ GEH. Somit werden 88.6 % des Kupfers bereits in den obersten 4 cm immobilisiert.

$$q_{\text{mittel}} = \frac{\sum (M_{Cu, zu, \Delta t_i} - M_{Cu, ab_{4cm}, \Delta t_i})}{M_{GEH}} \quad (7.4.1)$$

q_{mittel}	mittlere Beladung der obersten 4 cm Schicht	mg g ⁻¹
$M_{Cu, zu, \Delta t_i}$	Cu-Menge im Zulauf zwischen 2 Profilprobenahmeintervallen	mg
$M_{ab_{4cm}, \Delta t_i}$	Cu-Menge im Ablauf zwischen 2 Profilprobenahmeintervallen	mg
M_{GEH}	Menge GEH	g

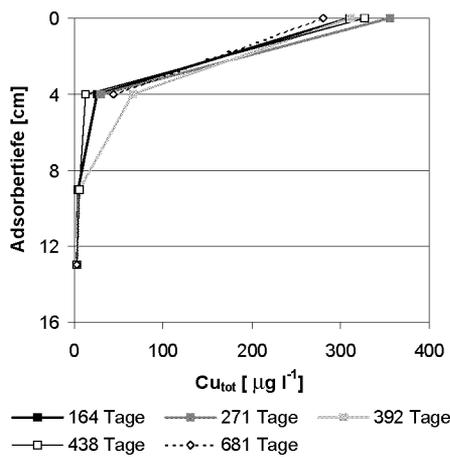


Abbildung 7.37: Cu-Konzentrationen in unterschiedlichen Schichttiefen und bei unterschiedlicher Versuchsdauer ($Cu_{tot} = Cu_{filtr.}$).

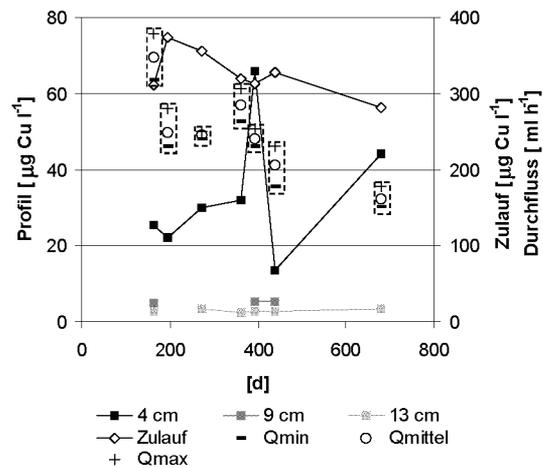


Abbildung 7.38: Cu-Konzentrationen in unterschiedlichen Schichttiefen. Ebenfalls zu sehen sind die minimalen, mittleren und maximalen Kolonnendurchflüsse zwischen 2 Profilprobenahmeintervallen ($Cu_{tot} = Cu_{filtr.}$).

Die so berechnete Beladung ist jedoch als Mittelwert zu betrachten, denn die tiefen Konzentrationen in den Profilproben weisen darauf hin, dass die Sättigung auf Höhe der Profilprobenahmestelle noch nicht erreicht worden ist. Somit ist die Kapazität effektiv höher als 20 mg Cu g⁻¹ GEH.

Die mit Dachwassermodell 2 berechnete Gleichgewichtsbeladung bei einem mittleren pH-Wert im Zulauf von 7.3 beträgt $37.7 \text{ mg Cu g}^{-1} \text{ GEH}$ und ist somit um 85 % höher als die mit den Profildaten berechnete mittlere Beladung. Zusammen mit der oben dargelegten Begründung sind diese Werte jedoch plausibel.

Betrachtungen zur Kinetik

Die Profilprobenahmen erfolgten in Schichttiefen von 4, 9 und 13 cm (Abb. 7.37). Die unterhalb von 4 cm verbleibende Restkonzentration erreicht bereits bei 13 cm die Ablaufkonzentration des Adsorbers mit einer Schichthöhe von total 30 cm. Die aus den Profilproben abgeleitete Arbeitsfront ist sehr schmal, was für eine schnelle Sorptionskinetik bezeichnend ist. Mit zunehmender Versuchsdauer sind bei der ersten Profilprobenahmestelle Schwankungen zu verzeichnen, welche aber nicht auf erhöhten Durchfluss bei der Probenahme zurückzuführen sind. Generell kann keine Korrelation zwischen den Konzentrationen und den Probenahmedurchflüssen festgestellt werden¹. Auch der über 4 Tage vor und während der Probenahme gemittelte, maximale und minimale Durchfluss in der Kolonne zeigt keinen Zusammenhang mit den gemessenen Werten (Abb. 7.38). Somit können die Schwankungen als zufällig bezeichnet werden.

Zur Überprüfung der gemessenen Profil-Konzentrationen wurde eine GEH-Kalk Kolonne mit einer Schichthöhe von 4.5 cm in Betrieb genommen. Die Übereinstimmung der Ablaufkonzentrationen bis zum Tag 20 (Abb. 8.12) mit den Profilen ist relativ gut und kann somit als zusätzliche Bestätigung dieser Werte betrachtet werden.

7.4.5 Interpretation der Ergebnisse der GEH-Kalk Schicht

Während den insgesamt 737 Betriebstagen wurden total 4.16 m^3 Dachwasser über eine Fläche von $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ geleitet, was einer hydraulischen Belastung von $2119 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$ Adsorberfläche entspricht.

Ausgehend von einem abflussfähigen Jahresniederschlag von 1000 mm, einer Dachfläche von 100 m^2 und einem Dachflächen zu Versickerungsflächenverhältnis von 100:1 entspräche dies einer Betriebsdauer der Schicht von 21 Jahren. Mit der in Kapitel 2.1.1 erwähnten Kupferabschwemmrate entspricht die Zulauffracht einer installierten Kupferfläche auf dem Dach von 16.3 m^2 , welche mit einem Wirkungsgrad von 99.7 % zurückgehalten werden konnte.

7.4.6 Zusammenfassung und Folgerungen

Leistungsvergleich Die GEH und die GEH-Kalk Kolonne weisen für Kupfer gegenüber der Kalk- und Quarzkolonne eine massiv bessere Rückhalteleistung auf. Letztere können, nach einer kurzen Anfangsphase mit höherer Elimination, nur ein Drittel bis ein Viertel des Kupfers zurückhalten.

GEH- und GEH-Kalk Schicht Der Kupferrückhalt in der GEH-Kalk und GEH-Schicht unterscheidet sich nur in der Anfangsphase des Versuches, während welcher die Elimination der GEH-Kalk Kolonne höher ist. Danach zeigen beide Kolonnen konstant tiefe Ablaufwerte, üblicherweise weniger als 1 % der Zulaufkonzentration.

¹Diese betragen 4.7, 10, 8.1, 1.7, 3.7 und 16 ml h^{-1} .

Hydraulische Probleme Die GEH-Kolonnen musste nach 400 Tagen infolge zunehmender Verstopfung ausser Betrieb genommen werden. Offenbar begünstigt die Zugabe von Kalk die hydraulische Leitfähigkeit, sodass die GEH-Kalk Kolonne auch nach über 700 Betriebstagen problemlos hätte weiter betrieben werden können.

Langzeitverhalten Eine Beeinflussung der Adsorption infolge einer Veränderung des GEH oder durch diverse Dachwassereinflüsse konnte mit dieser Versuchsanordnung bei der GEH-Kalk Kolonne, welche am längsten in Betrieb war, nicht nachgewiesen werden.

Sorptionskapazität In der GEH-Kalk Schicht werden 90 % des Kupfers bereits in der obersten 4 cm hohen Schicht adsorbiert. Die aus experimentellen Daten berechnete (mittlere) Beladung in dieser Schicht beträgt $19.7 \text{ mg Cu g}^{-1} \text{ GEH}$. Dies ist im Vergleich zu der mit Dachwassermodell 2 berechneten Sorptionskapazität von $37.7 \text{ mg Cu g}^{-1} \text{ GEH}$ erheblich tiefer. Bei vollständiger Sättigung durch eine längere Betriebsdauer dürfte jedoch eine ähnlich hohe Beladung erreicht werden.

Durchbruchskurven Wegen der hohen Sorptionskapazität, den hohen Schichten und der zu geringen Kupferbelastung konnten für die GEH-haltigen Kolonnen keine Durchbrüche erzielt werden. Deshalb muss die Rolle der Transportprozesse mit Kolonnenversuchen mit anderen Belastungsschemata abgeklärt werden.

Kapitel 8

Stofftransport: Versuche und Modellierung

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Versuche und im zweiten Teil deren Modellierung beschrieben. Mit den Versuchen werden der

- Stofftransport an die Kornoberfläche und im Korninnern

sichtbar gemacht und gleichzeitig die Datengrundlagen zur Modellierung geschaffen. Die Charakteristiken der Kolonnenversuche sind unterschiedlich, damit die Leistungsgrenzen der Transportprozesse sichtbar werden (Tab. 8.1). Die Versuche unterscheiden sich in der Schichthöhe und bezüglich der Art und Dauer der Belastung mit kupferhaltigem Dachwasser. Durch die Zugabe von Kalkgranulat soll überprüft werden, welchen Einfluss die in Kapitel 7.4 festgestellte Leistungsverbesserung der GEH-Kalk Schicht gegenüber der GEH-Schicht auf die Transportprozesse hat. Die Reynolds- und die Peclet-Zahl sind zur Charakterisierung der Strömungsverhältnisse und der Transportprozesse ebenfalls aufgeführt¹.

Schichthöhe cm	Adsorbens -	Durchfluss var. konst.	v_F m h ⁻¹	Dauer d	Re -	Pe -
8.1	GEH	•	0.1 - 10.2	1	0.1-8	41-59
13.1	GEH	•	0.1 - 10.3	1	0.1-8	66-96
8.3	GEH	•	0.1 - 16.7	26	0.1-13	40-61
0.5 ^(*)	GEH	•	14	1.5	11	2.5
7.4	GEH, Kalk	•	0.2 - 2.1	17	0.2-1.7	42-51
4.5	GEH, Kalk	•	0.1-1.3	125	0.1-1	27-33

Tabelle 8.1: Versuchsdesign der Kolonnenversuche. ^(*) Bei diesem Versuch wurde Leitungswasser verwendet.

Im folgenden werden die Versuche nach ihrer Schichthöhe und Schichtzusammensetzung identifiziert. Ausgegangen wird von GEH-Schichten. Anschliessend wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf GEH-Kalk Schichten überprüft.

¹Die Reynolds-Zahl (Re) wurde mit Gleichung 5.4.11, die Peclet-Zahl (Pe) mit Gleichung 5.3.6 und der Dispersionskoeffizient (D_{disp}) der Pe-Zahl mit Gleichung 5.3.5 berechnet.

8.1 Versuche

8.1.1 GEH: 8.1 cm und 13.1 cm, Q variabel, 1 Tag

Das Ziel dieser beiden Versuche ist es, die Abhängigkeit der Ablaufkonzentration von der Filtergeschwindigkeit zu untersuchen. Dazu wurde je eine GEH-Schicht mit 8.1- und 13.1 cm Höhe eingefüllt und mit variablem Durchfluss beschickt. Mit einer möglichst gleichen Kupferbelastung beider Schichten soll der Einfluss der GEH-Adsorberhöhe auf die Ablaufcharakteristik festgestellt werden. Die Zulaufkonzentration ist während des Versuches konstant, aber für beide Schichten unterschiedlich. Die filtrierte Ablaufkonzentrationen sind in ihrer zeitlichen Abfolge in Abbildung 8.1 dargestellt.

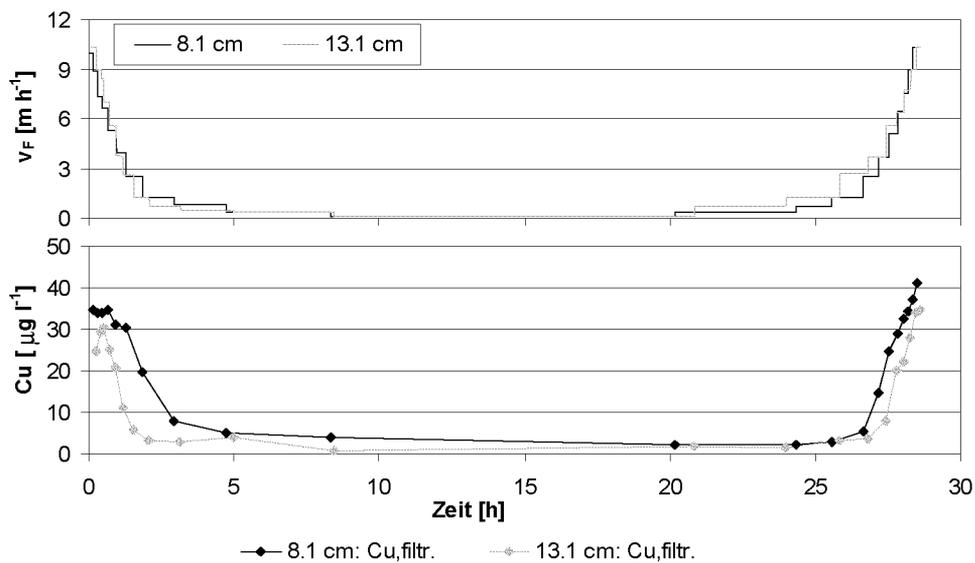


Abbildung 8.1: Ablaufkonzentrationen der 8.1 cm und 13.1 cm Schichten. Cu_{zu} 8.1 cm Schicht: $Cu_{tot}=276$, $Cu_{filtr}=250 \mu\text{g l}^{-1}$. Cu_{zu} 13.1 cm Schicht: $Cu_{tot}=317$, $Cu_{filtr}=280 \mu\text{g l}^{-1}$.

Der Verlauf der Ablaufkonzentrationen beider Kolonnen ist ähnlich. Die Messwerte bleiben kurz nach Versuchsbeginn auf konstantem Niveau (8.1 cm) oder steigen zuerst an (13.1 cm). Danach fallen beide Konzentrationen mit der schrittweise abnehmenden Filtergeschwindigkeit ab und steigen danach mit schrittweise zunehmender Filtergeschwindigkeit wieder an. Erwartungsgemäss sind die Ablaufkonzentrationen der höheren Adsorberschicht tiefer.

Die Korrelation der Ablaufkonzentrationen beider Kolonnen mit der Filtergeschwindigkeit ist in Abbildung 8.2 dargestellt¹. Nach einem zu Beginn geringen Anstieg der Ablaufkonzentration nimmt diese ab einer Filtergeschwindigkeit von 1.5 mh^{-1} zu und flacht danach ab 6 bzw. 9 mh^{-1} wieder ab. Dieses Abflachen ist bemerkenswert weil es bedeutet, dass trotz abnehmender hydraulischer Aufenthaltszeit die Stoffaufnahme erhöht wird.

Die Berechnung der Stoffaufnahme basiert auf Gleichung 8.1.1. Es wird davon ausgegangen, dass die Sorption im Adsorberbett unter den gewählten Belastungen nicht vollständig ist, was für die meisten Versuche zutrifft. Die zweite Vereinfachung betrifft das

¹Diese Darstellung setzt voraus, dass die Ablaufkonzentrationen bei der Probenahme jeweils am Ende eines Durchflussintervalles konstant sind. Dies kann sowohl mit Ergebnissen der Simulation (Kap. 8.3) als auch mit Kontrollmessungen belegt werden.

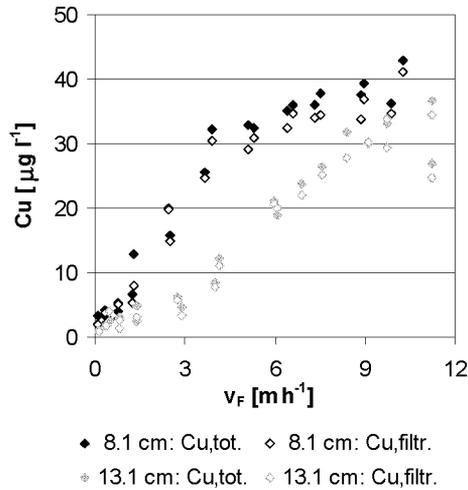


Abbildung 8.2: Ablaufkonzentrationen korreliert mit der Filtergeschwindigkeit.

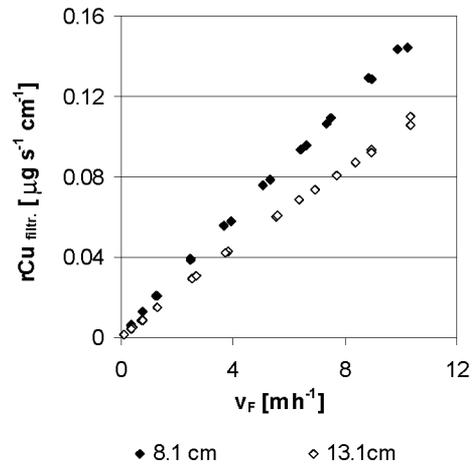


Abbildung 8.3: Stoffaufnahme rate korreliert mit der Filtergeschwindigkeit.

Konzentrationsprofil im Adsorber, welches als linear angenommen wird. Eine Überprüfung dieser Annahme mit Simulationen des kalibrierten Modelles zeigt, dass sie am ehesten für hohe Filtergeschwindigkeiten zutrifft.

$$rCu_{\Delta t} = \frac{(Cu_{zu,\Delta t} - Cu_{ab,\Delta t})Q_{\Delta t}}{l} \quad (8.1.1)$$

$rCu_{\Delta t}$	Cu-Stoffaufnahme rate des Adsorbers	$\mu\text{g s}^{-1}\text{cm}^{-1}$
$Cu_{zu,\Delta t}$	Zulaufkonzentration	$\mu\text{g l}^{-1}$
$Cu_{ab,\Delta t}$	Ablaufkonzentration	$\mu\text{g l}^{-1}$
Q	Kolonnendurchfluss	l s^{-1}
l	Adsorberbetthöhe	cm

Die Stoffaufnahme rates beider Schichten zeigen einen beinahe linearen Zusammenhang mit der Filtergeschwindigkeit (Abb. 8.3). Als eine Erklärung für die geringere Stoffaufnahme rate der 13.1 cm Kolonne kann der geringere Stofftransport im unteren Teil der GEH-Schicht aufgrund eines nicht linearen Konzentrationsgradienten angesehen werden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist die geringfügig unterschiedliche Schichtung und Korngrößenverteilung im oberen Teil beider Kolonnen, welche in Anhang A.3 dokumentiert ist. Dadurch ergeben sich unterschiedlich grosse Kornoberflächen, welche für den mobil-immobilen Stofftransport von entscheidender Bedeutung sind. Der während der Versuche variable, um 0.2 Einheiten geringfügig tiefere pH-Wert der 13.1 cm Schicht könnte ebenfalls eine Erklärung sein. Die Auswirkungen dieses Unterschieds auf die Sorptionskapazität und die Oberflächenladung sind jedoch gering, denn der pH-Bereich liegt während beiden Versuchen zwischen 6.4, bzw. 6.6 und 7.

Der Rückhalt der partikulären Fraktion ($Cu_{tot} - Cu_{filtr.}$) ist bei allen Filtergeschwindigkeiten, insbesondere auch bei den höchsten, praktisch vollständig (Abb. 8.2). Offensichtlich findet eine ausgeprägte Sorption der partikulären Fraktion an die positiv geladene GEH-Oberfläche statt¹.

¹Die partikuläre Konzentration im Zulauf beträgt 37 und 26 $\mu\text{g Cu l}^{-1}$ für die 13.1 resp. die 8.1 cm Kolonne.

8.1.2 GEH: 0.5 cm, Q konstant, 1.5 Tage

Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen, bei denen die Beschreibung des Zusammenhanges zwischen der Ablaufkonzentration und der Filtergeschwindigkeit im Vordergrund stand, soll mit diesem Versuch der Stofftransport im Korn, sowie die Grösse der Fraktion der oberflächennahen Sorptionsplätze sichtbar gemacht werden. Aus der Sensitivitätsanalyse folgt, dass dies am besten mit einer hohen, konstanten Kupferfracht erreicht wird. Diese wird bei diesem Versuch durch eine hohe Kupferkonzentration im Zulauf von $620 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ kombiniert mit einem konstanten, hohen Durchfluss erreicht.

Damit die zu Beginn des Versuches schnelle Änderung der Ablaufkonzentration nicht durch den Kolonnenabschluss nach dem Sieb verzögert wird, wurde bei diesem Versuch ein Trichter in den Kolonnenabschluss eingesetzt, der das Leervolumen entscheidend herabsetzt (Abb. 3.6). Aufgrund des hohen Wasserverbrauches von 850 l pro Tag wurde Leitungswasser verwendet, weil das gesammelte Dachwasser bei simultanem Betrieb der anderen Kolonnen nicht ausreichend gewesen wäre¹.

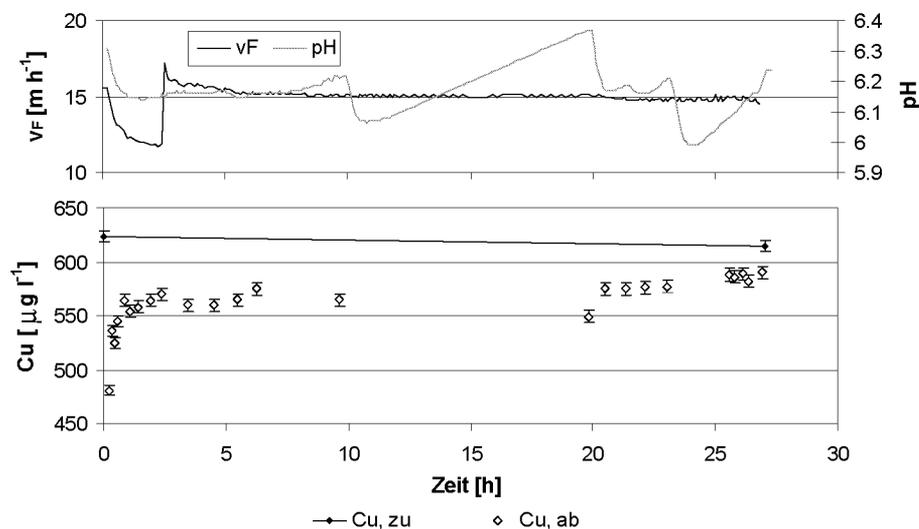


Abbildung 8.4: pH-Wert und Filtergeschwindigkeiten der 0.5 cm GEH-Schicht (oben), Zu- und Ablaufkonzentrationen und Standardabweichungen (unten).

Damit die Löslichkeit von Kupfer nicht kritisch ist, wurde der pH-Wert durch Zugabe von HCl auf einen Sollwert von 6 eingestellt, der jedoch durch die Ausgasung von CO_2 nicht konstant gehalten werden konnte. Durch die stetige Zugabe von HCl lag der pH-Bereich während des Versuches zwischen 6 und 6.4. Die damit verbundenen Kapazitätsänderungen des GEH sind von der Gleichgewichtskonzentration abhängig. Für die Zulaufkonzentration beträgt die Kapazitätsschwankung zwischen dem höchsten und dem tiefsten pH-Wert maximal 21 %.

Der Durchfluss und die pH-Werte während des Versuches sowie die Zu- und Ablaufkonzentrationen sind in Abbildung 8.4 dargestellt. Die Ablaufkonzentration nimmt in den ersten Minuten nach Versuchsbeginn schnell zu und erreicht nach etwa 3.5 Stunden konstante, und gegen Ende des Versuches leicht zunehmende Werte. Die Ablaufkonzentrationen liegen relativ nahe bei den Zulaufkonzentrationen, weshalb zusätzlich die 95 % Vertrauensintervalle für beide Konzentrationen eingetragen sind. Offenbar ist die Messung genau genug und beide Grössen sind unterscheidbar.

¹Die Zusammensetzung des Leitungswassers ist in Anhang A.5 beschreiben.

Der erste, schnelle Anstieg deutet auf die Existenz einer geringen Sitesfraktion mit geringer Transportlimitierung hin, welche schnell erschöpft ist. Diese Fraktion entspricht den Sorptionsplätzen an und nahe der Oberfläche. In der Phase der konstanten Ablaufkonzentration wird der Stofftransport durch den Stofftransport im Korninnern limitiert, was auch anhand der abnehmenden Stoffaufnahmezeiten gezeigt werden kann (Abb. 8.5). Die während des Versuches adsorbierte Kupfermenge beträgt $4.3 \text{ mg Cu g}^{-1} \text{ GEH}$, womit 18 % der Sorptionskapazität verbraucht ist und die Sorption auch innerhalb des Kornes erfolgt¹.

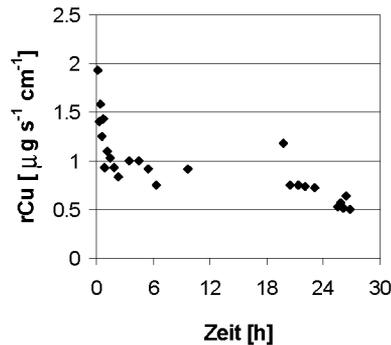


Abbildung 8.5: Stoffaufnahmezeiten der 0.5 cm GEH-Schicht bei $v_F=13\text{-}15 \text{ mh}^{-1}$.

Im Vergleich zu den Stoffaufnahmezeiten der 8.1- und 13.1 cm GEH-Schichten sind diejenigen der 0.5 cm Schicht höher, auch wenn sie im Bereich der konstanten Ablaufkonzentration berechnet werden. Als wahrscheinlichste Erklärung kann die im Vergleich zum Dachwasser um einen Faktor 3 erhöhte Leitfähigkeit gesehen werden, denn durch die Kompression der elektrostatischen Doppelschicht am Korn wird der Kupfertransport an die GEH-Oberfläche erleichtert. Eine andere Ursache für die höhere Stoffaufnahmezeit können die im Gegensatz zu Dachwasser geringeren Konzentrationen an konkurrierenden Stoffen oder an Komplexbildnern sein (DOC, o-Phosphat, Partikel). Schliesslich kann durch den tieferen pH-Wert der Anteil der sehr labilen, reaktiven Fraktion des Kupfers zunehmen, was den Transport beschleunigt (Kap. 2.1.2). Im Zulauf der Kolonne konnte aufgrund des tiefen pH-Wertes erwartungsgemäss kein partikuläres Kupfer ($\text{Cu}_{\text{tot}} - \text{Cu}_{\text{filtr.}}$) nachgewiesen werden.

8.1.3 GEH: 8.3 cm, Q variabel, 26 Tage

Diese Versuchsanordnung besteht aus drei schrittweisen Durchflusserhöhungen. Dazwischen liegen Intervalle mit konstantem, tiefem Durchfluss mit einer Dauer von 8 und 18 Tagen. Auf diese Art und Weise sollen die filtergeschwindigkeitsabhängige Stoffaufnahme sowie der Transport im Korninnern sichtbar gemacht werden.

Bedingt durch den hohen Wasserverbrauch musste der Speicher zweimal aufgefüllt werden, weshalb die Zulaufkonzentrationen nicht konstant gehalten werden konnte. Die Intervalle sowie die Zu- und Ablaufkonzentrationen sind in Abbildung 8.6 dargestellt.

Wie bei den bisherigen Versuchen kann bei allen Intervallen der Zusammenhang zwischen der Ablaufkonzentration und der Filtergeschwindigkeit festgestellt werden. Auch die Aufnahmezeiten sind mit der Filtergeschwindigkeit korreliert (Abb. 8.7). Diese sind beim zweiten und dritten Intervall beinahe identisch und im Vergleich zum ersten geringfügig

¹Die maximale Beladung bei pH 6.15 beträgt $24 \text{ mg Cu g}^{-1} \text{ GEH}$.

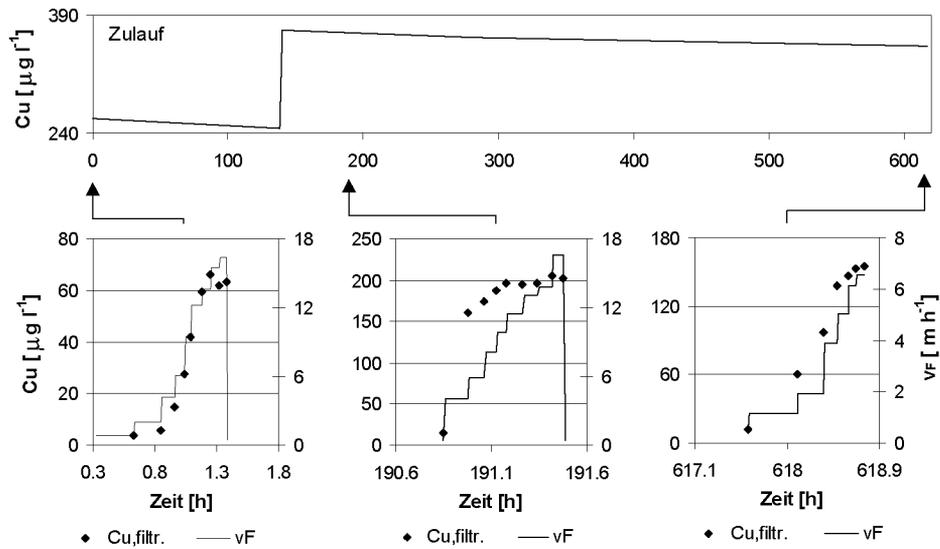


Abbildung 8.6: Filtergeschwindigkeiten und Zu- und Ablaufkonzentrationen der 3 Versuchsintervalle mit jeweils ansteigendem v_F .

tiefer. Ob dies durch die lange Versuchsdauer erklärt werden kann welche beispielsweise DOC-Sorption oder biologische Prozesse ermöglicht, was den mobil-immobilen Transport verlangsamen könnte, ist schwierig zu beurteilen (Kap. 7.1.3). Im Vergleich mit den 8.1 und 13.1 cm Versuchen sind die Aufnahmeraten im selben Bereich (Abb. 8.3).

Die erwartete Limitierung der Stoffaufnahme durch den Stofftransport im Korn kann allerdings nicht beobachtet werden, obwohl die während des gesamten Versuches adsorbierte Kupfermenge 3.5 % der Sorptionskapazität benötigt. Dazu gibt es zwei mögliche Erklärungen: Entweder ist die Fraktion der gut erreichbaren Sites an und nahe der Oberfläche grösser als 3.5 % der Sorptionskapazität, was eine weitestgehende Adsorption des Kupfers in dieser Fraktion ermöglichen würde, oder sie ist kleiner und es findet zwischen den Belastungsphasen ein effizienter Transport ins Korninnere statt. Diese Unterscheidung ist von zentraler Bedeutung, weil die Belastung in einer Versickerungsanlage ebenfalls intervallweise erfolgt. Ist der Konzentrationsausgleich im Korn zu langsam, können die gut erreichbaren Plätze nicht schnell genug regeneriert werden. Mit der Simulation wird dieser Problematik nachgegangen.

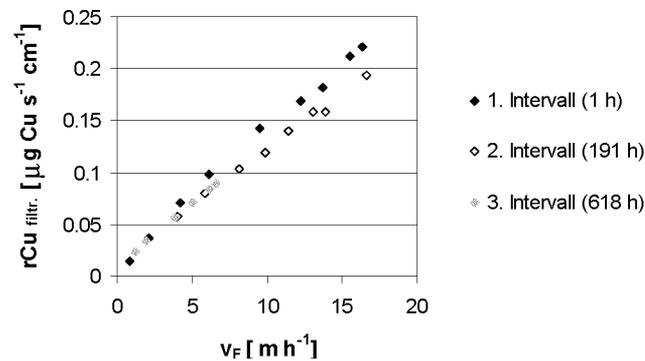


Abbildung 8.7: Stoffaufnahmeraten der 3 Versuchsintervalle korreliert mit der Filtergeschwindigkeit.

8.1.4 GEH-Kalk: 7.4 cm, Q variabel, 17 Tage

Das Design dieser beiden Versuche entspricht demjenigen der 8.1 und 13.1 cm GEH-Schichten (Kap. 8.1.1). Einzig die Filtergeschwindigkeit variiert in einem geringeren und tieferen Bereich. Zudem erfolgte eine zweimalige Belastung der Schicht nach jeweils demselben Schema. Vor dem ersten Versuch wurde die Schicht während 24 Stunden mit Dachwasser mit tiefem Kupfergehalt¹ und tiefer "Standby"-Filtergeschwindigkeit von 0.25 mh^{-1} betrieben. Anschliessend erfolgte innert Sekunden eine Erhöhung des Durchflusses auf über 2 mh^{-1} , gefolgt von einer schrittweisen Absenkung und anschliessender schrittweisen Erhöhung. Danach wurde die Schicht während 17 Tagen im Standby-Modus betrieben, gefolgt von der zweiten Durchflussvariation (Abb. 8.8).

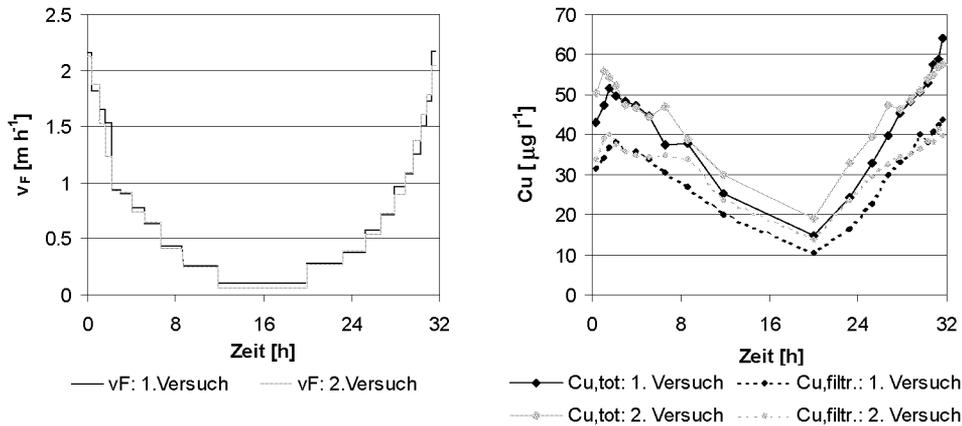


Abbildung 8.8: Filtergeschwindigkeiten und Ablaufkonzentrationen der 7.4 cm GEH-Kalk Schicht von beiden Durchflussvariationen. $Cu_{tot,zu}=300$, $Cu_{filtr.,zu}=280 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ bei beiden Versuchen.

Die Ablaufkonzentrationen beider Versuche sind ähnlich. Obwohl die Schicht zwischen dem ersten und dem zweiten Versuch 17 Tage mit geringem Durchfluss, beschickt wurde, sind die Ablaufkonzentrationen beim zweiten Versuch nur teilweise geringfügig erhöht. Die Ablaufkonzentrationen sind während eines Intervalles nicht symmetrisch, sondern bei zunehmendem Durchfluss geringfügig höher.

Die mittlere Beladung zu Beginn des zweiten Versuches beträgt erst 0.5 % der maximal möglichen Sorptionskapazität bei pH 7.1. Dies deutet im Vergleich zum Versuch mit der 8.3 cm GEH-Schicht, bei welchem die Beladung höher war, eher darauf hin, dass die Sättigung der an und nahe an der Oberfläche liegenden Sorptionsplätze noch nicht erreicht ist. Denkbar ist aber auch bei diesem Versuch, dass zwischen den beiden Versuchen ein Stofftransport ins Korninnere stattfindet, womit die Konzentrationsgradienten an der Oberfläche ausgeglichen werden. Als Folge davon steht die Sorptionskapazität vor Beginn des zweiten Versuches wieder vollständig zur Verfügung. Dafür spricht der ähnliche Konzentrationsverlauf jeweils zu Beginn beider Versuche.

Die filtergeschwindigkeits-abhängige Ablaufkonzentration ist besonders gut sichtbar (Abb. 8.9). Beim filtrierten Kupfer kann bei Filtergeschwindigkeiten zwischen $1\text{-}2 \text{ mh}^{-1}$ eine beinahe konstante Ablaufkonzentration bei gleichzeitiger Verringerung der Aufenthaltszeit festgestellt werden. Dies ist nur durch eine Erhöhung der Stoffaufnahmeerklärung.

Die Stoffaufnahmeleistungen sind erstaunlicherweise ähnlich hoch wie diejenigen der GEH-Schichten, obwohl die GEH-Kalk Schicht zur Hälfte aus Kalkgranulat besteht (Abb. 8.10).

¹Dies entspricht der Kupferkonzentration des gesammelten Dachwassers.

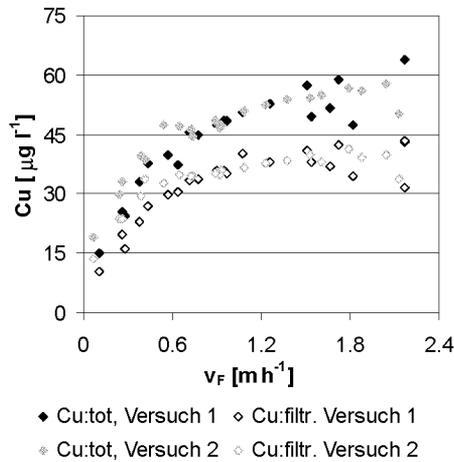


Abbildung 8.9: Ablaufkonzentrationen korreliert mit der Filtergeschwindigkeit.

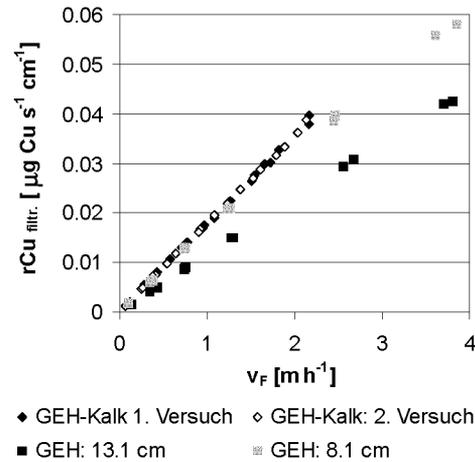


Abbildung 8.10: Stoffaufnahmeraten der 7.4 cm GEH-Kalk- und der 8.1 cm und 13.1 cm GEH-Schichten.

Eine Erklärung für die erhöhte Rückhalteleistung könnte die Adsorption von Kupfer an Kalk sein. Diese lässt sich aus dem Kolonnenversuch mit der Kalkgranulat-Schicht aus Kapitel 7.4 berechnen. Das Resultat zeigt, dass die Stoffaufnahmerate während den ersten 17 Tagen des Versuches, wenn der Kupferrückhalt am höchsten ist, um einen Faktor 100 tiefer ist als diejenige der GEH-Schichten. Die Sorption an Kalk ist somit nicht ausschlaggebend. Der durch die Kalkzugabe im Vergleich zu den GEH-Kolonnen erhöhte pH-Wert im Ablauf kann ebenfalls nicht als Ursache für die erhöhte Stoffaufnahme hinzugezogen werden, denn die Sorptionskapazität erhöht sich von pH 6.7 bis pH 7.1 nur unwesentlich. Entsprechend wird der Konzentrationsgradient an der Kornoberfläche nur minimal beeinflusst.

Wahrscheinlichste Ursache für die erhöhte Stoffaufnahmerate ist eine Abnahme der GEH-Oberflächenladung. Diese ist bei sämtlichen Versuchen positiv, weil der Ladungsnullpunkt (pzc) bei pH 7.9 liegt. Durch die Sorption von negativ geladenen Dachwasserinhaltsstoffen wird die positive Oberflächenladung herabgesetzt, die Adsorption erleichtert und die Stoffaufnahme erhöht. Eine solche Ladungsreduktion wird der Sorption von Karbonat oder Bikarbonat zugeschrieben, und wurde bereits in Kapitel 7.4.2 diskutiert. Mit dem Mechanismus der Ladungsreduktion an der Oberfläche konnte bereits die erhöhte Sorption von Kupfer in der Dachwassermatrix im Batchversuch erklärt und modelliert werden (Kap. 7.3.2).

Zur These der Reduktion der Oberflächenladung passt auch der bei diesem Versuch gemessene, im Gegensatz zu den GEH-Schichten nur geringe Rückhalt der partikulären Kupferfraktion. Diese nimmt mit steigender Filtergeschwindigkeit zu und erreicht beinahe den im Zulauf zur Kolonne gemessenen Wert von $20 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ (Abb. 8.11). Der Durchbruch des partikulären Kupfers mit zunehmender Filtergeschwindigkeit ist im Vergleich zu den Versuchen mit den GEH-Kolonnen wesentlich stärker ausgeprägt, obwohl die Filtergeschwindigkeiten der GEH-Kalk Schicht deutlich tiefer sind.

Die Abhängigkeit des Kolloidrückhaltes in einer Bodenkolonne von der Oberflächenladung, welche durch den pH-Wert und spezifisch sorbierende Ionen beeinflusst wird, beschreiben auch Kretzschmar und Sticher (1998).

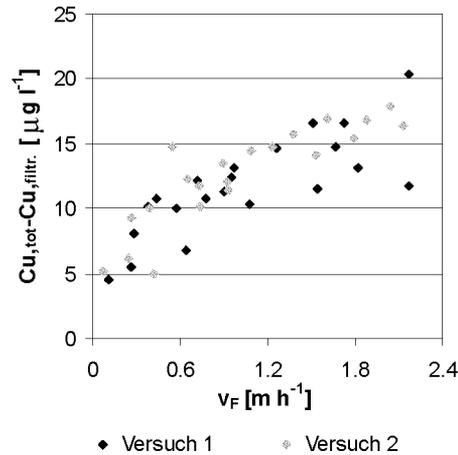


Abbildung 8.11: $Cu_{tot} - Cu_{filtr.}$ im Ablauf, $\Delta Z_u = 20 \mu\text{g Cu l}^{-1}$.

8.1.5 GEH-Kalk: 4.5 cm, Q variabel, 125 Tage

Die bisherigen Versuche sind geeignet, die Sorptionsmechanismen für eine kurze und mittlere Expositionsdauer zu beschreiben. Das Ziel dieses Versuches ist es, das Sorptionsverhalten bei variablen, allerdings geringen Durchflüssen langfristig zu untersuchen. Die Versuchsdauer beträgt deshalb 4 Monate, während welcher der Durchfluss während der ersten 60 Tage in etwa zweiwöchigen Intervallen erhöht wurde. Zu- und Ablaufkonzentrationen, Filtergeschwindigkeiten sowie Temperatur und pH-Werte sind in Abbildung 8.12 dargestellt.

Auf den ersten Blick sichtbar ist die Abhängigkeit der Ablaufkonzentration von der Filtergeschwindigkeit in der ersten Phase des Versuches bis etwa Tag 65. Die Ablaufkonzentration nimmt in dieser Phase von 10 auf $140 \mu\text{g l}^{-1}$ zu. Danach ist der Zusammenhang zwischen der Filtergeschwindigkeit und der Ablaufkonzentration aus Abbildung 8.12 nicht mehr offensichtlich, weshalb in Abbildung 8.13 die Ablaufkonzentration als Funktion der Filtergeschwindigkeit dargestellt ist.

Wie bei den bisherigen Versuchen nimmt die Ablaufkonzentration parallel zur Filtergeschwindigkeit zu, ebenfalls sichtbar ist eine geringe Abflachung bei $v_F > 1 \text{ m h}^{-1}$ (Abb. 8.13). Die Streuungen sind beträchtlich, was aufgrund der langen Betriebsdauer jedoch nicht erstaunlich ist. Bedingt durch die lange Expositionszeit können Partikel, DOC und andere Schwermetallionen an der Oberfläche sorbieren und den Stofftransport beeinflussen. Ebenfalls eine Rolle spielen dürften die variablen pH-Werte und die schwankende Temperatur.

Die Stoffaufnahmeraten liegen im selben Bereich wie diejenigen der 7.4 cm GEH-Kalk Schicht, sind allenfalls geringfügig höher und weisen ebenfalls eine Streuung auf (Abb. 8.14). Die bis zum Versuchsende adsorbierte Kupferfracht beträgt 652 mg, was 40 % der Sorptionskapazität der GEH-Schicht entspricht. Demzufolge muss ein Stofftransport ins Korninnere stattfinden. Dieser ist bei der relativ geringen, allerdings kontinuierlichen Belastung offensichtlich nicht limitierend, weil ansonsten im Vergleich zur 7.4 cm GEH-Kalk Schicht unterschiedliche Stoffaufnahmeraten resultieren würden.

Die Relevanz dieses Versuches für die reale Anwendung kann mit folgender Berechnung beurteilt werden. Die applizierte Dachwassermenge beträgt insgesamt 3500 l, was einer hydraulischen Belastung von $1783 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$ Adsorberfläche entspricht. Ausgehend von einem Abflussflächen- zu Versickerungsflächenverhältnis von 100:1, einer Dachfläche von 100 m^2

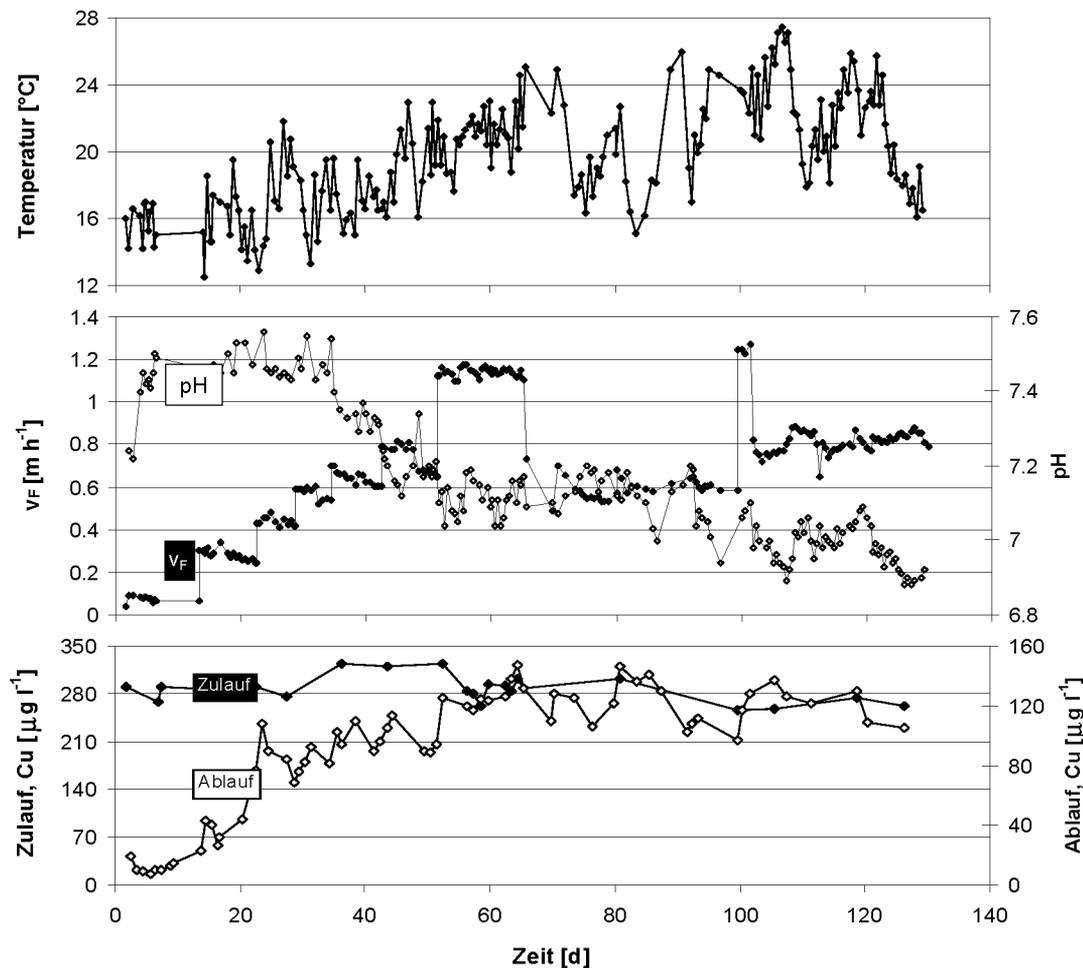


Abbildung 8.12: Temperatur, Durchfluss und pH-Wert im Zulauf sowie die Zu- und Ablaufkonzentrationen von Kupfer ($\text{Cu}_{\text{filtr.}}$) der 4.5 cm GEH-Kalkschicht.

und einem Jahresniederschlagsabfluss von 1000 mm entspricht diese Dachwassermenge einer Expositionszeit von 17 Jahren und die Kupferfracht einem Kupferanteil am Dach¹ von 10 %.

8.1.6 Zusammenfassung und Folgerungen

Ablaufkonzentrationen

- Die Ablaufkonzentration ist von der Filtergeschwindigkeit abhängig. In der Regel nehmen die Ablaufkonzentrationen mit der Filtergeschwindigkeit zu. Sowohl GEH wie auch GEH-Kalk Schichten zeigen aber innerhalb eines bestimmten Filtergeschwindigkeits-Bereiches beinahe konstante Ablaufkonzentrationen, obwohl die Aufenthaltszeiten abnehmen. Dies kann nur mit einer Erhöhung des Stofftransportes an die Kornoberfläche erklärt werden.
- Die Ablaufkonzentration bei konstanter, hoher Belastung zeigt nach einem steilen Anstieg kurz nach Versuchsbeginn nur noch geringfügig ansteigende Werte.

¹Der in der Schweiz typische Kupferanteil an einem Dach mit Dachrinne und Fallrohr beträgt 6 % (Singeisen und Boller, 1997).

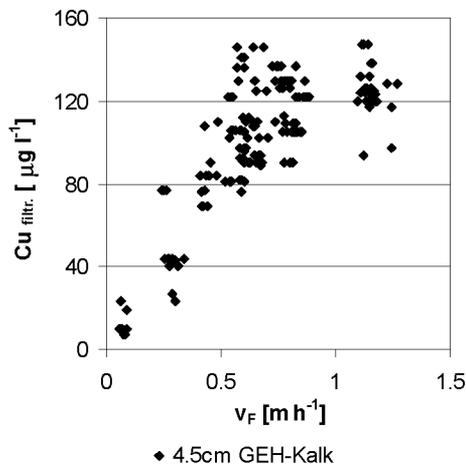


Abbildung 8.13: Ablaufkonzentrationen der 4.5 cm GEH-Kalk Schicht korreliert mit der Filtergeschwindigkeit.

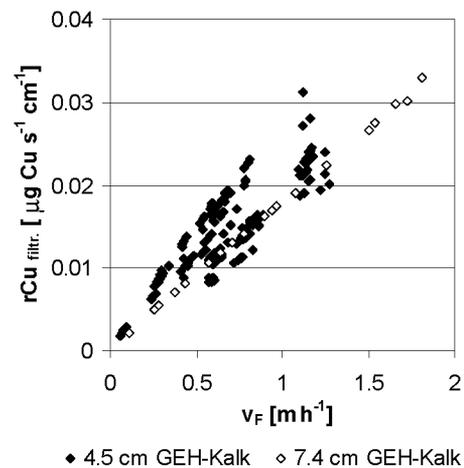


Abbildung 8.14: Stoffaufnahmearten der 4.5 cm GEH-Kalk und der 7.4 cm GEH-Kalk Schicht.

Dies widerspiegelt sowohl die Sättigung der Sites an und nahe an der Oberfläche als auch die Transportlimitierung im Korninnern.

Stoffaufnahmearten

- Die Stoffaufnahmearten des gelösten Kupfers der GEH- und GEH-Kalk Schichten ist eine Funktion der Filtergeschwindigkeit und nimmt beinahe linear mit ihr zu.
- Die Stoffaufnahmearten der GEH-Kalk Schicht ist im Vergleich zur GEH-Schicht doppelt so hoch. Dies wird mit der Sorption von Karbonat oder Bikarbonat erklärt, welche zu einer Abnahme der Oberflächenladung führt und damit den Stofftransport an die Oberfläche erleichtert.
- Eine im Vergleich zu den GEH-Versuchen mit Dachwasser höhere Stoffaufnahmearten wurde auch bei einem Versuch mit tieferem pH-Wert und mit Leitungswasser als Matrix festgestellt. Die höhere Stoffaufnahmearten wird der um einen Faktor drei höheren elektrischen Leitfähigkeit des verwendeten Leitungswassers zugeschrieben, was zu einer stärkeren Komprimierung der elektrischen Doppelschicht führt und den Stofftransfer an die Oberfläche erleichtert.
- Mit abnehmendem pH-Wert erhöht sich der Anteil der sehr labilen, reaktiven Cu-Spezies, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Stoffaufnahmearten beitragen könnte.

Rückhalt der partikulären Cu-Fraktion

- Im Gegensatz zu den GEH-Schichten, bei welchen die partikuläre Fraktion ($Cu_{tot} - Cu_{filtr.}$) auch bei hohen Filtergeschwindigkeiten beinahe vollständig zurückgehalten wird, sind bei den GEH-Kalk Schichten bereits bei tiefen Filtergeschwindigkeiten Durchbrüche zu verzeichnen. Auch dieser Sachverhalt deutet auf eine Abnahme der positiven Oberflächenladung durch die Sorption von Karbonat und Bikarbonat hin.

Langzeitexposition

- Die aus einem 125-tägigen Versuch mit einer GEH-Kalk Schicht berechneten Stoffaufnahmeleistungen weisen zwar eine gewisse Streuung auf, unterscheiden sich aber nicht wesentlich von denjenigen eines eintägigen Versuches mit einer GEH-Kalk Schicht. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass sich die Transportprozesse auch bei längerer Betriebsdauer unter den gewählten Betriebsbedingungen nicht wesentlich verändern.

Dispersion

- Die berechneten Pe-Zahlen sind bei allen Versuchen > 1 . In der Modellierung kann deshalb auf die Einführung der Dispersion verzichtet werden.

8.2 Bestimmung der Parameter: ADR- und TRM-Modelle

Es soll vorweggenommen werden, dass diese drei Modelle nicht geeignet sind, die Versuche vollständig abzubilden. Die unterschiedlichen Charakteristiken der einzelnen Modelle, die später teilweise als Basis der Modelle 1 und 2 verwendet werden, können jedoch anhand der 13.1 cm GEH-Schicht mit variablem Durchfluss und anhand der 0.5 cm GEH-Schicht mit konstantem, hohem Durchfluss diskutiert werden.

8.2.1 ADR-Modell

Obwohl das ADR-Modell zur Beschreibung des Transportes von Schwermetallen im Boden über einen langen Zeitraum und mit tiefen Filtergeschwindigkeiten von Cernik et al. (1994) erfolgreich angewandt wurde, können damit die Daten der beiden erwähnten Versuche nicht zufriedenstellend abgebildet werden.

Bedingt durch die Anordnung aller Sorptionsplätze im mobilen Porenraum und der Gleichgewichtssorption ist die Ablaufkonzentration der 13.1 cm Schicht nahe bei 0 und beim Versuch mit konstantem, hohem Durchfluss steigt die berechnete Ablaufkonzentration erst 15 Stunden nach Versuchsbeginn an. Werden die Berechnungen unter Berücksichtigung der Dispersion durchgeführt, kann die Übereinstimmung nur unwesentlich verbessert werden, was den geringen Einfluss der Dispersion bei diesen Versuchsbedingungen belegt. Insofern kann das ADR-Modell zur Abbildung der Daten als nicht zweckmässig bezeichnet werden.

8.2.2 TRM-Modell

13.1 cm GEH-Schicht mit variablem Durchfluss

Die Abbildung der Ablaufkonzentrationen der 13.1 cm GEH-Schicht kann bei hohen Filtergeschwindigkeiten als zufriedenstellend bezeichnet werden und die Annahme eines durchflussabhängigen mobil-immobilen Transferkoeffizienten erscheint somit sinnvoll. Bei tiefen Filtergeschwindigkeiten ist die Stoffaufnahme jedoch zu hoch, was in zu tiefen Ablaufkonzentrationen resultiert (Abb. 8.15).

0.5 cm GEH-Schicht mit konstantem Durchfluss

Eine Abbildung der Daten der 0.5 cm GEH-Schicht ist prinzipiell möglich (Abb. 8.15). Der zur Beschreibung des Transportes wichtige Knick in der Ablaufkonzentration kurz nach Versuchsbeginn kann jedoch nur ungenau abgebildet werden. Die berechneten Werte der

ersten beiden Punkte betragen 545 und $564 \mu\text{g Cu l}^{-1}$, was im Vergleich zu den gemessenen Werten von 480 und $525 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ zu hoch ist. Danach ist die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Daten zufriedenstellend.

8.2.3 TRM_{immob}-Modell

13.1 cm GEH-Schicht mit variablem Durchfluss

Das TRM_{immob}-Modell mit allen Sorptionsplätzen in der immobilen Region reagiert trotz konstantem, mobil-immobilem Stoffübergang prinzipiell richtig auf die unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten. Im Vergleich zum TRM-Modell ist die Abbildung der Daten bei tiefen und zunehmenden Filtergeschwindigkeiten jedoch schlechter (Abb. 8.15).

0.5 cm GEH-Schicht mit konstantem Durchfluss

Im Vergleich zum TRM-Modell ist die Abbildung der Daten, vor allem beim Knick nach Versuchsbeginn, deutlich besser (Abb. 8.15). Die Einschränkung durch den konstanten mobil-immobil Transferkoeffizienten kommt nicht zum tragen, weil der Durchfluss mit Ausnahme von geringen Schwankungen zu Beginn annähernd konstant ist. Die Aufteilung der immobilen Region in 2 Zonen ermöglicht eine schnelle Stoffaufnahme nach Versuchsbeginn in Zone 1, welche gemäss Parameterbestimmung 0.4% der Sorptionskapazität beinhaltet ($f_{im,11} = 0.004$). Aufgrund der konstanten Ablaufkonzentration nach dem Knick wird die Transportlimitierung von der 1. in die 2. Zone sichtbar, die den Stofftransport im Korninnern abbildet.

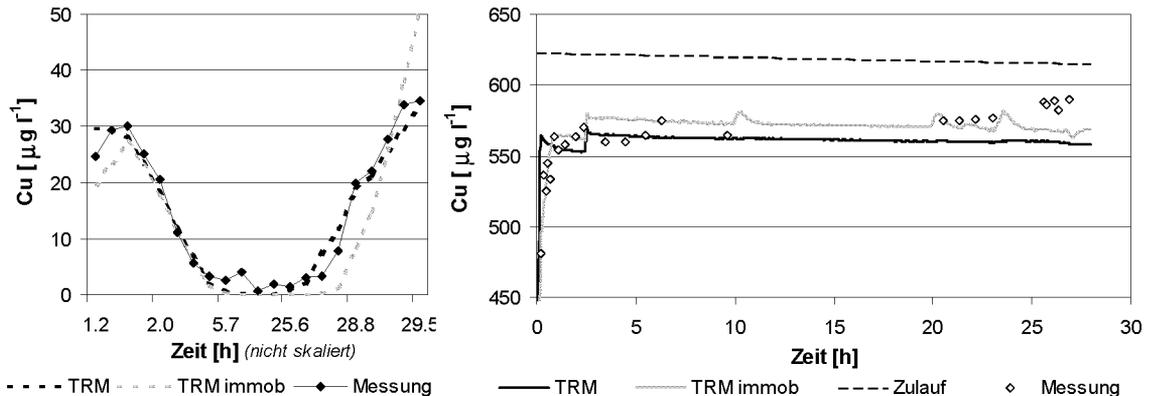


Abbildung 8.15: Gemessene und berechnete Ablaufkonzentrationen der 13.1 cm GEH-Schicht mit variablem Durchfluss (**links**) und der 0.5 cm GEH-Schicht mit konstantem Durchfluss (**rechts**). In beiden Abbildungen sind die Ergebnisse des TRM- und des TRM_{immob}-Modells dargestellt.

8.2.4 Zusammenfassung und Folgerungen

- Modelle ohne kinetische Limitierung der Sorption durch Transportprozesse oder kinetische Sorption, wie dies im ADR-Modell der Fall ist, können die Daten nicht abbilden.
- Für die Abbildung von Ablaufkonzentrationen mit unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten ist ein variabler, mobil-immobiler Stofftransportkoeffizient der beste Ansatz.

- Für die Abbildung von hohen Belastungen, welche den Stofftransport ins Korninnere zur Folge haben ist die Anordnung von 2 Zonen in der immobilen Region von zentraler Bedeutung. Die erste Zone mit einem geringen Anteil der Sorptionskapazität, welche direkt an den mobilen Porenraum grenzt, stellt die schnell erreichbaren Sorptionsplätze an und nahe der Oberfläche zur Verfügung. Nach deren Sättigung wird der Stofftransport durch den Transportprozess von der 1. in die 2. Zone limitiert.

Aufgrund dieser Feststellungen erscheint es sinnvoll, den variablen, mobil-immobilen Stofftransport mit einer immobilen Region, welche zwei Zonen beinhaltet, zu kombinieren, was dem in dieser Arbeit entwickelten Modell 1 entspricht.

8.3 Bestimmung der Parameter von Modell 1

8.3.1 GEH: 8.1 cm und 13.1 cm, Q variabel, 1 Tag

Die Werte der mit Modell 1 simultan bestimmten Parameter sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst und die damit berechneten Ablaufkonzentrationen sind in den Abbildungen 8.16 und 8.17 dargestellt.

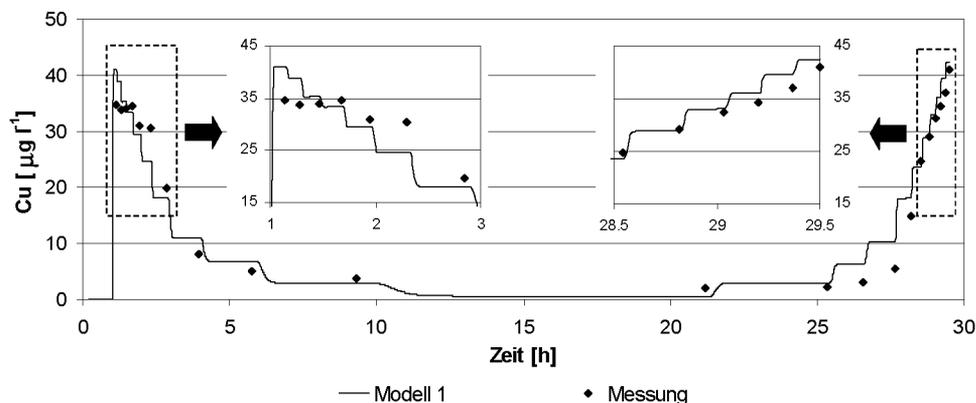


Abbildung 8.16: Gemessene und berechnete Ablaufkonzentrationen der 8.1 cm GEH-Schicht: Modell 1.

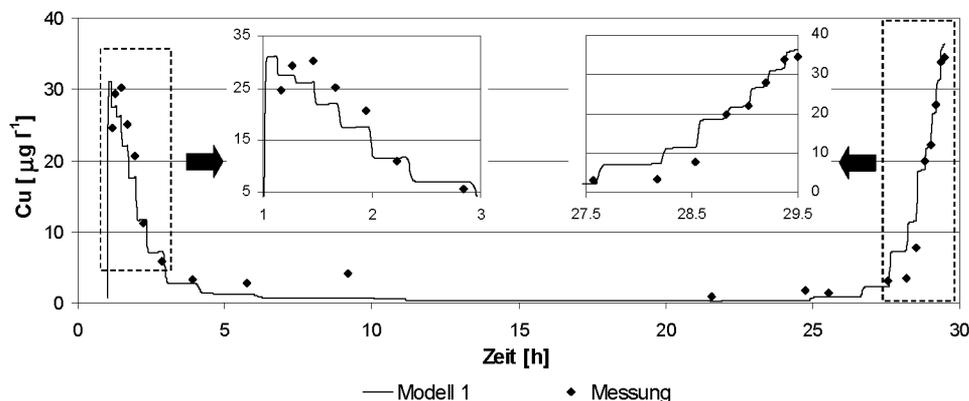


Abbildung 8.17: Gemessene und berechnete Ablaufkonzentrationen der 13.1 cm GEH-Schicht: Modell 1.

Mit Modell 1 kann der Verlauf der Ablaufkonzentrationen bei beiden Schichthöhen recht gut wiedergegeben werden. Insbesondere im Bereich der tiefen Filtergeschwindigkeiten ist die Abbildung besser als bei den vorher diskutierten Modellen. Im Detail betrachtet sind die Simulationsergebnisse bei tiefen Filtergeschwindigkeiten und bei den nach Versuchsbeginn konstanten, bzw. ansteigenden Konzentrationen bei beiden Schichten nicht sehr präzise.

Erwartungsgemäss sind die Parameter $q_{mob,1}$, $n_{mob,1}$ für beide Schichthöhen relativ gut bestimmbar. Deren Werte liegen im selben Bereich und die Standardabweichungen liegen zwischen 3 und 12 %. Der mit $q_{mob,1}$ und $n_{mob,1}$ berechnete Stofftransferkoeffizient $qex_{mob,1}$ der 8.1 cm Schicht ist geringfügig höher als derjenige der 13.1 cm Schicht, was der erhöhten Stoffaufnahme der 8.1 cm Schicht entspricht (Abb. 8.18). Der Verteilungsparameter $f_{im,11}$ und der Transportparameter des immobilen Transportes, $qex_{im,1}$, konnten ebenfalls bestimmt werden. Allerdings weichen deren Werte voneinander ab und weisen wie erwartet grössere Standardabweichungen von 30 und 350 % auf.

	GEH			
	8.1 cm Schicht		13.1 cm Schicht	
	Wert	Std.Dev. [%]	Wert	Std.Dev. [%]
$f_{im,11}$	0.007	142	0.0019	37
$q_{mob,1}$	0.031	7.7	0.037	12
$n_{mob,1}$	0.72	3	0.6	6
$qex_{im,1}$	6.5	350	0.76	30
χ^2	159		139	
	Langmuirparameter für pH 6.9			

Tabelle 8.2: Parameterwerte und Standardabweichungen (Std.Dev.) der 8.1 cm und 13.1 cm GEH-Schicht bei der simultanen Bestimmung von 4 Parametern.

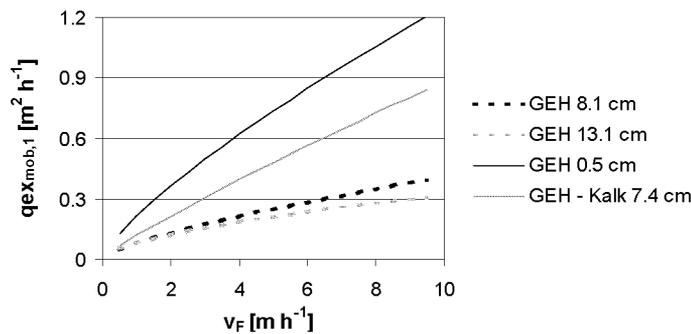


Abbildung 8.18: $qex_{mob,1}$ für unterschiedliche Parametersätze.

Die in Kapitel 8.1.1 beschriebene Schichtung in beiden Kolonnen führt zu einem unterschiedlichen Verhältnis zwischen Kornoberfläche und -volumen und beeinflusst somit den mobil-immobil Stoffübergang. Die Schichtung wird durch die Korrektur von $f_{im,11}$, also der Sorptionskapazität in Zone₁₁ mit dem Faktor f_z berücksichtigt. Dieser wird aus dem spezifischen Verhältnis der Kornoberfläche in der Adsorberbetttiefe z , zu derjenigen von 1 mm Körnern berechnet (Glg. 8.3.1, Anh. A.3).

$$f_z = \frac{a_{s,z}}{a_{s,1mm}} \quad (8.3.1)$$

f_z	Korrekturfaktor	-
$a_{s,z}$	spez. Kornoberfläche in Filterbettiefe z	} m^2kg^{-1} , (Glg. 5.4.9)
$a_{s,1mm}$	spez. Kornoberfläche, Schicht mit 1 mm GEH-Körnern	

8.3.2 GEH: 0.5 cm, Q konstant, 1.5 Tage

Die Parameterbestimmung erfolgte wegen der Verringerung des Leervolumens nach dem Sieb durch den eingesetzten Trichter ohne das advektiv-diffusive Reaktorkompartiment.

Das Modell 1 kann die Ablaufkonzentrationen zufriedenstellend abbilden (Abb. 8.19). Geringe Defizite sind die im ersten Drittel zu hohen und im letzten Drittel etwas zu tiefen Ablaufwerte. Die bestimmten Parameter sowie deren Standardabweichungen sind in Tabelle 8.3 zusammengestellt.

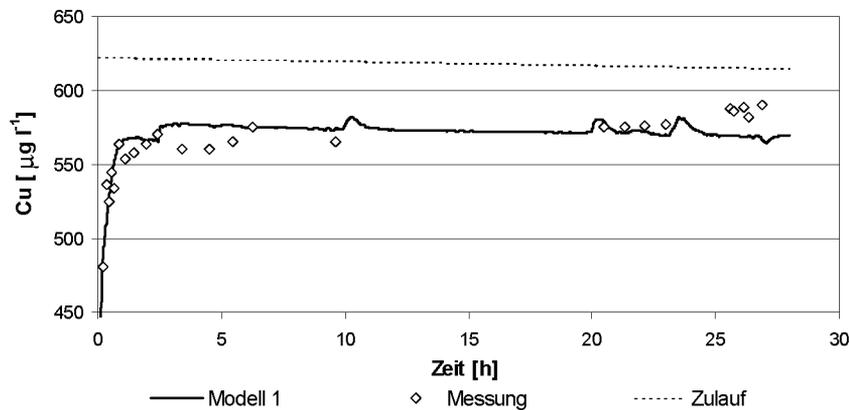


Abbildung 8.19: Gemessene und simulierte Ablaufkonzentrationen der 0.5 cm GEH-Schicht: Modell 1.

	GEH			
	0.5 cm		8.1 cm	13.1 cm
	Wert	Std.Dev [%]	Wert	Wert
$f_{im,11}$	0.0056	14	0.007	0.0019
$q_{mob,1}$	0.08 ^(*)	10	0.03	0.037
$n_{mob,1}$	0.77 ^(*)	4	0.72	0.6
$qex_{im,1}$	0.64	11	6.5	0.76
χ^2	25.5		-	-

Tabelle 8.3: Parameterwerte und Standardabweichungen der 0.5 cm GEH-Schicht: Modell 1. ^(*) Simultane Bestimmung nicht möglich.

Die Parameter $f_{im,11}$ und $qex_{im,1}$ lassen sich mit Standardabweichungen von 14 und 11 % relativ gut bestimmen. Die Bestimmung von $q_{mob,1}$ ist nur bei gegebenem $n_{mob,1}$ möglich, was aufgrund der beinahe konstanten Filtergeschwindigkeit nachvollziehbar ist. Deshalb wurde $q_{mob,1}$ für einen vorgegebenen Wert von $n_{mob,1}$ bestimmt.

Mit diesem Versuch kann die Korrelation der beiden Parameter gut demonstriert werden, indem $n_{mob,1}$ bei zunehmendem $q_{mob,1}$ abnimmt und $qex_{mob,1}$ beinahe unverändert bleibt, genauso wie das χ^2 . Im Vergleich zu den 8.1- und 13.1 cm GEH-Schichten ist

$q_{ex_{mob,1}}$ mindestens um einen Faktor 2 höher (Abb. 8.18), was die bereits diskutierte, höhere Stoffaufnahme wieder spiegelt.

Die Sorptionskapazität wurde mit Gleichung 4.2.2 abgebildet und die Parameter Tabelle 7.2 entnommen.

8.3.3 GEH: 8.3 cm, Q variabel, 26 Tage

Wegen der hohen Dynamik sowie der hohen Kupferfracht sollten die mobil-immobilen Transportparameter ebenso bestimmt werden können wie diejenigen, die den Transport im Korn beschreiben.

Die Abbildung der Messwerte bei diesem Experiment ist jedoch problematisch. Entweder ist es möglich, die Messwerte des ersten oder des zweiten und dritten Intervalls abzubilden, jedoch nicht alle drei gemeinsam. Bei der Parameterbestimmung nur mit den Daten des ersten Intervalls werden die Konzentrationen des zweiten und dritten Intervalls zu tief, umgekehrt werden die des ersten Intervalls zu hoch (Abb. 8.20).

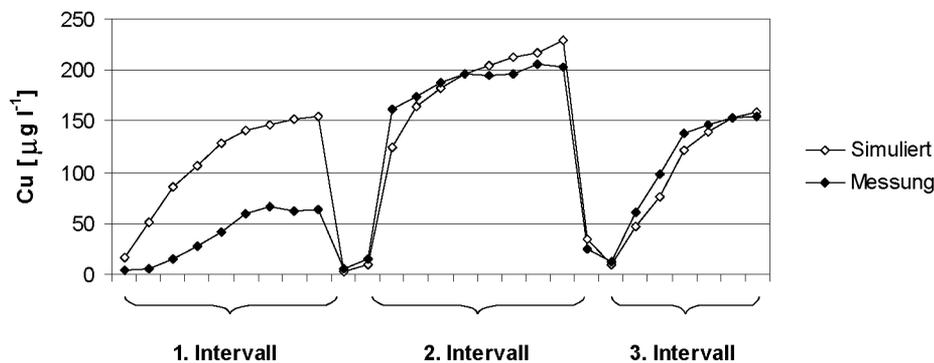


Abbildung 8.20: Berechnete Ablaufkonzentrationen der 8.3 cm GEH-Schicht: Modell 1. Die Parameterbestimmung erfolgte mit den Ablaufwerten des 2. und 3. Intervalls.

Die Ursache kann entweder in der Anordnung der Sorptionsplätze oder in der Spezierung gesucht werden. Im ersten Fall würde im ersten Intervall ein Anteil der Sorptionsplätze zur Verfügung stehen, welcher vor Beginn des zweiten gesättigt ist, und im zweiten Fall müsste die Spezierung während der Intervalle unterschiedlich sein. Werden die pH-Werte im Ablauf während der Versuche betrachtet, kann eine verringerte Abnahme vom ersten zum dritten Intervall festgestellt werden. Damit wird der Anteil des reaktiven Kupfers vom ersten zum dritten Intervall herabgesetzt, was den Transportprozess eher verzögert. Durch die verminderte Oberflächenladung nimmt jedoch die elektrostatische Abstoßung ab, was die Sorption erleichtern würde. Die Kapazitätsänderung in diesem pH-Bereich (6.8-7.2) beträgt nur wenige Prozente und würde eine erhöhte Adsorption in den letzten beiden Intervallen zur Folge haben. Die Interpretation dieser Unterschiede ist somit schwierig.

Es ist nur möglich, $n_{mob,1}$ und $q_{mob,1}$, nicht aber $f_{im,11}$ und $q_{ex_{im,1}}$ zu bestimmen. Offenbar ist die Beladung zu gering, als dass eine Sättigung von $f_{im,11}$ auftreten würde. Die Parameter wurden deshalb mit einem $f_{im,11}$ von 0.01 bestimmt. Auf Grund dieser Unsicherheiten werden die Parameter dieses Versuches nicht weiter diskutiert. Die Sorptionskapazität dieses Versuches wurde mit Langmuirparametern für pH 6.9 berechnet.

8.3.4 GEH-Kalk: 7.4 cm, Q variabel, 17 Tage

Zur Modellierung der GEH-Kalk Schicht musste zuerst eine äquivalente GEH-Schichthöhe aus den Dichten von GEH und Kalk berechnet werden. Diese beträgt 3.9 cm.

Die Ablaufkonzentrationen beider Serien können mit Modell 1 zufriedenstellend abgebildet werden, obwohl zur simultanen Parameterbestimmung nur die erste Serie verwendet wurde (Abb. 8.21). Die Parameter $q_{mob,1}$ und $n_{mob,1}$ konnten mit Standardabweichungen von je 2 % genau bestimmt werden. Die Standardabweichung von $f_{im,11}$ ist grösser und beträgt 20 %, was allerdings aufgrund der geringen Beladung nicht erstaunlich ist. Im Vergleich zu den GEH-Versuchen ist der grösste Unterschied bei $n_{mob,1}$ zu verzeichnen, welcher bei der 7.4 cm GEH-Kalk Schicht höher ist. Der Wert von $q_{mob,1}$ entspricht demjenigen der 8.1- und 13.1 cm GEH-Schicht. Damit ist der Transferkoeffizient $qex_{mob,1}$ aufgrund des Exponenten $n_{mob,1}$ höher als bei den 8.1- und 13.1 cm GEH-Versuchen, was gut mit der berechneten, höheren Stoffaufnahmerate der GEH-Kalk Schicht übereinstimmt (Tab. 8.4, Abb. 8.18).

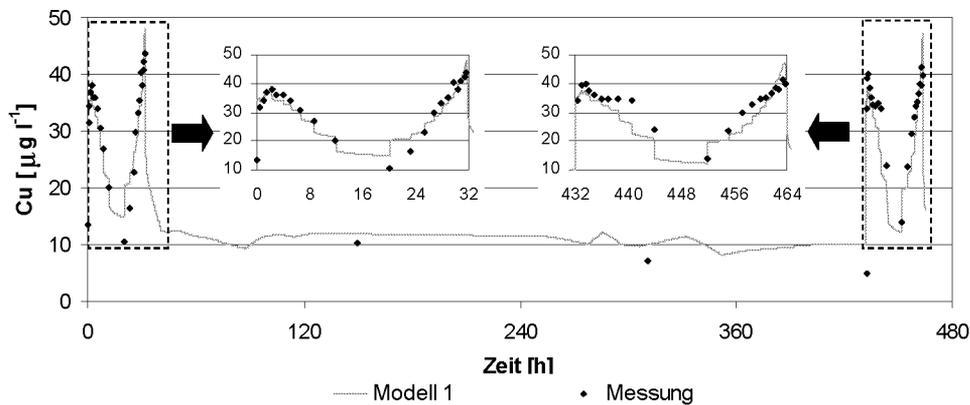


Abbildung 8.21: Gemessene und berechnete Ablaufkonzentrationen der 7.4 cm GEH-Kalk Schicht: Modell 1.

	GEH-Kalk 7.4 cm		GEH		
	Wert	Std.Dev [%]	0.5 cm Wert	8.1 cm Wert	13.1 cm Wert
$f_{im,11}$	0.00082	39	0.0057	0.007	0.002
$q_{mob,1}$	0.038	2	0.08 ^(*)	0.031	0.037
$n_{mob,1}$	0.88	2	0.77 ^(*)	0.72	0.6
$qex_{im,1}$	0.82	21	0.64	6.5	0.76
	Langmuirparameter für pH 7.1				

Tabelle 8.4: Parameterwerte und Standardabweichungen der 7.4 cm Schicht: Modell 1. Die Bestimmung erfolgte nur mit der ersten Datenserie.^(*) nur bestimmbar, falls einer der beiden Parameter vorgegeben ist.

8.3.5 GEH-Kalk: 4.5 cm, Q variabel, 125 Tage

Dieser Versuch bietet sich an, um die ermittelten Parameter der GEH-Kalk Schicht aus dem vorangehenden Kapitel zu verifizieren (Tab. 8.4). Die äquivalente GEH-Schichthöhe beträgt 2.2 cm. Die Abbildung der Messwerte mit den Parametern der GEH-Kalk Schicht

ist problematisch. Während den ersten 22 Tagen sind die Ablaufkonzentrationen zu hoch, danach zu tief (Abb. 8.22). Für die zu hohen Werte kann eine Erklärung bei den tiefen Filtergeschwindigkeiten während der Anfangsphase dieses Versuches gefunden werden, welche grösstenteils unterhalb von 0.15 mh^{-1} liegen. Die bei wesentlich höheren Filtergeschwindigkeiten bestimmten Parameterwerte des Stoffübergangskoeffizienten $qex_{mob,1}$ führen offenbar zu einer Unterschätzung des Stofftransportes bei tiefen Filtergeschwindigkeiten. Diese Beobachtung kann mit den Profilkonzentrationen des Langzeitkolonnenversuches mit der GEH-Kalk Schicht¹, welcher ebenfalls mit geringen Filtergeschwindigkeiten durchgeführt wurde, bestätigt werden. Die Berechnungen der Konzentrationen mit Modell 1 in 4 cm und 9 cm Adsorbertiefe ergeben im Vergleich zu den Profilprobenahmen ebenfalls höhere Werte.

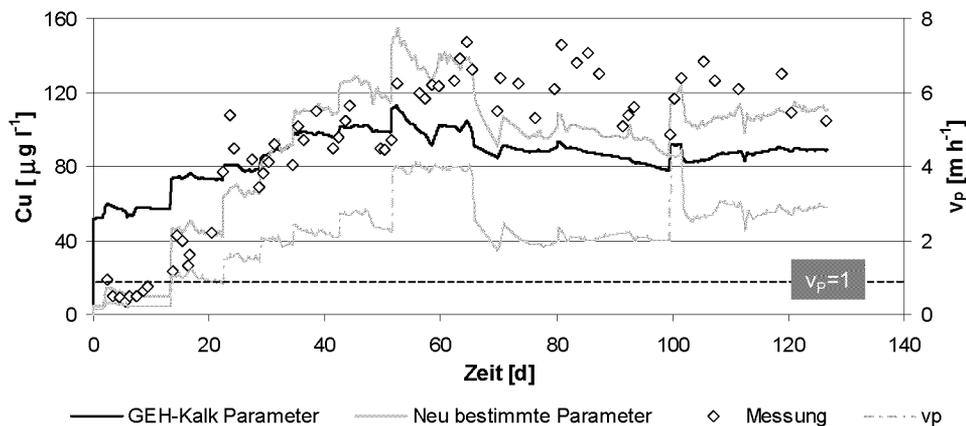


Abbildung 8.22: Gemessene und berechnete Ablaufkonzentrationen und Porenwassergeschwindigkeit v_P der 4.5 cm GEH-Kalk Schicht: Modell 1.

Eine Ursache für die Unterschätzung des Stofftransportes bei geringen Filtergeschwindigkeiten ist die Formulierung von $qex_{mob,1}$ nach Gleichung 5.4.6. Demnach nimmt $qex_{mob,1}$ bei Porenwassergeschwindigkeiten $< 1 \text{ mh}^{-1}$ mit abnehmendem Exponenten $n_{qex,mob}$ zu, während $qex_{mob,1}$ für $v_P > 1 \text{ mh}^{-1}$ abnimmt. Zudem wird $qex_{mob,1}$ für sehr kleine v_P kleiner als der Diffusionskoeffizient und vollzieht für $v_P=0$ einen Sprung auf $q_{mob,1}$. Diese Phänomene können physikalisch nicht erklärt werden und sind deshalb als Limitierung der Formulierung des mobil-immobilen Stofftransfers zu betrachten. Weil diese Limitierung jedoch erst unterhalb von Filtergeschwindigkeiten von 0.3 mh^{-1} auftritt, ist sie im praktischen Einsatz nicht relevant.

Nach einer Versuchsdauer von 22 Tagen sind die berechneten Ablaufkonzentrationen zu tief. Ein Grund kann auch hier darin gesehen werden, dass die Parameter bei höheren Filtergeschwindigkeiten bestimmt wurden. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass eine Verlangsamung des mobil-immobilen Stofftransportes durch die Adsorption von DOC, o-Phosphat oder Partikel stattfindet (Kap. 7.1.3).

Werden die Parameter des vorliegenden Versuches nochmals bestimmt, kann eine deutliche Verbesserung der Abbildung erreicht werden (Abb. 8.22). Allerdings weisen die neu bestimmten Parameterwerte, vor allem von $f_{im,11}$ und $qex_{im,1}$, grosse Abweichungen zu denen der anderen Versuche auf. Während der geringere Wert von $qex_{im,1}$ mit langsamem Stofftransport im Korn bei zunehmender Beladung noch erklärt werden könnte, ist die Interpretation des um mindestens 1 Grössenordnung höheren $f_{im,11}$ schwierig (Tab. 8.5).

¹Kapitel 7.4.4

	GEH-Kalk			GEH		
	4.5 cm		7.4 cm	0.5 cm	8.1 cm	13.1 cm
	Wert	Std.Dev [%]	Wert	Wert	Wert	Wert
$f_{im,11}$	0.045	40	0.000823	0.0057	0.007	0.002
$q_{mob,1}$	0.049	6	0.038	0.08	0.031	0.037
$n_{mob,1}$	0.58	11	0.88	0.77	0.72	0.6
$qex_{im,1}$	0.27	11	0.82	0.64	6.5	0.76

Tabelle 8.5: Parameterwerte und Standardabweichungen der 4.5 cm GEH-Kalk Schicht: Modell 1.

8.3.6 Zusammenfassung und Folgerungen

Die Versuche mit GEH- sowie GEH-Kalk Schichten ermöglichen die zuverlässige Bestimmung der Parameter von Modell 1 sowie eine zufriedenstellende Abbildung der Versuchsergebnisse. Allerdings sind die mobil-immobilen Transportparameter $q_{mob,1}$ und $n_{mob,1}$ von der Schichtzusammensetzung sowie der wässrigen Matrix abhängig. Insofern werden mit ihnen implizit auch andere Prozesse abgebildet, was Limitierungen des Modells sichtbar werden lässt:

Oberflächenladung: Adsorption von Ionen Die erhöhte Stoffaufnahme der GEH-Kalk Schicht wird durch höhere Werte von $qex_{mob,1}$ abgebildet.

Oberflächenladung: Leitfähigkeit Die erhöhte Stoffaufnahme der 0.5 cm GEH Schicht wird ebenfalls durch höhere Werte von $qex_{mob,1}$ abgebildet.

Speziierung von Kupfer Die Reaktivität des Kupfers, welche die Stoffaufnahme ebenfalls beeinflussen könnte, wird nicht explizit beschrieben.

Weitere Limitierungen Bei Porenwassergeschwindigkeiten $< 1 \text{ mh}^{-1}$ ist der mathematische Ansatz zur Beschreibung des mobil-immobilen Transferkoeffizienten $qex_{mob,1}$ nicht geeignet.

8.4 Bestimmung der Parameter von Modell 2

8.4.1 GEH: 8.1 und 13.1 cm, Q variabel, 1 Tag

Die im Vergleich zu Modell 1 zusätzlich eingefügte Region mit Zone_{21} führt bei beiden Versuchen zu einer Verbesserung der Abbildung der Daten, was anhand der geringeren χ^2 -Werte sichtbar ist (Tab. 8.6). Insbesondere bei hohen Durchflüssen zu Beginn und am Ende der Versuche ist die Übereinstimmung deutlich besser. Auch die Konzentrationen bei tiefen Ablaufwerten können genauer wiedergegeben werden (Abb. 8.23 und 8.24).

Wegen der geringen applizierten Kupferfracht und den höheren Freiheitsgraden ist die Parameterschätzung jedoch problematischer als bei Modell 1. So konnten die Parameter $f_{im,11}$, $qex_{im,1}$ bei der 8.1 cm GEH Schicht nicht bestimmt werden. Für $f_{im,11}$ wurde deshalb der Wert der 0.5 cm GEH-Schicht verwendet, für $qex_{im,1}$ derjenige der 13.1 cm Schicht. Die anderen Parameter und deren Standardabweichungen sind für beide Kolonnen in Tabelle 8.6 dargestellt. Auffallend ist die gute Übereinstimmung der Parameterwerte von $f_{im,21}$. Die anderen bestimmten Parameter liegen in vergleichbaren Bereichen, weisen aber teilweise doch recht grosse Unterschiede auf. $f_{im,21}$ wurde aufgrund der Schichtung analog zu $f_{im,11}$ korrigiert (Kap. 8.3).

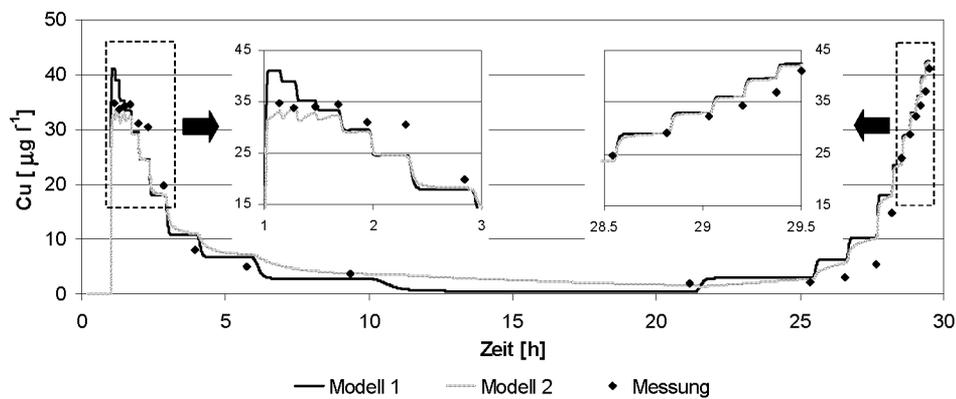


Abbildung 8.23: Gemessene und berechnete Ablaufkonzentrationen der 8.1 cm GEH-Schicht: Modell 1 und 2.

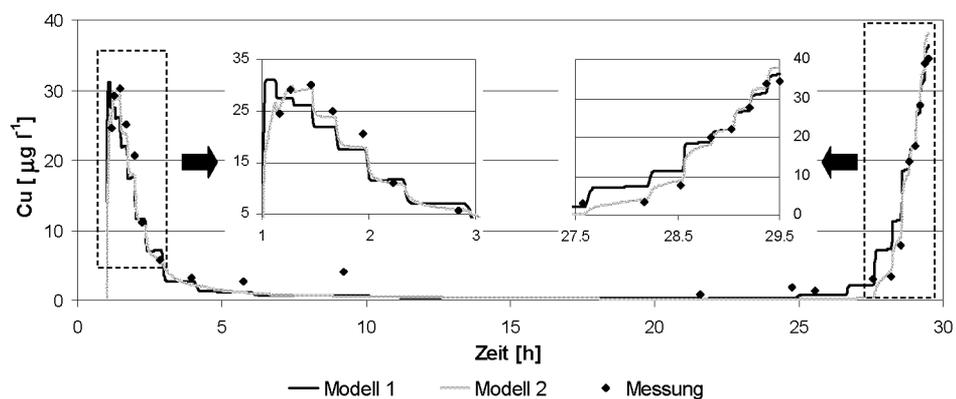


Abbildung 8.24: Gemessene und berechnete Ablaufkonzentrationen der 13.1 cm GEH-Schicht: Modell 1 und 2.

	8.1 cm		13.1 cm		0.5 cm	
	Wert	Std.Dev [%]	Wert	Std.Dev [%]	Wert	Std.Dev [%]
$f_{im,11}$	0.007	-	0.027	33	0.007	15
$q_{mob,1}$	0.03	1	0.048	1	0.086 ^(*)	7
$n_{mob,1}$	0.72	0.4	0.51	0.5	0.65 ^(*)	3
$q_{exim,1}$	1.5	-	1.5	71	0.75	11
$f_{im,21}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	29	$1.4 \cdot 10^{-5}$	16	0.001	24
$q_{exmob,2}$	0.06	50	0.13	48	0.74	-
$\chi^2_{Modell\ 2}$	114		59		22	
$\chi^2_{Modell\ 1}$	169		139		25	

Tabelle 8.6: Mit Modell 2 bestimmte Parameterwerte und Standardabweichungen der 8.1-, 13.1 und 0.5 cm GEH-Schicht. (*) Nicht simultan bestimmbar.

8.4.2 GEH: 0.5 cm, Q konstant, 1.5 Tage

Die Abbildung der Daten mit Modell 2 ist auch bei diesem Versuch besser, allerdings nur geringfügig. Im Vergleich zu den Versuchen mit der 8.1- und 13.1 cm Schichten konnte $f_{im,11}$ genauer bestimmt werden. (Abb. 8.25, Tab. 8.6).

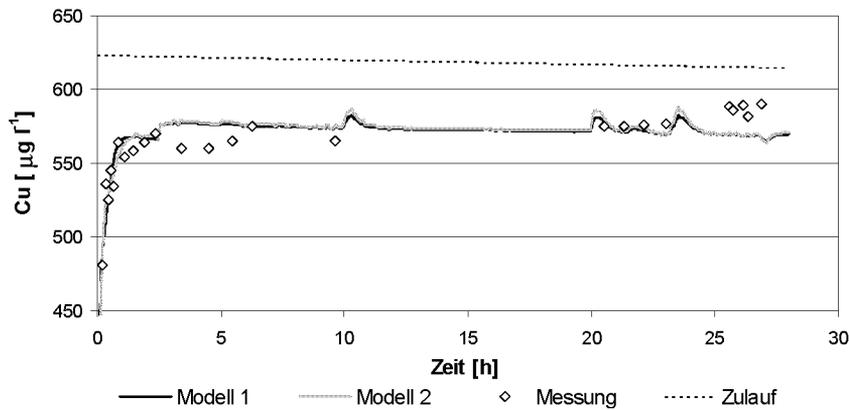


Abbildung 8.25: Gemessene und berechnete Ablaufkonzentrationen der 0.5 cm GEH-Schicht: Modell 1 und 2.

8.4.3 Zusammenfassung und Folgerungen

Mit Modell 2 können die Daten der Versuche, beispielhaft gezeigt für die 8.1-, die 13.1- und die 0.5 cm GEH-Schichten, besser abgebildet werden als mit Modell 1. Allerdings ist es nicht möglich, alle Parameter zu bestimmen. Der Grund liegt in der zu geringen Kupferbelastung sowie bestehenden Korrelationen zwischen einigen Parametern. Zur genauen Bestimmung der Parameter müssten deshalb zusätzliche Versuche mit höherer Kupferbelastung und zusätzlichen Durchflussveränderungen durchgeführt werden.

8.5 Parameterwahl zur Dimensionierung eines Adsorbers

Weil die Parameter von Modell 2 nicht genügend genau bestimmt werden können, wird in Kapitel 9.1 zur Dimensionierung eines Adsorbers in einer realen Versickerungsanlage Modell 1 verwendet. Die Berechnung geht von der Annahme aus, dass

- die GEH-Oberflächenladung innerhalb kurzer Zeit durch die Adsorption von Anionen, Partikeln oder DOC neutralisiert wird.

Somit können die Parameter des 7.4 cm GEH-Kalk Versuches verwendet werden, welche die Sorption bei pH 6.9 beschreiben. Die in Tabelle 8.7 angegebenen Werte entsprechen einer Parameterbestimmung mit beiden Versuchen. Diese Werte unterscheiden sich allerdings nur geringfügig von der Bestimmung nur mit dem ersten Versuch (Tab. 8.4).

	GEH-Kalk (7.4 cm)	GEH (0.5 cm)
$f_{im,11}$	0.00116	0.0056
q_{mob}	0.037	0.079
$n_{qex,mob}$	0.9	0.77
$qex_{im,1}$	0.74	0.64
	▲ langsam ▲	▲ schnell ▲

Tabelle 8.7: Parametersätze zur Berechnung einer Adsorberkolonne im praktischen Einsatz (Kap. 9.1).

Als zweiter Parametersatz wird derjenige des 0.5 cm GEH-Versuches verwendet. Dieser entspricht der Sorption bei einem pH-Wert von 6.2 und einer erhöhten elektrischer Leitfähigkeit im Dachwasser. Der Wert des mobil-immobilen Transportparameters $qex_{mob,1}$

ist bei der GEH-Kalk Schicht kleiner als bei der GEH-Schicht (Abb. 8.18). Deshalb wird der GEH-Kalk Parametersatz als "langsam" und derjenige der GEH-Schicht als "schnell" bezeichnet (Tab. 8.7).

8.6 Filmdiffusion

Der Filmdiffusionskoeffizient β wird an dieser Stelle diskutiert damit ein Vergleich des mobil-immobilen Stoffüberganges mit bestehenden Daten aus anderen Systemen, beispielsweise der Sorption von organischen Stoffen an Aktivkohle, möglich ist. Weil die entsprechenden Versuche mit unbeladenem GEH durchgeführt wurden, ist die Randbedingung einer genügend tiefen Kornrandkonzentration aus Gleichung 5.4.8 erfüllt.

8.6.1 Experimentelle Bestimmung von β

Die Berechnung der Oberfläche erfolgt mit Gleichung 5.4.9. Aufgrund der Schichtung wird bei der 8.1 cm und 13.1 cm GEH-Kolonne die Oberfläche als Funktion der Schichttiefe berechnet und aufsummiert (Anh. A.3).

Die β -Werte der Versuche mit der 8.1 cm-, 13.1 cm- und der 8.3 cm GEH-Schicht (1. Intervall) sowie der 0.5 cm GEH-Schicht (konstanter Durchfluss) sind in Abbildung 8.26 dargestellt. Obwohl die Versuchsbedingungen unterschiedlich waren, liegen alle β -Werte im selben Bereich. Wie erwartet ist β von v_F abhängig und nimmt mit steigender Filtergeschwindigkeit zu (Kap. 5.4.4). Die β -Werte der 13.1 cm Schicht sind am tiefsten, vor allem oberhalb einer Filtergeschwindigkeit von 4 mh^{-1} , gefolgt von denjenigen der 8.1 cm und der 8.3 cm Schicht. Die Werte der 0.5 cm Schicht wurden mit den ersten drei Ablaufkonzentrationen berechnet und sind höher als die der GEH-Schichten. Die β -Werte der GEH-Kalk Adsorbierschicht sind gegenüber der GEH-Schichten höher, was mit den bisherigen Aussagen übereinstimmt (Abb. 8.26, (rechts)).

Im Vergleich zu experimentell bestimmten Filmdiffusionskoeffizienten bei der Adsorption von organischen Stoffen mit ähnlichen Diffusionskoeffizienten an Aktivkohle und Versuchen mit ähnlichen Filtergeschwindigkeiten sowie Korndurchmessern sind die β -Werte von Kupfer an GEH um einen Faktor 3-6 tiefer (Tab. 8.8, Hölzel (1980), Cornel und Fettig (1982)). Der β -Wert der GEH-Kalk Schicht ist im Vergleich zu den Werten der GEH-Schichten höher. Es ist somit zu erwarten, dass der Unterschied zu den β -Werten der organischen Stoffe bei entsprechenden Filtergeschwindigkeiten geringer sein dürfte.

	D_{Diff} m^2s^{-1}	v_F mh^{-1}	β ms^{-1}
Benzoessäure	$8 \cdot 10^{-10}$	10.5	$3.6 \cdot 10^{-5}$
p-Nitrophenol	$7.8 \cdot 10^{-10}$	9.9	$3.7 \cdot 10^{-5}$
Acetophenon	$7.6 \cdot 10^{-10}$	9.8	$3.4 \cdot 10^{-5}$
Kupfer	$7.1 \cdot 10^{-10}$	10	$6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 8.8: Vergleich der Filmdiffusionskoeffizienten der Kupfersorption an GEH mit organischen Stoffen adsorbiert an Aktivkohle.

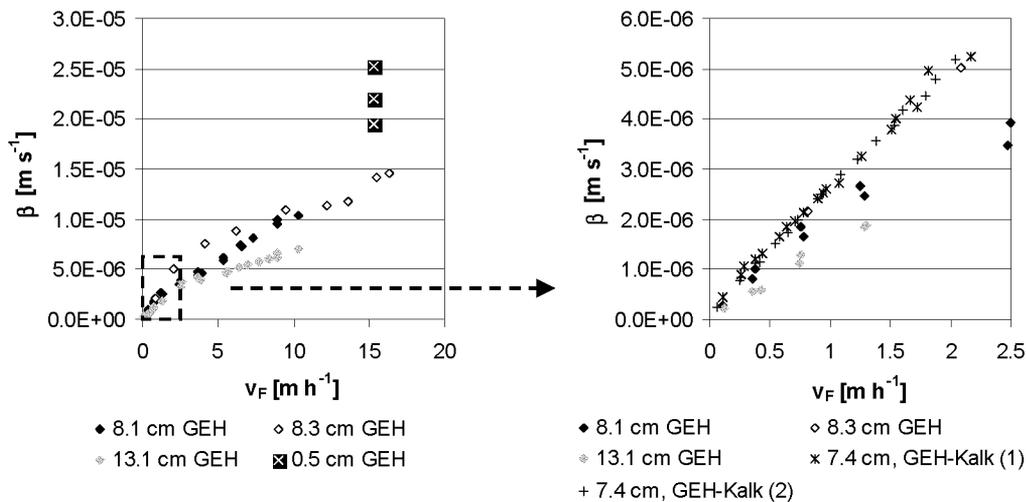


Abbildung 8.26: β -Werte unterschiedlicher Kolonnenversuche. Damit die β -Werte der GEH-Kalk Schicht besser sichtbar werden, wurde der Ausschnitt bis $v_F=2.5 \text{ mh}^{-1}$ vergrößert (rechts). (1) bezeichnet den 1. Versuch und (2) den 2. Versuch mit der 7.4 cm GEH-Kalk Schicht.

8.6.2 Berechnung von β aus Korrelationen

Zur Berechnung von β werden die in Kapitel 5.4.4 beschriebenen Korrelationen von Williamson et al. (1963) und Gnielinski (1978), (Glg. 5.4.13 und 5.4.14) sowie die in Tabelle 8.9 aufgeführten Werte verwendet. Die Umrechnung der Cu-Diffusionskoeffizienten auf 18°C erfolgt nach CRC (1995). Zur Berechnung der Oberfläche sowie der Reynoldszahl wurde der mittlere GEH-Korndurchmesser von 0.8 mm verwendet (Kap. 3.1.1).

Die berechneten Stoffübergangskoeffizienten der 8.1- und 13.1 cm GEH-Schichten sind für die verwendeten Korrelationen im Vergleich zu den aus experimentellen Daten berechneten β -Werten deutlich höher, insbesondere bei tiefen Filtergeschwindigkeiten (Abb. 8.27).

d_k	0.0008	m
$D_{Diff, Cu, 25^\circ C}$	$7.14 \cdot 10^{-10}$	m^2s^{-1}
$D_{Diff, Cu, 18^\circ C}$	$6.97 \cdot 10^{-10}$	m^2s^{-1}
$\nu_{18^\circ C}$	$1.05 \cdot 10^{-6}$	m^2s^{-1}
ε_F	0.28	-

Tabelle 8.9: Konstanten zur Berechnung der Korrelationen.

8.6.3 Zusammenfassung und Folgerungen

Die mit experimentellen Daten berechneten β -Werte der Sorption von Kupfer an GEH sind im Vergleich zu denjenigen der Sorption von organischen Stoffen an Aktivkohle um Faktoren geringer. Im Vergleich dazu sind die mit Korrelationen berechneten β -Werte um Faktoren höher. Diese beiden Aussagen sind deckungsgleich, denn die aus Korrelationen berechneten β -Werte der GEH-Schichten entsprechen durchaus den in Tabelle 8.8 aufgeführten Werten für die Sorption von organischen Stoffen an Aktivkohle. Weil die Diffusionskoeffizienten von Kupfer und den organischen Stoffen sowie die experimentellen Bedin-

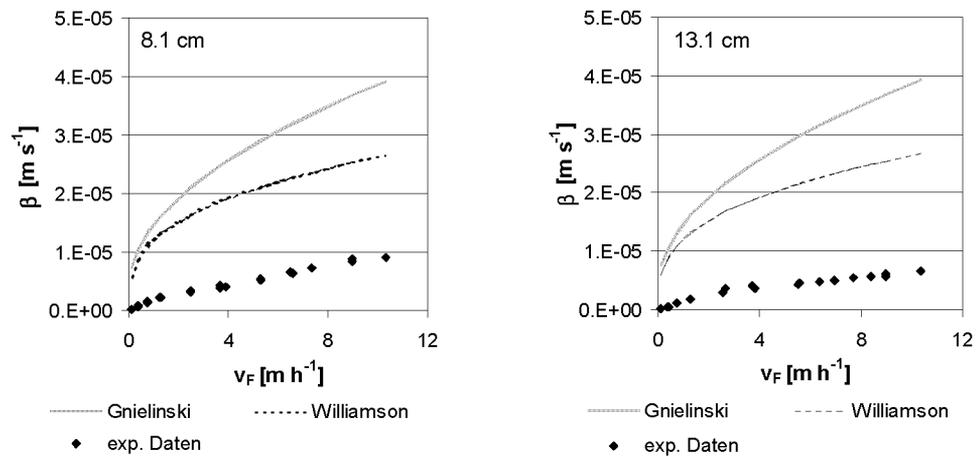


Abbildung 8.27: β -Werte der 8.1- und 13.1 cm GEH-Schichten berechnet mit Korrelationen sowie aus experimentellen Daten.

gungen vergleichbar sind, können die unterschiedlichen β -Werte auf Ladungseffekte an der GEH-Oberfläche zurückgeführt werden, die schon mehrfach diskutiert wurden.

Zu dieser Aussage passen die höheren β -Werte der GEH-Kalk Schicht, welche allerdings aufgrund der tieferen Filtergeschwindigkeiten nicht direkt mit den Daten der organischen Stoffe vergleichbar sind.

Kapitel 9

GEH-Adsorber in grosstechnischen Systemen

Beim Einsatz eines GEH-Adsorbers zur Kupferentfernung in grosstechnischen Systemen müssen neben dem Stofftransport und der Adsorption zusätzliche Aspekte berücksichtigt werden. Neben der Kolmation, die durch eine vorgängige Abscheidung der partikulären Stoffe vermindert werden kann, sollten anaerobe Bedingungen im Adsorber, welche eine Rücklösung des Eisens und des daran adsorbierten Kupfers bewirken können möglichst vermieden werden. Deshalb sollte ein Adsorber ohne dauernden Einstau, also ungesättigt betrieben werden, wenn lange Beschickungspausen, wie sie in Versickerungsanlagen auftreten, zu erwarten sind.

9.1 Leistungsabschätzung mit Modell 1

9.1.1 Übertragbarkeit von Modell 1 auf ungesättigte Systeme

Im praktischen Einsatz wird eine Adsorbenschicht in der Regel ungesättigt betrieben. Es stellt sich somit die Frage nach der Übertragbarkeit der für gesättigte Schichten angewendeten Modelle. Die Effekte des ungesättigten Betriebes auf den Stofftransport können zu vorzeitigen Durchbrüchen oder langem Tailing führen und lassen sich wie folgt zusammenfassen (Van Genuchten und Wierenga (1976), Fesch (1997))

- Durch nicht gesättigte Poren verringert sich die für den advektiven Transport zur Verfügung stehende Querschnittsfläche, was bei gleicher hydraulischer Belastung im Vergleich zum gesättigten System zu einer Erhöhung der Fließgeschwindigkeit in den Poren und somit zu kürzeren Aufenthaltszeiten führt.
- Die Transportdistanz vom Wasserfilm, welcher der Kornoberfläche entlangfließt an die Kornoberfläche ist kürzer als beispielsweise von der Mitte einer wassergefüllten Pore.
- Zwischen Körnern können advektiv nicht durchströmte Zonen entstehen, in welchen der Stofftransport nur durch Diffusion erfolgen kann.

Das klassische TRM-Modell wurde ursprünglich zur Beschreibung der Sorption im ungesättigten System entwickelt und auch erfolgreich angewandt (Van Genuchten und Wierenga, 1976). Auch das um den Stofftransport im Korn erweiterte TRM_{immob}-Modell

konnte Ablaufkonzentrationen von Kolonnen, welche gesättigt und ungesättigt betrieben wurden, abbilden (Fesch, 1997). Somit kann davon ausgegangen werden, dass auch Modell 1, welches auf den anderen beiden basiert, auf nicht gesättigt betriebene Schichten übertragen werden kann. Dabei müssten wahrscheinlich die Modellparameter angepasst werden.

9.1.2 Vorgehensweise

Zur Leistungsabschätzung einer GEH-Schicht in einer Adsorberanlage für kupferhaltiges Dachwasser wird das Modell 1 mit zwei Parametersätzen verwendet (Tab. 8.7). Das Ziel ist die Berechnung des Wirkungsgrades, des Verlaufes der Ablaufkonzentration und der Konzentrationsspitzen bei einem festgelegten Adsorberdurchmesser für unterschiedliche GEH-Schichthöhen. Die Dimensionierung des Adsorbers ist das letzte Glied einer Kette, welche aus der Regen- und Dachabflusscharakterisierung sowie der Berechnung des Retentionsvolumens besteht (Abb. 9.1). Einbezogen werden müssen deshalb:

- die Beschreibung des Niederschlages
- die Beschreibung der Kupferkonzentration im Dachwasser als Funktion der Niederschlagshöhe
- die Grösse und die bauliche Konstruktion des Retentionsvolumens
- die Formulierung der Filtergeschwindigkeit als Funktion eines im Belastungsereignis variablen Überstaus (Q-h-Beziehung).

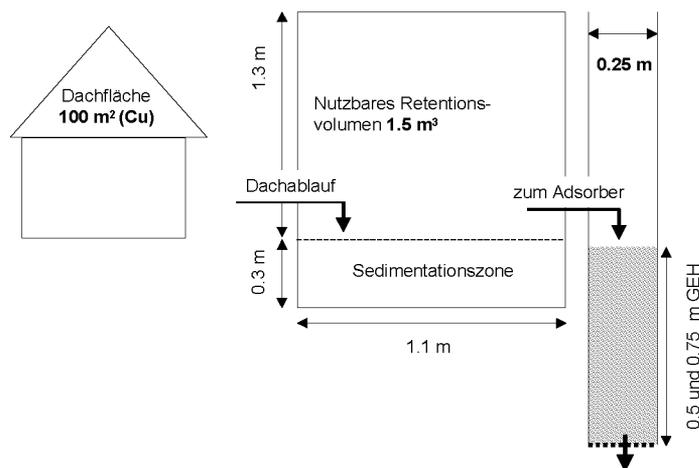


Abbildung 9.1: Anordnung und Dimensionen der Elemente der mit Modell 1 berechneten Anlage.

9.1.3 Niederschlagsdaten

Die Niederschlagshöhen stammen aus den 10-Minuten Regendaten der SMA-Station Buchs - Suhr für die Jahre 1985 - 1998.

9.1.4 Berechnung der Kupferkonzentration im Dachwasser

Für die Zuordnung der abflusshöhenabhängigen Kupferkonzentration ist die Abgrenzung von Niederschlagsereignissen notwendig. Als Kriterium zur Unterscheidung zweier Ereignisse wurde eine niederschlagsfreie Periode von 6.5 Stunden gewählt. Dem neuen Ereignis wird jeweils wieder die Spitzenkonzentration nach Gleichung 2.1.1 zugeordnet. Diese Annahme ist somit konservativ, denn die Korrosions- und Depositionsdauer von 6.5 Stunden ist nicht ausreichend, um dieselben hohen first-flush Konzentrationen zu erzeugen, wie sie nach einer beispielsweise einwöchigen Trockenperiode auftreten.

Die verwendeten Parameterwerte für Gleichung 2.1.1 zur Berechnung der Kupferkonzentrationen während eines Niederschlagsereignisses sind in Tabelle 9.1 aufgeführt und wurden so gewählt, dass sie der Ablauffracht eines 100 m² grossen Kupferdaches mit der mittleren Abschwemmrates von Kupfer entsprechen (Kap. 2.1.1). Zur Berechnung der Ablaufkonzentrationen wurden alle Regenereignisse der ersten 6 Monate des Jahres 1985 mit obigem Kriterium aufbereitet. Damit der Leistungsverlauf des Adsorbers während den berechneten 5 Jahren besser interpretiert werden kann, wurde diese Periode zehnmal repetitiv angewandt.

	Wert	Quelle
c_0	350	Annahme
c_1	$2 \cdot 10^5$	Eugster und Boller (2000)
c_2	2000	Annahme
k_1	11	(Zobrist et al., 2000)
k_2	0.84	(Zobrist et al., 2000)

Tabelle 9.1: Parameterwerte zur Berechnung der Dachwasserkonzentration (Glg. 2.1.1). c_0 - c_2 in $\mu\text{g Cu l}^{-1}$.

9.1.5 Berechnung des Retentionsvolumens

Zur Berechnung des Retentionsvolumens wurden die folgenden Annahmen getroffen. Das sogenannte Totvolumen, welches zur Dämpfung der Konzentrationsspitzen und als Sedimentationszone dient, beträgt 0.3 m³ bei einer Querschnittsfläche 1 m². Das Retentionsvolumen wurde mit den vollständigen Regendaten und einer dynamischen Dimensionierung mit einer Jährlichkeit von $z = 1$ und einem Adsorberquerschnitt von 0.05 m² berechnet. Die Q-h Beziehung wurde mit einer linearen Regression aus den Daten von Versuchen bestimmt, die unter ungesättigten Bedingungen durchgeführt wurden (Anh. A.4). Mit diesen Annahmen resultiert ein Retentionsvolumen von maximal 1.5 m³.

9.1.6 Statische Dimensionierung des Adsorbers

Die benötigte Sorptionskapazität kann in erster Näherung mit Hilfe der mittleren Abschwemmrates von 1.8 g Cu m⁻² und Jahr festgelegt werden. Bei einer Dachfläche von 100 m² resultiert eine Kupferfracht von 180 g Cu pro Jahr, bzw. 900 g Cu in 5 Jahren¹. Die gesamte Kupferfracht wird als gelöst betrachtet. Wenn von einer maximalen Beladung von 30 g Cu kg⁻¹ GEH ausgegangen wird, werden in 5 Jahren 30 kg GEH benötigt, was bei einem Adsorberquerschnitt von 0.05 m² einer GEH-Schichthöhe von 0.5 m entspricht.

¹Die Standzeit von 5 Jahren resultiert aus der Koppelung der Auswechselintervalle des Adsorbers an diejenigen der Schlammabfuhr (Kap. 2.3).

9.1.7 Dimensionierung mit Modell 1

Zu- und Ablaufkonzentrationen

Die hohen Schwankungen der Ablaufkonzentrationen des Daches und vor allem die hohen Konzentrationsspitzen bei Ereignisbeginn werden im Totvolumen der Retention gedämpft. Trotzdem ist eine grosse Differenz zwischen minimaler ($384 \mu\text{g Cu l}^{-1}$) und maximaler Konzentration ($11'104 \mu\text{g Cu l}^{-1}$) zu verzeichnen. Die Frachtbelastung des Adsorbers erfolgt stossweise (Abb. 9.2). Pro Niederschlagsereignis werden zwischen 0.5 und 2.5 g Cu abgewaschen, was zwischen 0.05 und 0.14 % der totalen Adsorptionskapazität der 0.5 m GEH-Schicht entspricht.

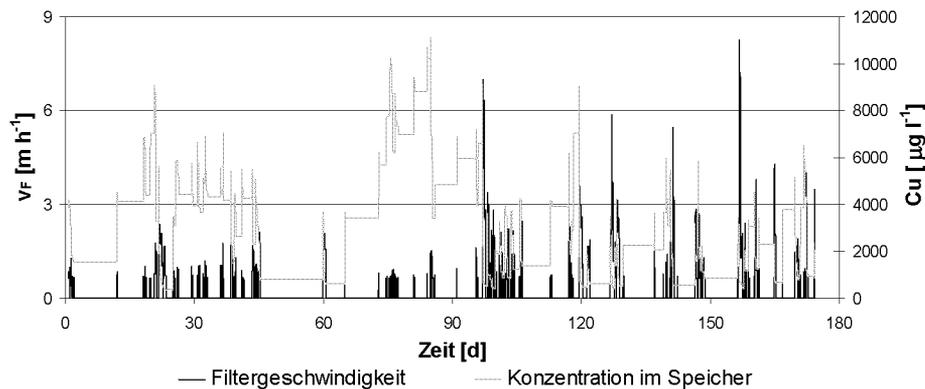


Abbildung 9.2: Zulaufkonzentrationen des Adsorbers und Filtergeschwindigkeiten.

In Abbildung 9.3 sind die Ablaufkonzentrationen aus der Berechnung mit den "schnellen" Parameterwerten und Schichthöhen von 0.5 und 0.75 m abgebildet. Die minimalen und maximalen Ablaufkonzentrationen im betrachteten Zeitraum betragen für die 0.5 m Schicht 69 und $1280 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ und für die 0.75 m Schicht 23 und $462 \mu\text{g Cu l}^{-1}$. Die während Trockenperioden hoch bleibenden Konzentrationen sind die Folge der bereits erwähnten zu langsamen Abbildung des mobil-immobilen Stofftransportprozesses für geringe¹ v_P .

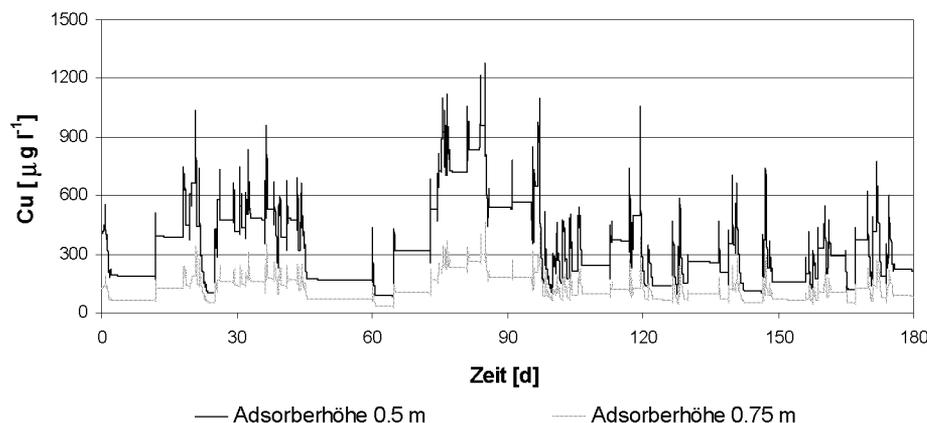


Abbildung 9.3: Ablaufkonzentrationen, berechnet mit den "schnellen" Parameterwerten.

¹Aus numerischen Gründen wurde während Trockenperioden eine Filtergeschwindigkeit von 10^{-8} m h^{-1} gewählt.

Wirkungsgrad

Der mit beiden Parametersätzen berechnete Wirkungsgrad der 0.5 m Schicht mit Werten zwischen 38 und 80 % erweist sich über 5 Jahre betrachtet im Vergleich zur Anforderung von minimal 72-83 % als zu gering.

Der mit den "schnellen" Parameterwerten berechnete Wirkungsgrad ist bis zum 4. Jahr höher als der mit den "langsamen" Werten berechnete. Mit den "schnellen" Werten werden bis zum 4. Jahr mit der 0.5 und 0.75 m GEH-Schicht Wirkungsgrade von 58-80 bzw. 80-92 % erreicht. Ab dem 4. Jahr ist der Wirkungsgrad tiefer als derjenige des "langsamen" Parametersatzes (Abb. 9.4).

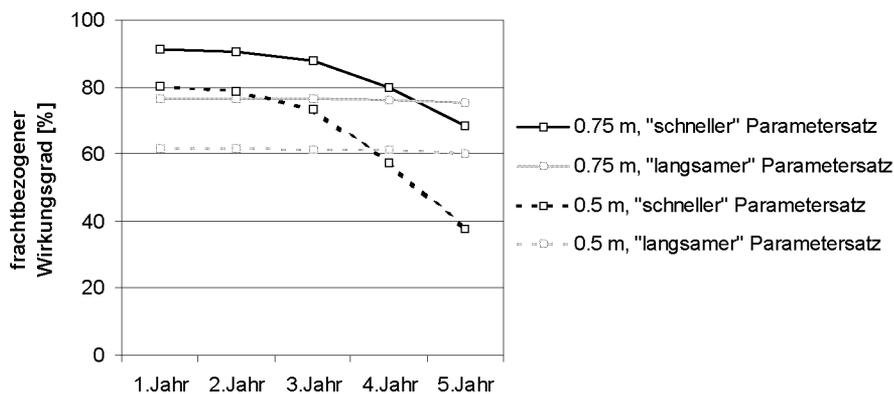


Abbildung 9.4: Wirkungsgradverlauf während 5 Jahren, berechnet mit den "schellen" und "langsamen" Parametern für die 0.5 und 0.75 m GEH-Schicht.

Die bessere Leistung des "schnellen" Parametersatzes bis zum 4. Jahr kann einerseits auf den höheren mobil-immobilen Stoffübergangskoeffizient $qex_{mob,1}$, und andererseits auf den höheren Wert von $f_{im,11}$ zurückgeführt werden. Ersteres bewirkt einen im Vergleich zum "langsamen" Parametersatz schnelleren Transport an die Kornoberfläche und letzteres eine höhere Sorptionskapazität an und nahe der Kornoberfläche.

Pro Niederschlagsereignis wird eine Kupferfracht abgeschwemmt, welche zwischen 0.05 und 0.14 % der Sorptionskapazität der 0.5 m GEH-Schicht benötigt. Ein Vergleich mit den $f_{im,11}$ -Werten beider Parametersätze von 0.1 und 0.6 % zeigt dann auch, dass die Kupferfracht eines Ereignisses nur vom höheren Wert des "schnellen" Parametersatzes vollständig aufgenommen werden kann. Dies ist von entscheidender Bedeutung weil der Stofftransport im Korninnern bei hoher Filtergeschwindigkeit langsamer ist als der mobil-immobile. Somit tritt bei einer Erschöpfung der Sorptionskapazität in $f_{im,11}$ unweigerlich eine Konzentrationserhöhung im Ablauf ein. Nach dem Abflussereignis erfolgt zwischen $Zone_{11}$ und $Zone_{12}$ ein Beladungsausgleich der zur Folge hat, dass die Sorptionskapazität in $Zone_{11}$ regeneriert wird und zu Beginn des nächsten Ereignisses zumindest teilweise wieder zur Verfügung steht (Abb. 9.5).

Die geringere Leistung mit den "schnellen" Parametern nach dem 4. Jahr kommt dadurch zustande, dass die Sorptionskapazität erstens aufgrund des tieferen pH-Wertes und zweitens wegen des schnelleren Stofftransportes schneller erschöpft ist. Dies ist in Abbildung 9.6 anhand der konstanten Beladung bis zu einer Schichttiefe von 0.3 m nach fünf Jahren gut sichtbar.

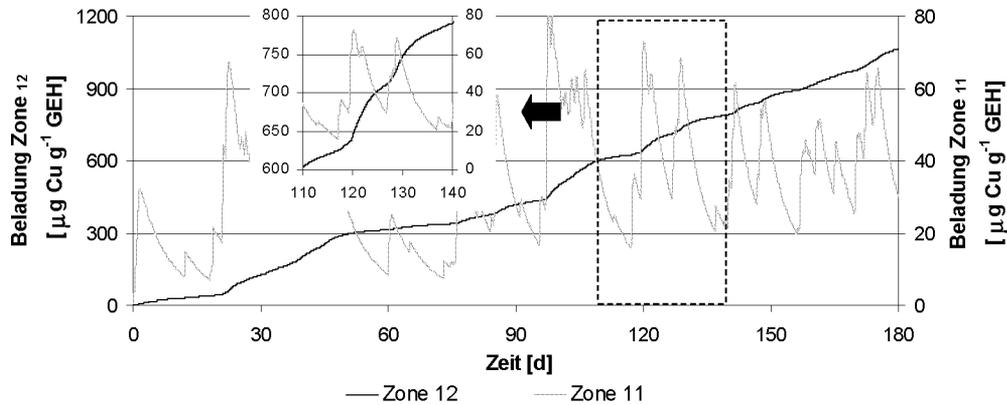


Abbildung 9.5: Beladungsverlauf in Zone₁₁ und Zone₁₂ in 0.5 m Adsorbertiefe während 180 Tagen. Im vergrößerten Ausschnitt ist der Stofftransport zwischen den Zonen während Trockenperioden gut sichtbar.

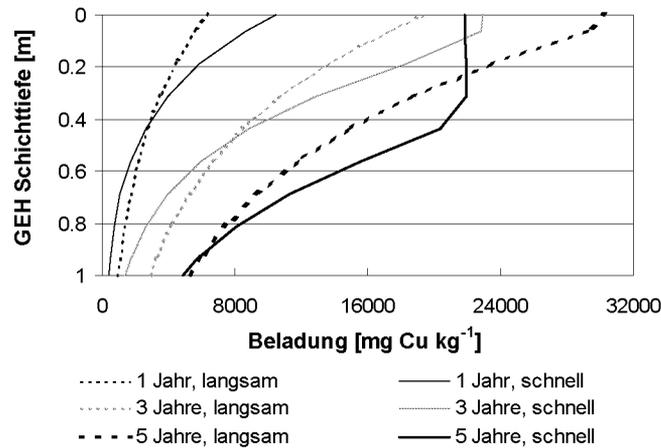


Abbildung 9.6: Beladungsprofil für beide Parametersätze nach 1, 3 und 5 Jahren.

Statische Dimensionierung

Die mit der statischen Dimensionierung berechnete Schichthöhe von 0.5 m ist zu gering. Sie ermöglicht das Erreichen des geforderten Wirkungsgrades nur für den "schnellen" Parametersatz während den ersten 2 Jahren. Erst mit einer Erhöhung der Schicht um 50 % auf 0.75 m kann der geforderte Wirkungsgrad zwischen 72 und 83 % mit beiden Parametersätzen während 5 Jahren erreicht werden.

9.1.8 Zusammenfassung und Folgerungen

Mit einer Adsorberhöhe von 0.75 m können die in Kapitel 2.4 geforderten Wirkungsgrade während 5 Jahren erreicht werden. Durch die Beimischung von Kalk zur Verbesserung der hydraulischen Leitfähigkeit und der Sorptionsleistung ist eine Schichthöhe von total 1 m realistisch. Mit einem Gewicht von 63 kg und einem Durchmesser von 0.25 m liesse sich eine solche Schicht zudem problemlos ein- und ausbauen. Weiter können die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

Statische Dimensionierung

- Die mit der statischen Dimensionierung berechnete Schichthöhe von 0.5 m ist zu gering. Erst mit einer Vergrößerung der Schichthöhe auf 0.75 m ist der geforderte Wirkungsgrad mit beiden Parametersätzen während 5 Jahren erreichbar.

Adsorberdesign

- Die Adsorbenschicht muss so bemessen und eingebaut werden, dass genügend hohe Filtergeschwindigkeiten erreicht werden können, die eine schnelle Kupferaufnahme ermöglichen. Der Adsorberquerschnitt ist deshalb so zu wählen, dass sich ein Überstau von mehr als 1 m bilden kann. Entsprechend ist die bauliche Ausführung des Adsorbers und des Retentionsvolumens zu gestalten.

9.2 Realisierte und projektierte Adsorbersysteme

9.2.1 Fassadenwasser-Versickerung des *metas* in Bern-Wabern

Eine detaillierte Beschreibung der installierten Versuchsanlage und der Resultate kann dem Zwischenbericht entnommen werden (Steiner und Boller, 2001).

Für den Erweiterungsbau des Bundesamtes für Metrologie und Akkreditierung (*metas*) in Bern-Wabern wurde eine Fassade aus voroxidierten, vertikalen Kupferblechbahnen installiert. Neben ästhetischen Gründen sprachen vor allem die guten Baueigenschaften sowie die Langlebigkeit zugunsten dieses Materials. Damit das auf der Fassade durch Korrosion gebildete und vom Regen abgewaschene Kupfer lokal und kontrolliert angereichert werden kann, wurde eine Adsorbenschicht aus GEH und Kalk unterhalb der Fassade eingebaut. Das von der Fassadenunterkante abtropfende Wasser gelangt direkt in diese Adsorbenschicht (Abb. 9.7). Die weiteren Angaben zur Sickerschicht und Fassade sind in Tabelle 9.2 zusammengestellt.

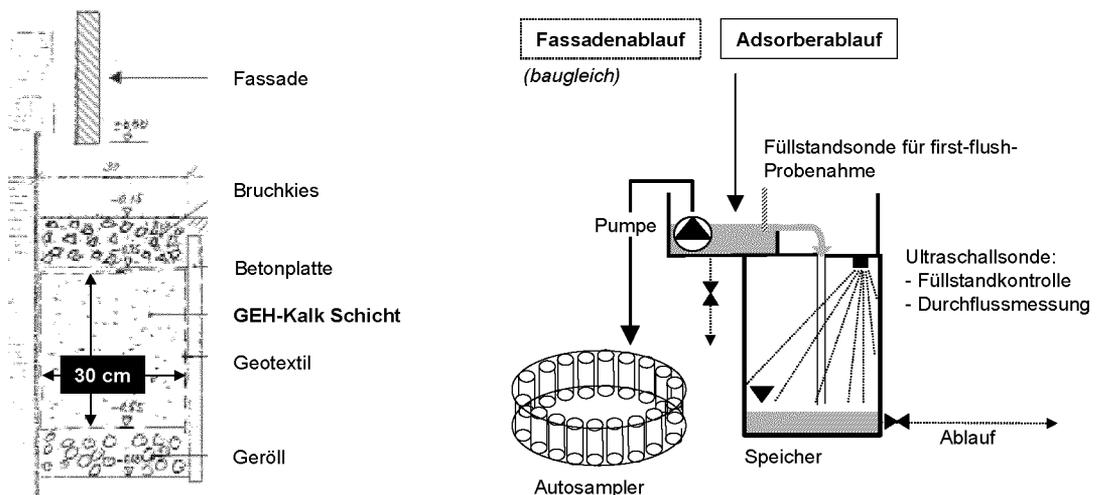


Abbildung 9.7: Anordnung der Adsorbenschicht und Schema eines Probennahmesystems.

Bei diesem Projekt wurde die GEH-Kalk Mischung erstmalig in einer grosstechnischen Anlage in einem ungesättigten System eingesetzt. Im Zentrum standen deshalb die Fragen sowohl nach der

Fassadenfläche	2300 m ²
Länge des Sickergrabens	120 m
Volumen des Adsorbenschicht	10 m ³
Höhe und Breite des Adsorbers	0.3 m
Adsorbermaterial	GEH-Kalksand
Mischungsverhältnis	1:1
Beprobungsdauer	2.5 Jahre

Tabelle 9.2: Kennzahlen der Fassade und des Sickerstreifens.

- **regenerereignisbezogenen** als auch nach der **langfristigen Rückhalteleistung** der Sickerschicht.

Zu deren Beantwortung muss die Kupferkonzentration im Fassadenwasser und im Ablauf der Sickerpackung während Regenerereignissen und auch über einen langen Zeitraum gemessen werden. Zudem muss die unterschiedliche meteorologische Exposition der Fassade als weiterer Aspekt mitberücksichtigt werden.

Noch im Rohbaustadium des Gebäudes, also vor der Installation der Fassade, wurde deshalb eine Versuchsanlage installiert. Diese besteht aus zwei baugleichen Gruppen welche jeweils zwei Laufmeter Fassaden- und Sickerwasser sammeln. Eine dieser Gruppen ist an der wetterexponierten Westfassade, die andere an der eher geschützten Südfassade installiert. Die Sammelrinne für das Fassadenwasser befindet sich unmittelbar neben dem als Lysimeter gestalteten Sickerstreifen. Das Fassaden- und Sickerwasser wird in ein Probenahmesystem abgeleitet, welches eine dynamische, als Funktion des Ablaufvolumens gesteuerte Probenahme ermöglicht. Zusätzlich werden die ersten 0.5 Liter, also der first-flush, beprobt. Alle Probenahmesysteme wurden für eine Probenahme nach

- 0.5, 2, 4, 6, 10, 20 Litern Ablaufvolumen eingestellt.

Als geeignete Vergleichsgrösse zur Bestimmung der Wirkungsgrade sowie der langfristigen Konzentrationsverläufe hat sich die ereignisbezogene, frachtgemittelte Kupferkonzentration c_m erwiesen (Glg. 9.2.1). Damit ist es möglich, die zeitliche Verzögerung und auch Unterschiede im Anfall der Fassaden- und Sickerwasserproben auszugleichen.

$$c_m = \frac{\sum c_i \cdot V_i}{\sum V_i} \quad (9.2.1)$$

c_m	Ereignisgemittelte Konzentration	mg l ⁻¹
c_i	Konzentration der Probe i	mg l ⁻¹
V_i	Volumen der Probe i	l

Verlauf der Fassadenwasserkonzentration

Die Kupferkonzentrationen im Fassadenwasser weisen in der totalen wie auch gelösten Fraktion¹ während eines Ereignisses eine ausgeprägte Dynamik auf. Deren Charakteristik unterscheidet sich vom typischen first-flush Verlauf der Dächer insofern, als dass Konzentrationsspitzen auch während eines Abflussereignisses auftreten. Die Ursachen dafür sind unterschiedlich. Am ehesten scheint die Dauer der Trockenperiode einen Einfluss auf die

¹Entspricht der 0.45 μm membranfiltrierten Fraktion.

Konzentrationen zu haben, gefolgt von der Ablaufintensität, welche wiederum eine Funktion der Regenintensität und der Windrichtung und -geschwindigkeit ist. Der Konzentrationsbereich der Einzelmessungen liegt zwischen 0.8 und 100 mg Cu l^{-1} und der Anteil des gelösten Kupfers zwischen 1 und 100% , mit steigender Tendenz während eines Regenereignisses. Die ereignismittelten Konzentrationen nehmen während der Versuchsdauer sowohl in ihrer Streuung wie auch in ihrer Höhe ab, was auch bei Dächern beobachtet werden kann. Bereits nach einem Jahr scheinen sich die Ablaufkonzentrationen zu stabilisieren (Abb. 9.8, Westfassade). Die Kupferabschwemmraten sind im ersten halben Jahr mit $0.23 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ rund achtmal kleiner als diejenigen von Kupferdächern. Der Unterschied zwischen der Süd- und der Westfassade ist gering. Somit scheint die Korrosion unabhängig von der Exposition abzulaufen.

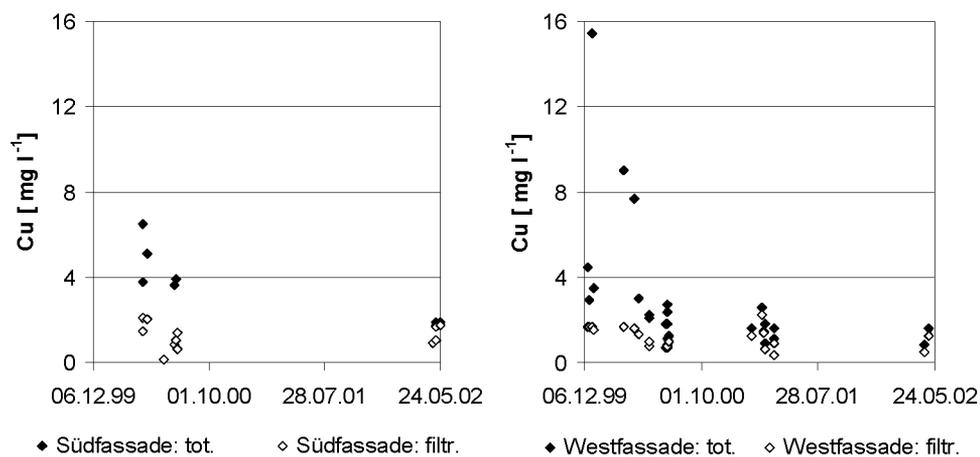


Abbildung 9.8: Ereignismittelte, totale und filtrierte Ablaufkonzentrationen der Süd- und Westfassade.

Verlauf der Sickerwasserkonzentration

Die Ablaufkonzentrationen der beiden Adsorber sind um bis zu zwei Größenordnungen tiefer als die Zulaufkonzentration (Abb. 9.9). Die ereignismittelten, filtrierte Konzentrationen bewegen sich während der gesamten Versuchsdauer innerhalb eines ähnlichen Bereiches von $10\text{--}50 \mu\text{g l}^{-1}$. Dagegen weisen die totalen Konzentrationen hohe Schwankungen auf.

Bei den meisten Proben mit hohem Kupfergehalt konnten GEH-Partikel in der Probenahme flasche festgestellt werden. Dank der zusätzlichen Messung des Eisens konnte ein Zusammenhang zwischen hohen totalen Kupfer- und Eisengehalten nachgewiesen werden. Die hohen Kupferkonzentrationen nehmen im Verlauf der Versuchsdauer jedoch zusammen mit den Eisenkonzentrationen ab. Die Ursache für die Abnahme kann in der abnehmenden Auswaschung der vom Einfüllvorgang der GEH-Kalk Granulate her noch vorhandenen GEH-Partikel gesehen werden.

Diese abnehmende Auswaschung konnte auch im Laborversuch bestätigt werden. Dazu wurde eine Kolonne mit einem Durchmesser von 11 cm bis zu einer Schichthöhe von 32 cm mit einer $1:1$ GEH-Kalk Mischung gefüllt und in unterschiedlichen Intervallen mit Leitungswasser beschickt (Kap. 3.6). Dabei konnte festgestellt werden, dass der Verlauf der Auswaschung während eines Versuchs (Minuten) sowie während der gesamten Versuchsdauer (4 Monate) abnimmt.

Somit können die erhöhten Cu-Konzentrationen im Ablauf der Sickerpackung mit Sicherheit auf die Auswaschung von GEH-Partikel zurückgeführt werden. Weil die hydraulische Belastung der Sickerschicht gering ist, wird dieser Prozess noch einige Zeit dauern¹. Inwiefern durch mechanische Effekte, bedingt durch Austrocknung und Wiederbefeuchtung, fortlaufend neue Partikel entstehen, lässt sich nicht schlüssig beurteilen. Die Auswirkungen eines solchen Effektes scheinen jedoch den Daten nach zu urteilen als eher gering.

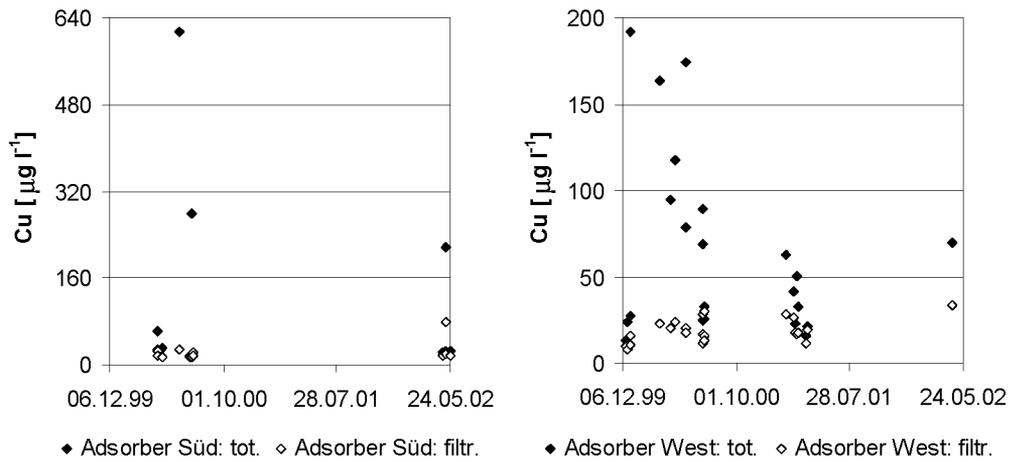


Abbildung 9.9: Ereignismittelte, totale und filtrierte Ablaufkonzentrationen der Süd- und Westadsorber.

Wirkungsgrad der Adsorberschicht

Der Wirkungsgrad wurde aus den ereignismittelten Konzentrationen für totales sowie filtriertes Kupfer berechnet. Für beide beträgt er, abgesehen von wenigen Ereignissen, sowohl für die Süd- als auch für die Westfassade über 95 % (Abb. 9.10). Die tieferen Wirkungsgrade können beinahe ausnahmslos mit der beschriebenen Korrelation von hohen Kupferwerten mit Eisen erklärt werden.

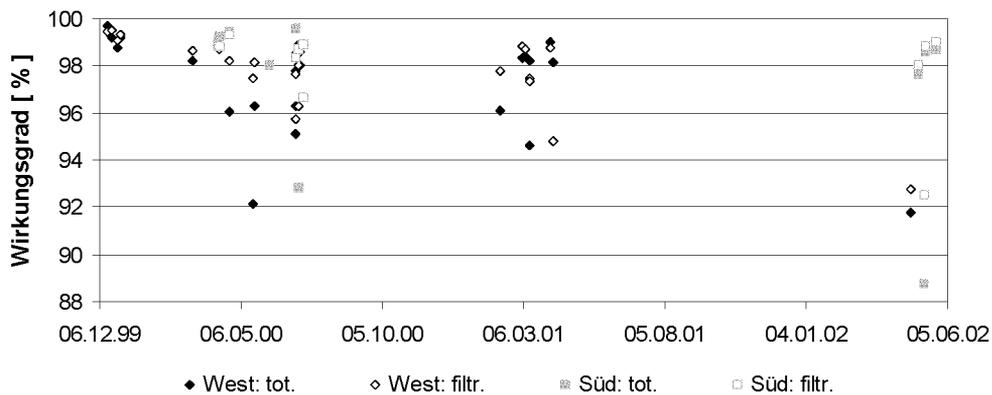


Abbildung 9.10: Wirkungsgrade der Süd- und Westadsorber für totales und filtriertes Kupfer.

¹Durch den West-Adsorber wurden während der Versuchsdauer von zweieinhalb Jahren 3,5 m³ Fassadenwasser geleitet.

Standzeit und Beurteilung des Adsorbers

Zur Berechnung der Standzeit der Adsorbierschicht wird eine mittlere Fassadenhöhe von 10 m und eine Abschwemmrates von $0.23 \text{ g m}^{-2}\text{a}^{-1}$ angenommen¹. Die berechnete Standzeit liegt mit diesen Annahme bei deutlich über 100 Jahren. Dies ist allerdings eher von theoretischer Bedeutung, denn ob GEH unter diesen Betriebsbedingungen stabil bleibt, ist heute nicht sicher.

Wenn die Nutzungszeit der Fassade mit 50 Jahren (KBOB, 2001) angenommen wird und der Wirkungsgrad konstant bleibt, verbleibt für die tieferliegende Bodenschicht eine Restbelastung von 6 g Kupfer pro Laufmeter Fassade. Bei einer gleichmässigen Verteilung in einer 0.3 m breiten und 1 m tiefen Bodenschicht² ergibt dies eine Konzentrationserhöhung von nur 20 mg Cu kg^{-1} . Damit ist die Weiterverwendung eines zuvor unbelasteten Bodens als unverschmutzter Aushub problemlos möglich, und der Einsatz einer Adsorbierschicht kann somit als erfolgreich bezeichnet werden.

9.2.2 Versickerungsgalerie einer Mehrzweckhalle

In die Versickerungsgalerie des 1500 m^2 grossen Kupferflachdaches einer Mehrzweckhalle wurde für den Kupferrückhalt eine 1:1 GEH-Kalk Schicht nach Abbildung 9.11 eingebaut. Bedingt durch die geologischen Verhältnisse musste die Anlage 5 m unter Terrain installiert werden. Dadurch ist ein periodisches Auswechseln der Schicht nur mit hohem finanziellen Aufwand möglich, weshalb die Dimensionierung auf einen etwa 20-jährigen Kupferrückhalt ausgelegt wurde. Ebenfalls bedingt durch diese Anordnung sind Wartungsarbeiten nur eingeschränkt möglich.

Aus verfahrenstechnischer Sicht kann die Anordnung der GEH-Kalk Schicht unter einer Kies-Sandschicht als sinnvoll bezeichnet werden, denn damit können die nach der Sedimentation noch vorhandenen Partikel zurückgehalten werden. Die Versickerungsanlage wurde im März 2002 fertiggestellt und ist seither ohne Beanstandung in Betrieb.

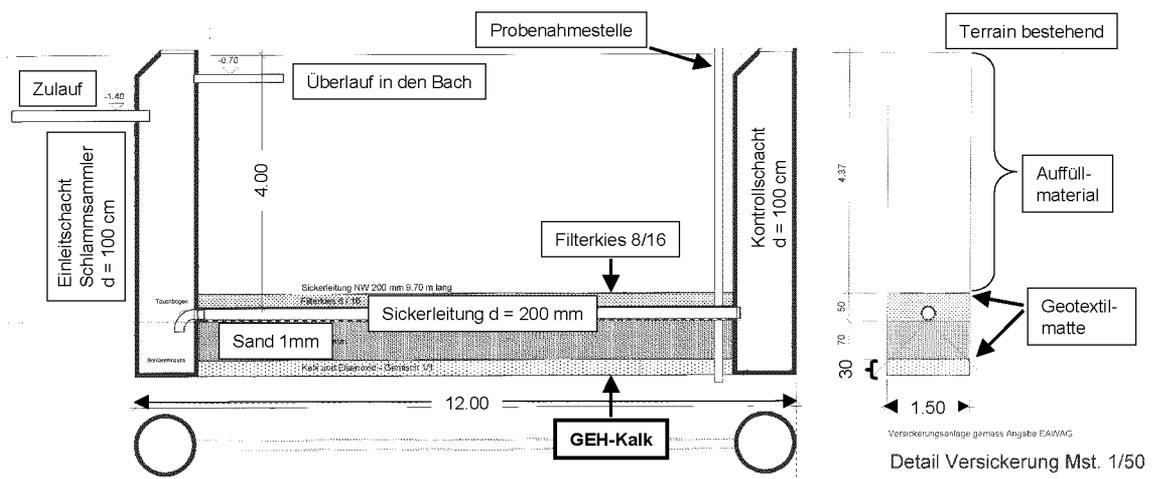


Abbildung 9.11: Anordnung der GEH-Kalk Schicht in der Versickerungsgalerie.

¹Die gesamte Kupferfracht wird als gelöst ($< 0.45 \mu\text{m}$) betrachtet.

²Dichte des Bodens 1000 kg m^{-3} .

9.2.3 Druckfilter zur Dachwasseraufbereitung

Als Folge der Aufstockung des Universitätsgebäudes der rechtswissenschaftlichen Fakultät in Zürich musste das Dach neu geplant werden. Hauptsächlich aus städtebaulicher Sicht fiel die Wahl auf ein vorpatiniertes Kupferdach. Im Bewusstsein der problematischen Auswirkungen von Kupfer wurde entschieden, einen Adsorber zu installieren.

Weil das Dachwasser zur Spülung der Toiletten verwendet werden soll, wurde ein Speicher mit einem Volumen von 50 m^3 installiert. Der Adsorber ist nach der Förderpumpe und nach dem Partikelfilter angeordnet und wird entsprechend als Druckfilter unter gesättigten Bedingungen betrieben. Durch die Förderpumpe steht genügend Druck zur Verfügung, was einen geringen Adsorberdurchmesser ermöglicht. Erste Ergebnisse sind Ende 2003 zu erwarten.

9.3 Behandlung des beladenen Materials

Für die beladene GEH-Kalk Mischung sind unterschiedliche Entsorgungspfade realisierbar. Durch die Adsorption werden Kupfergehalte von mehreren Prozenten erreicht, was über den heutigen Kupfererzgehalten liegt. Deshalb ist eine Kupferrückgewinnung prinzipiell möglich, aber wirtschaftlich (heute) nicht tragbar, weil Transportkosten anfallen, die Quantitäten von beladenem GEH gering sind und der Kupferpreis tief ist. Eine realistischere Möglichkeit besteht in der Verwertung des GEH-Kalk Gemisches als Zusatzstoff in der Zementindustrie. Dabei kann das als Zusatzstoff verwendete Hämatit durch GEH ersetzt werden. Ebenso kann GEH in der Eisenverhüttung als Rohstoff eingesetzt werden. Die geringen Kupfergehalte sind bei beiden Entsorgungspfaden unproblematisch (Jann, 2002). Eine weitere Möglichkeit ist die geordnete Deponie, womit Kupfer für eine spätere Aufbereitung zur Verfügung stehen würde. Dagegen sprechen die Kosten für den Transport sowie für die Lagerkapazität.

9.4 Kostenschätzung eines Adsorbersystems für ein 100 m^2 grosses Kupferdach

Mit dem folgenden Beispiel sollen die unterschiedlichen Kosten, welche beim Bau und Betrieb eines Adsorbersystems anfallen, berechnet werden. Ausgegangen wird von einer Anlage gemäss Abbildung 9.1 und den in Tabelle 9.3 getroffenen Annahmen.

Kupferdachfläche	100 m^2
Cu-Abschwemmrage	$1.8 \text{ g Cu m}^{-2}\text{a}^{-1}$
GEH-Kapazität	$36 \text{ g Cu kg}^{-1}\text{GEH}$
gewichtsspez. Verhältnis GEH:Kalk	1:1
→ benötigte Menge GEH pro Jahr	5 kg a^{-1}
→ benötigte Menge Kalk pro Jahr	5 kg a^{-1}
Kosten GEH (7 Fr. kg^{-1})	35.- Fr. a^{-1}
Kosten Kalk (0.40 Fr. kg^{-1})	2.- Fr. a^{-1}

Tabelle 9.3: Annahmen zur Berechnung der jährlichen GEH-Kalk Kosten.

Daraus ergeben sich jährliche GEH- und Kalkkosten von 35.-, und 2.- Franken. Zusammen mit den in Tabelle 9.4 berechneten Kapital- und Entsorgungs-, bzw. Aufberei-

	Kosten	Kosten Jahr ⁻¹
Bau eines Retentionssystems inkl. Erdbewegung	10'000.-	
Kapitalkosten (20 Jahre, 5 %)		800.-
Bau eines Versickerungsschachtes inkl. Erdarbeiten	6'000.-	
Kapitalkosten (20 Jahre, 5 %)		480.-
Kosten von GEH und Kalk		37.-
Aufbereitung, bzw. Entsorgung (GEH und Kalk)		40.-
Entsorgung Schlammgut (0.3 m ³)		200.-
Totale Kosten pro Jahr		1'557.-
→ Anteil GEH-Kalk (inkl. Aufbereitung, Entsorgung)		5 %

Tabelle 9.4: Annahmen zur Berechnung der jährlichen Gesamtkosten eines Adsorbersystems.

tungskosten beträgt der jährliche Kostenaufwand 1557.- Fr. Auf einen Kubikmeter Dachwasser umgerechnet entspricht dies bei einem Dachwasseranfall von 100 m³a⁻¹ (1000 mm abflusswirksamer Niederschlag) einem Preis von 15.60 Fr. m⁻³. Ein Kilogramm zurückgehaltenes Kupfer kostet 8650.- Franken. Der Anteil des GEH-Kalk Adsorbers an den totalen jährlichen Kosten beträgt nur 5 %. Dieses Beispiel macht somit deutlich, dass die Kosten einer GEH-Kalk Adsorberschicht im Vergleich zum gesamten Adsorbersystem gering sind.

9.5 Führen Adsorbersysteme zu mehr Kupferdächern?

Zur Beantwortung dieser Frage ist ein Rückblick auf die in den letzten Jahren erfolgten Ereignisse und Veränderungen in der Siedlungsentwässerung hilfreich.

Die Diskussion um die Verschmutzung von Niederschlagswasser wurde als Folge der im Gewässerschutzgesetz (1991) geforderten Triage bei der Entsorgung von Niederschlagsabflüssen ausgelöst. In zahlreichen Forschungsprojekten wurden die Auswirkungen der Umlenkung der Stoffflüsse durch die neue Entwässerungsphilosophie untersucht und die spezielle Rolle unter anderem von Kupfer erkannt (Boller und Häffiger (1996), Boller (1997), Boller (1998)). Mit der Publikation der KBOB/IPB 2001/1, "Empfehlung: Metalle für Dächer und Fassaden" (KBOB, 2001), welche aus der Zusammenarbeit von KBOB, BUWAL, EAWAG und EMPA entstanden ist existiert erstmals ein Dokument, das einem breiten Fachpublikum (Architekten, Bauherren) zugänglich ist. Die folgenden Aspekte konnten in die Empfehlung einfließen:

- Die Problematik der unterschiedlichen Metalle bei der Verwendung auf Dächern und an Fassaden wird aus verschiedenen Aspekten wie Ressourcenbewirtschaftung, Materialtechnik und Umweltverträglichkeit beleuchtet.
- Es konnte eine Einigung bezüglich der Abtrags- und Abschwemmraten der unterschiedlichen Metalle erzielt werden.
- Die Resultate der *metas* Untersuchungen konnten direkt in eine Beilage einfließen, womit auch die Option eines Adsorbereinsatzes kritisch diskutiert werden konnte.

Die Aussagen in der Zusammenfassung sind dann auch klar verständlich formuliert:

- ▶ Der grossflächige Einsatz von Kupfer und Titan-Zink wird wegen der hohen Metallverluste nicht empfohlen.

- ▶ Der Einsatz eines Adsorbers wird wegen der Wartungs- und Entsorgungsproblematik als kritisch betrachtet.
- ▶ Auch bei kleinflächigen Anwendungen, beispielsweise für Dachrinnen und Fallrohre, sollen Materialien mit günstigerem Abschwemmverhalten als dasjenige von Kupfer und Titan-Zink bevorzugt werden. Auf Blei ist gänzlich zu verzichten.

Zusammen mit den Publikationen der Resultate der *metas* Untersuchungen vor allem in diversen Schweizer Fachzeitschriften konnten weitere wichtige Zielgruppen angesprochen werden (Steiner et al. (2000), SIA (2000), SIA (2001), Steiner und Boller (2002)). Die vermehrten allgemeinen Anfragen zur Problematik von Kupfer und auch Zink auf Dächern sowie konkrete Beratungsaufträge zu Projekten zeigen die zunehmende Sensibilität für dieses Thema. Die Versickerungsgalerie der Mehrzweckhalle in Hirschthal sowie der geplante Adsorber zur Brauchwasseraufbereitung der rechtswissenschaftlichen Fakultät der Universität Zürich sind treffende Beispiele dieser Entwicklung. Bei beiden wurde allerdings trotz der Kosten für ein Adsorbersystem nicht auf ein Kupferdach verzichtet.

Anders entwickelte sich die Situation bei zwei weiteren Projekten, dem geplanten Paul Klee Museum in Bern und einer Mehrzweckhalle in Gipf-Oberfrick. Die projektierten Kupferflächen betragen 4500 bzw. 2000 m². In beiden Fällen erfolgt die Entwässerung der Dachflächen in einen Vorfluter. Beim Paul Klee Museum verlangte das kantonale Gewässerschutzamt die Installation eines Adsorbers auf GEH-Kalk Basis, um die Beeinträchtigung des Fliessgewässers wegen der zu erwartenden hohen Kupferfracht zu vermindern. Nach der Dimensionierung des Retentionsvolumens wurde allerdings erkannt, dass dieses wegen der erforderlichen Grösse beträchtliche Mehrkosten verursachen würde und dies zusätzlich zu den Bau- und Betriebskosten des Adsorbers. Deshalb wurde entschieden, auf Kupfer als Dachmaterial zu verzichten und Aluminium zu verwenden. Dessen Abschwemmrate ist um Grössenordnungen geringer und die Korrosionsprodukte sind unproblematischer.

Eine ähnliche Ausgangslage bestand bei der Mehrzweckhalle in Gipf-Oberfrick, deren Dachwasser aus geologischen Gründen nicht versickert, sondern in den nahegelegenen Bach eingeleitet werden muss. Auch bei diesem Beispiel wurde ein Kupferdach projektiert, allerdings mit dem Wissen, dass ein Adsorber zum Kupferrückhalt eingesetzt werden soll. Die Berechnung des Retentionsvolumens ergab zwar eine baulich realisierbare Grösse, jedoch erwiesen sich die Kosten für die Abdichtungen des als Teich gestalteten Retentionsbeckens sowie die Zufahrt zu den geplanten, auswechselbaren Adsorbern als zu hoch. Deshalb wurde auch hier entschieden, ein anderes Dachmaterial einzusetzen.

Zusammengefasst wurde also in nur einem Fall ein Kupferdach mit der Absicht geplant, einen Adsorber zur Reinigung des Dachwassers einzusetzen. In den anderen Beispielen war die Planung bereits in Gang, bevor die Kupferproblematik erkannt wurde. Die zu Beginn gestellte Frage, inwiefern Adsorbersysteme den Bau von Kupferdächern stimulieren, kann somit (noch) nicht schlüssig beantwortet werden. Künftig kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei der Entwässerung in ein Fliessgewässer die Kosten für das Retentionsvolumen und das Adsorbersystem relativ hoch sind und deshalb andere Dachmaterialien eingesetzt werden dürften.

Im Gegensatz zur Einleitung in ein Fliessgewässer ist das Retentionsvolumen in einer Versickerungsanlage bereits grösstenteils vorhanden. In diesem Fall werden die Kosten in erster Linie von der Konstruktion des Adsorbersystems und von den Anforderungen an Wartungs- und Auswechselintervalle bestimmt.

Interessanterweise wurden bisher alle Adsorbersysteme mit einer Ausnahme auf "freiwilliger" Basis zumindest geplant. Seit dem Inkrafttreten der neuen VSA-Richtlinie "Regenwasserentsorgung" im November 2002 (Steiner et al., 2002) dürfte sich die rechtliche Situation geklärt haben. In der Richtlinie steht festgeschrieben, dass bei stark korrodierenden Metallen, also Kupfer und Titan-Zink, ab einer Metallfläche am Dach von

- 50 m² im Fall der Versickerung und
- 500 m² bei der Einleitung in ein Fliessgewässer

ein Adsorbersystem zur Reinigung der Niederschlagsabflüsse installiert werden muss. Ebenso werden Empfehlungen zum Aufbau, zur Wartung und zur Entsorgung von Adsorbersystemen, bzw. von Adsorbermaterialien gegeben.

Es ist künftig zu erwarten, dass durch diese Auflagen intensiver als bisher auf die Problematik der Anwendung von Kupfer, Zink und Blei aufmerksam gemacht wird. Dadurch wird wohl vermehrt auf solche Bleche verzichtet und somit die Lösung des Problems an seiner Quelle (Source Control) realisiert werden. Es kann wahrscheinlich davon ausgegangen werden, dass auf grosse Kupfer- und Titanzink-Metallflächen künftig verzichtet wird, weil die finanziellen Aufwendungen für ein Adsorbersystem im Vergleich zur Anwendung alternativer Dach- und Fassaden-Materialien zu gross werden.

Kapitel 10

Folgerungen und Ausblick

Aus **wissenschaftlicher Sicht** lassen sie die Resultate wie folgt zusammenfassen:

Kupfersorption an GEH (Adsorption)

- Die Kupfersorption an GEH unterscheidet sich nicht grundlegend von derjenigen an andere Eisenhydroxide.
- Die Beeinflussung der Kupfersorption durch die Inhaltsstoffe des gesammelten Dachwassers ist gering. Durch die Dachwassermatrix wird die Sorption bei geringen Kupferkonzentrationen vermindert. Bei höheren Kupferkonzentrationen erfolgt eine erhöhte Sorption bei tiefen pH-Werten und eine geringfügig verminderte Sorption bei hohen pH-Werten.
- Die verminderte Sorption bei tiefen Kupferkonzentrationen wird mit der Komplexierung von Kupfer in Lösung mit DOC oder Partikeln begründet.
- Die erhöhte Sorption bei tiefem pH-Wert kann mit der Reduktion der positiven GEH-Oberflächenladung erklärt werden. Diese Reduktion erfolgt durch die Adsorption von DOC, von Partikeln, o-Phosphat oder Bikarbonat oder Karbonat. Die Sorption dieser Stoffe führt bei hohem pH infolge konkurrierender Sorption zu einer geringfügig verminderten Kupferbeladung.
- Mit dem Diffuse Layer Modell konnten die Effekte der Dachwassermatrix durch die Einführung je eines Liganden für die Komplexierung in Lösung und für die Oberflächenkomplexierung mathematisch abgebildet werden. Die bestimmten Konzentrationen betragen $1.9 \cdot 10^{-6}$ und $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, und sind somit mit den DOC-, o-Phosphat- und Karbonat/Bikarbonat- Konzentrationen im Dachwasser vergleichbar.

DOC Sorption an GEH

- DOC im Dachwasser sorbiert an GEH. Mit Batch- und Kolonnenversuchen konnte jedoch bei einer Zulaufkonzentration von 2.7 mg C l^{-1} eine inerte DOC-Fraktion von 0.5 mg C l^{-1} festgestellt werden.

Verteilung von Kupfer und Kohlenstoff im GEH Korn

- Kupfer konnte sowohl an der Kornoberfläche wie auch im Korninnern nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu war ein Nachweis von Kohlenstoff nur an der Kornoberfläche möglich. Der Transport von organischem und anorganischem Kohlenstoff ins Korninnere kann deshalb ausgeschlossen werden.

Kupfertransport im Adsorber (Transportprozesse)

- Der Stofftransport an die Kornoberfläche und im Korninnern konnte mit Kolonnenversuchen mit unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten, Kupferkonzentrationen, GEH-Schichthöhen und Länge der Belastungsintervalle quantifiziert werden.
- Der Stofftransport an die Kornoberfläche nimmt primär mit steigender Filtergeschwindigkeit zu.
- Der Stofftransport an die Kornoberfläche nimmt sekundär mit abnehmender Oberflächenladung durch die Sorption von Bikarbonat oder Karbonat, sowie durch eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit zu.
- Ein tiefer pH-Wert scheint den Stofftransport an die Kornoberfläche ebenfalls zu beschleunigen.

Modellierung des Kupfertransportes

- Mit dem erweiterten Two Region Modell, bei welchem der Stofftransport an die Kornoberfläche eine Funktion der Porenwasser-Geschwindigkeit ist, und der Stofftransport im Korn mit seriell verbundenen Zonen abgebildet wird, konnten alle Versuche, insbesondere diejenigen mit hohen Variationen der Filtergeschwindigkeit, zufriedenstellend abgebildet werden.
- Die Beschreibung der Adsorption im Gleichgewicht und die Abbildung aller kinetischen Effekte mit Transportprozessen hat sich als gangbarer Weg erwiesen. Eine Übertragbarkeit auf andere Systeme mit stark sorbierenden Substanzen wie beispielsweise die Sorption von Zink an GEH, dürfte möglich sein.

Limitierungen des Transportmodelles

- Die Beeinflussung des Stofftransportes an die Kornoberfläche durch die Oberflächenladung, die Leitfähigkeit sowie den pH-Wert kann mit den Modellparametern nur implizit berücksichtigt werden. Deshalb ist die Abbildung beispielsweise der GEH- und GEH-Kalk Experimente, bei welchen von unterschiedlichen GEH-Oberflächenladungen ausgegangen werden kann, mit nur einem Parametersatz unbefriedigend.
- Die mathematische Formulierung des mobil-immobilen Stofftransportkoeffizienten $qex_{mob,1}$ ist nicht geeignet, den Stofftransport an die Kornoberfläche bei Porenwassergeschwindigkeiten unterhalb von 1 mh^{-1} abzubilden.

Verbesserungsmöglichkeiten

- Die Abbildung des Stofftransportes an die Kornoberfläche kann verbessert werden, indem die Auswirkungen der GEH-Oberflächenladung, der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Kupferspeziation explizit berücksichtigt werden.
- Die Abbildung des Stofftransportes im Korn kann wahrscheinlich verbessert werden, indem zur Parameterbestimmung Daten aus Versuchen zur Verfügung stehen, welche die maximale Sorptionskapazität einer GEH-Schicht ausschöpfen.
- Die Richtigkeit der Annahme der Übertragung der Parameter des gesättigten Systems auf den ungesättigten Betrieb einer Kolonne sollte überprüft werden.

Bezüglich des **praktischen Einsatzes von GEH in einer Anlage** zur Reinigung von kupferhaltigen Niederschlagsabflüssen von Dächern und Fassaden können die folgenden Schlüsse gezogen werden:

Sorptionskapazität

- Die Sorptionskapazität und -charakteristik ist für den praktischen Einsatz ausreichend, was den Einsatz von relativ kleinen Adsorbentien ermöglicht. In der Dachwassermatrix wird bei pH 6.2 und einer Gleichgewichtskonzentration von $300 \mu\text{g Cu-l}^{-1}$ bereits eine Beladung von 20 mg g^{-1} GEH erreicht.

Leistungsabschätzung mit Modell 1

- Basierend auf einer Modellrechnung mit dem Abfluss und den Frachten eines 100 m^2 grossen Kupferdaches, einer GEH-Schichthöhe von 0.75 m und einem Adsorberdurchmesser von 0.25 m sind die Transportprozesse schnell genug, um einen frachtspezifischen Wirkungsgrad von 78-90 % während 5 Jahren zu erreichen.
- Die Voraussetzung für einen hohen Wirkungsgrad ist eine genügend hohe Filtergeschwindigkeit für den mobil-immobilen Stofftransport, welche mit einem Überstau über dem Adsorber erreicht wird. Daraus resultieren hohe Adsorbenschichten mit einer geringen Querschnittsfläche, welche auf die Grösse und Konstruktion des Retentionsvolumens abgestimmt sein müssen.

Hydraulische Leitfähigkeit

- Die Beimischung von Kalkgranulat zu einer GEH-Schicht führt zu einer stabileren hydraulischen Leitfähigkeit.

Wirkungsgrad einer GEH-Kalk Schicht im grosstechnischen Einsatz

- Der Einsatz einer GEH-Kalk Schicht zur Kupferentfernung aus dem Ablauf einer Kupferfassade hat sich während zweieinhalb Jahren bewährt. Die hohe Rückhalteleistung von grösstenteils über 95 % ist offenbar auch in ungesättigten Systemen erreichbar.

Entsorgung von GEH

- Eine erschöpfte GEH-Kalk Schicht kann entweder in einer Sondermülldeponie entsorgt oder in einem Zementwerk oder einer Eisenverhüttung als Zusatzstoff weiterverwendet werden. Eine Rückgewinnung des Kupfers ist zwar technisch möglich, wirtschaftlich betrachtet aus heutiger Sicht jedoch nicht tragbar.

Kosten eines Adsorbersystems

- Die Kosten eines Adsorbersystems entfallen grösstenteils auf Bauarbeiten und Materialkosten des Retentionsvolumens und des Versickerungsschachtes. Der Anteil des Adsorbentmaterials ist eher gering.

Offene Fragen beim Einsatz einer GEH-Schicht zur Kupferentfernung

- Die mechanische Stabilität von GEH wurde in ungesättigten Systemen noch nicht für eine lange Einsatzdauer untersucht. Obwohl die Ausschwemmung feiner Eisenpartikel im Sickerstreifen der Fassadenwasserreinigung während zweieinhalb Jahren mit zunehmender Betriebsdauer abgenommen hat, kann daraus

nicht abgeleitet werden, dass die Stabilität für jahrzehnte langen Betrieb gewährleistet ist. Ebenfalls schwierig zu beurteilen ist die thermodynamische Stabilität des GEH bei den Betriebsbedingungen in einer Adsorberanlage. Deshalb sollte die Betriebsdauer im praktischen Einsatz sicherheitshalber auf 4-8 Jahre begrenzt werden.

Kupfer in Niederschlagsabflüssen kann mit einer Adsorberschicht aus GEH und Kalk auch im grosstechnischen Einsatz zurückgehalten werden. Der Preis für ein solches Barrierensystem ist jedoch recht hoch. Materielle Ressourcen werden zur Produktion des Adsorbiermaterials und der Bestandteile des Adsorbierensystems verbraucht, ebenso wie für die Bauarbeiten, die Transporte und die Aufbereitung bzw. Entsorgung. Schliesslich werden personelle Ressourcen zur Führung eines Katasters und zur Überwachung und Wartung einer Anlage benötigt. Der Einsatz eines Barrierensystems sollte aus diesen Gründen immer die zweite Wahl sein. Erste Priorität haben Massnahmen an der Quelle.

Während für ortsfeste Materialien, wie beispielsweise Kupfer auf Dächern, der Einsatz alternativer Baustoffe aus technischer Sicht realistisch ist und Barrierensysteme somit prinzipiell überflüssig sind, werden Barrierensysteme für die Behandlung von Strassenwasser wohl vermehrt zum Einsatz gelangen, weil Massnahmen an der Quelle, also bei Fahrzeugen und Betriebsstoffen, schwieriger zu realisieren sind. Dies ist vor allem deshalb der Fall, weil das Spektrum der Entscheidungsträger, von der Fahrzeugindustrie über die Petrochemie bis hin zu Automobilverbänden recht vielfältig ist.

Um die diffusen Belastungen der Umwelt durch die Siedlungsentwässerung künftig zu vermindern, ist die Beteiligung aller Entscheidungsträger und Interessengruppen von zentraler Bedeutung. Der Weg zu gemeinsamen Strategien ist sicher nicht einfach und kurzfristig realisierbar, aber letztlich der einzig gangbare.

Nomenklatur

Abkürzungen

ADR	Advektions- Dispersions- Retardationsmodell
AR	Absolut-Relative Sensitivität ($\mu\text{g l}^{-1}$)
BET	Brunauer, Emmet und Teller (Methode zur Bestimmung der spez. Oberfläche)
BUWAL	Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
BV	Bettvolumen
CCM	Constant Capacitance Model
DLM	Diffuse Layer Model
DOC	Dissolved Organic Carbon
EAWAG	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
EMPA	Eidgenössische Materialprüfungsanstalt
HEPES	4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid, ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$), pH-Puffer
HFO	Hydrous Ferric Oxide
IOCS	Iron Oxide Coated Sand
KBOB	Koordination der Bau- und Liegenschaftsorgane des Bundes
LDF	Linear Driving Force
LF	Leitfähigkeit ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
metas	Bundesamt für Metrologie und Akkreditierung
NOM	Natural Organic Matter
PUR	Polyurethan
pzc	Point of zero charge
SMA	Schweizerische Meteorologische Anstalt
SPS	Speicher Programmierbare Steuerung
Std.Dev.	Standardabweichung
TOC	Total Organic Carbon
TLM	Triple Layer Model
TRM	Zwei Regionen Modell (Two Region Model)
TRM _{immob}	Zwei Regionen Modell mit Stofftransport im Korninnern

Dimensionslose Kennzahlen

Pe	Pelet Zahl
Re	Reynolds Zahl
Sc	Schmidt Zahl
Sh	Sherwood Zahl

Bezeichnungen (Griechische Symbole)

β	Filmdiffusionskoeffizient	m s^{-1}
δ	Grenzschichtdicke	m
ϵ	Dielektrizitätskonstante (Wasser)	$\text{C V}^{-1}\text{m}^{-1}$
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante (Vakuum)	$\text{C V}^{-1}\text{m}^{-1}$
λ	Dispersivität	m
ν	kinematische Zähigkeit	m^2s^{-1}
Ψ	Oberflächenpotential	V
ρ_s	Feststoffdichte	$\text{kg m}^{-3}, \text{g l}^{-1}$
ρ_F	Schüttdichte	kg m^{-3}
σ	Oberflächenladung	C m^{-2}
ϵ_F	Filterporosität	-
ϵ_{tot}	totale Porosität einer Adsorbenschicht	-
ϵ_{mob}	mobile Porosität (entspricht ϵ_F)	-
$\epsilon_{im,ij}$	immobile Porosität von Zone $_{ij}$	-
ϵ_x	Porosität der mobilen Region, bzw. Zone $_{ij}$	-

Bezeichnungen

A	Adsorberquerschnittsfläche	m^2
a_s	gewichtsspezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$a_{s,z}$	gewichtsspezifische Oberfläche in Filterbetttiefe z	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$
$a_{s,1\text{mm}}$	gewichtsspezifische Oberfläche, Schicht mit 1mm Körnern	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$
c_0	Basiskonzentration infolge Kupferkorrosion	$\mu\text{g l}^{-1}$
c_1	first-flush Spitzenkonzentration	$\mu\text{g l}^{-1}$
c_2	Kupferkonzentration	$\mu\text{g l}^{-1}$
c_{ab}	Ablaufkonzentration	g m^{-3}
c_i	Konzentration in Probe i	mg l^{-1}
$c_K(t)$	Konzentration am Kornrand	g m^{-3}
c_m	Ereignisgemittelte Kupferkonzentration	mg l^{-1}
$c(t)$	Konzentration in der advektiven Pore	g m^{-3}
c_{zu}	Zulaufkonzentration	g m^{-3}
C	Elektrostatische Ladung	C
C_{ij}	Konzentration in Zone $_{ij}$	$\mu\text{g l}^{-1}$
C_{mob}	Konzentration in der mobilen Region	$\mu\text{g l}^{-1}$
C_x	Konzentration in der mobilen Region, bzw. Zone $_{ij}$	$\mu\text{g l}^{-1}$
Cu_{ab}	Kupfer-Ablaufkonzentration	$\mu\text{g l}^{-1}$
$Cu_{filtr.}$	Konzentration im Filtrat eines $0.45\mu\text{m}$ Membranfilters	$\mu\text{g l}^{-1}$
Cu_{tot}	totale Kupferkonzentration	$\mu\text{g l}^{-1}$
Cu_{zu}	Kupfer-Zulaufkonzentration	$\mu\text{g l}^{-1}$
d	Zeit	Tage
d_K	Korndurchmesser	cm, m
D_{Diff}	Diffusionskoeffizient	m^2s^{-1}
D_{Disp}	Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2\text{h}^{-1}, \text{m}^2\text{s}^{-1}$
$D_{Disp,1}$	Dispersionskoeffizient	m^2s^{-1}

Bezeichnungen (Fortsetzung)

$D_{Disp,2}$	Dispersionskoeffizient	cm^2s^{-1}
f	Aktivitätskoeffizient	-
f_{ij}	Anteil der Sorptionskapazität in Zone i der Region j	-
f_{mob}	Anteil der Sorptionskapazität in der mobilen Region	-
f_s	Formfaktor	-
f_z	Korrekturfaktor (Kornoberfläche)	-
F	Faradaykonstante	C mol^{-1}
g	Erdbeschleunigung	m s^{-2}
ΔG_{chem}	chemische Enthalpie	J mol^{-1}
ΔG_{coul}	elektrostatische Enthalpie	J mol^{-1}
ΔG_{tot}	totale Enthalpie	J mol^{-1}
h	Überstauhöhe	m
I	Ionenstärke	mol l^{-1}
k_1	Geschwindigkeitskonstante, Beschreibung first-flush	mm^{-1}
k_2	Geschwindigkeitskonstante, Beschreibung first-flush	mm^{-1}
$k_{im,ij}$	Geschwindigkeitskonstante der Sorption, Zone ij	h^{-1}
k_{mob}	Geschwindigkeitskonstante der Sorption, mobile Region	h^{-1}
k_x	Geschwindigkeitskonstante der Sorption (mob. Region, Zone ij)	h^{-1}
$pK_{int,a1}$	intrinsische, erste Deprotonierungskonstante	-
$pK_{int,a2}$	intrinsische, zweite Deprotonierungskonstante	-
K_{app}	scheinbare Komplexierungskonstante	var
K_i	Gleichgewichtskonstanten	var.
$K_{int,i}$	intrinsische (chemische) Komplexierungskonstanten	var.
K_L	Langmuirkonstante	$\text{l mol}^{-1}, \text{l mg}^{-1}$
K_{L1}	Gleichgewichtskonstante von L1	-
K_{L2}	Gleichgewichtskonstante von L2	M^2
$K_{int,L2,s}$	Komplexierungskonstante von L2 mit den s-Sites	M^{-2}
$K_{int,L2,w}$	Komplexierungskonstante von L2 mit den w-Sites	M^{-2}
K_x	Proportionalitätsfaktor	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
K_S	Komplexierungskonstante	-
l	Schichthöhe	cm
lam	laminar	-
L	Schichthöhe	m
$L1$	Ligand zur Kupferkomplexierung	mol l^{-1}
$L2$	Ligand zur Oberflächenkomplexierung	mol l^{-1}
m	Masse Sorbens	kg
n_1	Exponent	-
n_2	Exponent	-
$n_{mob,1}$	Exponent zur Beschreibung von $qex_{mob,1}$	-
n_L	Stoffstrom durch die Grenzschicht	$\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$
N	Partikelanzahl	-
N_s	Sorptionsplatzdichte	mol g^{-1}
q	Feststoffbeladung (Langmuir)	g kg^{-1}
q_{max}	maximale Feststoffbeladung (Langmuir)	g kg^{-1}

Bezeichnungen (Fortsetzung)

q_{mittel}	mittlere Feststoffbeladung	$g\ kg^{-1}$
$q_{mob,1}$	Konstante zur Beschreibung von $qex_{mob,1}$	m
$\bar{q}(t)$	Gleichgewichtsbeladung	$g\ kg^{-1}$
$qex_{mob,1}$	mobil-immobiler Transferkoeffizient (Region 1)	$m^2\ h^{-1}$
$qex_{mob,2}$	mobil-immobiler Transferkoeffizient (Region 2)	$m^2\ h^{-1}$
$qex_{im,1}$	immobiler Transferkoeffizient (Zone ₁₁ -Zone ₁₂)	$m^2\ h^{-1}$
Q	Durchfluss	$m^3\ s^{-1},\ l\ s^{-1}$
r_{Cu}	spezifische Kupferaufnahmerate	$\mu g\ Cu\ cm^{-1}\ s^{-1}$
R	Universelle Gaskonstante	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
R	Abflusshöhe	mm
R_{ret}	Retardationsfaktor	-
S	GEH-Konzentration	$g\ l^{-1}$
s	strong, Sorptionsplätze mit hoher Affinität	-
S_{eq}	Gleichgewichtsbeladung	$\mu g\ g^{-1}$
S_{ij}	Beladung in Zone _{ij}	$\mu g\ g^{-1}$
S_{mob}	Beladung in der mobilen Region	$\mu g\ g^{-1}$
S_x	Beladung in der mobilen Region, bzw. Zone _{ij}	$\mu g\ g^{-1}$
t	Zeit	h, s
$turb$	turbulent	-
T	absolute Temperatur	K
Δt	Zeitintervall	s, h
v_F	Filtergeschwindigkeit	$mh^{-1},\ ms^{-1}$
v_P	Porenwassergeschwindigkeit	$m\ h^{-1},\ m\ s^{-1}$
$v_{P,1}$	Porenwassergeschwindigkeit	$m\ s^{-1}$
$v_{P,2}$	Porenwassergeschwindigkeit	$cm\ s^{-1}$
V_i	Volumen der Probe i	l
w	week, Sorptionsplätze mit geringer Affinität	-
ΔZ	Veränderung der Ladung infolge Adsorption	-
z	Adsorberbetttiefe in Kolonnenrichtung (Fließrichtung)	m
Z	Valenz eines Ions	-

Literaturverzeichnis

- Ali, M., und Dzombak, D. (1996a). Competitive Sorption of Simple Organic Acids and Sulfate on Goethite. *Env.Sci.Technol.*, 30(4), 1061-1071.
- Ali, M., und Dzombak, D. (1996b). Interactions of copper, organic acids and sulfate in goethite suspension. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 60(24), 5045-5053.
- Bailey, S., Olin, T., Bricka, R., und Adrian, D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat.Res.*, 33(11), 2469-2479.
- Bajracharya, K., und Barry, D. (1997). Nonequilibrium solute transport parameters and their physical significance: numerical and experimental results. *J.Cont.Hydr.*, 24, 185-204.
- Ball, W., Liu, C., Xia, G., und Young, D. (1997). A diffusion-based interpretation of tetrachlorethene and trichlorethene concentration profiles in a groundwater aquitard. *Wat.Res.*, 33(12), 2741-2757.
- Ball, W., und Roberts, P. (1991). Long-Term Sorption of Halogenated Organic Chemicals by Aquifer Material. 2.Intraparticle Diffusion. *Environ.Sci.Technol.*, 25(7), 1237-1249.
- Benjamin, M., und Leckie, J. (1981). Multiple-Site-Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1), 209-221.
- Benjamin, M., Sletten, R., Bailey, R., und Bennet, T. (1996). Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Wat. Res.*, 30(9), 2609 - 2620.
- Bölte, S., und Böhler, M. (1995). *Untersuchungen über die Ursachen und Minimierungsmöglichkeiten von erhöhten Kupfergehalten in kommunalen Klärschlämmen* (Tech. Rep.). Fachhochschule Münster.
- Boller, M. (1980). *Flockungsfiltration zur Reinigung von Abwasser*. Dissertation Nr. 6748, ETH Zürich.
- Boller, M. (1997). Tracking Heavy Metals reveals Sustainability Deficits of Urban Drainage Systems. *Wat.Sci.Tech.*, 35(9), 77-87.
- Boller, M. (1998). Regenwasser auf neuen Wegen. *EAWAG News*, 44, 6-11.
- Boller, M., und Häfziger, M. (1996). Verbleib von Schwermetallen bei unterschiedlicher Meteorwasserentsorgung. *Gas Wasser Abwasser*, 76(1), 3-15.

- Boller, M., und Steiner, M. (2001). Diffuse emission and control of copper in urban surface runoff. *Wat.Sci.Tech.*, 46(6-7), 173-181.
- Brunauer, S. (1970). Surface areas of porous solids. In *Proceedings of the International Symposium on Surface Area Determination* (p. 63-95). International Union of pure and applied Chemistry, London Butterworth.
- Bucksteeg, K. (1999). *Zwischenbericht. Entwicklungsvorhaben: Versickerung des Niederschlagswassers von befestigten Niederschlagsflächen* (Tech. Rep.). Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft.
- BUWAL. (1999). *Richtlinie für die Verwertung, Behandlung und Ablagerung von Aushub-, Abraum- und Ausbruchmaterial* (Tech. Rep.). BUWAL.
- Cernik, M., Federer, P., Borkovec, M., und Sticher, H. (1994). Modeling of Heavy Metal Transport in a Contaminated Soil. *J. Environ. Qual.*, 23, 1239-1248.
- Clark, M. (1996). *Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists*. John Wiley & Sons, New York.
- Corapicocu, M., und Huang, C. (1987). The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. *Wat.Res.*, 21(9), 1031 - 1044.
- Cornel, P., und Fettig, J. (1982). Bestimmung des äusseren Stoffübergangskoeffizienten in durchströmten Sorbensschüttungen und Aussagen zum kinetischen Verhalten unbekannter Sorptivgemische. *Aktuelle Probleme der Wasserchemie und der Wasseraufbereitung*, 20, 63-106.
- CRC. (1995). Density of various solids. In *Handbook of Chemistry and Physics* (75th ed., p. 15-39). CRC.
- Davis, J. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 679-691.
- Dimitrova, S., und Mehanjiev, D. (2000). Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions. *Wat.Res.*, 34(6), 1957-1961.
- Dracos, T. (1990). *Hydraulik*. vdf.
- Driehaus, W. (1994). *Arsenentfernung mit Mangandioxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung*. Dissertation, Technische Universität Berlin.
- Dzombak, D., und Morel, F. (1990). *Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley & Sons, New York.
- Edwards, M., und Benjamin, M. (1989). Adsorptive filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal bearing wastes. *Journal WPCF*, 61(9), 1523 - 1533.
- Eugster, J., und Boller, M. (2000). *Kupferkonzentrationen im Ablauf eines Kupferdaches*.
- Eugster, J., und Mottier, V. (1995a). *Versickerung von Meteorwasser, Modul 4 Belastung von Dachwasser, Ereignis vom 19-20 Juni 1994* (Tech. Rep.). EAWAG.
- Eugster, J., und Mottier, V. (1995b). *Versickerung von Meteorwasser, Modul 4 Belastung von Dachwasser, Ereignis vom 5. Oktober 1994* (Tech. Rep.). EAWAG.

- Eugster, J., und Mottier, V. (1995c). *Versickerung von Meteorwasser, Modul 4 Belastung von Dachwasser, Ereignis vom 7-8 August 1995* (Tech. Rep.). EAWAG.
- Eugster, J., und Mottier, V. (1996). *Versickerung von Meteorwasser, Modul 4 Belastung von Dachwasser, Ereignis vom 18-19 Januar 1995* (Tech. Rep.). EAWAG.
- Fesch, C. (1997). *Transport of Organic Pollutants in aggregated porous Media: Effects of nonlinear and competitive Sorption under saturated and unsaturated Conditions*. Dissertation Nr. 12225, ETH Zürich.
- Fesch, C., Simon, W., Haderlein, S., Reichert, P., und Schwarzenbach, R. (1998). Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31(3-4), 373-407.
- GmbH, G. W. (1997). *GEH Granuliertes Eisenhydroxid*. Technisches Merkblatt.
- Gnielinski, V. (1978). Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten Kugelschüttungen bei mittleren und grossen Peclet-Zahlen. *Verfahrenstechnik*, 12, 363-367.
- GschV. (1998, 28. Okt.). *Gewässerschutzverordnung*. (Stand 6. Mai 2001)
- Gysi, U. (1990). *Bodenökologie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.
- Hashimoto, I., Deshpande, K., und Thomas, H. (1964). Peclet numbers and retardation factors for ion exchange columns. *Eng.Chem.Fundament.*, 3, 213-218.
- Hölzel, G. (1980). *Untersuchungen zum Einfluss der Struktur von Aktivkohlen auf die Sorption organischer Wasserinhaltsstoffe*. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Holliger, U. (1999). *DOC Adsorption an Eisenhydroxid*. Diplomarbeit, ETH Zürich und EAWAG.
- Jann, C. (2002). *Filterung von kupferhaltigem Dachwasser*. Diplomarbeit, Fachhochschule beider Basel FHBB und EAWAG.
- KBOB. (2001). *Metalle für Dächer und Fassaden*. KBOB Empfehlung 2001/1. (Koordination der Bau und Liegenschaftsorgane des Bundes)
- Korshin, G., Benjamin, M., und Sletten, R. (1997). Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination. *Wat.Res.*, 31(7), 1643 - 1650.
- Kretzschmar, R., und Sticher, H. (1998). Colloid Transport in Natural Porous Media: Influence of Surface Chemistry and Flow Velocity. *Phys.Chem.Earth.*, 23(2), 133-139.
- Kunz, A., und Jardim, W. (2000). Complexation and adsorption of copper in raw sewage. *Wat.Res.*, 34(7), 2061 - 2068.
- Landner, L., und Lindeström, L. (1999). *Copper in Society and in the Environment* (2nd ed.). Swedish Environmental Research Group (MFG).

- Lapidus, L., und Amundson, N. (1952). Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J.Phys.Chem.*, 56, 984-988.
- Liberti, L. (1984). Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange. In (Vol. 71, p. 181-206). NATO ASI Series.
- Liles, A., und Geankoplis, C. (1960). Axial Diffusion of liquids in packed beds and end effects. *Amer.Inst.Chem.Eng.J.*, 6(4), 591-594.
- Lothenbach, B. (1996). *Gentle soil remediation: immobilisation of heavy metals by aluminium and montmorillonit compounds*. Dissertation Nr.11837, ETH Zürich.
- López-Delgado, A., Pérez, C., und López, F. (1998). Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. *Wat.Res.*, 32(4), 989-996.
- Ludwig, C., und Schindler, P. (1995). Surface Complexation on TiO₂ I. Adsorption of H⁺ and Cu²⁺ ions onto TiO₂ (Antanase). *Journal of colloid an surface science*, 169, 284 - 290.
- Mackay, A. (1960). β -Ferric oxyhydroxide. *Mineral Magn.*, 32, 545-557.
- Mackay, A. (1962). β -Ferric oxyhydroxide - akaganéite. *Mineral Magn.*, 33, 270-280.
- Masri, M., Reuter, F., und Friedman, M. (1974). Binding of Metal Cations by Natural Substances. *Journal of applied Polymer Science*, 18, 675-681.
- Mathier, E. (1986). *Die Hydrolyse von Eisen III - Simulation der Evolution der Polynuklearen mit β -Feooh - Struktur*. Dissertation Nr. 8154, ETH Zürich.
- Mavrocordatos, D., und Fortin, D. (2002). Quantitative characterisation of biotic iron oxides by analytical electron microscopy. *American Mineralogist*, 87, 940-946.
- Mavrocordatos, D., Steiner, M., und Boller, M. (2003). Analytical Electron Microscopy and Focused Ion Beam: complementary tool for imaging of copper sorption onto iron oxide aggregates. *Journal of microscopy*, 210, 45-52.
- McBride, M. (1982). Cu²⁺ Adsorption characteristics of aluminium hydroxide and oxyhydroxides. *Clays and Clay Minerals*, 30(1), 21 - 28.
- Mikkelsen, P., Häfliger, M., und Boller, M. (1995). *Pollution from two infiltration systems for road runoff in Switzerland* (Tech. Rep.). EAWAG.
- Montangero, A. (1998). *Eignung von Aktivkohle und Eisenhydroxid zum Rückhalt von organischen Stoffen bei der Versickerung von Meteorwasser*. Diplomarbeit, ETH Zürich und EAWAG.
- Ochs, M., und Sigg, L. (1995). *Speziierung von Schwermetallen in Dachwasser* (Tech. Rep.). EAWAG.
- Rao, P., Jessup, R., Rolston, D., Davidson, J., und Kilgrease, D. (1980). Experimental and Mathematical Description of Nonadsorbed Solute Transfer by Diffusion in Spherical Aggregates. *Soil.Sci.Soc.Am.J.*, 44, 684-689.

- Rauch, W., Krejci, V., und Gujer, W. (2000). *REBEKA: Ein Simulationsprogramm zur Abschätzung der Beeinträchtigung der Fließgewässer durch Abwassereinleitungen aus der Siedlungsentwässerung bei Regenwetter* (Tech. Rep. No. 16). Dübendorf, Schweiz: EAWAG.
- Ravat, C., Dumonceau, J., und Monteil-Rivera, F. (2000). Acid/Base and Cu(II) binding properties of natural organic matter extracted from wheat bran: Modeling by the surface complexation model. *Wat.Res.*, *34*(4), 1327-1339.
- Reichert, P. (1998a). *Aquasim 2.0 - Tutorial*. EAWAG.
- Reichert, P. (1998b). *Aquasim 2.0 - User Manual*. EAWAG.
- Reichert, P. (2000). *Mathematische Modellierung aquatischer Systeme*. EAWAG.
- Robertson, A., und Leckie, J. (1998). Acid/base, Copper Bindings, and $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ Exchange Properties of Goethite, an Experimental and Modeling Study. *Environ.Sci.Technol.*, *32*(17), 2519 - 2530.
- Ruthven, D. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, New York.
- Schindler, P., und Kamber, H. (1968). Die Acidität von Silanolgruppen. *Helv.Chim.Acta*, *51*(7), 1781-1786.
- Shi, B., Allen, H., Grassi, M., und Ma, H. (1998). Modeling copper partitioning in surface waters. *Wat.Res.*, *32*(12), 3756 - 3764.
- SIA. (2000). Kupfer - umweltverträglich eingesetzt. *SIA*, *8*, 22.
- SIA. (2001). Umweltverträglicher Metalleinsatz im Bau. *SIA*, *38*(tec21), 34.
- Sierig, U. (1999). *Untersuchungen zur Kinetik der Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle*. Dissertation, Technische Universität Dresden.
- Sigg, L., und Stumm, W. (1981). The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) surface. *Colloids and Surfaces*, *2*, 101-117.
- Sigg, L., und Stumm, W. (1996). *Aquatische Chemie*. vdf.
- Sigg, L., und Xue, H. (1994). Metal Speciation: Concepts, Analysis and Effects. In *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives* (p. 153-181). ECSC.
- Simon, W. (1998). *Identification of physical and chemical processes in saturated soil columns*. Dissertation Nr. 12537, ETH Zürich.
- Singeisen, C., und Boller, M. (1997). *Dachabfluss als Quelle diffuser Kupferbelastungen* (Tech. Rep.). EAWAG.
- Smith, E. (1996). Uptake of heavy metals in batch systems by a recycled iron-bearing material. *Wat. Res.*, *30*(10), 2424 - 2434.
- Smith, R., und Martell, A. (2001, April). *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*.

- Sontheimer, H. (1985). *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.
- Steiner, M., und Boller, M. (1997). *Literaturstudie: Untersuchungen zur Eignung poröser Materialien zur Adsorption von Verunreinigungen bei der Versickerung von Meteorwasser* (Tech. Rep.). EAWAG.
- Steiner, M., und Boller, M. (2001). *Untersuchungen zum Kupferabtrag einer Kupferfassade und zur Wirksamkeit einer Eisenhydroxid-Sickerschicht zur Abtrennung von Kupfer aus dem Fassadenwasser* (Tech. Rep.). EAWAG.
- Steiner, M., und Boller, M. (2002). Meteorwasser von Kupfer-Dachflächen muss künftig gefiltert werden. *Kommunalmagazin*, 10.
- Steiner, M., Boller, M., und Antener, C. (2000). Umweltverträglicher Einsatz von Kupfer. *Kommunalmagazin*, 11, 30-32.
- Steiner, U., Bär, E., Boller, M., Borer, F., Näf, F., Haldimann, P., und Ribí, J. (2002). *Richtlinie Regenwasserentsorgung* (Tech. Rep.). Verband Schweizerischer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA).
- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the solid water interphase*. John Wiley & Sons, New York.
- Suva, S. U. (2002, Februar). *Hebe richtig - trage richtig*.
- Teermann, I. (2000). *Untersuchungen zur Huminstoffadsorption an β -Eisenoxidhydrat*. Dissertation, Technische Universität Berlin.
- Tipping, E., Griffith, J., und Hilton, J. (1983). The Effect of Adsorbed Humic Substances on the Uptake of Copper(ii) by Goethite. *Croat. Chem. Acta*, 56(4), 613-621.
- Van Genuchten, M., und Wierenga, P. (1976). Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media: I. analytical solutions. *Soil.Sci.Soc.Am.J.*, 4, 473-480.
- Van Genuchten, M., Wierenga, P., und O'Connor, G. (1977). Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media: III. Experimental Evaluation with 2,4,5-T. *Soil.Sci.Soc.Am.J.*, 41, 278-285.
- Vásquez, G., Antorrena, G., Gonzáles, J., und Doval, M. (1994). Adsorption of heavy metal ions by chemically modified Pinus Pineaster bark. *Biosource Technologies*, 48, 251-255.
- Weirich, D. (2000). *Influence of organic ligands on the adsorption of copper, cadmium and nickel on goethite*. Dissertation Nr. 13917, ETH Zürich.
- Williamson, J., Bazaire, K., und Geankoplis, C. (1963). Liquid-phase mass transfer at low Reynolds numbers. *Ind.Engng.Chem.Fundam.*, 2, 126-129.
- Worch, E. (2000). Adsorptionsprozesse zur Wasseraufbereitung - neuere Aspekte der Prozessmodellierung. *TU Berlin*, 13, 3-28.
- Xue, H., und Sunda, W. (1997). Comparison of Cu^{2+} measurements in lake water determined by ligand-exchange and cathodic stripping and by ion-selective electrode. *Environ.Sci.Technol.*, 31(9), 1902-1909.

- Yates, D., Levine, S., und Healy, T. (1974). Site-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/Water Interface. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 70.
- Zihler, J., Dettwiler, J., und Zäch, C. (2002). *Wegleitung Verwertung von ausgehobenem Bodenmaterial (Wegleitung Bodenaushub)* (Tech. Rep.). BUWAL.
- Zobrist, J., Müller, S., Ammann, A., Bucheli, T., Mottier, V., Ochs, M., Schönenberger, R., Eugster, J., und Boller, M. (2000). Quality of roof runoff for groundwater infiltration. *Wat.Res.*, 34(5), 1455 - 1462.

Anhang A

Zusätzliche Berechnungen und Methoden

A.1 Berechnungen

A.1.1 Berechnung des Oberflächenpotentials

Im Diffuse Layer Model wird die Oberflächenladung σ mit Gleichung A.1.1 beschrieben. Weil die geladenen Spezies ($FeOOX^-$ und $FeOOX^+$) in Aquasim als Variablen implementiert wurden und berechnet werden, ist die Oberflächenladung bekannt. Das Oberflächenpotential Ψ , welches zur Korrektur der intrinsischen Konstanten benötigt wird, ist mit der Oberflächenladung σ über die Gleichung A.1.2 verknüpft. Die Auflösung von Gleichung A.1.2 nach Ψ erfolgt mit den Gleichungen A.1.4 - A.1.7. Eine detaillierte Beschreibung ist in Dzombak und Morel (1990) sowie Stumm (1992) gegeben.

$$\sigma = \frac{F}{a_s S} \left(\sum \equiv FeOOX^+ - \sum \equiv FeOOX^- \right) \quad (A.1.1)$$

$$\sigma = (8RT\varepsilon\varepsilon_0 I \cdot 10^3)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{Z\Psi F}{2RT}\right) \quad (A.1.2)$$

$$(A.1.3)$$

$$\rightarrow \frac{F}{a_s S} \left(\sum \equiv FeOOX^+ - \sum \equiv FeOOX^- \right) = (8RT\varepsilon\varepsilon_0 I \cdot 10^3)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{Z\Psi F}{2RT}\right) \quad (A.1.4)$$

$$\underbrace{\frac{\frac{F}{a_s S} \left(\sum \equiv FeOOX^+ - \sum \equiv FeOOX^- \right)}{(8RT\varepsilon\varepsilon_0 I \cdot 10^3)^{\frac{1}{2}}}}_x = \sinh\left(\frac{Z\Psi F}{2RT}\right) \quad (A.1.5)$$

$$\operatorname{arsinh}(x) = \frac{Z\Psi F}{2RT} \quad (A.1.6)$$

$$\operatorname{arsinh}(x) = \ln(x + (x^2 + 1)^{\frac{1}{2}}) \quad (A.1.7)$$

$$\rightarrow \Psi = \frac{2RT}{ZF} \ln(x + (x^2 + 1)^{\frac{1}{2}}) \quad (A.1.8)$$

σ	Oberflächenladung	C m ⁻²
F	Faradaykonstante	96490 C mol ⁻¹
a_s	spez. Oberfläche des GEH	m ² g ⁻¹
S	GEH-Konzentration	g l ⁻¹
R	universelle Gaskonstante	8.31 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
ϵ	Dielektrizitätskonstante von Wasser	C V ⁻¹ m ⁻¹
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum	C V ⁻¹ m ⁻¹
I	Ionenstärke	mol l ⁻¹
Z	Valenz des Ions	-
Ψ	Oberflächenpotential	V
T	absolute Temperatur	K

A.1.2 Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

Die Berechnung des Korrekturfaktors f zur Umrechnung von Konzentrationen auf Aktivitäten erfolgt bei allen DL-Modellen nach der Gleichung von Davies (Sigg und Stumm, 1996). Z bezeichnet die Ladung des Ions, I die Ionenstärke.

$$\log f = -0.5Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (\text{A.1.9})$$

Parameterschätzung

Das Ziel einer Parameterschätzung ist es, einen Modellparameter solange zu verändern, bis die Differenz zwischen den gemessenen Datenpunkten und den mit einem Modell berechneten Werten minimal wird. In Aquasim wird diese Differenz mit χ^2 ausgedrückt, das es bei der Parameterschätzung zu Minimieren gilt (Glg A.1.10). Die Messwerte entsprechen $y_{meas,i}$, die berechneten Werte entsprechen $y_i(p)$ und $\sigma_{meas,i}$ bezeichnet die Standardabweichung.

$$\chi^2(p) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{meas,i} - y_i(p)}{\sigma_{meas,i}} \right)^2 \quad (\text{A.1.10})$$

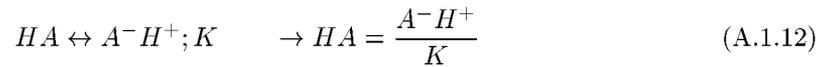
Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse wird mit absolut- relativen Sensitivitäten durchgeführt. Es wird also die absolute Änderung einer Variablen, beispielsweise eine Ablaufkonzentration in $\mu\text{g l}^{-1}$ angegeben. Diese Änderung wird berechnet, indem beispielsweise die Ablaufkonzentration einer Kolonne zuerst mit dem Startwert des Parameters berechnet wird. Anschliessend wird der Parameter um einen bestimmten Prozentsatz verändert, und die Ablaufkonzentration wird nochmals berechnet. Die absolute Änderung entspricht dann der Differenz der beiden Ablaufkonzentrationen. In Gleichung A.1.11 bezeichnet y den Wert einer Variablen und p den Wert eines Parameters. Zur Berechnung der "Steigung" wird der Quotient der Differenz zwischen y_p und $y_{p+\Delta p}$ und Δp verwendet. Dabei wird Δp aus 1 % der Standardabweichung berechnet. Die Extrapolation auf den doppelten Parameterwert $2p$ ist linear (Reichert, 1998b).

$$\delta_{y,p}^{a,r} = p \frac{\Delta y}{\Delta p} \quad (\text{A.1.11})$$

A.1.3 Gleichgewichtsformulierung

Die Gleichgewichtsreaktionen wurden sowohl beim Diffuse Layer- als auch bei den Transportmodellen aus numerischen Gründen als Prozesse mit einer hohen Geschwindigkeitskonstanten k_i formuliert. Beispielsweise wird die Gleichgewichtsreaktion A.1.12 mit Hilfe von Gleichung A.1.13 als kinetischer Prozess mit der Geschwindigkeitskonstanten k_i formuliert. Anhand der Differenz $(HA - A^-H^+/K)$, welche im Gleichgewicht 0, ist kann überprüft werden, ob k_i genügend gross ist.



$$k_i \left(HA - \frac{A^-H^+}{K} \right) \quad (\text{A.1.13})$$

A.2 Die first-flush Abtrennung

Das Ziel der first-flush Abtrennung besteht darin, nach Erreichen eines bestimmten Niederschlagsabflusses den Dachablauf nicht mehr in den Betonspeicher zu leiten. Zu diesem Zweck wurde die Rohrverbindung vom Dachablauf zum Speicher an einer Stelle mit einer Klappe versehen. Wenn sie geschlossen ist, fließt das Dachwasser in den Betonspeicher, wenn sie offen ist in einen Ablauf (Abb. A.1). Die Klappe wird mit einem Elektromagneten geschlossen, wenn dieser unter Strom steht. Die Klappe öffnet sich, sobald der Strom unterbrochen wird.

Diese Unterbrechung wird mit einer Wippe gesteuert, bei der auf der einen Seite des Hebelarms ein Behälter angebracht ist, in welchen das Dachwasser eines 1 m^2 kleinen Daches fließt. Auf der anderen Seite des Hebelarms befindet sich ein verschiebbares Gewicht. Ab einer bestimmten Füllung des Behälters, welche in Millimeter Niederschlag umgerechnet werden kann, kippt die Waage und ein Tastschalter wird aktiviert, der die Stromzufuhr zum Elektromagneten unterbricht und somit die Zufuhr von Dachwasser in den Betonspeicher stoppt.

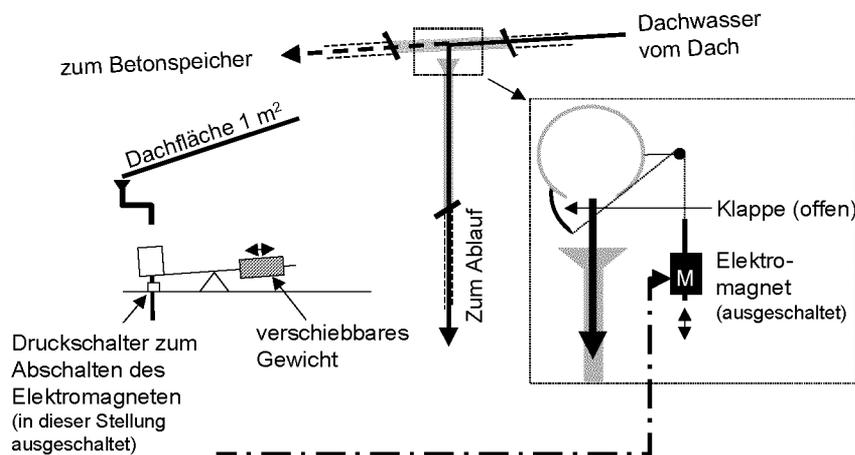


Abbildung A.1: Vorrichtung zur Abtrennung des first-flush Dachwassers.

A.3 Korrekturfaktor: 8.1- und 13.1 cm GEH-Versuche

Zur Ermittlung des Korrekturfaktors wurde die Korndurchmesserverteilung als Funktion der Adsorberbetttiefe beider GEH-Schichten bestimmt. Wegen der Lichtdurchlässigkeit der Kolonnen konnten die Adsorberschichten mit einer Digitalkamera fotografiert werden. Anschliessend wurde der Durchmesser von 15 erkennbaren Körnern pro Zentimeter Filterbetttiefe herausgelesen und ein gemittelter Durchmesser bestimmt. Bei dieser Methode liegt die Bestimmungsgrenze des Korndurchmessers bei etwa 0.2 mm. Mit Ausnahme der obersten Millimeter kann dies als genügend bezeichnet werden (Abb. A.2). Obwohl zwischen den beiden Kolonnen ein Unterschied besteht, ist es aufgrund der nicht sehr präzisen Auswertungsmethode fraglich, inwiefern dieser wirklich vorhanden ist. Deshalb wird für beide Schichten der Korrekturfaktor der 8.1 cm Schicht verwendet, weil dort die Ableitung am genauesten möglich war. Mit der Berechnung der Oberfläche als Funktion des Korndurchmessers und anschliessender Normierung auf den grössten Durchmesser kann der Korrekturfaktor f_z bestimmt werden (Abb. A.3 und Glg. 8.3.1).

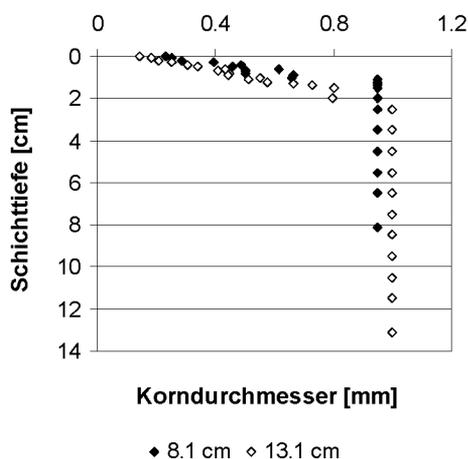


Abbildung A.2: Korndurchmesser als Funktion der Adsorberbetttiefe.

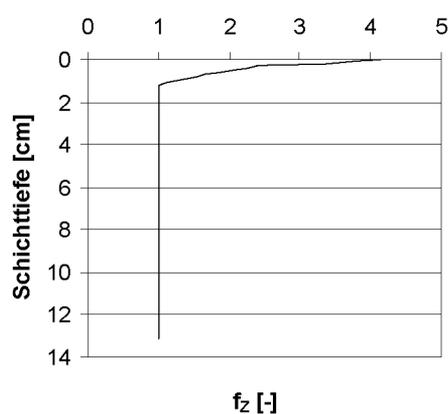


Abbildung A.3: Normierter Korrekturfaktor f_z für $f_{im,11}$ und $f_{im,21}$.

A.4 Q-h Regression

Die Versuche zur Bestimmung der Q-h Beziehung wurden zweimal durchgeführt. Die Höhe der verwendeten GEH-Kalk Schicht betrug 21 cm. Es wurde eine gewichtsspezifische 1:1 Mischung eingefüllt. Jede Messung wurde dreifach durchgeführt und daraus der Mittelwert berechnet. Zwischen den beiden Serien lag eine Pause von 2 Stunden (Jann, 2002).

Bei beiden Versuchsserien sind die gemessenen Durchflüsse beinahe gleich gross. Die Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit vom Überstau ist linear (Abb. A.4). Die mittels linearer Regression ermittelte Steigung und Achsenabschnitt werden in Kapitel 9.1 zur Berechnung der Filtergeschwindigkeit als Funktion der Überstauhöhe verwendet. Dabei wird angenommen, dass die Filtergeschwindigkeit v_F zusätzlich von der Filterschichthöhe z abhängig ist, was mit Gleichung A.4.1 berücksichtigt wird.

$$v_F = \frac{0.21}{z} \cdot (2.1 + 21.7h) \quad (\text{A.4.1})$$

v_F	Filtergeschwindigkeit	mh^{-1}
z	Filterschichthöhe	m
h	Höhe des Überstaus	m

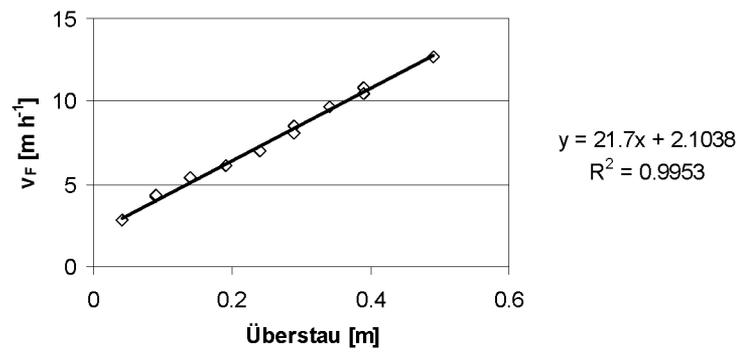


Abbildung A.4: Filtergeschwindigkeit in Abhängigkeit der Überstauhöhe und Koeffizienten der Regressionsgeraden.

A.5 Zusammensetzung des Leitungswassers

		total	filtriert
DOC	mg l^{-1}	0.7	0.7
Ca	mg l^{-1}	42	42
Mg	mg l^{-1}	6	6
Sulfat	mg l^{-1}	14	13
Cu	$\mu\text{g l}^{-1}$	11	10
o-Phosphat	$\mu\text{g l}^{-1}$	< 50	
LF	$\mu\text{S cm}^{-1}$	275	

Tabelle A.1: Zusammensetzung des für den 0.5 cm GEH-Versuch verwendeten Leitungswassers.

A.6 Referenz-Farbskala zur Bestimmung der Eisenauswaschung

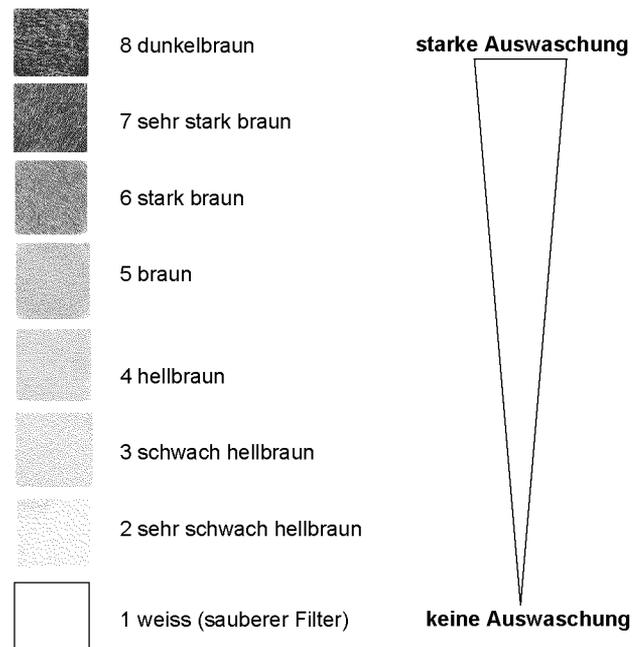


Abbildung A.5: Referenzskala zur Klassifizierung der Eisenauswaschung.

Curriculum Vitae

14. Juni 1970 geboren in Olten
- 1976-82 Primarschule in Olten
- 1982-84 Oberstufenschule in Olten
- 1984-89 Mittelschule in Olten, Matura Typus C
- 1991-97 Kulturingenieurstudium Richtung Umwelt an der ETH Zürich
- 1993-94 Praktika beim kantonalen Amt für Umweltschutz, Solothurn
sowie an der EAWAG bei Prof. Dr. M. Boller
- 1995 IAESTE-Austausch am Danish Hydraulic Institute (DHI) in Dänemark
- 1997 Wissenschaftlicher Assistent an der EAWAG
- 1998-2003 Dissertation an der EAWAG bei Prof. Dr. M. Boller,
Prozess Siedlungswasserwirtschaft
- 2000 Cambridge Certificate in Advanced English