

## Masterarbeit

# Anwendung von DKS- Permeametern zur Untersuchung von chromkontaminiertem Boden

erstellt am

**Institut für Nachhaltige Abfallwirtschaft und  
Entsorgungstechnik**

**Vorgelegt von:**

Anita Koll  
0435088

**Betreuer/Gutachter:**

Mag. Dr. Daniela Sager  
Dipl.-Ing. Peter Müller  
O.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl E. Lorber

Leoben, Juni 2011

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

## DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei meinen Betreuern Frau Mag. Dr. Daniela Sager und Herrn Dipl.-Ing. Peter Müller sowie Herrn O.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl E. Lorber für die umfassende Unterstützung und die zahlreichen Ratschläge bei der Erstellung dieser Masterarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Werner Müller, Mitarbeiter am Lehrstuhl für Grundbau, Boden- und Felsmechanik der Ruhr-Universität Bochum und Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Weiß vom Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, die bei der Methodenentwicklung entscheidende Lösungsvorschläge einbrachten.

Ich möchte mich auch bei Herrn Dr. Klemens Finsterwalder für die zahlreichen Hilfestellungen bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht auch an meine Familie, meinen Freund und meine Freunde für die Unterstützung während meines Studiums.

## **Kurzfassung**

### **Anwendung von DKS-Permeameter zur Untersuchung von chromkontaminiertem Boden**

Um eine Gefährdungsabschätzung hinsichtlich einer Schadstoffausbreitung im Boden durchführen zu können, ist das Wissen über die Stofftransportmechanismen in der ungesättigten Bodenzone erforderlich. Für den Schadstofftransport im Boden spielen die Mechanismen der Diffusion, Dispersion, Konvektion und Retardation eine entscheidende Rolle. DKS-Permeameter (Diffusion-Konvektion-Sorption), die sich in einem frühen Stand der Wissenschaft befinden, ermöglichen es, die Parameter zu den genannten Mechanismen in einem Versuch, d.h. an derselben Bodenprobe, im Labormaßstab zu ermitteln. Aufbauend auf den theoretischen Grundlagen zu den Stofftransportmechanismen in Böden und einem Überblick über gängige Stofftransportversuche erfolgt die Durchführung mehrerer paralleler Versuchsreihen mit den DKS-Permeametern. Schwerpunkt der vorliegenden Masterarbeit ist eine Problemanalyse der Anwendung der Permeameter und die Erarbeitung von Verbesserungspotentialen für den Einsatz der Versuchszellen zur gestellten Thematik. Anschließend wird die Untersuchung eines chromkontaminierten Bodens einer ehemaligen, als Altlast ausgewiesenen, Ledergerberei realisiert. Ziel ist die Darstellung von Emissionskurven für Chromat in Abhängigkeit von der Diffusion. Abschließend erfolgen Versuche zur Reduktion von hexavalentem Chrom, welche in die Durchführung von Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen für die Altlast einfließen sollen.

## **Abstract**

### **Application of DKS-Permeameter to investigate chromium contaminated soil**

In order to assess the risk potential of (contaminant) mass transport in soil, knowledge about various mass transport mechanisms within the vadose zone is essential. Diffusion, dispersion, convection and retardation are the main processes. Application of so called "DKS-Permeameter" (diffusion-convection-sorption), which are not yet state of art, allows lab-scale determination of parameters of these processes simultaneously for soil samples. Based on theoretical information about soil mass transport mechanisms and an overview on approved experiments, a series of parallel experiments with DKS-Permeameter is carried out. Focus of this Master`s thesis is an analysis of various problems of DKS-Permeameter applications concerning the present topic. Moreover the development of improvement potentials for the use of the test cells is investigated. Subsequently, the investigation of a chromium-contaminated soil of a former leather tannery, which has been designated as a contaminated site, is carried out. The aim of experiments is the presentation of emission curves for chromate as a function of diffusion. Finally, an attempt to reduce hexavalent chromium is conducted and the results achieved will be applied on the accomplishment of securing and remediation measures at the mentioned contaminated site.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>4</b>
1.1 Problemstellung .....	4
1.2 Zielsetzung .....	5
<b>2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>6</b>
2.1 Schwermetall Chrom.....	6
2.1.1 Eigenschaften von Chrom.....	6
2.1.2 Reduktion und Oxidation von Chrom in Böden.....	9
2.2 Stofftransportmechanismen im Boden.....	11
2.2.1 Diffusion.....	12
2.2.2 Konvektion.....	17
2.2.3 Retardation .....	24
2.2.4 Dispersion.....	30
2.3 Stofftransportgleichung.....	31
<b>3 DKS-PERMEAMETER.....</b>	<b>33</b>
3.1.1 Versuchszelle und Versuchsaufbau .....	35
3.1.2 Versuchsrandbedingungen .....	38
3.1.3 Allgemeine Versuchsdurchführung .....	39
<b>4 PRAKTISCHER TEIL.....</b>	<b>42</b>
4.1 Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien.....	42
4.1.1 Filterplatten .....	42
4.1.2 Mariottesche Flasche.....	44
4.1.3 Schlauchpumpe .....	45
4.1.4 Versuchslösungen .....	46
4.1.5 Feststoffproben.....	49
4.1.6 Photometer .....	52
4.2 Diffusionsversuche.....	55
4.2.1 Versuchsrandbedingungen .....	56

4.2.2	Durchführung der Diffusionsversuche .....	57
4.3	Reduktionsversuche .....	62
4.3.1	Versuchsrandbedingungen .....	62
4.3.2	Durchführung der Reduktionsversuche .....	63
4.4	Problemanalyse und Verbesserungspotentiale zum Einsatz der DKS- Permeameter .....	64
4.4.1	Problem 1: Geringe Durchlässigkeit der Filterplatten .....	64
4.4.2	Problem 2: Lufteinschlüsse im Permeameter .....	68
4.4.3	Problem 3: Ungleichmäßiges Anströmen der Strömungskammern .....	69
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>73</b>
5.1	Diffusionsversuche.....	73
5.1.1	Versuchsreihe A: Quarzsand .....	75
5.1.2	Versuchsreihe B: Chromkontaminierter Boden .....	78
5.2	Reduktionsversuche .....	81
5.2.1	Chrom(VI)-Konzentration .....	81
5.2.2	Sulfit-Konzentration.....	82
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION .....</b>	<b>83</b>
6.1	Diffusionsversuche.....	83
6.1.1	Durchlässigkeitsbeiwert .....	83
6.1.2	Emissionskurven.....	84
6.1.3	Diffusionskoeffizient.....	86
6.2	Reduktionsversuche .....	88
6.3	Verbesserungsmöglichkeiten in der Versuchsdurchführung .....	91
<b>7</b>	<b>AUSBLICK.....</b>	<b>92</b>
<b>8</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>93</b>
8.1	Literaturverzeichnis.....	93
8.2	Glossar .....	97
8.3	Abkürzungsverzeichnis .....	97
8.4	Tabellenverzeichnis .....	101
8.5	Abbildungsverzeichnis .....	102
<b>ANHANG A</b>	<b>.....</b>	<b>105</b>

---

**ANHANG B .....107**

**ANHANG C .....108**

**ANHANG D .....111**

# 1 Einleitung

Für den (Schad)-Stofftransport in der ungesättigten Bodenzone sind die Mechanismen Diffusion, Dispersion, Konvektion und Retardation (z.B. Sorption) maßgeblich von Bedeutung.

Während das Ausbreitungsverhalten von Schadstoffen in der gesättigten Zone (Grundwasser) sehr gut erforscht ist, gibt es für die ungesättigte Bodenzone nur wenige Modellberechnungen, die eine Gefährdungsabschätzung hinsichtlich des Emissionsverhaltens von Schadstoffen für einen langen Zeitraum (> 100 Jahre) ermöglichen.

Um eine Risikoabschätzung hinsichtlich einer Schadstoffausbreitung in der ungesättigten Bodenzone durchführen zu können, ist die Erforschung der relevanten Stofftransportmechanismen im Labormaßstab standort-, material- und stoffspezifisch erforderlich. Um die Standortverhältnisse einer Deponie oder Altlast möglichst real nachbilden zu können, müssen die Bodenproben im Laborversuch den gleichen physikalischen Randbedingungen ausgesetzt werden wie in situ (d.h. im ursprünglichen, eingebauten Zustand vor Ort).

Es existieren zwar bereits eine Vielzahl von Versuchstechniken zur Ermittlung der einzelnen Stofftransportmechanismen und der Bestimmung der jeweiligen Parameter, die zum Teil auch genormt sind, aber im sogenannten DKS-Permeameter (Diffusion-Konvektion-Sorption) können die Parameter zur Diffusion, Konvektion und Sorption in einem einzigen Versuch, d.h. an derselben Bodenprobe, ermittelt werden. Damit stellt die Versuchszelle, die am Lehrstuhl für Grundbau und Bodenmechanik der Ruhr-Universität Bochum mit dem Ziel, den Stofftransport durch mineralische Deponiebasisabdichtungen zu untersuchen, konstruiert wurde, eine einzigartige und innovative Entwicklung dar. Im DKS-Permeameter können die natürlichen Lagerungsbedingungen weitgehend real nachgebildet werden.

## 1.1 Problemstellung

Der im Rahmen der Masterarbeit zu untersuchende Boden stammt aus dem Untergrund einer ehemaligen, als Altlast ausgewiesenen, Ledergerberei. Durch die Verwendung von Chromgerbsäure am Produktionsstandort weist der Boden Kontaminationen mit Cr(VI) auf.

Chrom stellt grundsätzlich ein Schwermetall dar, das in Böden überwiegend in zwei Formen anzutreffen ist. Zum einen als dreiwertiges, unlösliches und wenig toxisches Chrom und zum anderen als sechswertiges, gut lösliches und hochtoxisches Chrom.

Als Sanierungsmaßnahme am Standort ist eine In-situ-chemische-Reduktion (ISCR) vorgesehen, um das hexavalente Chrom zu immobilisieren. Dabei wird Natriumdithionit als Reduktionsmittel mittels Lanzen in den Boden injiziert.

## 1.2 Zielsetzung

DKS-Permeameter befinden sich in einem frühen Stand der Wissenschaft. Ein Schwerpunkt der Masterarbeit ist deswegen die Problemanalyse der Anwendung und die Erarbeitung von Verbesserungspotentialen für den Einsatz der DKS-Permeameter generell und im Speziellen bezogen auf die vorliegende Aufgabenstellung.

Mit dieser Masterarbeit soll ein wesentlicher Forschungsbeitrag zum Diffusionsverhalten von Chrom im Boden geleistet werden. Es werden mehrere parallele Versuchsreihen durchgeführt. Dazu kommt zusätzlich zum Material aus dem Untergrund der ehemaligen Ledergerberei als Referenzmaterial Quarzsand zum Einsatz.

Als Versuchslösung wird dabei jeweils Natriumdichromat-Dihydrat verwendet. Neben der Ermittlung der Parameter Durchlässigkeitsbeiwert und Diffusionskoeffizient erfolgt im Zuge der Versuchsauswertung für den instationären Zustand (Konzentrationsänderungen unter Berücksichtigung der Zeitkomponente) auch eine graphische Darstellung in Form von Emissionskurven zum stoffspezifischen, kumulierten Masseaustrag.

Des Weiteren wird die Durchführung von Reduktionsversuchen mit Natriumdithionit am chromkontaminierten Boden realisiert. Diese Untersuchungen fließen in die Planungen für die Entwicklung von Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen für den mit Chrom kontaminierten Altstandort der ehemaligen Ledergerberei mit ein.

## 2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapiteln erfolgt zuerst ein kurzer Überblick über die Eigenschaften und die Toxizität des Schwermetalls Chrom. Des Weiteren wird auf das Verhalten von sechswertigem und dreiwertigem Chrom im Boden eingegangen.

Um zu einem besseren Verständnis über die Funktionsweise der DKS-Permeameter und die stattfindenden physikalischen Vorgänge bei den Versuchen zu gelangen, ist das Wissen über die Wirkungsweise von Stofftransportmechanismen in der ungesättigten Bodenzone erforderlich. Deshalb erfolgen im Anschluss an die Speziation des Chroms die Beschreibung der Stofftransportmechanismen und die Formulierung der Stofftransportgleichung. Des Weiteren werden gängige Versuchstechniken zur Ermittlung der Stofftransportparameter beschrieben.

### 2.1 Schwermetall Chrom

Als Schwermetalle werden grundsätzlich jene metallischen Elemente bezeichnet, die über eine Dichte von mehr als  $5,6 \text{ g/cm}^3$  verfügen. Schwermetalle befinden sich im Periodensystem in der 4. bis 6. Periode und können dem zufolge auch als Übergangsmetalle bezeichnet werden. [1, S. 294]

Schwermetalle werden im Boden angereicht und können nicht wieder entfernt oder mikrobiell abgebaut werden. Es kann jedoch eine Einbindung, d.h. Immobilisierung im Boden stattfinden. Schwermetalle können natürlicher Herkunft sein und durch Verwitterung und Vulkantätigkeiten entstehen. Sie können im Gegensatz dazu aber auch anthropogenen Ursprungs sein und bei Metallerzeugung und -verarbeitung, Kraftwerken und Kraftverkehr anfallen sowie in industriellen Emissionen, Industrie- und Siedlungsabfällen oder Pflanzenschutzmitteln und Futtermitteln vorhanden sein. [2, S. 48]

#### 2.1.1 Eigenschaften von Chrom

Chrom ist ein silberglänzendes Metall, das im reinen Zustand zäh sowie dehn- und schmiedbar, aber im verunreinigten Zustand spröde und hart ist. Chrom besitzt eine Dichte von  $7,14 \text{ g/cm}^3$ , einen Schmelzpunkt von  $1903 \text{ °C}$  und einen Siedepunkt von  $2640 \text{ °C}$ . [3, S. 1565]

Das Element kommt in der Natur ausschließlich in gebundener Form, vorwiegend als Chromeisenstein ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), vereinzelt auch als Chromocker ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) oder Rotbleierz ( $\text{PbCrO}_4$ ), vor. [3, S. 1562]

Chrom besitzt mit der Ordnungszahl 24 eine Atommasse von  $51,996 \text{ g/mol}$  und nimmt in der Häufigkeitsverteilung der Elemente im Erdkern den 7. Platz und in der Erdkruste den 21.

Platz ein. Das Element kommt in den Oxidationsstufen von  $-II$  bis  $+VI$  vor, von besonderer Bedeutung sind jedoch nur die Oxidationsstufen  $+III$  und  $+VI$ . [4, S. 2]

Als Rohstoff zur Erzeugung von Chrom und Chromverbindungen dient ausschließlich Chromeisenstein. Chrom findet unter anderem in der Chromgerberei seine Verwendung [3, S. 1563]

### 2.1.1.1 Toxizität von Chrom

Cr(III) stellt für Menschen und Tiere ein essentielles Spurenelement dar. Der menschliche Körper enthält ca. 5-20 mg Chrom und die tägliche Aufnahmedosis sollte etwa 50-200  $\mu\text{g}$  betragen. Cr(III) spielt im Glukosestoffwechsel eine wesentliche Rolle und ein Mangel führt zu Diabetes. Cr(III) ist in Wasser schwer löslich und damit weitgehend immobil. Es weist im Gegensatz zu Cr(VI) keine akute Toxizität auf und ist nur in hohen Dosen toxisch. Cr(VI) hingegen verfügt über eine hohe Mobilität und Bioverfügbarkeit und kann dadurch die Qualität von Trinkwasser und Bewässerungswasser erheblich beeinträchtigen. [4, S. 14-15] [5, S. 1-2]

Cr(VI) hat eine stark hautreizende Wirkung, kann Geschwüre hervorrufen oder allergische Reaktionen herbeiführen. Durch die Inhalation von Chromsäuredämpfen kann eine Perforation der Nasenscheidewand erfolgen. Desweiteren kann der Umgang mit Chrom oder Chromverbindungen zu Lungenkrebs oder Bronchialkarzinomen führen. Cr(VI) kann vom Darm gut aufgenommen werden und beschädigt dort nach dem Durchdringen der Zellwände den Zellkern. Durch das Binden an die DNA wird eine Veränderung der Erbsubstanz hervorgerufen, was zu einem unkontrollierten Zellwachstum und somit zu Krebs führen kann. [4, S. 15]

### 2.1.1.2 Chrom(VI)

Sechswertiges Chrom liegt in wässriger Lösung als  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  vor. Diese Spezies stehen miteinander im Gleichgewicht und zeigen eine Beeinflussung durch den pH-Wert und die gesamte Cr(VI)-Konzentration. Abbildung 1 zeigt, dass bei einem pH-Wert  $< 1$   $\text{H}_2\text{CrO}_4$  als dominierende Spezies auftritt. Im Bereich von pH-Werten zwischen 1 und 6,5 treten in Abhängigkeit von der Cr(VI)-Konzentrationen  $\text{HCrO}_4^-$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  als dominierende Spezies auf. Steigt der pH-Wert auf über 6,5 an, so dominiert  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Cr(VI) liegt in sauren Böden demnach vorwiegend als  $\text{HCrO}_4^-$  und in neutralen bis alkalischen Böden als  $\text{CrO}_4^{2-}$  vor. [5, S. 8]

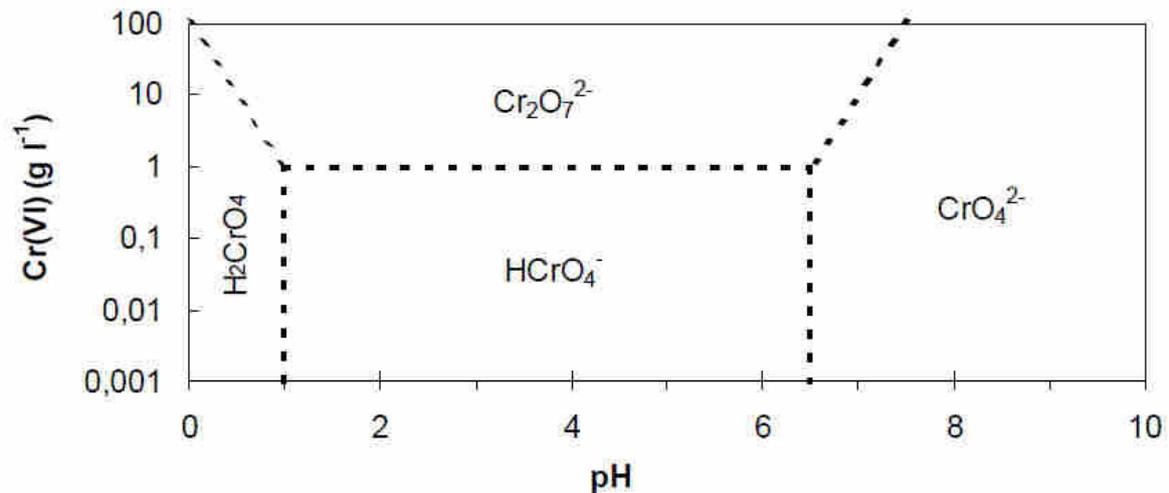


Abbildung 1: Cr(VI)-Spezies in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert und der gesamten Cr(VI)-Konzentration [5, S. 9]

Wie oben bereits angeführt, kommen sämtliche Cr(VI)-Spezies in der Lösungsphase entweder als Anionen oder als Säuren vor. Im sauren Bereich kann Cr(VI) deswegen adsorbiert werden. Da die Oberflächen der Bodenkolloide und die Cr(VI)-Spezies mit sinkendem pH-Wert verstärkt protoniert werden, kann eine zunehmende Adsorption an Fe(III)- und Al(III)-Oxiden und anderen Bodenkolloiden bei abnehmenden pH-Werten von 8 bis 3,5 festgestellt werden. Im basischen Bereich kann Cr(VI) nur schwach adsorbiert werden, was zu einer Steigerung der Mobilität führt. [5, S. 10 – 12]

### 2.1.1.3 Chrom(III)

Dreiwertiges Chrom kommt in pH-Bereichen unter 3,8 vorwiegend als  $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  (kurz formuliert:  $\text{Cr}^{3+}$ ) vor. Steigt der pH-Wert, werden nacheinander unterschiedliche Hydroxo-Komplexe gebildet. Im pH-Bereich zwischen 3,8 und 6,3 überwiegt  $\text{Cr(OH)}^{2+}$ .  $\text{Cr(OH)}_2^+$  ist die dominierende Spezies bei pH-Werten zwischen 6,3 und 6,5 und  $\text{Cr(OH)}_3$  bei pH-Werten zwischen 6,5 und 11,5. Im pH-Bereich über 11,5 liegt hauptsächlich  $\text{Cr(OH)}_4^-$  vor. Daraus lässt sich ableiten, dass dreiwertiges Chrom im Boden vorwiegend als  $\text{Cr(OH)}_2^+$  und  $\text{Cr(OH)}_3$  anzutreffen ist. (vgl. Abbildung 2) [5, S. 12]

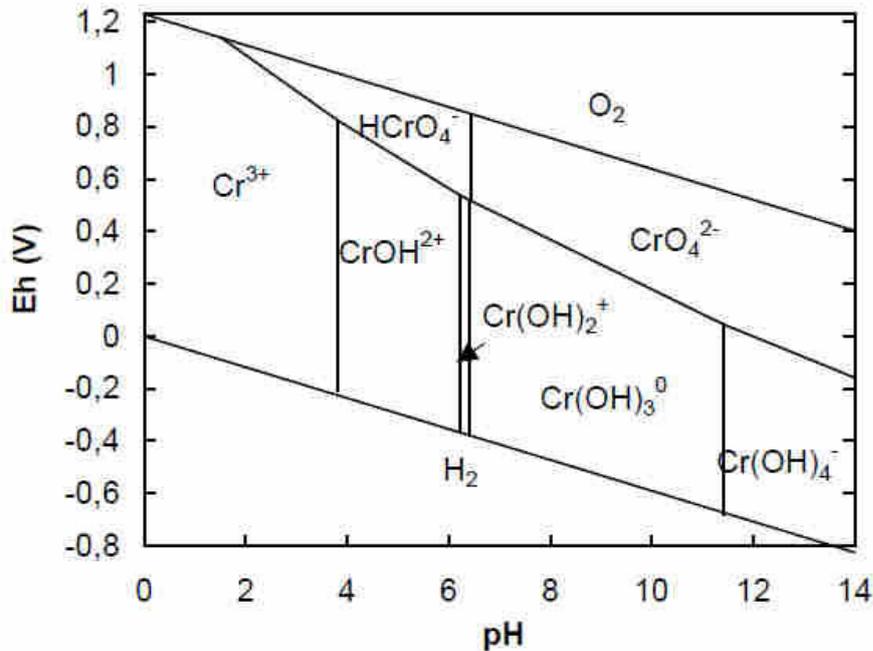


Abbildung 2: Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für das System Cr-O-H in wässriger Lösung in Abwesenheit von Komplexbildnern [5, S. 13]

Cr(III) wird aufgrund seiner kationischen Spezies im Vergleich zum anionischen Cr(VI) in Böden meist schneller und auch stärker an Tonminerale sowie Fe- und Mn-Oxide adsorbiert. Eine zunehmende Adsorption erfolgt mit steigenden pH-Werten von 4 bis 6. [5, S. 12]

### 2.1.2 Reduktion und Oxidation von Chrom in Böden

Im Boden können neben Adsorption bzw. Desorption und Lösungs- bzw. Fällungsvorgängen auch Redoxreaktionen stattfinden (vgl. Abbildung 3). Es kann sowohl zu einer Reduktion des sechswertigen Chroms, als auch zu einer Oxidation des dreiwertigen Chroms kommen. [4, S. 10]

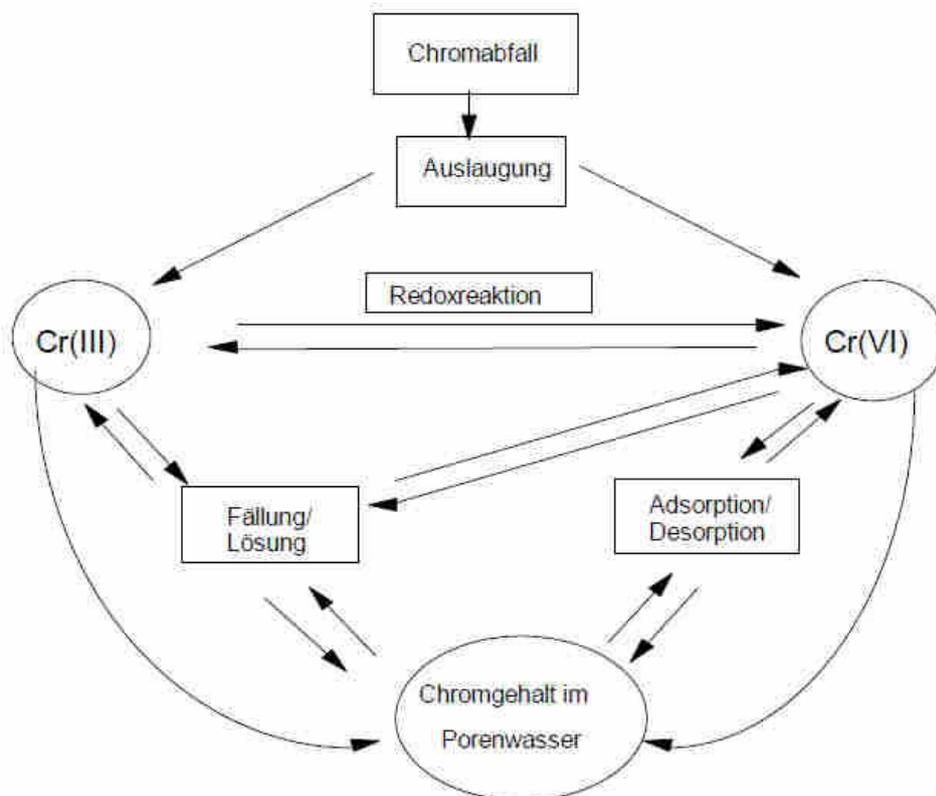
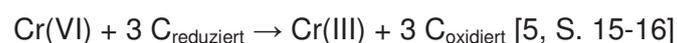


Abbildung 3: Chrom im Boden [4, S. 10]

Chrom(VI) kann durch organische Substanzen, zweiwertiges Eisen und Sulfid zu Chrom(III) reduziert werden. Die Reduktion findet unter Mitwirkung von Mikroorganismen statt und kann auf direkte Weise (Elektronendonator) oder indirekte Weise erfolgen. Die Redoxreaktion kann durch einige Tonminerale, Metalloxide, gelöste redox-aktive Metalle sowie durch Lichteinwirkung beschleunigt werden. [5, S. 14-15]

Da das Redoxpaar Cr(VI)-Cr(III) ein hohes Standardpotential aufweist, kann Cr(III) nur durch wenige natürlich vorkommende Stoffe zu Cr(VI) oxidiert werden. Im Prinzip kann die Oxidation nur durch Mn-Oxide erfolgen. Gelöster Sauerstoff spielt als Oxidationsmittel nur eine untergeordnete Rolle, da die Oxidation, wenn überhaupt, nur äußerst langsam vor sich geht. [5, S. 22]

Die folgende Reaktionsgleichung zeigt generalisiert den Verlauf der Cr(VI)-Reduktion durch organische Substanzen:



Die Stöchiometrie der Cr(III)-Oxidation durch Mn(III, IV)-Oxide lautet allgemein formuliert wie folgt:



## 2.2 Stofftransportmechanismen im Boden

Für den Transport gelöster Inhaltsstoffe in der ungesättigten Bodenzone sind folgende Prozesse maßgeblich von Bedeutung:

- Diffusion
- Konvektion (Advektion)
- Dispersion
- Retardation [6, S. 58-59]

Die Formulierung der mathematisch-physikalischen Grundlage der Diffusion wurde im Wesentlichen von dem Physiologen Fick (1855) vorgenommen. Er formulierte die beiden Fick'schen Gesetze, die generell besagen, dass der Transport gelöster Stoffe von Bereichen hoher Konzentration zu Bereichen niedriger Konzentration erfolgt. [7, S. 750] [8, S. 294]

Die Gleichung zur Beschreibung der Konvektion geht auf das von Darcy im Jahr 1865 veröffentlichte Gesetz zurück. Demnach ist die Konvektion die laminare Fließbewegung des Wassers in porösen Medien. [9, S. 463] [10, S. 329]

Als Dispersion wird jener Vorgang bezeichnet, bei dem sich gelöste Stoffe im unbelasteten Sickerwasser verteilen. Dabei erfolgt eine Aufspreizung durch verschiedene Fließwege. [6, S. 65]

Unter Retardation versteht man die Verzögerung des Stofftransports aufgrund biologischer, chemischer oder physikalischer Wechselwirkungen sowie des Stoffabbaus bzw. des radioaktiven Zerfalls. Die Sorption beschreibt dabei die Anlagerung eines Stoffes an einer Grenzfläche (Adsorption) bzw. die Einbindung eines Stoffes in eine Phase (Absorption). Sorptionsprozesse wirken bei vielen Kontaminationen retardierend, d.h. verzögernd auf die Schadstoffausbreitung. In natürlichen Böden findet der Vorgang der Adsorption vorwiegend an Tonmineralen, Eisen- und Manganoxiden, Eisenhydroxiden und organischen und amorphen Substanzen statt. Zur Beschreibung von Sorptionsvorgängen in Böden eignen sich die Henry-Isotherme (1903), die Langmuir-Isotherme (1918) und die Freundlich-Isotherme (1906). [6, S. 79] [11, S. 192] [12, S. 21]

Abbildung 4 zeigt schematisch die Mechanismen der Konvektion, Diffusion und Sorption sowie die entsprechenden Verteilungskoeffizienten und ihre Begründer.

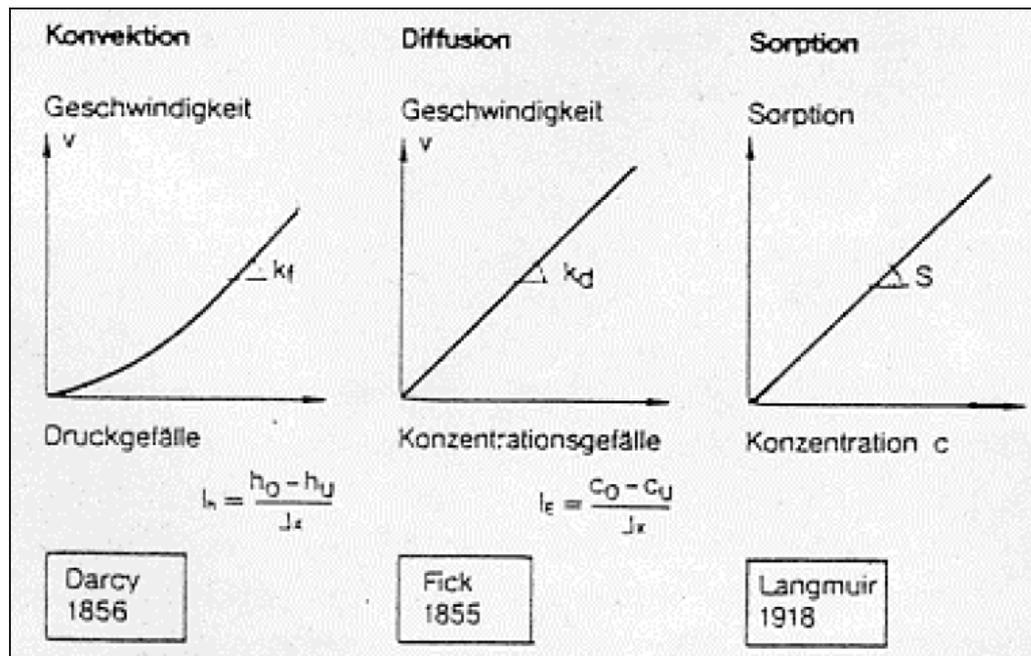


Abbildung 4: Stofftransportmechanismen, Verteilungskoeffizienten und Begründer [13, S. 22]

In den folgenden Abschnitten werden die Stofftransportmechanismen im Detail erläutert.

## 2.2.1 Diffusion

Bei der Diffusion in Böden erfolgt der Transport eines im Porenwasser gelösten Stoffes gegen einen Konzentrationsgradienten. Dies bedeutet, dass sich die Bewegung der Ionen und Moleküle von Bereichen hoher Konzentration zu Bereichen niedriger Konzentration ereignet. Der Vorgang der Diffusion beruht auf der Kollision zwischen Molekülen und Atomen. Von molekularer Diffusion wird gesprochen, wenn die Größe der gelösten Moleküle mit der Größe der Umgebungsmoleküle in etwa übereinstimmt. Brown'sche Molekularbewegung hingegen tritt auf, wenn ein deutlicher Größenunterschied zwischen den Teilchen besteht. [7, S. 750] [8, S. 294] [14, S. 188]

Die mathematische Formulierung des Stofftransports infolge Diffusion erfolgt durch die beiden Fick'schen Gesetze. Während das erste Fick'sche Gesetz die stationäre Diffusion beschreibt, die keine zeitliche Abhängigkeit aufweist, drückt das zweite Fick'sche Gesetz Konzentrationsänderungen unter Berücksichtigung der Zeitkomponente aus. Das in den Formeln 1 und 2 vorkommende negative Vorzeichen unterstreicht den oben beschriebenen Stofftransport in Richtung kleinerer Konzentrationen. [6, S. 59]

$$1. \text{ Fick'sches Gesetz} \quad \dot{m} = -D_m * \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

$$2. \text{ Fick'sches Gesetz} \quad \frac{dc}{dt} = -D_m * \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2)$$

$\dot{m}$	Massenstrom [kg/m <sup>2</sup> s]
$D_m$	molekularer Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
$c$	Stoffkonzentration [kg/m <sup>3</sup> ]
$\frac{dc}{dt}$	Konzentrationsgradient [kg/m <sup>3</sup> m]
$\frac{dc}{dt}$	Konzentrationsänderung mit der Zeit [kg/m <sup>3</sup> s] [6, S. 59]

Allgemein formuliert stellt der Diffusionskoeffizient  $D_m$  einen Parameter zur Beschreibung der Diffusionsgeschwindigkeit dar. Die Stokes-Einstein-Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen der Ionenbeweglichkeit, der Reibungskraft und dem Diffusionskoeffizienten her. Diese mathematische Beziehung lautet wie folgt:

$$\text{Stokes'sche Beziehung} \quad f = 6 * \pi * \eta * r \quad (3)$$

$$\text{Stokes-Einstein-Gleichung} \quad D_m = \frac{k * T}{f} \quad (4)$$

$$\text{Diffusionskoeffizient} \quad D_m = \frac{k * T}{6 * \pi * \eta * r} \quad (5)$$

f	Reibungskoeffizient
$\eta$	Viskosität [kg/ms]
r	Ionenradius [m]
k	Boltzmann Konstante [J/K] k= 1,38066 * 10 <sup>-23</sup> J/K
T	Temperatur [°C] [7, S. 750, 802]

Die Gleichungen 3 - 5 sind unabhängig von der Ladung der diffundierenden Moleküle und gelten daher auch für neutrale Teilchen. Tabelle 1 zeigt ausgewählte Werte für Diffusionskoeffizienten bei 25 °C in stark verdünnten wässrigen Lösungen. Die Diffusionskoeffizienten in der Tabelle reichen von 9,31\*10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s für Wasserstoff und 0,5216\*10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s für Saccharose (Kristallzucker). [7, S. 750, 802]

Tabelle 1: Diffusionskoeffizienten ausgewählter Kationen, Anionen und Moleküle bei 25 °C in stark verdünnten wässrigen Lösungen [7, S. 1060] [15, S. 226]

Diffusionskoeffizient D [ $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ]					
Kationen		Anionen		Moleküle	
K <sup>+</sup>	1,96	Cl <sup>-</sup>	2,03	H <sub>2</sub> O	2,26
H <sup>+</sup>	9,31	Br <sup>-</sup>	2,08	CH <sub>3</sub> OH	1,58
Na <sup>+</sup>	1,33	F <sup>-</sup>	1,46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,24
Zn <sup>2+</sup>	0,699	I <sup>-</sup>	2,05	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	0,5216
Pb <sup>2+</sup>	0,945	OH <sup>-</sup>	5,30		
Cu <sup>2+</sup>	0,713	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,07		
Cr <sup>3+</sup>	0,595	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,13		

Im Boden beeinflussen die Parameter Porenanteil und Porenstruktur den Diffusionskoeffizienten maßgeblich. Die gelösten Teilchen müssen bei der Diffusion im Boden den Porenkanälen um die Bodenpartikel folgen. Als Voraussetzung für erfolgreiche Bewegung gilt die Verbundenheit der Kanäle untereinander. Der effektive Diffusionskoeffizient berücksichtigt diese Komponenten unter Einführung des sogenannten Impedanzfaktors bzw. der Porosität, wobei hier die Unterscheidung zwischen transportwirksamer, effektiver Porosität und Gesteinsporosität vernachlässigt wird. [6, S. 60-63]

Dabei gilt:

$$D^* = \gamma_i * D_m \quad (6)$$

$$D^* = n * D_m \quad (7)$$

$D_m$  molekularer Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$D^*$  effektiver Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$\gamma_i$  Impedanzfaktor [-]

$n$  Porosität [-] [6, S. 60-61]

Der Impedanzfaktor fasst alle Faktoren zusammen, die die Diffusion behindern, und liegt beispielweise für Lockergestein im Bereich zwischen 0,3 und 0,5. Bei speziellen Dichtwandmassen für Deponieabdichtungen liegt der Wert für die empirische Konstante zwischen 0,002 und 0,03. Je niedriger also der Impedanzfaktor ist, desto langsamer geht die Diffusionsgeschwindigkeit vor sich. [6, S. 60]

In vielen Publikationen wird auch die Tortuosität zur Formulierung des effektiven Diffusionskoeffizienten verwendet.

$$D^* = D_m * \frac{n}{\tau^2} \quad (8)$$

$\tau$  ... Tortuosität [6, S. 61]

Die Tortuosität steht hier für die Verwundenheit der Porenkanäle untereinander und ist mathematisch ausgedrückt das Verhältnis der Länge des Porenkanals zur Kantenlänge des Gesteinsblocks.

$$\tau = \frac{l}{a} \quad (9)$$

l Länge eines Porenkanals

a Kantenlänge des Gesteinsblocks [6, S. 63]

Aufgrund teilweise erheblich unterschiedlicher Definitionen von Diffusionskoeffizienten sowie Impedanz und Tortuosität ist zur Vergleichbarkeit von wissenschaftlichen Berichten und Berechnungen eine vorhergehende detaillierte Begriffsdefinition notwendig. [6, S. 61]

### ➤ **Versuche zur Ermittlung des Diffusionsverhaltens**

Beim Transport eines gelösten Stoffes gegen einen Konzentrationsgradienten erfolgt eine Unterscheidung zwischen stationärer und instationärer Diffusion. Dementsprechend kann auch eine Unterteilung in zwei Versuchstypen zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten und des Diffusionsverhaltens vorgenommen werden:

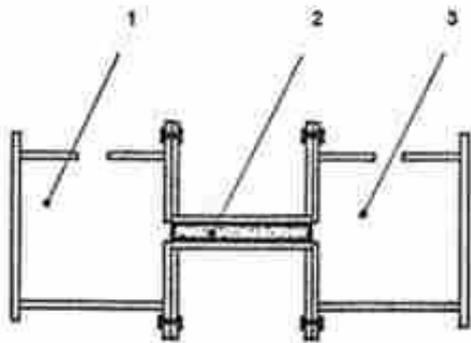
- Zelle für stationäre Diffusion
- Zelle für instationäre Diffusion [15, S. 228-232] [18, S. 10]

Im Folgenden werden die zwei Versuchstypen zur Ermittlung des Diffusionsverhaltens kurz erläutert.

#### • **Zelle für stationäre Diffusion**

Mit Hilfe von Versuchen zur stationären Diffusion kann der Stoffdurchgang durch eine Probe gemessen werden. Der für die Diffusion bedeutende Konzentrationsgradient wird durch unterschiedliche Konzentrationen in den Lösungen (z.B. destilliertes Wasser und eine definierte Versuchslösung) erzeugt. Der Diffusionskoeffizient kann über den Massentransport in einem definierten Zeitabstand direkt berechnet werden. Ein Beispiel für eine Versuchseinrichtung zur stationären Diffusion zeigt Abbildung 5. Die Zelle von Dutt und Low besteht aus einem Rohr, welches die Probe beinhaltet, und zwei Zylindern, welche mit der

Versuchslösung und dem destillierten Wasser gefüllt sind. Durch die Größe der Versuchszylinder werden konstante Konzentrationsrandbedingungen im Versuchsverlauf gewährleistet. [18, S. 10-11]

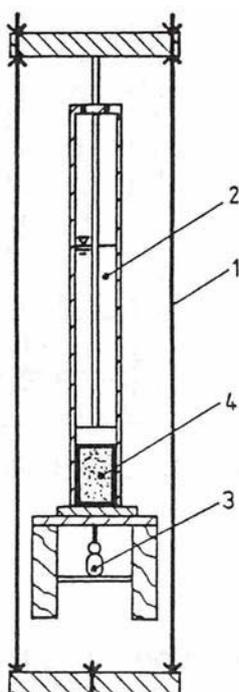


- 1 Versuchslösung
- 2 Probekörper
- 3 Probenflüssigkeit

Abbildung 5: Zelle für stationäre Diffusion nach Dutt und Low [18, S. 12]

- **Zelle für instationäre Diffusion**

Die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten erfolgt bei der instationären Diffusion nach dem 2. Fick'schen Gesetz. Aus der Porenwasserkonzentrationsverteilung am Versuchsende kann der Koeffizient iterativ berechnet werden. Abbildung 6 zeigt ein Beispiel einer Zelle für den instationären Zustand. Die belastete Bodenprobe wird hier von oben mit der Versuchslösung beaufschlagt und an der Unterseite wird die durchfließende Flüssigkeit gesammelt. [18, S. 11-13]



- 1 Belastungseinheit
- 2 Versuchslösung
- 3 Auffangbehälter
- 4 Probekörper

Abbildung 6: Zelle für instationäre Diffusion nach Rowe [18, S. 13]

## 2.2.2 Konvektion

Im Allgemeinen beschreibt Konvektion den Transport von Wärme oder Stoffen durch ein Trägermedium, welches entweder Wasser oder Luft sein kann. Im Jahr 1856 formulierte Henry Darcy Gesetzmäßigkeiten für die Bewegung von Grundwasser im Boden. Er beschrieb den Zusammenhang zwischen Filtergeschwindigkeit und dem Gefälle der Standrohrspiegelhöhe, wonach diese direkt proportional zueinander stehen. [10, S. 329-335]

Abbildung 7 zeigt den Strömungsvorgang in einer Bodenprobe und dient als Grundlage für die Formeln 10 - 12.

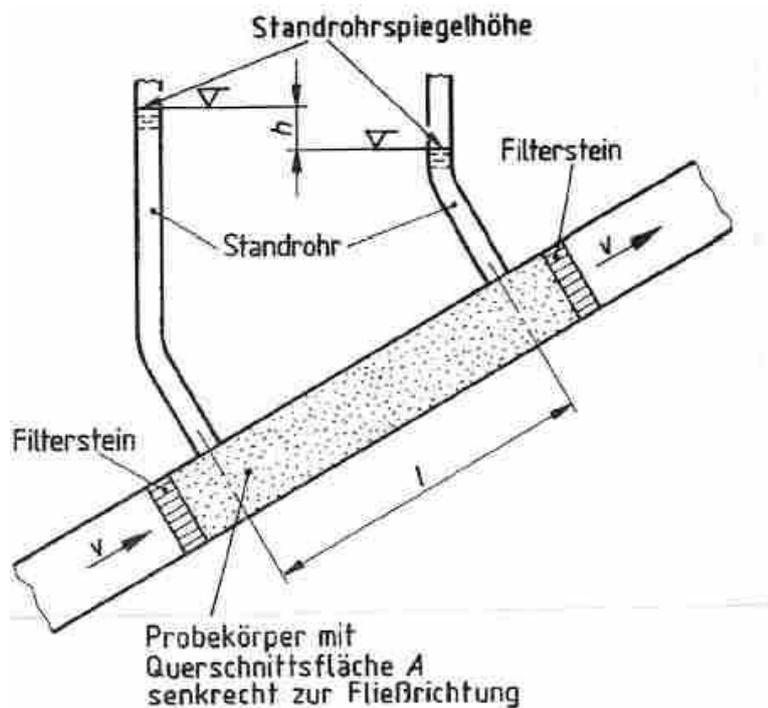


Abbildung 7: Strömungsvorgang in einer Bodenprobe [16, S. 2]

Das Gesetz von Darcy lautet folgendermaßen:

$$v_f = k_f \cdot i \quad (10)$$

$v_f$	Filtergeschwindigkeit [m/s]
$k_f$	Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
$i$	hydraulischer Gradient [-] [6, S. 40]

Die Filtergeschwindigkeit ist dabei definiert durch den Quotienten aus dem Durchfluss und dem zugehörigen durchströmten Flächenquerschnitt. Der Durchfluss ist jenes Wasservolumen, das einen bestimmten Flächenquerschnitt eines Probenkörpers in einer definierten Zeit durchströmt.

$$v_f = \frac{Q}{A} \quad (11)$$

Q Durchfluss [m<sup>3</sup>/s]

A Flächenquerschnitt [m<sup>2</sup>] [6, S. 40]

Als hydraulischer Gradient oder hydraulisches Gefälle wird der Quotient aus dem hydraulischen Höhenunterschied  $\Delta h$  und der durchströmten Länge  $\Delta x$  bezeichnet.

Hydraulischer Gradient 
$$i = \frac{\Delta h}{\Delta x} \quad (12)$$

$\Delta h$  hydraulischer Höhenunterschied [m]

$\Delta x$  durchströmte Länge [m] [6, S. 40]

Durchlässigkeitsbeiwerte größer  $10^{-2}$  m/s gelten als sehr stark durchlässig, Materialien mit einer Durchlässigkeit kleiner  $10^{-8}$  m/s werden hingegen als sehr schwach durchlässig bezeichnet. Dabei muss auch berücksichtigt werden, dass die Durchlässigkeit teilgesättigter Böden im Vergleich zur Durchlässigkeit gesättigter Böden stets kleiner ist. (vgl. Tabelle 2) [16, S.2-3]

Tabelle 2: Durchlässigkeitsbeiwerte nach DIN 18130 [16, S.3]

Durchlässigkeit	$k_f$ - Wert [m/s]
sehr stark durchlässig	$> 10^{-2}$
stark durchlässig	$10^{-2} - 10^{-4}$
durchlässig	$10^{-4} - 10^{-6}$
schwach durchlässig	$10^{-6} - 10^{-8}$
sehr schwach durchlässig	$< 10^{-8}$

Über die Porosität kann eine Beziehung zwischen Filtergeschwindigkeit und Porengeschwindigkeit aufgestellt werden. Als Voraussetzung gilt die Durchströmung des gesamten Porenraums. [10, S. 329]

$$v_f = v_p * n \quad (13)$$

$v_p$  Porengeschwindigkeit [m/s]

n Porosität [-] [10, S. 329]

Im Boden erfolgt der Stofftransport mit der sogenannten Abstandsgeschwindigkeit, die im Gegensatz zur Filtergeschwindigkeit und Porengeschwindigkeit die effektive Porosität des Materials berücksichtigt. Die Abstandsgeschwindigkeit ist demnach höher als die Filtergeschwindigkeit. [6, S. 64]

$$v_a = \frac{v_f}{n_{eff}} = \frac{k_f * i}{n_{eff}} \quad (14)$$

$v_a$  Abstandsgeschwindigkeit [m/s]

$n_{eff}$  effektive Porosität [-] [6, S. 64]

Tabelle 3 beinhaltet eine Auflistung von Anhaltswerten zu Porosität, effektiver Porosität und Durchlässigkeit verschiedener Lockergesteine. [6, S. 64]

Tabelle 3: Anhaltswerte für Porosität, effektive Porosität und Durchlässigkeitsbeiwerte verschiedener Lockergesteine [6, S. 42]

Gestein	Porosität n	Effektive Porosität $n_{eff}$	$k_f$ - Wert [m/s]
Sandiger Kies	0,25 – 0,35	0,20 – 0,25	$3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$
Kiesiger Sand	0,28 – 0,35	0,15 – 0,20	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$
Mittlerer Sand	0,30 – 0,38	0,10 – 0,15	$4 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$
Schluffiger Sand	0,33 – 0,40	0,08 – 0,12	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$
Sandiger Schluff	0,35 – 0,45	0,05 – 0,10	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$
Toniger Schluff	0,40 – 0,55	0,03 – 0,08	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-8}$
Schluffiger Ton	0,45 – 0,65	0,02 – 0,05	ca $10^{-8}$

### ➤ Versuche zur Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes

Die Versuchsdurchführung zur Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes sowie die Anforderungen an die Prüfgeräte werden durch die DIN 18130 „Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts, Teil 1: Laborversuche“ geregelt. Grundsätzlich kann die Durchführung der Versuche mit konstantem oder mit veränderlichem hydraulischen Gefälle erfolgen. Als konstant gilt das hydraulische Gefälle, wenn sich die Standrohrspiegelhöhen

des in die Probe einfließenden Wassers und des aus der Probe ausfließenden Wassers während der Messung nicht erheblich ändern. Ein veränderliches hydraulisches Gefälle eignet sich besonders für die Untersuchung feinkörniger Böden und kann durch eine Wassersäule in einem Standrohr erzielt werden. Die im Laufe des Versuches abnehmende Spiegelhöhe wird dabei in definierten Zeitabständen gemessen. [15, S. 132-133] [16, S. 5-6]

Die Berechnung des Durchlässigkeitsbeiwertes erfolgt bei konstantem hydraulischen Gefälle nach folgender Formel:

$$k_f = \frac{Q * l}{A * h} \quad (15)$$

$k_f$	Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
$Q$	Durchfluss [m <sup>3</sup> /s]
$l$	durchströmte Länge [m]
$A$	Querschnittsfläche des Probenkörpers [m <sup>2</sup> ]
$h$	hydraulischer Höhenunterschied [m] [16, S. 16]

Bei Versuchen mit veränderlichem hydraulischem Gefälle ergibt sich der Durchlässigkeitsbeiwert aus folgender Formel:

$$k_f = \frac{a * l_o}{A * t} \ln \frac{h_1}{h_2} \quad (16)$$

$k_f$	Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
$a$	Querschnittsfläche des Standrohrs [m <sup>2</sup> ]
$l_o$	Mächtigkeit des Probenkörpers [m]
$A$	Querschnittsfläche des Probenkörpers [m <sup>2</sup> ]
$t$	Messzeitspanne [s]
$h_1$	Wasserspiegelhöhe im Standrohr bei Versuchsbeginn [m]
$h_2$	Wasserspiegelhöhe im Standrohr bei Versuchsende [m] [16, S. 16]

Zur Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes werden in der DIN 18130 vier unterschiedliche Versuchsmethoden beschrieben:

- Untersuchung im Kompressions-Durchlässigkeitsgerät mit statischer Belastung des Probekörpers
- Untersuchung im Versuchszylinder mit Standrohren
- Untersuchungen in der Triaxialzelle

- Untersuchung im Versuchszylinder [16, S. 8]

Im folgenden Abschnitt erfolgt ein Überblick über die einzelnen Versuchsmethoden.

- **Untersuchung im Kompressions-Durchlässigkeitsgerät mit statischer Belastung des Probekörpers**

Die Versuchsanordnung (vgl. Abbildung 8) eignet sich besonders für feinkörnige Böden, wie Tone und Schluffe, und wird mit veränderlichem hydraulischem Gefälle ausgeführt. Das Kompressions-Durchlässigkeitsgerät wird so an ein Standrohr angeschlossen, dass die Durchströmung der Probe mit entlüftetem Wasser von unten nach oben erfolgt. Nach der Konsolidierung des eingebauten Probekörpers durch Aufbringen einer senkrechten statischen Belastung über die Kopfplatte sowie dem Füllen des Standrohrs kann die Durchströmung der Probe gestartet werden. Durch das Messen des Absinkens des Standrohrwasserspiegels in definierten Zeitabständen kann der Durchlässigkeitsbeiwert bestimmt werden. [16, S. 8-9]

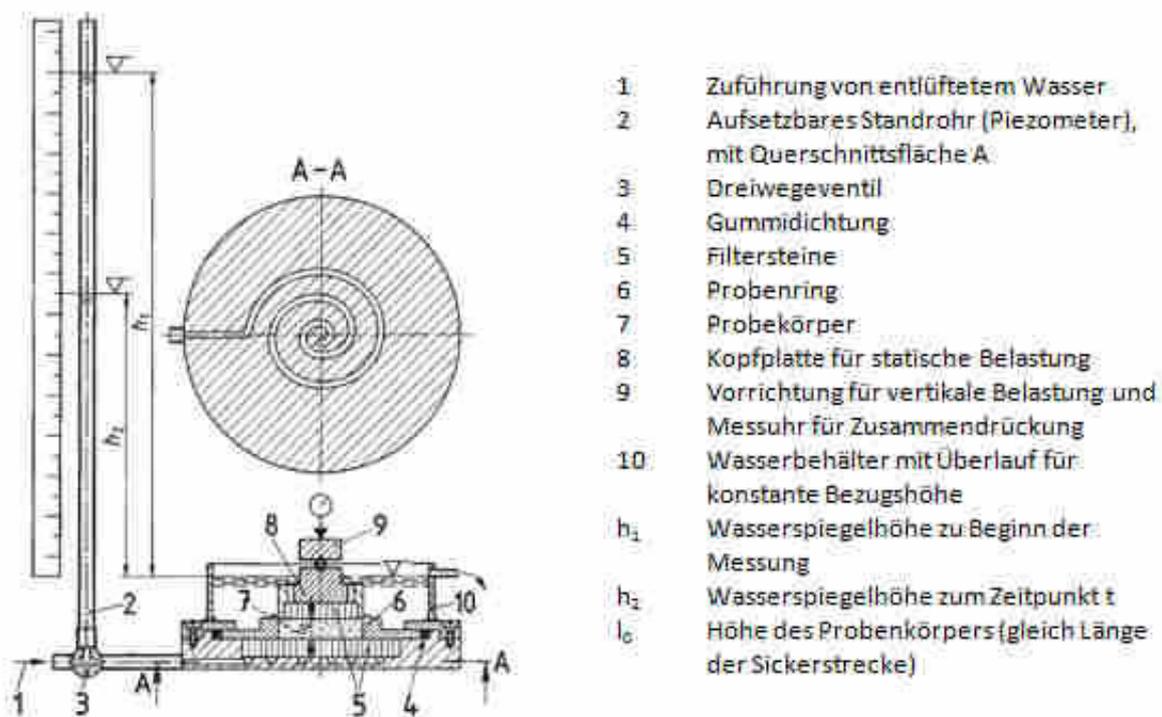


Abbildung 8: Versuchsanordnung für ein Kompressions-Durchlässigkeitsgerät [16, S. 9]

- **Untersuchung im Versuchszylinder mit Standrohren**

Bei dieser Versuchsanordnung (vgl. Abbildung 9) gilt das hydraulische Gefälle als konstant und die Verwendung ist auf Sande, Kiese bzw. Sand-Kies-Gemische ausgelegt. Die Probe wird nach der Trocknung und Homogenisierung in den Versuchszylinder, an dem daraufhin die Standrohre angeschlossen werden, eingebaut. Anschließend wird der Schlauch vom

oberen Ausfluss am Überlauf U befestigt. Durch Veränderungen an der Höhe des Überlaufes kann das angestrebte hydraulische Gefälle eingestellt werden. Vor Beginn des eigentlichen Versuches wird zuerst die Schlauchklemme vor dem Überlauf O so weit geöffnet, dass das zuvor entlüftete Wasser über den Überlauf auslaufen kann. Anschließend wird die unmittelbar vor dem Versuchszylinder situierte Schlauchklemme geöffnet. Im Laufe des Versuches ist zu beachten, dass ständig Wasser über den Überlauf abfließt. Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Piezometer wird die Klemme noch einmal geschlossen. Die Piezometer sind betriebsbereit, wenn die Wasserspiegel in ihnen gleich hoch wie der Unterwasserspiegel (vgl. Abbildung 9, Nummer 4) sind. Nach dem abermaligen Öffnen der Schlauchklemme kann dann der Durchlässigkeitsbeiwert durch Messen der aufgefangenen Wassermenge im Messzylinder in definierten Zeitabständen ermittelt werden. [16, S. 10-12]

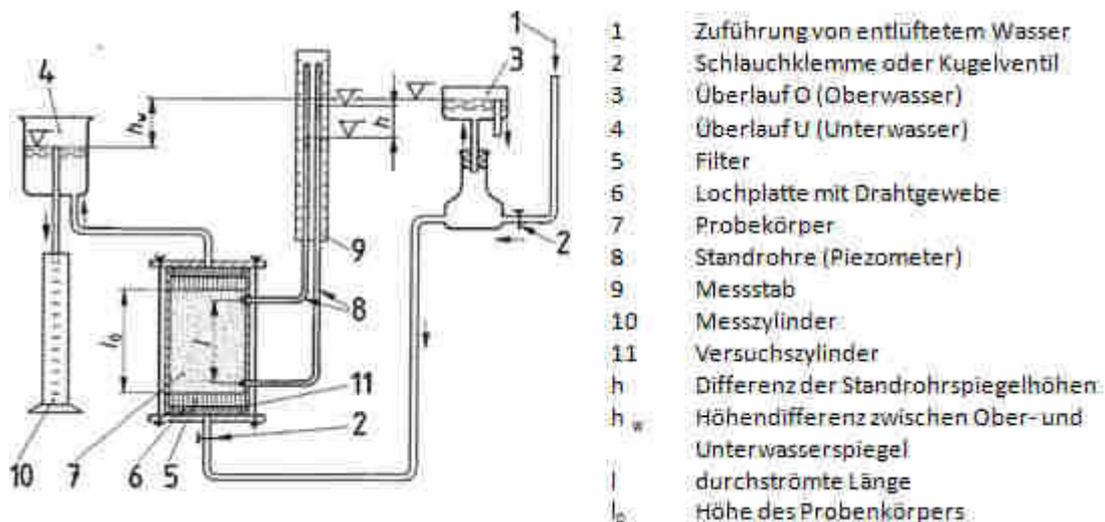


Abbildung 9: Versuchsanordnung für Versuche mit Standrohren [16, S. 11]

### • Untersuchung in der Triaxialzelle

Diese Versuchsanordnung (vgl. Abbildung 10) entspricht einem Versuch mit konstantem hydraulischem Gefälle und eignet sich für Böden mit Durchlässigkeitsbeiwerten  $< 10^{-5}$  m/s. Das Versuchsgerät ermöglicht die Erzeugung eines Wasserdruckes in der Zelle. Die Probe wird nach unten und oben von Filtersteinen abgegrenzt und seitlich von einer Gummihülle umgeben. Die Hülle steht während des Versuches unter einem stetigen Druck, der im Vergleich zum Oberwasserdruck höher ist. Die Durchströmung der Probe erfolgt von unten nach oben. Nach dem Entlüften der Verbindungsleitungen und des Versuchsgerätes durch das Öffnen des Ventils 14.4. (vgl. Abbildung 10) und der Verbindungsleitung zur Versuchszelle sowie der Sättigung der Filtersteine, werden alle Ventile vor dem Probeneinbau noch einmal geschlossen. Nach dem Einbau der Probe in das Versuchsgerät wird der Zelldruck aufgebracht. Anschließend wird das Ventil 14.3. versperrt und das Ventil

14.2 geöffnet. Die nun in den Probenkörper einströmende Wassermenge wird mit Hilfe der Burette und die ausströmende Wassermenge unter Zuhilfenahme des Messzylinders ermittelt. Der Durchlässigkeitsbeiwert kann über den Durchfluss und das hydraulische Gefälle errechnet werden, sobald die ein- und ausfließenden Wassermengen konstant sind. [16, S. 12-13]

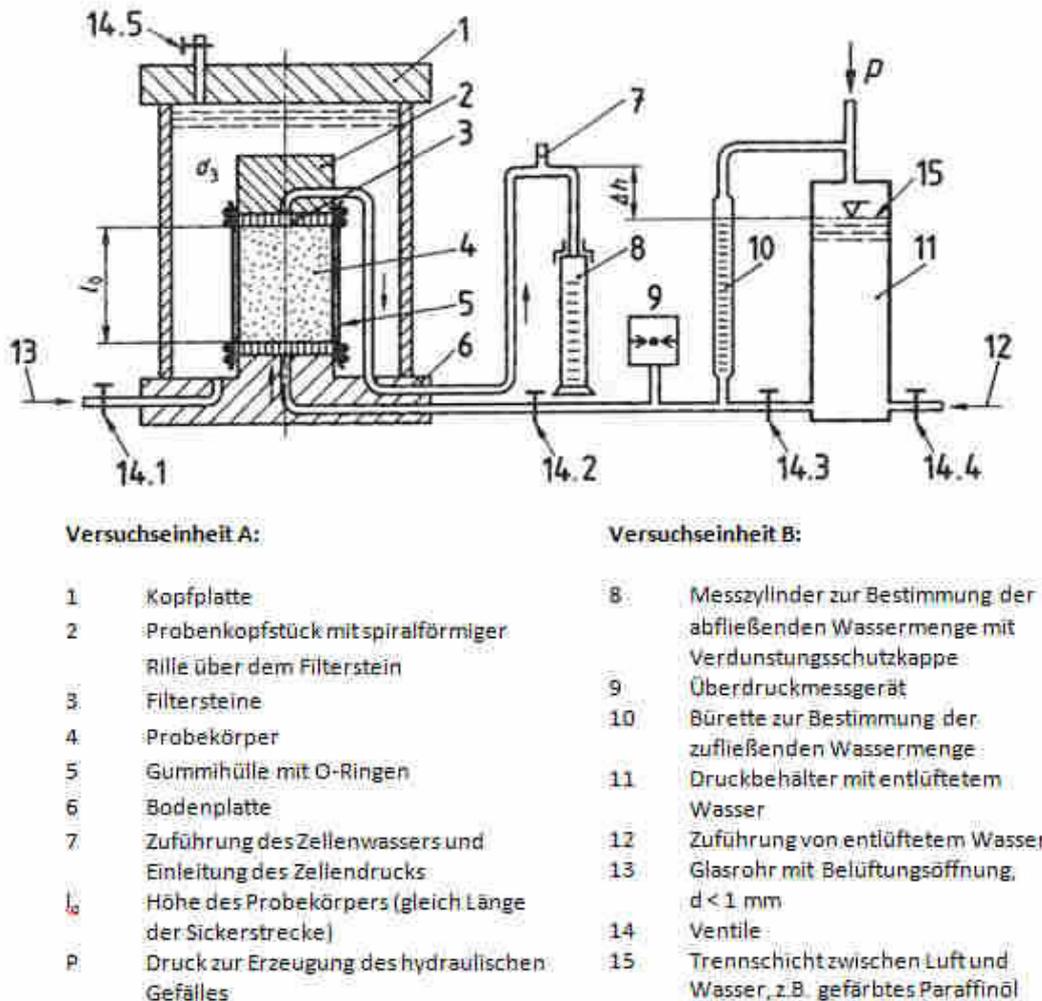


Abbildung 10: Versuchsanordnung für Versuche in der Triaxialzelle [16, S. 13]

### • Untersuchung im Versuchszylinder

Diese Versuche eignen sich für Tone und Schluffe (feinkörnige Böden) und entsprechen der Versuchsanordnung in Abbildung 11. Die Bodenprobe wird wahlweise in den Versuchszylinder eingebaut oder gleich in dem Ausstechzylinder, mit dem sie entnommen wurde, in den Versuchsstand eingebracht. Die Zylinder werden mit Platten, die anschließend gegeneinander verspannt werden, abgedeckt. Durch die Filterplatten in der Kopf- und Fußplatte kann Wasser in die Probe ein- und austreten. Zur Vorbereitung des Versuchs werden sämtliche Vorrichtungen zur Entfernung von Luftpneinschlüssen mit entlüftetem Wasser durchströmt. Die Ventile zwischen den Burettten werden geschlossen und durch den

Druckregler auf das Oberwasser kann die gewünschte Druckdifferenz eingestellt werden. Der Versuch wird gestartet, indem die Ventile wieder geöffnet werden. Die ein- und ausströmenden Wassermengen werden an den Büretten abgelesen, sobald diese konstant sind, kann der Durchlässigkeitsbeiwert unter Berücksichtigung des veränderlichen hydraulischen Gefälles ermittelt werden. [16, S. 14-16]

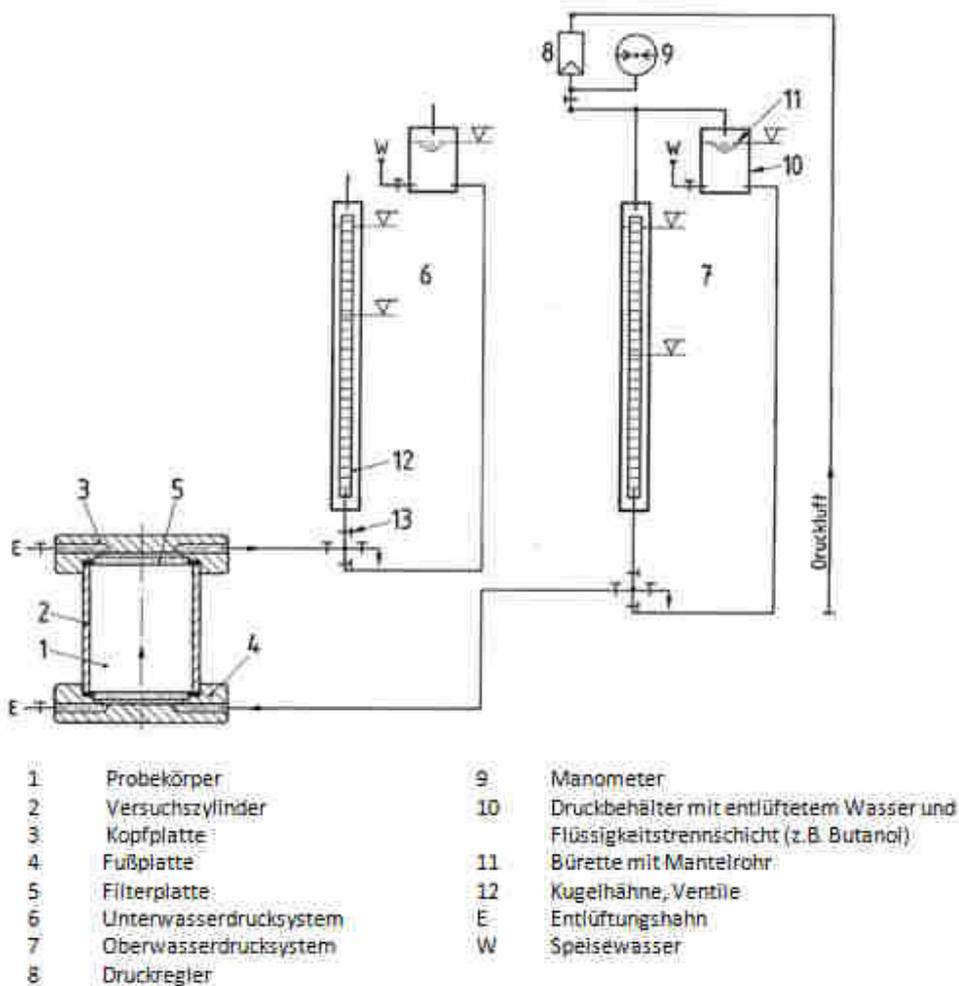


Abbildung 11: Versuchsanordnung für die Untersuchung im Versuchszylinder [16, S. 15]

### 2.2.3 Retardation

Retardation ist ein Sammelbegriff für die Verzögerung des Stofftransports aufgrund biologischer, chemischer oder physikalischer Wechselwirkungen sowie des Stoffabbaus bzw. des radioaktiven Zerfalls. Mögliche chemische Prozesse sind Ionenaustausch, Fällung, Oxidation bzw. Reduktion sowie Sorption bzw. Desorption. Biologische Abbauvorgänge können sowohl aerob als auch anaerob ablaufen. Es muss dabei zwischen konservativen und nicht konservativen Stoffen unterschieden werden. Während konservative Stoffe, wie z.B. das Chlorid-Ion, keine Wechselwirkungen mit den Materialien im Untergrund aufweisen, unterliegen nicht konservative Stoffe biologischen, chemischen, physikalischen und radioaktiven Reaktionen. [6, S. 58, 79]

Im folgenden Abschnitt wird auf das Phänomen Sorption detaillierter eingegangen, da dieser Prozess für viele Kontaminationen von großer Wichtigkeit ist. [6, S. 79]

### 2.2.3.1 Sorption

Unter Sorption versteht man die Anlagerung eines Stoffes an einer Grenzfläche (Adsorption) bzw. die Einbindung eines Stoffes in eine Phase (Absorption). Sorptionsprozesse wirken bei vielen Kontaminationen retardierend, d.h. verzögernd auf die Schadstoffausbreitung. Die Vorgänge sind bei geringen Bindungsenergien reversibel, d.h. es findet die sogenannte Desorption statt. Der absorbierende bzw. adsorbierende Stoff kann entweder eine feste oder flüssige Phase sein und wird als Absorbens bzw. Adsorbens bezeichnet. Der eingebundene Stoff wird Absorptiv, der angelagerte Stoff Adsorptiv genannt. In natürlichen Böden erfolgt der Vorgang der Adsorption überwiegend an Tonmineralen, Eisen- und Manganoxiden, Eisenhydroxiden und organischen und amorphen Substanzen. [6, S. 79] [12, S. 21] [18, S. 27] [19, S. 290, 546]

- **Absorption**

Absorption beschreibt Vorgänge, bei denen Atome, Moleküle und Ionen in einer anderen Phase aufgenommen werden und sich dort homogen verteilen. Es handelt sich hier, im Gegensatz zur Adsorption, um keine Anlagerung an der Oberfläche, sondern um eine Aufnahme im freien Volumen des absorbierenden Stoffes. [20, S. 7]

- **Adsorption**

Unter Adsorption werden Prozesse verstanden, bei denen Stoffe an den Grenzflächen zwischen zwei Phasen angereichert werden. [6, S. 79]

Der Bedeckungsgrad  $\Theta$  dient als Maß für die Adsorption:

$$\Theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsstellen}} \quad (17)$$

Es wird grundsätzlich zwischen zwei Arten der Adsorption unterschieden. Unter der physikalischen Adsorption (Physisorption) wird die Anlagerung durch die Van-der-Waals-Wechselwirkungen, welche zwar sehr schwach sind, aber eine große Reichweite besitzen, verstanden. Bei der chemischen Adsorption (Chemisorption) werden die Moleküle durch eine chemische Bindung, meist eine kovalente Bindung, festgehalten. Während die Physisorption durch die Ladung, die Dispersionswirkung und die Größe der Oberfläche beeinflusst wird, ist die Chemisorption vom Aufnahmevermögen des Adsorbens bzw. dem verfügbaren Porenraum abhängig. Zur Erreichung hoher Sorptionskapazitäten sind feinkörnige Materialien besonders geeignet, da sie eine große spezifische Oberfläche aufweisen. [7, S. 930] [21, S. 9]

Bei der Aufstellung von Gleichungen zur Kinetik von Reaktionen kommen **Adsorptionsisothermen** zum Einsatz. Das Gleichgewicht zwischen adsorbierter und gelöster Substanz wird dabei über die als Isotherm bezeichnete Funktion  $f(c)$  ausgedrückt. [6, S. 80] [22, S. 9-10]

Dabei gilt:

$$s = f(c) \quad (18)$$

$s$  sorbierte Lösungssubstanz je Bodeneinheit [kg/kg]

$f(c)$  Isotherme [6, S. 80]

Zur Beschreibung von Sorptionsvorgängen in Böden (Beschreibung von  $f(c)$ ) eignen sich sowohl die Langmuir-Isotherme als auch die Freundlich-Isotherme. Bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen kann zudem die Henry-Isotherme zur Charakterisierung herangezogen werden, da die Sorption hier annähernd linear verläuft. [20, S. 11]

Für die Langmuir-Isotherme werden folgende Annahmen getroffen:

- Die Adsorption findet in einer einzelnen molekularen Schicht statt.
- Alle Sorptionsstellen sind gleichwertig und die Oberfläche ist ideal glatt.
- Die Fähigkeit eines Moleküls, sich an eine Stelle zu binden, ist unabhängig von der Besetzung benachbarter Bindungsstellen. [7, S. 931]

Langmuir-Isotherme 
$$s = \frac{f_s * b * c}{1 + f_s * c} \quad (19)$$

$s$  sorbierte Lösungssubstanz je Bodeneinheit [kg/kg]

$c$  Lösungskonzentration [kg/m<sup>3</sup>]

$b$  empirische Sorptionsmenge (höchstmögliche Konzentration, die vom Adsorbens aufgenommen werden kann) [kg/kg]

$f_s$  empirische Konstante [m<sup>3</sup>/kg] [20, S. 11]

Die Freundlich-Isotherme folgt einem logarithmischen Zusammenhang:

Freundlich-Isotherme 
$$s = k_f * c^{n_f} \quad (20)$$

$k_f$  Freundlich-Verteilungskoeffizient [1/kg]

$n_f$  Freundlich-Gleichgewichtskonstante [-] [6, S. 81]

Bei den Isothermen nach Henry herrscht zwischen der Beladung des Sorbens und der Lösungskonzentration im Gleichgewicht ein linearer Zusammenhang:

$$s = k_h * c \quad (21)$$

$k_h$  Henry-Verteilungskoeffizient [1/kg] [20, S. 10]

Während sich die Langmuir-Isotherme vor allem für die Beschreibung der Sorption infolge Kationenaustausch eignet, beschreibt die Freundlich-Isotherme Sorptionsprozesse bei organischen Substanzen, da sie kein Sorptionsmaximum anstrebt und die Anlagerungen in mehreren Schichten zulässt. Bei geringen Konzentrationen erfolgt eine Annäherung der Isotherme an die lineare Sorption (Henry-Isotherme). Abbildung 12 zeigt den Verlauf der linearen Sorption sowie die Langmuir- und Freundlich-Isotherme. [6, S. 80] [7, S. 936] [18, S. 27-28] [20, S. 10-12]

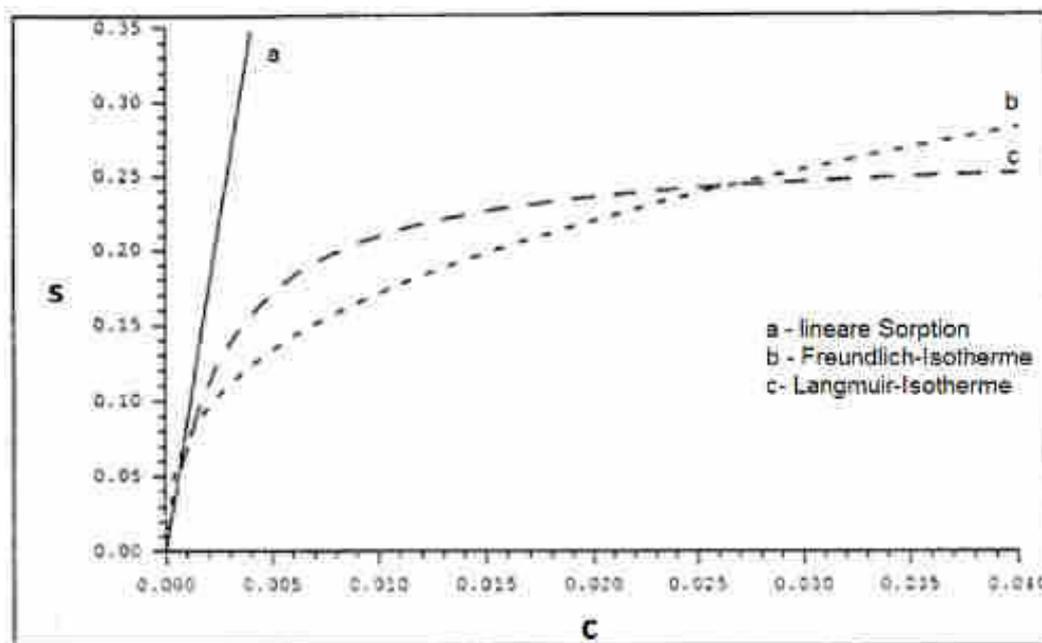


Abbildung 12: Sorptionsisotherme [23, S. 16]

### ➤ Versuche zur Ermittlung der Sorptionsisotherme

Versuche zur Ermittlung der Sorptionseigenschaften beruhen auf den Prinzipien der Elution bzw. Extraktion. Elution beschreibt dabei das Auslaugen einer Feststoffprobe mit wässrigen Lösungen. Demgegenüber stehen die Extraktion und der Aufschluss. Extraktion findet mit organischen Lösungsmitteln zur Ermittlung bestimmter organischer Komponenten statt. Der Aufschluss wird im Gegensatz dazu z.B. mit konzentrierter Säure durchgeführt und dient zur Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes der Probe. [24, S. 1]

Grundsätzlich kann zwischen Batchtests und Säulenversuchen unterschieden werden. Sorptionsisotherme können mit dem Wissen über das Diffusionsverhalten des zu untersuchenden Bodens aber auch aus den Ergebnissen von Diffusionsversuchen ermittelt werden:

„Die Berechnung der Sorptionsparameter erfolgt dann iterativ über den Vergleich von Emissionskurven oder Porenwasserkonzentrationen mit berechneten Verläufen.“ [18, S. 15]

Emissionskurven stellen generell den Stoffdurchgang der Versuchssubstanzen durch die Probe dar und werden über die Konzentration und das Volumen der Probenflüssigkeiten bestimmt. [18, S. 66]

Abbildung 13 zeigt die Einteilung der Versuche zur Ermittlung der Sorptionseigenschaften in Batchtests und Säulenversuche. [25, S. 17]

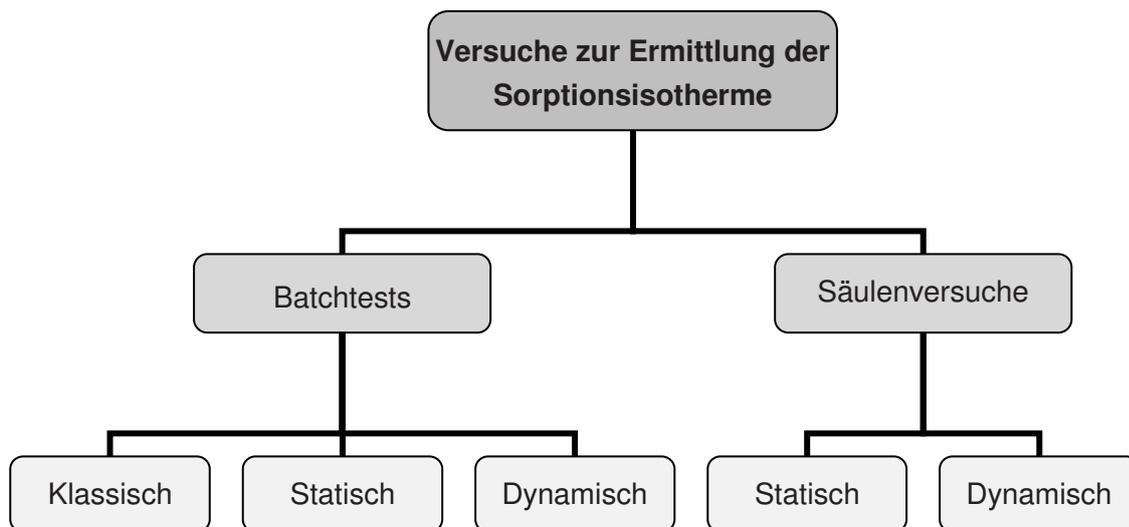


Abbildung 13: Einteilung der Versuche zur Ermittlung der Sorptionseigenschaften

Im folgenden Abschnitt wird die Untersuchung von Bodenproben mittels Batchtests, Säulenversuchen und sequentieller Extraktion näher erläutert.

- **Batchtests**

Eine generelle Unterscheidung der Batchtests kann über den Bewegungszustand der Feststoffphase bzw. der Fluidphase vorgenommen werden. In Tabelle 4 erfolgt die Auflistung der unterschiedlichen Batchtest mit den charakteristischen Merkmalen der beiden Phasen. [25, S. 21]

Tabelle 4: Einteilung der Batchtests [25, S. 21]

Bezeichnung	Zusatzbezeichnung	Feststoffphase	Fluidphase
<b>Klassischer Batchtest</b>	Schüttelversuch	bewegt	bewegt
<b>Statischer Batchtest</b>	Standversuch	nicht bewegt	nicht bewegt
<b>Dynamischer Batchtest</b>	Fluidzirkulationstest	nicht bewegt	bewegt

Beim klassischen Batchtest (Schüttelversuch) wird der zu untersuchende Feststoff in Wasser oder in eine Lösung mit einer definierten Konzentration gegeben und anschließend über einen bestimmten Zeitraum geschüttelt. Somit sind beim klassischen Batchtest sowohl die Feststoffphase als auch die Fluidphase bewegt. Gemäß DIN 38414 soll ein Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 herrschen und die Versuchsdauer soll 24 Stunden betragen. Am Ende des Versuches werden der Feststoff und auch die Lösung auf ihre Konzentrationen untersucht. Fungiert reines Wasser als Fluidphase, können die aus dem Feststoff eluierten Stoffe bestimmt werden. Kommt hingegen eine Lösung mit einer definierten Konzentration als fluide Phase zum Einsatz, kann aus der Konzentrationsdifferenz vor bzw. nach dem Schüttelversuch die sorbierte Menge ermittelt werden. [18, S. 14], [25, S. 19]

Der statische Batchtest kommt zum Einsatz, wenn die Bewegung der fluiden Phase nicht von Untersuchungsinteresse ist bzw. wenn die Durchlässigkeit des Bodens nicht mehr gegeben ist. Die prinzipielle Eluierbarkeit kann im sogenannten Standversuch durch einmalige Zugabe des Elutionsmittels auf den unbewegten Boden ermittelt werden. [25, S. 17, S. 19]

Die wesentlichen Merkmale des dynamischen Batchtests (Fluidzirkulationstest) sind die unbewegte Feststoffphase und die mittels Pumpe im Kreislauf bewegte fluide Phase. [25, S. 21]

Zur Bestimmung der Sorptionsisotherme werden die Konzentrationen im Verlauf des Versuches variiert, wobei sich eine breite Konzentrationsspanne als sinnvoll erweist. Die OECD-Norm 106 gibt beispielsweise für die Prüfintervalle die Werte 0,04; 0,02; 1 und 5mg/l vor. Anschließend können die Freundlich- oder die Langmuir- Isotherme aufgestellt werden. [15, S. 213]

- **Säulenversuche**

Säulenversuche ermöglichen generell die Nachbildung der natürlichen Standortverhältnisse im kleineren Maßstab. Sie sind im Vergleich zu Batchtests zwar mit einem höheren zeitlichen Aufwand verbunden, stellen aber die wirklichkeitsnäheren Versuche dar. Säulenversuche

lassen die Untersuchung von Transport-, Speicher – und Austauschprozessen an Bodenproben zu. [15, S. 218-219] [25, S. 23]

Bei den Versuchen wird die Bodenprobe zuerst von einer Tracerlösung, die keine sorbierbaren Stoffe enthält, durchströmt. Die Analyse der Perkolate ermöglicht die Ermittlung von Emissionskurven. Im Fall der Tracerlösung bleibt der Emissionsverlauf von der Sorption unbeeinflusst. Ergänzend dazu kommt anschließend eine Versuchslösung zum Einsatz, die sorbierbare Substanzen beinhaltet. Der Vergleich der beiden unterschiedlichen Emissionsverläufe erlaubt den Rückschluss auf das Sorptionsverhalten der Substanzen in der eingebauten Bodenprobe. [15, S. 218-219] [18, S. 14] [25, S. 25]

Tabelle 5 zeigt die Einteilung der Säulenversuche sowie die charakteristischen Merkmale der einzelnen Versuche.

Tabelle 5: Einteilung der Säulenversuche [25, S. 25]

Bezeichnung	Merkmale
<b>Klassischer Säulenversuch</b>	- Einsäulensystem - Probenahme am Auslauf der Säule
<b>Klassischer Säulenversuch mit seitlicher Probenahme</b>	- Einsäulensystem - Zusätzlich seitliche Probenahme möglich
<b>Diskretisierter Säulenversuch</b>	- Mehrsäulensystem - Probenahme nach jeder Säule möglich

## 2.2.4 Dispersion

Dispersion ist der Vorgang, bei dem sich gelöste Stoffe in porösen Medien im unbelasteten Sickerwasser verteilen. Es wird dabei zwischen longitudinaler Dispersion (Dispersion in Strömungsrichtung) und transversaler Dispersion (Dispersion senkrecht zur Strömungsrichtung) unterschieden. Die mechanische Dispersion resultiert aus der Tatsache, dass die gelösten Moleküle aufgrund der Porenstruktur in porösen Medien unterschiedlich lange Wegstrecken zurücklegen müssen. [6, S. 65]

### Hydrodynamische Dispersion

Als hydrodynamische Dispersion wird die Kombination aus der mechanischen Dispersion und der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen molekularen Diffusion bezeichnet. [17, S. 24]

Abbildung 14 zeigt den Verlauf der hydrodynamischen Dispersion. Während sich die Schadstoffwolke mit steigender Entfernung vom Kontaminationsherd immer weiter ausdehnt, sinkt die Konzentration kontinuierlich. Als Resultat der stärkeren Wirkung der longitudinalen

Dispersion, im Gegensatz zur transversalen Dispersion, zieht sich die Kontaminationswolke in Strömungsrichtung in die Länge. [6, S. 69]

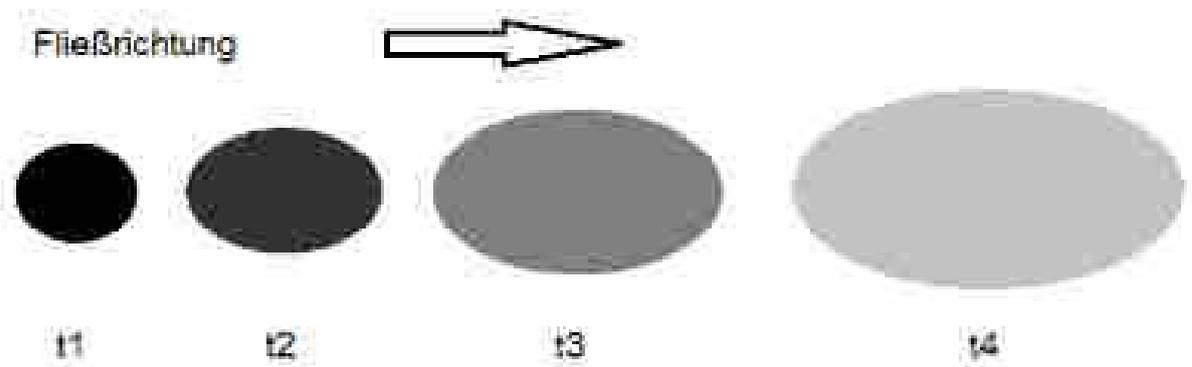


Abbildung 14: Verlauf der hydrodynamischen Dispersion in Abhängigkeit von der Fließdauer [6, S. 69]

## 2.3 Stofftransportgleichung

Zur Beschreibung des eindimensionalen Transportes gelöster Ionen und Moleküle in porösen, wassergesättigten Medien (Grundwasserleiter) bedarf es einer Gleichung, die die Parameter Diffusion, Konvektion, Dispersion und Sorption gleichermaßen berücksichtigt. Die erste Aufstellung einer Gleichung für gering durchlässige Böden, die diese vier Prozesse mit einbezieht, wurde im Jahr 1952 von Lapidus und Amundson veröffentlicht. Lapidus und Amundson stellten die Stofftransportgleichung zur Beschreibung des Effekts der Diffusion in Ionenaustauschern und chromatographischen Säulen auf. [18, S. 5]

Die mathematische Formulierung der Stofftransportgleichung nach Lapidus und Amundson lautet wie folgt:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{k_f * i}{n} * \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{n} * \frac{\partial s}{\partial t} \quad (22)$$

D	Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
c	Lösungskonzentration [kg/m <sup>3</sup> ]
x	Transportweg [m]
k <sub>f</sub>	Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
i	hydraulischer Gradient [-]
n	Porenanteil [-]
t	Zeit [s]
s	sorbierte Konzentration [kg/m <sup>3</sup> ] [18, S. 5]

Die Umstellung der Gleichung 22 nach der Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der Zeit ( $dc/dt$ ) ergibt die allgemeine Stofftransportgleichung (vgl. Formel 23 und 24). Zusätzlich wird hier außerdem die Trockendichte berücksichtigt.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\rho * \partial S}{n * \partial t} \quad (23)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{k_f * i}{n} * \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\rho * \partial S}{n * \partial t} \quad (24)$$

$\rho$  Trockendichte (Dichte der sorbierenden Substanz im trockenen Zustand) [kg/m<sup>3</sup>] [18, S. 6]

Der erste Term in den Gleichungen 23 und 24 beschreibt die hydrodynamische Dispersion, welche sich aus der molekularen Diffusion und der mechanischen Dispersion zusammensetzt (vgl. Kapitel 2.2.1 und Kapitel 2.2.4). Als mathematische Grundlage dient hier das Fick'sche Gesetz, welches besagt, dass die Bewegung der Ionen und Moleküle in Richtung geringerer Konzentration erfolgt.

Der zweite Term steht für den Stofftransport infolge Konvektion, dessen Herleitung auf das Gesetz von Darcy zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 2.2.2).

Der letzte Term beschreibt die Retardation der Stoffe aufgrund der Sorption, wobei Sorptionsprozesse sich generell verzögernd auf die Schadstoffausbreitung auswirken (vgl. Kapitel 2.2.3). [14, S. 225-226] [18, S. 5-6]

Unter Einsatz der DKS-Permeameter kann die Untersuchung der Stofftransportgleichung im Rahmen einer gekoppelten Versuchsanordnung erfolgen.

### 3 DKS-Permeameter

Ein DKS-Permeameter stellt eine Versuchszelle zur Bestimmung der Stofftransportmechanismen Diffusion, Konvektion und Sorption dar. Das einzigartige und innovative an der Versuchstechnik ist, dass die Parameter zu den Stofftransportprozessen in einem Versuch, d.h. an derselben Bodenprobe, im Labormaßstab bestimmt werden können. [18]

Die DKS-Permeameter wurden am Lehrstuhl für Grundbau und Bodenmechanik der Ruhr-Universität Bochum mit dem Ziel, den Stofftransport durch mineralische Deponiebasisabdichtungen zu untersuchen, entwickelt. [18]

Ein DKS-Permeameter ist eine Versuchseinrichtung, die sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auszeichnet. Die gewonnenen Stofftransportparameter weisen im Gegensatz zur Versuchsdauer einen vernachlässigbaren Zusammenhang zur Schichtdicke der Probe auf. Es kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Ergebnisse vom Maßstab der Messvorrichtung nicht beeinflusst werden und somit von der Größe der Versuchszelle unabhängig sind. [18, S. 15]

Durch die Möglichkeit der Berücksichtigung unterschiedlicher Randbedingungen, zeichnet sich diese Versuchstechnik durch Flexibilität und vielfältige Einsatzmöglichkeiten aus. Die Versuche im DKS-Permeameter können neben der Verwendung als reine Diffusionsversuche auch als kombinierte Diffusions-Konvektions-Versuche ausgeführt werden (bedingt durch eine Veränderung des hydraulischen Gradienten). Zudem besteht die Möglichkeit der Nutzung des Permeameters als reine Durchströmungszelle zur Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes. [18]

Um die Standortverhältnisse einer Deponie möglichst real nachbilden zu können, muss die Bodenprobe im Versuchsstand den gleichen physikalischen Randbedingungen ausgesetzt werden wie in situ (d.h. im ursprünglichen, eingebauten Zustand vor Ort). Aus diesem Grund verfügt das DKS-Permeameter über eine Belastungseinheit, die es ermöglicht, die Bodenprobe statisch, durch das Aufbringen einer Vertikalspannung, vorzubelasten. [18, S. 43-44]

Zur Ermittlung der Stofftransportparameter müssen die Konzentrationrandbedingungen im Verlauf des Versuches konstant sein. Dazu verfügt das DKS-Permeameter über zwei Strömungskammern. Wie aus Abbildung 15 ersichtlich, befindet sich im DKS-Permeameter oberhalb der Bodenprobe eine Versuchslösung (obere Strömungskammer –  $H_2O+X$ ) und auf der unteren Seite destilliertes Wasser (untere Strömungskammer -  $H_2O$ ). Damit der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Seiten im Verlauf des Versuches stets konstant bleibt, muss der Flüssigkeitsaustausch gleichmäßig erfolgen. [18, S. 44]

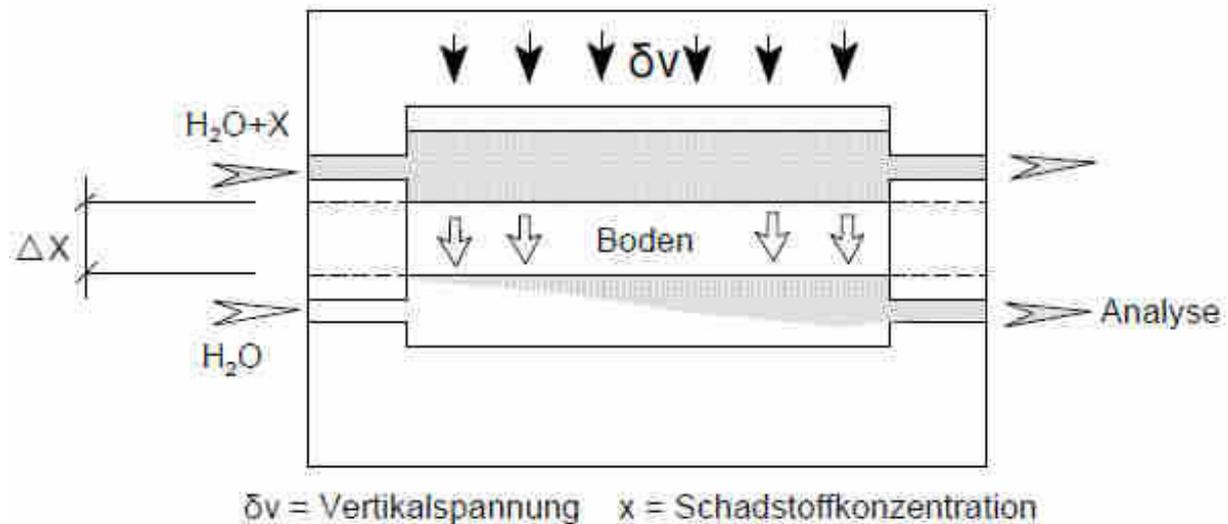


Abbildung 15: DKS-Permeameter: Schematische Darstellung der Versuchszelle [26, S. 16]

Da die Temperatur sowohl Einfluss auf die Mobilität der gelösten Stoffe als auch auf die Viskosität des Wassers hat, sollen Temperaturschwankungen im Verlauf des Versuches weitgehend vermieden werden. Im Fall des Lehrstuhls für Grundbau und Bodenmechanik der Ruhr-Universität Bochum wurden die Versuche in einer Klimazelle durchgeführt. [18, S. 45]

Es folgt nun eine kurze Übersicht über die zu bestimmenden Parameter der Stofftransportmechanismen:

- **Diffusion**

Im DKS-Permeameter befindet sich oberhalb der Probe eine definierte Versuchslösung und an der Unterseite der Probe strömt destilliertes Wasser vorbei. Für reine Diffusionsversuche kann der Mechanismus der Konvektion durch das Fehlen eines hydraulischen Gradienten ( $i=0$ ) ausgeschlossen werden, und durch die entsprechende Versuchsdurchführung wird ein Durchströmen der Probe hier gänzlich vermieden. Der Transport der gelösten Stoffe durch die Bodenprobe erfolgt aufgrund der Diffusion zum Ausgleich des Konzentrationsunterschiedes. Es besteht die Möglichkeit der rechnerischen Ermittlung von Diffusionskoeffizienten. [18]

- **Konvektion, Durchlässigkeitsbeiwert**

Die Versuche im DKS-Permeameter können neben der Verwendung als reine Diffusionsversuche auch als kombinierte Diffusions-Konvektions-Versuche ausgeführt werden. Der wesentliche Unterschied besteht dabei im Aufbringen eines hydraulischen Gradienten (vgl. Kapitel 3.1.2 Versuchsrandbedingungen). Um Zeitraffermaßnahmen zu bewirken, können sehr hohe hydraulische Gradienten voreingestellt werden (max. 200). [18, S. 44]

Der Versuchsstand ermöglicht auch die Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes. Dazu wurde die Versuchszelle so konstruiert, dass sie über variable hydraulische Randbedingungen verfügt. Das Permeameter kann demnach als reine Durchströmungszelle verwendet werden. Während bei reinen Diffusionsversuchen die Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes bei einer Durchströmung von unten nach oben erfolgt, wird bei Diffusions-Konvektions-Versuchen die Probe von oben nach unten durchströmt. [18, S. 44]

- **Sorption**

Es besteht außerdem die Möglichkeit der Bestimmung von Sorptionsisothermen. Hierzu sind mehrere Versuche nötig, bei denen die Konzentrationsrandbedingungen jeweils verändert werden. Die Bestimmung der Parameter Sorptionsbeiwert (spezifische Stoffmasse an der festen Phase) und Sorptionsgrenzkonzentration erfolgt computerunterstützt iterativ aus den Emissionsverläufen. Während die Parameter Sorptionsbeiwert und Sorptionsgrenzkonzentration variiert werden, stellen die Parameter zur Konvektion und Diffusion Konstanten in der Berechnung dar, die in den Versuchen zuvor ermittelt wurden. [18, S.44, S. 90, S. 120]

### 3.1.1 Versuchszelle und Versuchsaufbau

Die Versuchszelle ist generell aus folgenden Hauptbauteilen zusammengesetzt (vgl. Abbildung 16):

- Grundplatte
- Unteres Strömungselement
- Bodenprobenelement
- Oberes Strömungselement
- Druckelement

Eine Foto der Versuchszelle sowie die Fotos der einzelnen Bauteile befinden sich im Anhang A.

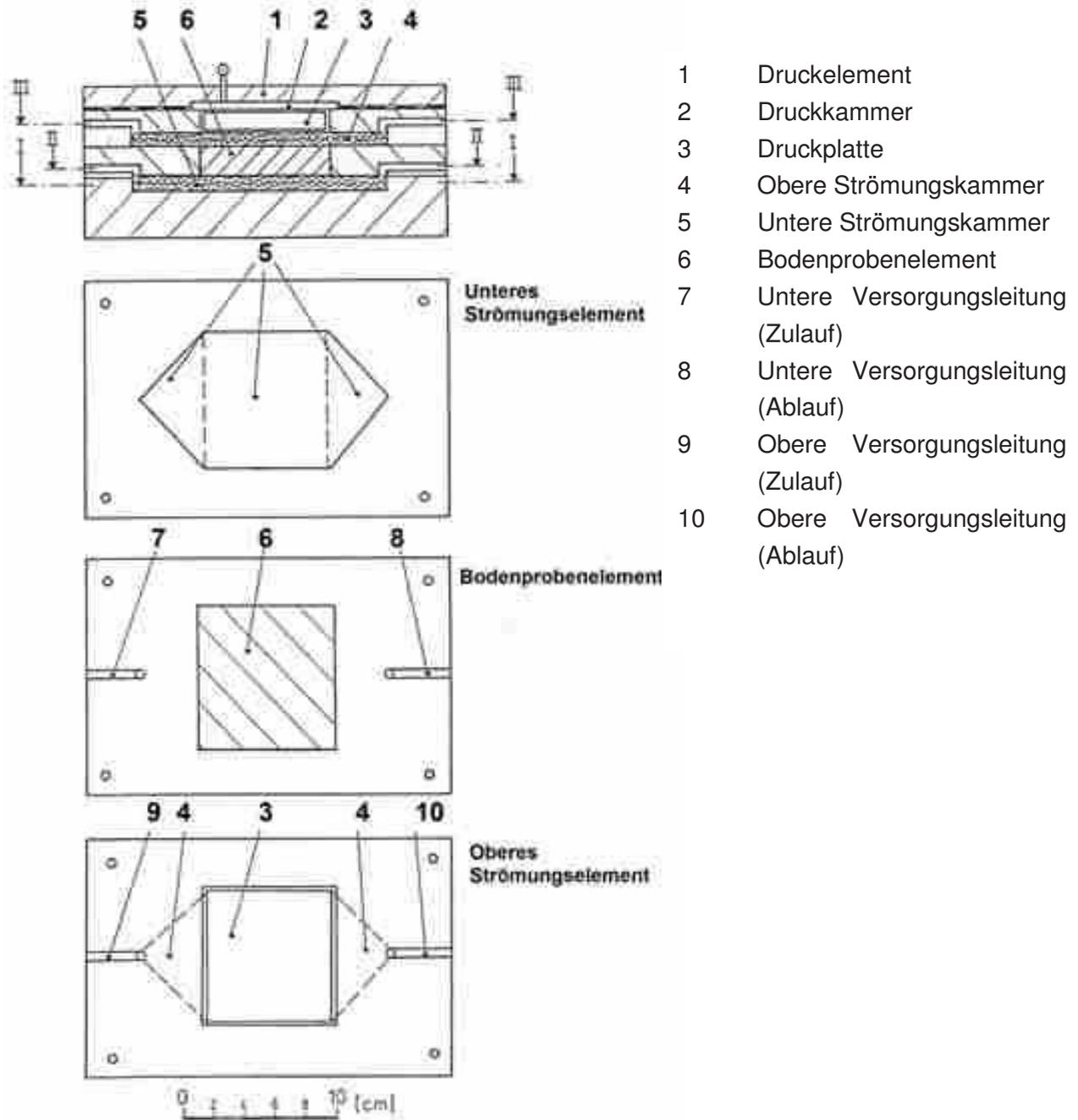


Abbildung 16: DKS-Permeameter: Elemente der Versuchszelle [18, S. 46]

Um chemischen Wechselwirkungen mit den anorganischen Prüfsubstanzen entgegenzuwirken, sind die Bauteile, die mit dem Boden oder den Flüssigkeiten in Kontakt kommen, aus den Materialien Polyethylen oder Polytetrafluorethylen. Für die Grundplatte und das Druckelement wurde Aluminium als Werkstoff gewählt. [18, S. 45]

Das untere Strömungselement wird kontinuierlich mit destilliertem Wasser durchströmt. Um einen gleichmäßigen Austausch zu gewährleisten, wird die Strömungskammer mit Glasperlen ( $d = 0,3 \text{ mm} - 0,5 \text{ mm}$ ) gefüllt. Mit einer Höhe von  $0,7 \text{ cm}$  und einer Grundfläche von insgesamt  $96 \text{ cm}^2$  besteht die Kammer im Wesentlichen aus einem Quadrat ( $8 * 8 \text{ cm}^2$ )

mit anschließenden Dreiecken an zwei gegenüberliegenden Seiten. Das destillierte Wasser wird an den Spitzen der Dreiecke ein- bzw. abgeleitet. Die Versorgungsleitungen für das untere Strömungselement befinden sich im darüber platzierten Bodenprobenelement. [18, S. 45-47]

Beim Bodenprobenelement liegt der Bereich, in dem die Bodenprobe eingebaut wird, direkt über der quadratischen Strömungsfläche und hat eine Höhe von zwei Zentimeter sowie mit einer Seitenlänge von acht Zentimeter eine Grundfläche von 64 cm<sup>2</sup>. [18, S. 47]

Der Aufbau des oberen Strömungselements ist identisch dem des unteren Strömungselements, mit dem Unterschied, dass die Versorgungsleitungen bereits integriert sind. Die obere Strömungskammer wird im Verlauf des Versuches mit der Versuchslösung durchströmt. Im Bereich oberhalb der Bodenprobe befindet sich eine Aussparung, die der Aufnahme einer Druckplatte dient. [18, S. 47]

Eine Folie aus Polytetrafluorethylen (vgl. Abbildung im Anhang A) stellt die Abtrennung zwischen der oberen Strömungskammer und dem Druckelement dar und fungiert somit als Abschlusselement für die mit der Bodenprobe und den Flüssigkeiten in Kontakt kommenden Bauteile. Das Druckelement verfügt über eine Luftdruckkammer, durch die eine Vertikalspannung auf die unten liegenden Bauteile ausgeübt werden kann. [18, S. 47]

Um eine Abdichtung der Versuchszelle zu gewährleisten, werden die Bauteile im Laufe des Versuchseinbaus miteinander verschraubt. Zwischen den Bauteilen befinden sich zudem Dichtringe. [18, S. 48]

Die beschriebene Versuchszelle stellt das zentrale Element des Versuchsaufbaus dar. In Abbildung 17 ist die erforderliche Versuchsanordnung zur Durchführung der Stofftransportversuche zu sehen.

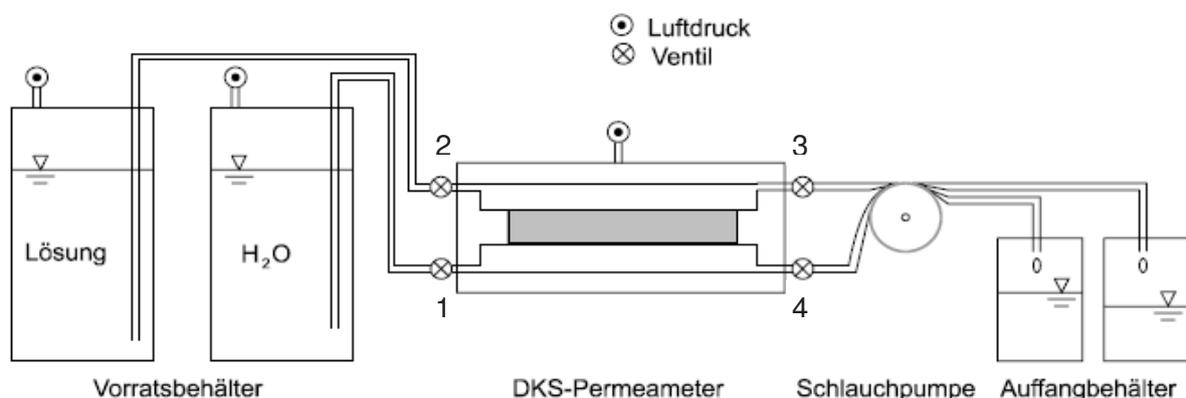


Abbildung 17: DKS-Permeameter: Darstellung des Versuchsaufbaus [21, S. 15]

Die Vorratsbehälter, welche mit der Versuchslösung bzw. dem destillierten Wasser gefüllt sind, sind über PE-Schläuche mit den Zuläufen des DKS-Permeameters verbunden. Um das Einstellen eines hydraulischen Gradienten zu ermöglichen, müssen die Vorratsbehälter über einen Druckluftanschluss verfügen (vgl. Abbildung 17). [18, S. 48]

Eine Schlauchpumpe hinter den Abläufen der Versuchszelle soll ein kontinuierliches Anströmen der Kammern gewährleisten. Die Ventile beim Zu- und Ablauf (vgl. Abbildung 17, Nummer 1, 2, 3, 4) ermöglichen bei entsprechender Ventilschaltung eine Verwendung als reine Durchströmungszelle zur Bestimmung des  $k_f$  - Wertes. Werden beispielsweise die Ventile 2 und 4 verschlossen, erfolgt die Durchströmung der Bodenprobe von unten nach oben. [18, S. 48-49]

Am Ende des Versuchstandes befinden sich die Auffangbehälter für die Probenflüssigkeiten. [18, S. 49]

Wie oben bereits erwähnt, ist für das Einstellen konstanter Konzentrationsrandbedingungen eine kontinuierliche Anströmung notwendig. Bei Konvektionsversuchen, in denen ein hydraulischer Gradient wirksam ist, ist die Pumpenmenge durch die in Abbildung 17 gezeigte Versuchsanordnung von der Druckhöhe unabhängig und somit sind gleichbleibende Anströmgeschwindigkeiten während des gesamten Versuches gewährleistet. [18, S. 49]

### 3.1.2 Versuchsrandbedingungen

Aufgrund der Variationsmöglichkeiten beim Einstellen der Versuchsrandbedingungen weisen DKS-Permeameter ein breites Einsatzspektrum auf. Im folgenden Kapitel werden die konstanten und variablen Versuchsrandbedingungen sowie deren Einfluss auf den Versuch näher erläutert.

- **Versuchslösung**

Die Versuche können sowohl mit organischen, als auch mit anorganischen Lösungen durchgeführt werden. Die Versuchszeiten werden von zwei verschiedenen Aspekten maßgeblich beeinflusst. Einerseits spielen die Probendicke und die Eigenschaften des Bodens (Korngröße, Durchlässigkeit usw.) eine Rolle. Andererseits besteht eine Abhängigkeit zur Versuchslösung bzw. deren Konzentration. Deshalb wird die Entscheidung über die Versuchslösung die Versuchsdauer erheblich beeinflussen. Betrachtet man die Versuchszeit als Funktion, so weist der Diffusionskoeffizient eine direkte Proportionalität zur Versuchsdauer auf. Aber vor allem die Sorptionsprozesse können die Versuchszeiten erheblich ausdehnen. Niedrige Konzentrationen bewirken durch die verzögernde Sorption außerordentlich lange Versuchszeiten. [18, S. 56-57, S. 61]

- **Temperatur**

Während der Einfluss von Temperaturschwankungen beim Stofftransportmechanismus Sorption vernachlässigbar gering ist, spielt die Temperatur bei der Diffusion hingegen eine entscheidende Rolle. So setzt beispielsweise ein Anstieg der Temperatur die Viskosität des Wassers herab und erhöht umgekehrt den Diffusionskoeffizienten. Die Temperatur soll deswegen im Verlauf des Versuches bei 20 °C (maximale Abweichung von 0,5 °C) weitgehend konstant gehalten werden. [18, S. 58]

- **Vertikalspannung**

Neben der Temperatur stellt auch die Vertikalspannung eine konstante Versuchsrandbedingung dar. Durch hohe Spannungen wird der Porenraum infolge der Konsolidierung und der damit verbundenen dichteren Lagerung verringert. Dies führt zu einer Verminderung des Stofftransportes infolge Konvektion und Diffusion. Durch die mechanische Vorbelastung der Probe können in der Versuchszelle Auflasten zur Nachahmung der natürlichen Lagerungsbedingungen realisiert werden. [18, S. 58-59]

- **Hydraulischer Gradient**

In der Phase der Entlüftung und Wassersättigung (vgl. Kapitel 3.1.3) beschleunigt ein hoher hydraulischer Gradient die Versuchszeiten erheblich. Werden niedrige hydraulische Gradienten bei ohnedies schwach durchlässigen Böden zur Bestimmung des  $k_f$  – Wertes gewählt, sind die Durchflussmengen äußerst gering und die Dauer der Sättigung erweist sich als unverhältnismäßig lang. [18, S. 59-60]

Bei reinen Diffusionsversuchen kann durch das Fehlen eines hydraulischen Gradienten der Stofftransport infolge Konvektion vollständig verhindert werden. Dazu müssen die Flüssigkeitsstände in beiden Vorratsbehältern gleich sein. Soll das Auftreten von Diffusion und Konvektion zur gleichen Zeit untersucht werden, kann über den Druckluftanschluss bei den Vorratsbehältern ein beliebiger hydraulischer Gradient eingestellt werden. Grundsätzlich sind die Permeameter für hydraulische Gradienten bis zu 200 ausgelegt. [18, S. 48, S. 54, S. 59-60]

### 3.1.3 Allgemeine Versuchsdurchführung

Die Bauteile der Versuchszelle werden im Laufe des Versuchseinbaus zusammengesetzt und durch Gewindestangen miteinander verbunden. Zu Beginn wird auf die Grundplatte das untere Strömungselement platziert. Der Strömungsbereich wird mit Glasperlen mit einem Durchmesser von 1,25 - 1,55 mm gefüllt und anschließend mit einem durchgängigen Filterpapier bedeckt. [18, S. 49-50]

Im nächsten Arbeitsschritt wird das Bodenprobenelement aufgesetzt und verschraubt. Die Probe wird im lufttrockenen Zustand eingebaut, mit einem Druckluftvibrator verdichtet und ebenfalls mit Filterpapier abgedeckt. Der Verdichtungsprozess kann wahlweise auch im Proctorversuch erfolgen. [18, S. 50]

Nach dem Aufsetzen und Verschrauben des oberen Strömungselementes werden die Filterplatten in die Bereiche der Strömungsdreiecke geführt, da dort die Möglichkeit des Einfüllens der Glasperlen nicht gegeben ist. Der quadratische Strömungsbereich oberhalb der Bodenprobe wird mit Glasperlen gefüllt. Anschließend wird eine Druckplatte bündig abschließend in die dafür vorgesehene Aussparung gelegt. Zwischen obere Strömungskammer und Druckelement wird die Folie aus Polytetrafluorethylen gelegt, die als Abschluss für die Bauteile, die mit den Flüssigkeiten in Berührung kommen, dienen soll. Nach dem Verschrauben des Druckelements wird die Versuchszelle über die Schläuche in den Versuchsstand eingebaut. [18, S. 50]

Zu Beginn des Versuchs befindet sich in beiden Vorratsbehältern destilliertes Wasser, mit dem sowohl das obere als auch das untere Strömungselement infolge eines hydraulischen Gradienten durchströmt und somit entlüftet werden. Das Aufbringen des hydraulischen Gradienten erfolgt dabei über Druckluftanschlüsse. Anschließend werden zum Einleiten der Wassersättigung der Probe das obere Einströmventil und das untere Ausströmventil verschlossen (vgl. Abbildung 17 Ventil Nr. 2 und 4). Bei dieser Ventilstellung erfolgt eine Durchströmung des Bodens von unten nach oben, bis die Durchflussraten konstant sind. Mittels der kontinuierlichen Durchflussraten kann die Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes erfolgen. Soll zusätzlich zur Diffusion die Konvektion wirken, wird nun über die umgekehrte Ventilstellung die Durchströmung der Probe von oben nach unten erreicht, da dann auch die Wirkung des hydraulischen Gradienten in diese Richtung erfolgt. Der Durchlässigkeitsbeiwert wird erneut bestimmt und durch die umgekehrte Strömungsrichtung und die daraus resultierenden Geüfgeumlagerungen kann grundsätzlich eine geringe Änderung des Durchlässigkeitsbeiwertes festgestellt werden. Anschließend werden die Ventile noch einmal geöffnet, um beide Strömungskammern zu durchströmen und so alle diffundierenden Stoffe zu beseitigen. [18, S. 50-51, S. 63]

Nach dem Entlüften der Strömungskammern und der Wassersättigung der Probe wird im Vorratsbehälter für das obere Strömungselement das destillierte Wasser gegen die Versuchslösung ausgetauscht. Für die Durchführung von reinen Diffusionsversuchen müssen beide Behälter gleiche Flüssigkeitsstände aufweisen und es darf keine zusätzliche Druckluft auf einen der Vorratsbehälter ausgeübt werden. Soll der Versuch mit Konvektion erfolgen, wird auf den Vorratsbehälter für das obere Strömungselement ein definierter Luftdruck aufgebracht und so ein bestimmter hydraulischer Gradient erzeugt. Es besteht auch die Möglichkeit, die Stofftransportmechanismen Konvektion und Diffusion gegeneinander zu richten. Hierzu muss der Luftdruck auf den Behälter für das untere Strömungselement aufgebracht werden. [18, S. 51]

Zu Beginn der Stofftransportphase werden das destillierte Wasser und die Versuchslösung mit maximaler Pumpengeschwindigkeit in die Strömungselemente eingeleitet. In der oberen Strömungskammer soll im Laufe des Versuches eine nahezu konstante Konzentration herrschen, da diese Konzentration in die anschließenden Auswertungen und Berechnungen mit einfließt. Zudem erhält die Diffusion so einen definierten Startpunkt. In der unteren Strömungskammer ist die erhöhte Anströmgeschwindigkeit notwendig, um die Zeitspanne bis zur Ankunft der ersten Probenflüssigkeit im Auffangbehälter zu verkürzen. Nur so ist der Zeitpunkt, an dem sich die ersten Ionen im Durchgang befinden, exakt definierbar. Im Laufe des Versuches wird die Pumpengeschwindigkeit dann so eingestellt, dass die Flüssigkeiten in den Strömungskammern pro Tag zweimal ausgewechselt werden. Die Flüssigkeiten in den Auffangbehältern werden in definierten Zeitabständen analysiert und die resultierenden Ergebnisse werden zur Versuchsauswertung herangezogen. [18, S. 51, S. 65]

Nach Erreichen des stationären Zustands kann der Versuch als beendet betrachtet werden. Die Stoffe diffundieren im stationären Zustand ohne Retardation durch die Bodenprobe und weisen somit konstante Konzentrationen auf. Die Summenlinien in den Emissionskurven (vgl. Kapitel 5) nehmen zu diesem Zeitpunkt einen linearen Verlauf an. [18, S. 64]

Abschließend wird der Durchlässigkeitsbeiwert auf identische Weise wie zu Beginn des Versuches bestimmt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Durchströmung der Zelle nicht mit destilliertem Wasser, sondern mit der Versuchslösung erfolgt. Aufgrund der verschiedenen Viskositäten der Flüssigkeiten kann es zu leichten Unterschieden beim Durchlässigkeitsbeiwert kommen [18, S. 52]

## 4 Praktischer Teil

Mit Hilfe der DKS-Permeameter wird ein mit Cr(VI) kontaminierter Boden einer ehemaligen Ledergerberei untersucht. Dazu werden Diffusionsversuche mit Natriumdichromat-Dihydrat als Versuchslösung und Reduktionsversuche mit Natriumdithionit als Versuchslösung durchgeführt.

Bei den Diffusionsversuchen erfolgt neben der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes und der Ermittlung des Diffusionskoeffizienten für Chrom(VI) auch die Darstellung von Emissionskurven zum stoffspezifischen, kumulierten Masseaustrag in Abhängigkeit von der Diffusion. Die Emissionskurven stellen dabei den Stoffdurchgang von Cr(VI) durch die Probe dar und werden über die Konzentration und das Volumen der Probenflüssigkeiten bestimmt. Zusätzlich zum chrom(VI)-kontaminierten Boden wird als Vergleichsmaterial Quarzsand (Referenzversuche) verwendet. Die Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes erfolgt bei einem hydraulischen Gradienten von 50.

Da sechswertiges Chrom im Gegensatz zu dreiwertigem Chrom gut löslich und weitaus toxischer ist, wird als Sanierungsmaßnahme am Standort eine In-situ-chemische-Reduktion (ISCR) durchgeführt. Dabei wird Natriumdithionit als Reduktionsmittel mittels Lanzen in den Boden injiziert. Das Porenvolumen wird, aufgeteilt auf mindestens 20 diskontinuierliche Injektionen, mindestens 10-mal ausgetauscht. .

### 4.1 Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien

#### 4.1.1 Filterplatten

Im Bereich der oberen Strömungsdreiecke werden Filterplatten eingebaut. Die Herstellung der Filterplatten erfolgt unter Verwendung eines Zweikomponenten-Epoxidharzklebers („Uhuplus endfest 300“). Um die Durchlässigkeit der Filterplatten sicherstellen zu können, muss ein exaktes Mischungsverhältnis der beiden Komponenten eingehalten werden. 1 g „Uhuplus endfest 300 Härter“ werden mit 1,2 g „Uhuplus endfest 300 Binder“ verrührt und mit 50 g Glasperlen (1,25 - 1,55 mm) gut vermischt (vgl. Abbildung 18). Abbildung 19 zeigt die mittels eines Spatels mit Zweikomponentenkleber vermengten Glaskugeln. [27]



Abbildung 18: Glaskugeln



Abbildung 19: Herstellen der Filterplatten

Diese Masse muss innerhalb von zwei Stunden in die Dreiecke der Bodenplatte gefüllt werden. Damit die Filterplatten eine gleichmäßige Oberfläche erhalten, wird die Masse zuerst glatt gestrichen und anschließend wird die Platte für das Bodenprobenelement oberhalb platziert und fest verschraubt. Der Zweikomponenten-Epoxidharzklebers muss nun mindestens zwölf Stunden trocknen. Abbildung 20 zeigt die fertig hergestellten Filterplatten. [27]

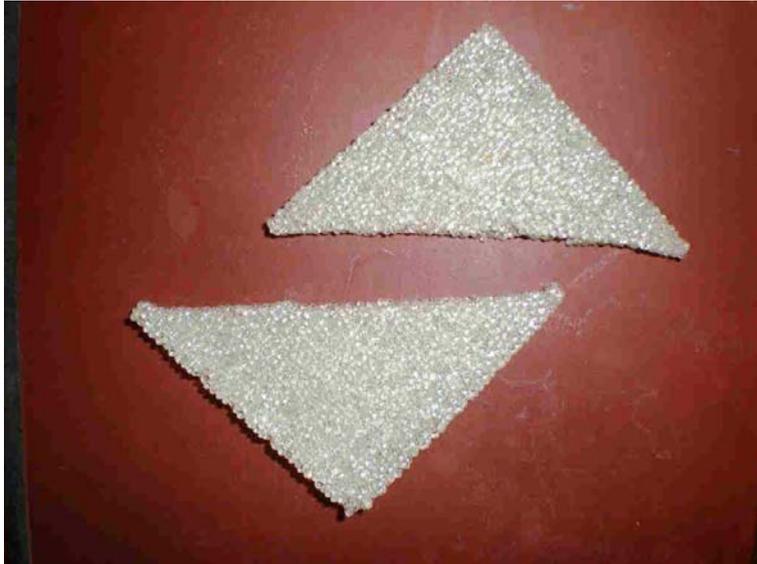


Abbildung 20: Filterplatten

Der Zweikomponenten-Epoxidharzklebers ist beständig gegen Temperatur (-20 °C bis +100 °C), Feuchtigkeit, Öl, viele Lösungsmitteln sowie verdünnte Säuren und Laugen und ist deswegen zur Verwendung in den Permeametern geeignet.

#### 4.1.2 Mariottesche Flasche

Am Lehrstuhl für Grundbau und Bodenmechanik der Ruhr-Universität Bochum erfolgte das Aufbringen eines hydraulischen Gradienten über Druckluftanschlüsse. Bei den Versuchen der vorliegenden Masterarbeit wurde der hydraulische Gradient unter Zuhilfenahme von Mariotteschen Flaschen realisiert. Die Mariotteschen Flaschen ermöglichen die Sicherstellung eines konstanten hydraulischen Gefälles. Um einen hydraulischen Gradienten von 50 voreinstellen zu können, müssen die Flaschen einen Meter oberhalb des Permeameters positioniert werden. Die Berechnung erfolgt dabei nach der in Kapitel 2.2.2 eingeführten Formel für den hydraulischen Gradienten auf folgende Weise:

$$\Delta h = i * \Delta l = 50 * 2cm = 100cm$$

Eine Mariottesche Flasche (nach Edme Mariotte) ist unten mit einer seitlich positionierten Ausflussöffnung ausgestattet und oben z.B. mit Kork luftdicht verschlossen. Durch den luftdichten Verschluss ragt ein beidseitig offenes Glasrohr in die Flasche. Sobald durch die Ausflussmündung Flüssigkeit strömt, dehnt sich die Luft im Inneren der Mariotteschen Flasche aus, was gleichzeitig zu einer Abnahme des Innendruckes führt. Wenn der hereinwirkende äußere Luftdruck den inneren Druck und den Druck der Wassersäule (vom unteren Ende des Glasrohres bis zum Wasserspiegel) überwindet, steigen Luftblasen aus dem Glasrohr hoch und im Niveau b herrscht nun der Umgebungsdruck (vgl. Abbildung 21). Der Druck kann als konstant betrachtet werden, solange der Wasserspiegel c über das untere Ende des Glasrohres (Niveau b) reicht. Die Ausströmgeschwindigkeit der Flüssigkeit

ist demzufolge ebenfalls gleichbleibend und wird durch den Druck der Wassersäule (Niveau a bis Niveau b) hervorgerufen. [28]

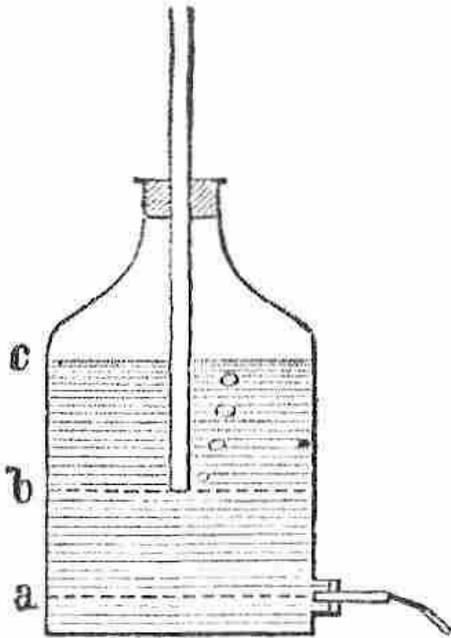


Abbildung 21: Mariottesche Flasche [29]

Für die Versuchsanordnung zur Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes muss beachtet werden, dass der errechnete Wert für die Platzierung der Flaschen in der Höhe von einem Meter vom Ende des Glasrohres in der Mariotteschen Flasche bis zu dem Punkt, an dem die Flüssigkeit aus dem Schlauch hinter dem Permeameter austritt, reicht. Diese Anordnung, in der der Wasserstrahl frei in die Umgebung austritt, wird als hängende Wassersäule bezeichnet. (vgl. Kapitel 4.2.2, Abbildung 33).

### 4.1.3 Schlauchpumpe

Für die Durchführung der Versuche im DKS-Permeameter wird die Schlauchpumpe 205S der Firma Watson Marlow verwendet. Die Pumpe verfügt über eine variable Drehzahl, die über eine Tastatur eingestellt werden kann. Der Bereich reicht von 0,5 bis 90 Umdrehungen pro Minute. Abbildung 22 zeigt die Schlauchpumpe, die über acht Kanäle verfügt. Die abnehmbaren Kassetten ermöglichen die flexible Benützung von maximal acht Schläuchen. Im Anhang A befindet sich ein Diagramm zur Pumpenleistung der Schlauchpumpe 205S. [30]



Abbildung 22: Schlauchpumpe [30, S. 35]

Die erforderliche Fördermenge kann bei der Schlauchpumpe 205S über die Umdrehungen pro Minute und den Schlauchinnendurchmesser eingestellt werden

#### 4.1.4 Versuchslösungen

- **Natriumdichromat-Dihydrat-Lösung**

Als Versuchslösung für den Diffusionsversuch kommt eine 0,05 molare Natriumdichromat-Dihydrat-Lösung ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) zum Einsatz. Die molare Masse von Natriumdichromat-Dihydrat beträgt 297,99 g/mol. Die Berechnung der einzuwiegenden Menge an kristallinem Natriumdichromat-Dihydrat erfolgt demnach folgendermaßen:

$$297,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 14,9 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

$$\frac{14,9}{2} = 7,45 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

Pro Liter destilliertem Wasser werden demzufolge 7,45 g Natriumdichromat-Dihydrat gelöst.

Natriumdichromat-Dihydrat ist sehr giftig, brandfördernd und umweltgefährlich. Besondere Gefahr besteht für den Menschen aufgrund der Kanzerogenität und der Mutagenität der Substanz. Der Stoff ist sowohl bei Berührung mit der Haut oder den Augen, als auch beim Einatmen und Verschlucken gesundheitsschädlich. Beim Umgang mit Natriumdichromat-Dihydrat ist stets auf eine gute Belüftung/Absaugung am Arbeitsplatz zu achten. Der Behälter soll mit Vorsicht geöffnet werden und Staubbildung soll vermieden werden. Die

persönliche Schutzausrüstung soll aus entsprechender Schutzkleidung (Labormantel), Handschuhen, Schutzbrille und Atemschutzmaske bestehen. Weiters ist darauf zu achten, dass der Stoff nicht in die Kanalisation gelangt, sondern gesondert entsorgt wird. [31]

Abbildung 23 zeigt die orange gefärbte 0,05 molare Natriumdichromat-Dihydrat-Versuchslösung.



Abbildung 23: Natriumdichromat-Dihydrat-Lösung

- **Natriumdithionit-Lösung**

Als Versuchslösung für den Reduktionsversuch wird eine 0,03802 molare Natriumdithionit-Lösung ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) verwendet. Die molare Masse von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  beträgt 174,11 g/mol. Die Berechnung der erforderlichen Menge an Natriumdithionit findet wie folgt statt:

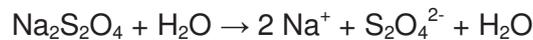
$$174,11 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0,03802 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 6,62 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

Pro Liter destilliertem Wasser werden also 6,62 g Natriumdithionit eingewogen.

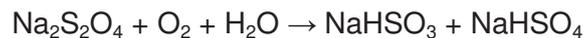
Natriumdithionit ist beim Verschlucken gesundheitsschädlich, kann Brände verursachen und entwickelt bei Kontakt mit Säure giftige Gase. Der Hautkontakt mit der Substanz ist ebenso zu vermeiden wie das Einatmen der Stäube. Staubbildung soll demnach vermieden werden bzw. ist für genügend Frischluftzufuhr am Arbeitsplatz zu sorgen. Die persönliche Schutzausrüstung sollte Atemschutz, Augenschutz (Schutzbrille) und Hautschutz (Handschuhe) umfassen. Die Substanz darf nicht in die Kanalisation gelangen, sondern muss gesondert entsorgt werden. [32]

Natriumdithionit ist oft unter dem Namen Natriumhydrosulfit, mit einem Anteil von maximal 90% Natriumdithionit, im Handel erhältlich.

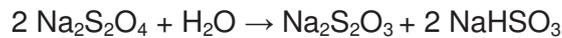
Die Reaktion von Natriumdithionit in wässrigen Lösungen läuft wie folgt ab:



Unter Sauerstoffeinfluss findet folgende Reaktion statt:

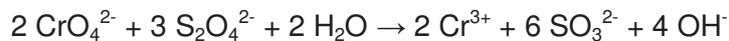


Weitere mögliche Reaktionen:

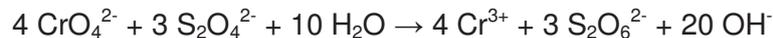


Der Verbrauch des Reduktionsmittels Natriumdithionit für die Chromatreduktion ist stark pH-Wert-abhängig:

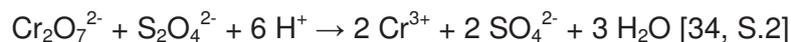
Alkalisches Medium:



Schwach alkalisch bis neutrales Medium:



Saures Medium:



### • Calciumchlorid-Dihydrat-Lösung

Für den Reduktionsversuch wird die Versuchslösung im unteren Strömungsbereich an die Grundwasserbeschaffenheit am Standort angepasst. Es wird deswegen für den unteren Strömungsbereich eine 0,001 molare Calciumchlorid-Dihydrat-Lösung eingesetzt. Die Berechnung der erforderlichen Menge an Calciumchlorid-Dihydrat (147,02 g/mol) erfolgt dabei folgendermaßen:

$$147,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,14702 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

Es werden demzufolge ca. 0,15 g Calciumchlorid-Dihydrat pro Liter destilliertem Wasser gelöst. Der Wert für die Leitfähigkeit des Grundwassers am Standort der ehemaligen Ledergerberei beträgt 500-600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 4.1.5 Feststoffproben

- **Quarzsand**

Als Vergleichsmaterial zum chromkontaminierten Boden kommt der in Abbildung 24 gezeigte Quarzsand zum Einsatz.



Abbildung 24: Quarzsand

Am Quarzsand wurde zur Ermittlung der Korngrößenverteilung in vorangegangenen, unveröffentlichten Projekten am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik der Montanuniversität Leoben bereits eine Siebanalyse durchgeführt. Abbildung 25 zeigt die Kornsummenkurve des Materials. Aus der Kurve lässt sich ablesen, dass der Hauptanteil der Sandpartikel im Bereich zwischen 0,1 und 2 mm vorzufinden ist. Die genauen Daten aus der Siebanalyse befinden sich im Anhang C

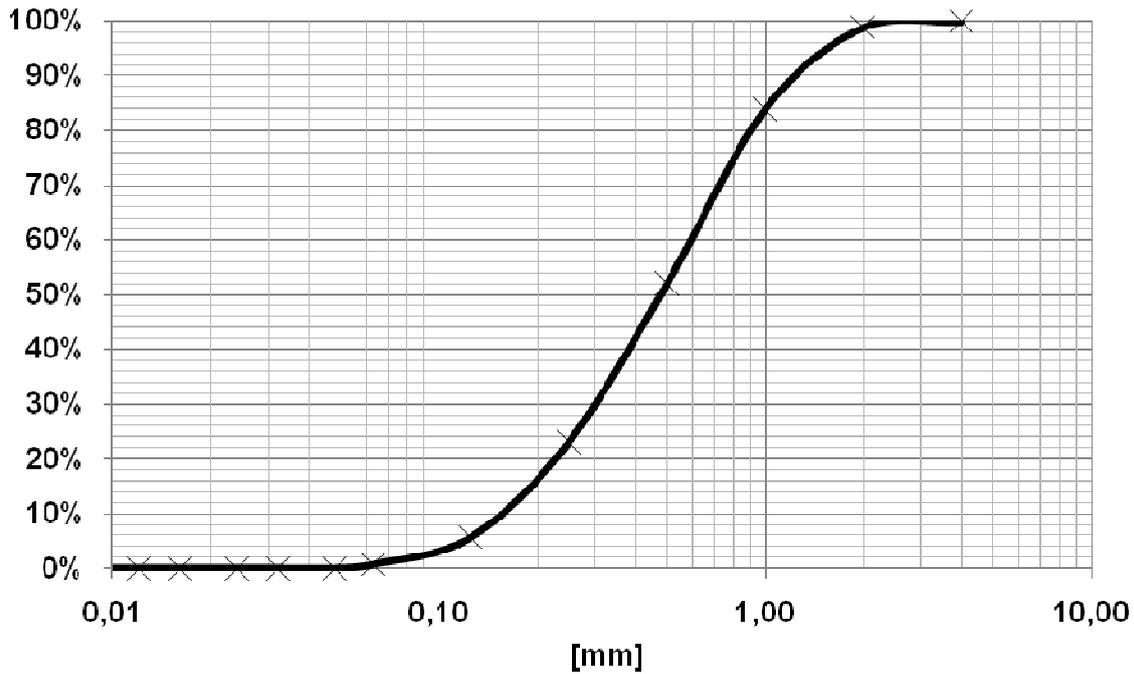


Abbildung 25: Kornsummenkurve des Quarzsandes [35]

Der Durchlässigkeitsbeiwert des Quarzsandes wurde bisher nicht empirisch bestimmt. Für nicht bindige Gesteine kann der Durchlässigkeitsbeiwert jedoch anhand der Näherungsformel nach Hazen berechnet werden:

$$k_f = 0,0116 * (d_{10})^2 \quad (25)$$

$d_{10}$  10% des Sediments sind kleiner als  $d_{10}$  [36]

Als Voraussetzung für Berechnungen mit der Formel nach Hazen gilt jedoch folgende Bedingung:

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} < 5 \quad (26)$$

U Ungleichförmigkeitsgrad

$d_{60}$  60% des Sediments sind kleiner als  $d_{60}$  [36]

Die Werte für  $d_{10}$  und  $d_{60}$  wurden für den Quarzsand in der vorhergehenden Siebanalyse bereits bestimmt:

$$d_{10} = 0,156 \text{ mm}$$

$$d_{60} = 0,625 \text{ mm [34]}$$

Die Überprüfung der Voraussetzung  $U < 5$  erfolgt demnach folgendermaßen:

$$U = \frac{0,625}{0,156} \approx 4$$

Die Bedingung gilt als erfüllt und der Durchlässigkeitsbeiwert kann mit der Formel nach Hazen berechnet werden:

$$k_f = 0,0116 * (0,156)^2 = 2,82 * 10^{-4} \text{ m / s}$$

Der theoretische Wert für den Durchlässigkeitsbeiwert des Quarzsandes liegt somit bei  $2,82 * 10^{-4}$  m/s.

- **Chrom(VI)-kontaminierter Boden**

Der mit Cr(VI) kontaminierte Boden aus dem Untergrund der ehemaligen Ledergerberei ist aus keiner definierten Tiefe. Vielmehr handelt es sich dabei um eine Mischprobe über den Bereich von 0 – 8 Meter.

Am Boden wurden in vorangegangenen, unveröffentlichten Projekten am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik der Montanuniversität Leoben bereits mehrere Versuche durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst erläutert.

Der Durchlässigkeitsbeiwert des Bodens wurde im Säulenversuch bestimmt und beträgt  $1,25 * 10^{-5}$  m/s. [37]

Aus dem Säulenversuch wurde eine Chromatkonzentration in der Mischprobe von 189,3 mg/kg TS ermittelt. Im Batchversuch ergab sich eine Chromatkonzentration von 179,6 mg/kg TS. Die beiden Werte stimmen demnach mit einer geringfügigen Abweichung überein. [37]

Abbildung 26 zeigt die Kornsummenkurve des chromkontaminierten Bodens. Die genauen Daten aus der Siebanalyse befinden sich im Anhang C.

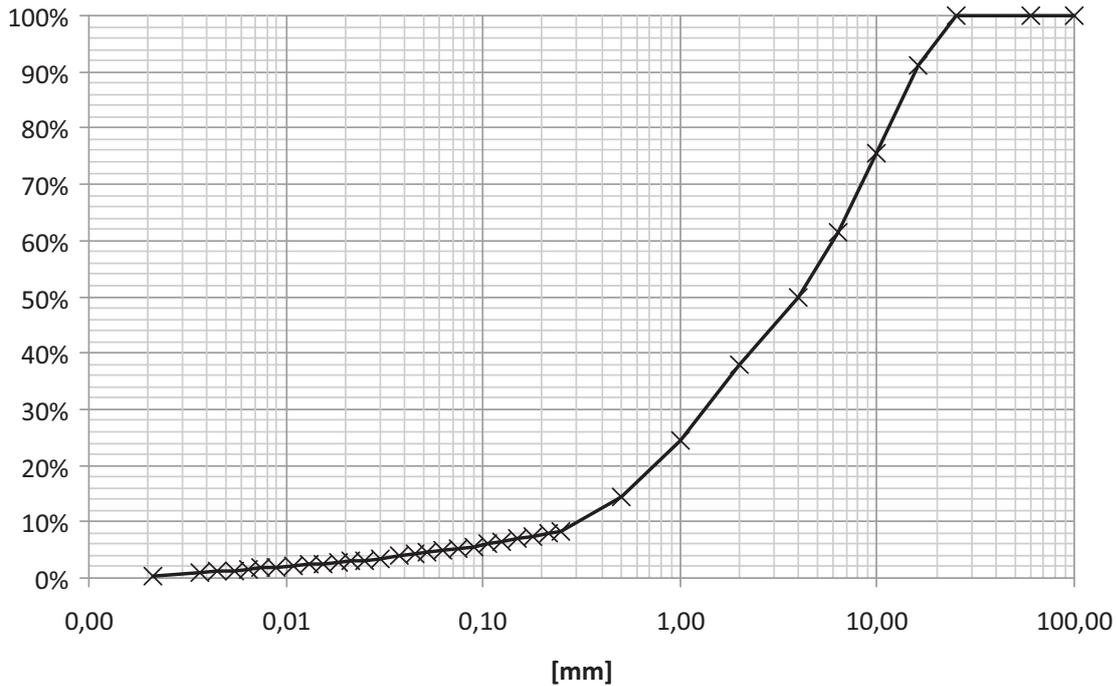


Abbildung 26: Kornsummenkurve des chromkontaminierten Bodens [37]

Als Material für die Versuche im DKS-Permeameter wird die Fraktion mit der Korngröße kleiner zwei Millimeter verwendet. Das Material liegt bereits aufbereitet vor (vgl. Abbildung 27).



Abbildung 27: Chromkontaminierter Boden

#### 4.1.6 Photometer

Die Analyse der Probenflüssigkeiten erfolgt photometrisch. Eine Beschreibung des spektrometrischen Verfahrens befindet sich im Anhang B.

Als Photometer kommt das Gerät Spectroquant NOVA 60 der Firma Merck zum Einsatz (vgl. Abbildung 28).



Abbildung 28: Photometer

- **Chrom(VI)-Analytik**

Es wird ein Chromat-Schnelltest der Firma Merck verwendet, der sich auf die DIN 38 405 D24 bezieht. Der Test beruht auf der Methode, dass Chrom(VI)-Ionen mit Diphenylcarbazid in schwach phosphorsaurem Lösung zu Diphenylcarbazon und Chrom(III) reagieren. Dabei wird ein rotvioletter Komplex gebildet, der photometrisch bestimmt werden kann. Da der Messbereich für das als Chromat- und Dichromat-Ionen vorliegende Chrom(VI) zwischen 0,03 mg/l und 1,5 mg/l liegt, müssen vor der Messung gegebenenfalls Verdünnungen hergestellt werden. Trübe Proben müssen zudem filtriert werden. Die Durchführung der Analyse lässt sich im Wesentlichen in folgende Schritte gliedern:

- 1 gestrichenen Mikrolöffel des Reagenz Cr-1 in ein trockenes Reagenzglas geben.
- 6 Tropfen des Reagenz Cr-2 zugeben und das Reagenzglas schütteln, bis das pulverförmige Reagenz Cr-1 vollständig gelöst ist.
- 5 ml der vorbereiteten, gegebenenfalls verdünnten und filtrierten Probe mittels einer Pipette zugeben.
- Die Reaktionszeit von 1 Minute abwarten.
- Die Probe in eine 20 mm Küvette füllen und im Photometer messen. [38]

Je höher die Chrom(VI)-Konzentration ist, desto stärker ist die Probe in der Küvette gefärbt und desto stärker wird die Strahlung abgeschwächt. Abbildung 29 zeigt beispielhaft die Färbung von Proben mit starker bzw. schwacher Chrom(VI)-Konzentration.

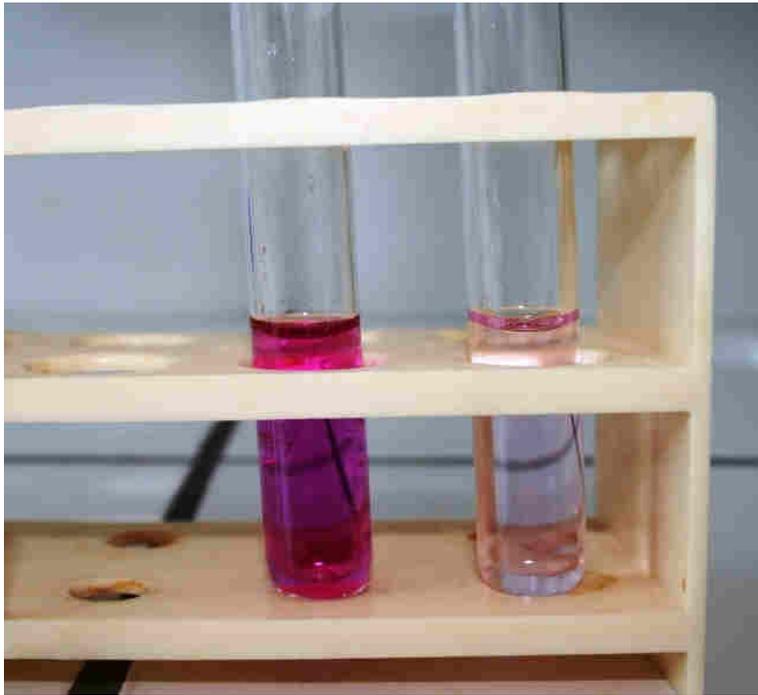


Abbildung 29: Färbung der Proben bei unterschiedlichen Chrom(VI)-Konzentrationen

Es ist zu beachten, dass vor jeder Analyse ein Blindwert mit destilliertem Wasser ermittelt werden muss, der anschließend bei der Versuchsauswertung in die Berechnungen mit einbezogen wird.

- **Sulfit-Analytik**

Beim Reduktionsversuch erfolgt zusätzlich zur Cr(VI)-Analytik die Sulfit-Analytik. Es wird dabei ein Sulfit-Schnelltest der Firma Merck verwendet. Bei der Methode zur Bestimmung der Sulfit-Konzentration wird in neutraler Lösung unter Zugabe von 2,2'-Dinitro-5,5'-dithiodibenzoessäure ein organisches Thiosulfat gebildet. Dabei wird ein Thiol freigesetzt, das anschließend im Photometer bestimmt werden kann. [39]

Der Messbereich für Sulfit liegt zwischen 1 und 60 mg/l, weshalb vor der Messung eventuell Verdünnungen hergestellt werden müssen. Da Trübungen zu erhöhten Messwerten führen, müssen die Proben vor der Analyse gegebenenfalls filtriert werden. Die Durchführung der Analyse lässt sich in folgende Schritte gliedern:

- 1 gestrichenen Mikrolöffel des Reagenz  $\text{SO}_3\text{-1}$  in ein trockenes Reagenzglas geben.
- 3 ml des Reagenz  $\text{SO}_3\text{-2}$  mit einer Pipette zugeben und das Reagenzglas schütteln, bis das pulverförmige Reagenz  $\text{SO}_3\text{-1}$  vollständig gelöst ist.
- 5 ml destilliertes Wasser mit einer Pipette zugeben.
- 2 ml der vorbereiteten, gegebenenfalls verdünnten und filtrierten Probe mittels einer Pipette zugeben.

- Die Reaktionszeit von 2 Minuten abwarten.
- Die Probe in eine 10 mm Küvette füllen und im Photometer messen. [39]

Abbildung 30 zeigt beispielhaft die Färbung von Proben mit niedriger bzw. hoher Sulfit-Konzentration. Je dunkler die Probe gefärbt ist, desto stärker ist die Konzentration an Sulfit in der Flüssigkeit.



Abbildung 30: Färbung der Proben bei unterschiedlichen Sulfit-Konzentrationen

Ein Blindwert kann bei der Bestimmung der Sulfit-Konzentration nicht in die Berechnung mit einfließen, da die untere Bestimmungsgrenze für Sulfit im Photometer Spectroquant NOVA 60 (vgl. Abbildung 28) bei 1 mg/l liegt.

## 4.2 Diffusionsversuche

Die Durchführung der Diffusionsversuche umfasst zwei Versuchsreihen. Ergänzend zum chromkontaminierten Boden kommt dabei als Vergleichsmaterial Quarzsand zum Einsatz. Beide Versuchsreihen werden jeweils im dreifachen Ansatz durchgeführt. Die Versuche werden als reine Diffusionsversuche, d.h. ohne das Wirken eines hydraulischen Gradienten, durchgeführt. Als Versuchslösung wird die 0,05 molare Natriumdichromat-Dihydrat-Lösung verwendet. Neben der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes kann, nach Erreichen des stationären Zustands, der Diffusionskoeffizient ermittelt werden. Der instationäre Zustand wird in Form von Emissionskurven dargestellt (vgl. Kapitel 5).

### 4.2.1 Versuchsrandbedingungen

Nachfolgend werden die Randbedingungen für die Durchführung der Diffusionsversuche definiert.

- **Fördermenge**

„In Abhängigkeit vom Versuch wird die Pumpengeschwindigkeit im Versuchsverlauf so reguliert, dass die Flüssigkeit in den Strömungsbereichen zweimal täglich ausgetauscht wird.“ [18, S. 51]

Im folgenden Abschnitt wird die erforderliche Fördermenge berechnet. Dazu muss das Flüssigkeitsvolumen, das die mit Glaskugeln befüllten Strömungskammern aufnehmen können, ermittelt werden.

Zur Berechnung der benötigten Fördermengen kann angenommen werden, dass die Glaskugeln, die sich im Bereich der Strömungsbereiche befinden, 95 % ihrer größten Lagerungsdichte einnehmen. [18, S. 47]

Im Fall der dichtesten Kugelpackung berührt jede Kugel zwölf Nachbarn, jeweils drei in der darunterliegenden und darüberliegenden Schicht und sechs in der eigenen Schicht. Die dichteste Kugelpackung entspricht einem Porenanteil von 26 % und einem Raumfüllungsgrad von 74 %. [40]

Die Berechnung von Raumfüllungsgrad (R) und Porenanteil (n) bei 95% der dichtesten Kugelpackung erfolgt auf folgende Weise:

$$R_{95\%} = 74 * 95\% = 70,3\%$$

$$n = 100 - 70,3 = 29,7\%$$

Wenn das Volumen pro Strömungskammer (V) zweimal täglich ausgetauscht werden soll, ergibt sich die Berechnung der erforderlichen Fördermenge (Q) wie folgt:

$$V = A * h = 96 * 0,7 = 67,2 \text{ cm}^3$$

$$Q = V * n * 2 = 39,92 \text{ ml / Tag}$$

$$Q = \frac{39,92}{24 * 60} = 0,02772 \text{ ml / min}$$

Bei dem gewählten Schlauchinnendurchmesser von 0,19 mm ergibt sich bei 0,5 Umdrehungen pro Minute eine Fördermenge von 0,0009 ml/min. Der einzustellende Wert der Umdrehungen pro Minute für die notwendige Fördermenge von 0,02772 ml/min lässt sich demnach folgendermaßen ermitteln:

$$U = \frac{0,02772 * 0,5}{0,0009} = 15,4 U / \text{min}$$

Einstellbar bei der zu verwendenden Pumpe der Firma Watson Marlow ist der Wert 15,5 U/min, was einer exakten Fördermenge von 0,0279 ml/min oder 40,176 ml/Tag entspricht.

- **Temperatur**

Der gesamte Versuch wird bei einer weitgehend konstanten Temperatur (Raumtemperatur) durchgeführt. Die Temperatur wird im Verlauf des Versuches dokumentiert und fließt in die Berechnungen zum Diffusionskoeffizienten mit ein.

- **Vertikalspannung**

Im Rahmen der Versuche werden die natürlichen Lagerungsbedingungen simuliert. Da es sich bei dem vorliegenden Boden um eine Mischprobe aus dem Bereich von null bis acht Meter handelt und die Simulation in der Nähe der Oberfläche erfolgt, wird keine Vertikalspannung angelegt. Um aber im Permeameter gleiche Probenvolumina und Dichten zu erzielen, muss eine definierte Art des Einbaus festgelegt werden (vgl. Kapitel 4.2.2).

- **Hydraulischer Gradient**

Da sämtliche Versuche als reine Diffusionsversuche durchgeführt werden, wird das Wirken eines hydraulischen Gradienten ausgeschlossen. Die Vorratsbehälter werden demnach auf gleicher Höhe platziert und müssen im Verlauf des Versuchs stets dieselben Flüssigkeitsstände haben.

#### **4.2.2 Durchführung der Diffusionsversuche**

Der Versuchseinbau erfolgt gemäß Kapitel 3.1.3 und Kapitel 4.4. Die Verdichtung des Bodens erfolgt händisch mittels eines Stampfers. Es ist darauf zu achten, dass stets die gleiche Menge an Probenmaterial eingebaut wird, um gleiche Probenvolumina und Dichten zu erzielen. Abbildung 31 zeigt den eingebauten Quarzsand und den eingebauten chromkontaminierten Boden.

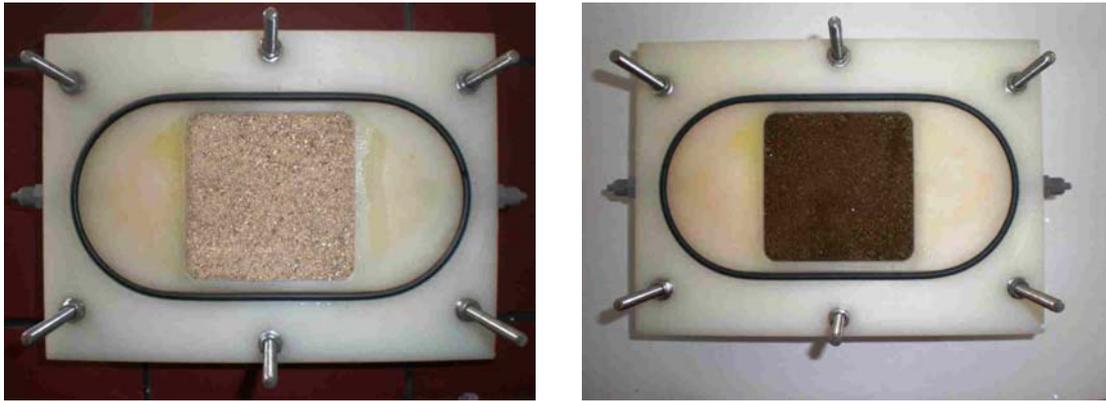


Abbildung 31: Eingebauter Quarzsand und eingebauter chromkontaminierter Boden

Die Versuchsdurchführung kann grundsätzlich in 3 Phasen unterteilt werden (vgl. Abbildung 32):

- Phase I:       Wassersättigung der Probe  
                  Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes bei  $i = 50$
- Phase II:       Nicht-stationäre Phase  
                  Diffusion bei  $i = 0$
- Phase III:      Stationäre Phase  
                  Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes bei  $i = 50$  [18, S. 60], [41, S. 174-175]]

Phase I und Phase III werden generell ohne die Schlauchpumpe durchgeführt. In diesen beiden Phasen sollen ausschließlich die infolge des hydraulischen Gradienten durch die Bodenprobe strömenden Flüssigkeitsmengen ermittelt werden. [18, S. 65]

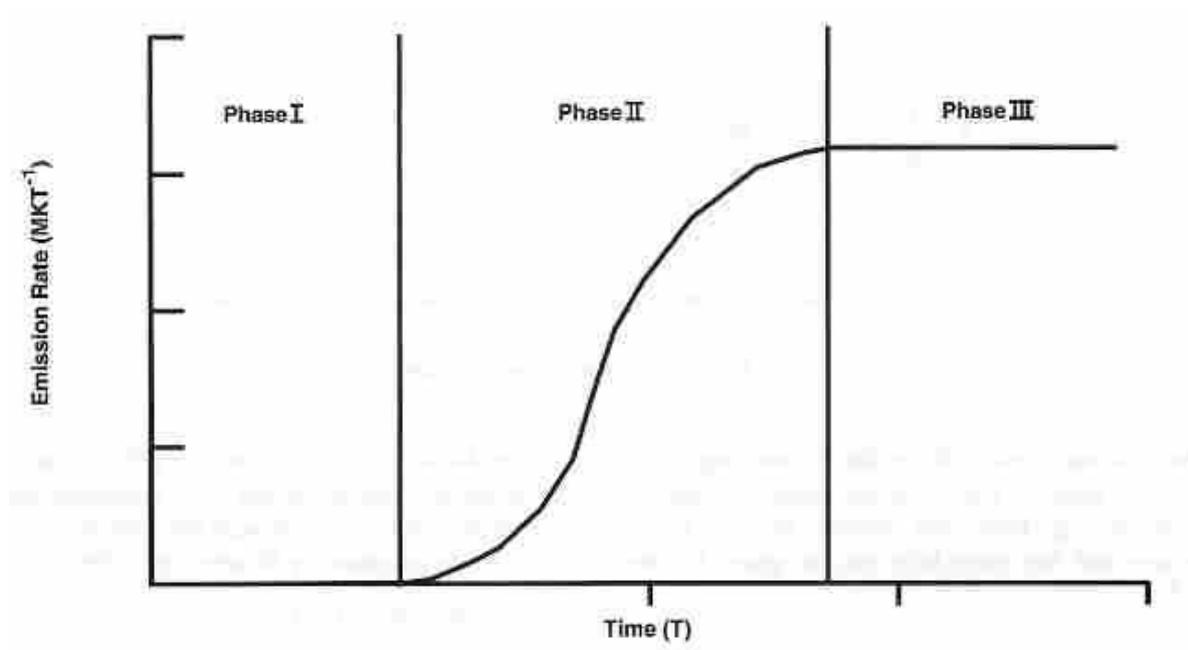


Abbildung 32: DKS-Permeameter: Phasen der Versuchsdurchführung [41, S. 175]

- **Phase I**

Zu Beginn des Versuchs werden sowohl das obere als auch das untere Strömungselement mit destilliertem Wasser aus den erhöht platzierten Mariotteschen Flasche durchströmt und somit entlüftet. Bei dieser Ventilstellung erfolgt eine Durchströmung des Bodens von unten nach oben, bis die Durchflussraten konstant sind. Mittels der kontinuierlichen Durchflussraten in einer bestimmten Zeitspanne kann die Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes erfolgen. Abbildung 33 zeigt die Versuchsanordnung zur Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes.

Nach der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes werden alle Ventile noch einmal geöffnet, um beide Strömungskammern zu durchströmen und so die eventuell noch vorhandenen Lufteinschlüsse zu beseitigen.

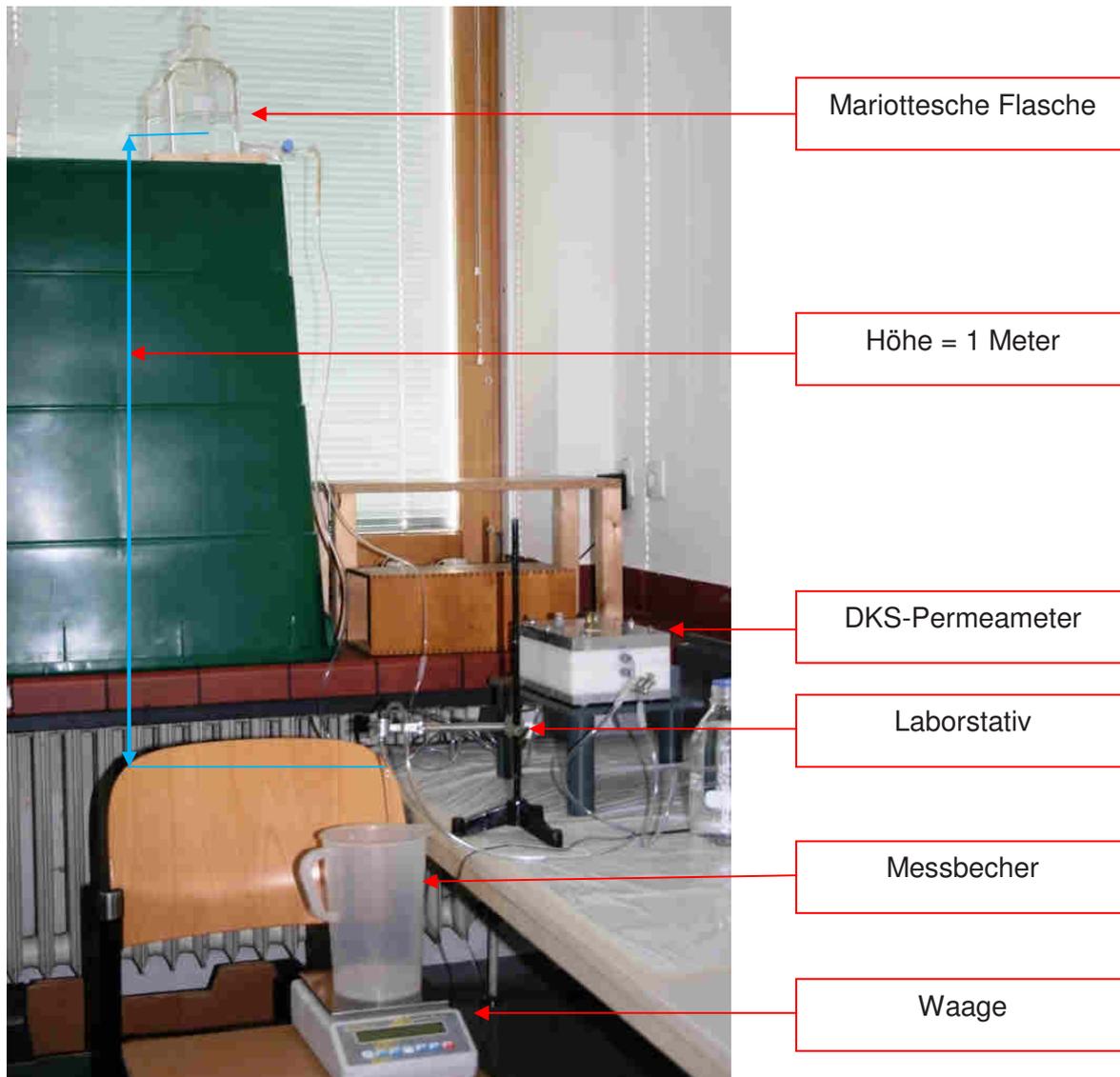


Abbildung 33: Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes

- **Phase II**

Im Anschluss an das Entlüften der Strömungskammern und die Wassersättigung der Probe wird die Versuchszelle über die Schläuche an die Vorratsbehälter mit den Versuchslösungen und an die Schlauchpumpe angeschlossen. Dazu werden zuerst alle Schläuche mit Schlauchklemmen verschlossen, um das Herausfließen der Flüssigkeit oder den Eintritt von Luft zu verhindern. Zuerst werden die Schläuche am Ausgang an die Schlauchpumpe angeschlossen und anschließend werden die Schläuche am Eingang in die Vorratsbehälter getaucht. Im Vorratsbehälter für das obere Strömungselement befindet sich dabei die Natriumdichromat-Dihydrat-Lösung und der Vorratsbehälter für das untere Strömungselement ist mit destilliertem Wasser gefüllt. Für die Durchführung von reinen Diffusionsversuchen müssen beide Behälter gleiche Flüssigkeitsstände aufweisen.

Abbildung 34 zeigt die Versuchsanordnung, in der die Versuchszelle an die Vorratsbehälter und die Schlauchpumpe angeschlossen ist. Links im Bild sind die Vorratsbehälter mit den beiden Flüssigkeiten zu sehen. Darauf folgend sind die DKS-Permeameter platziert. Anschließend ist die Schlauchpumpe zu sehen und ganz rechts im Bild befinden sich die Auffangbehälter.

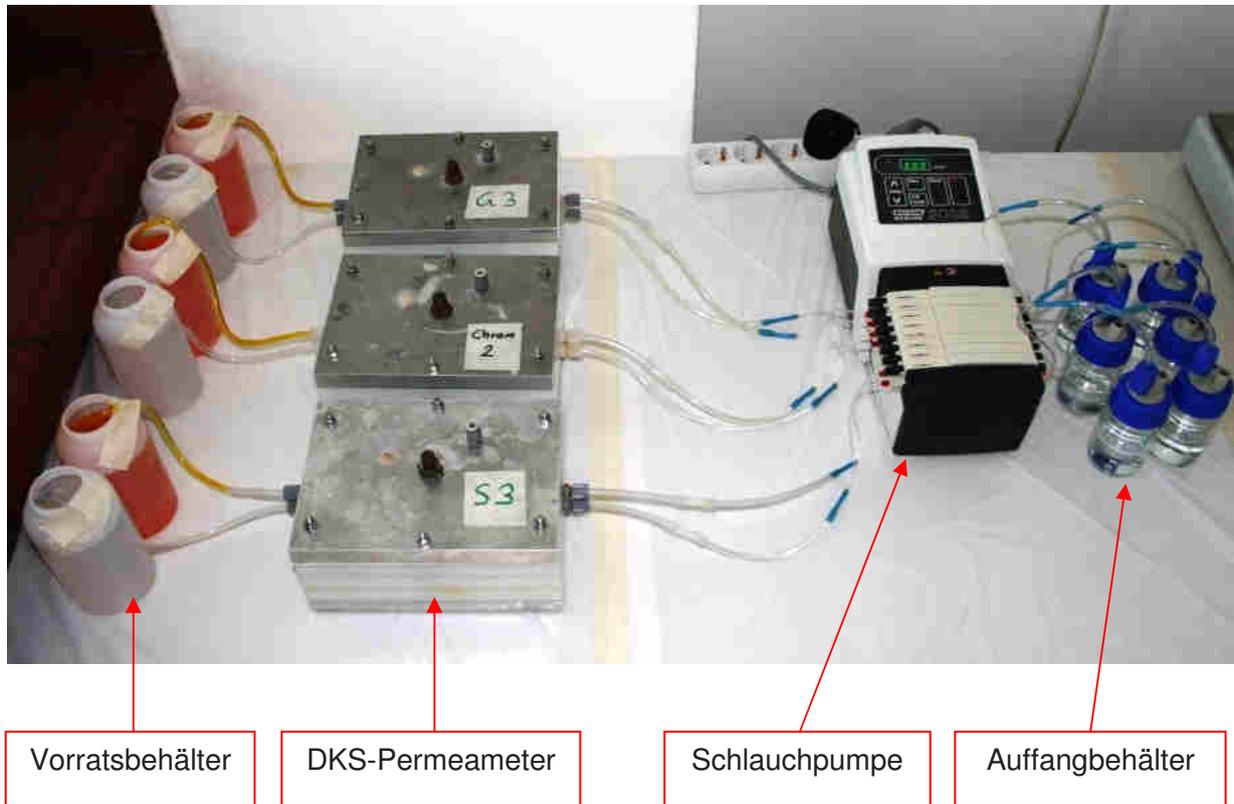


Abbildung 34: Versuchsanordnung

Zu Beginn der Stofftransportphase werden das destillierte Wasser und die Versuchslösung mit maximaler Pumpengeschwindigkeit (90 U/min) in die Strömungselemente eingeleitet. Im Laufe des Versuches wird die Pumpengeschwindigkeit dann so eingestellt, dass die Flüssigkeiten in den Strömungskammern pro Tag zweimal ausgewechselt werden (vgl. Kapitel 4.2.1). Zu Beginn des Versuches werden stündlich Proben entnommen und analysiert, da sich hier die größten Änderungen in den Emissionskurven ergeben. Zur Erfassung des stationären Zustands erfolgt die Probenahme anfangs täglich und dann jeden zweiten Tag. Der genaue Probenahmeplan lautet wie folgt:

Entnahme einer Probe nach 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 24, 48 Stunden und danach alle 48 Stunden. Dabei ist jeweils die genaue Dokumentation der Probenmenge und der gemessenen Chrom(VI)-Konzentration erforderlich. Des Weiteren sollen Aufzeichnungen über die vorherrschende Temperatur erfolgen.

Abbildung 35 zeigt links den Zeitpunkt, an dem die noch stark verdünnte Natriumdichromat-Dihydrat-Lösung den Ausgang der oberen Strömungskammer erreicht. Rechts ist der Durchtritt der ersten Ionen beim unteren Ausflussventil zu erkennen.

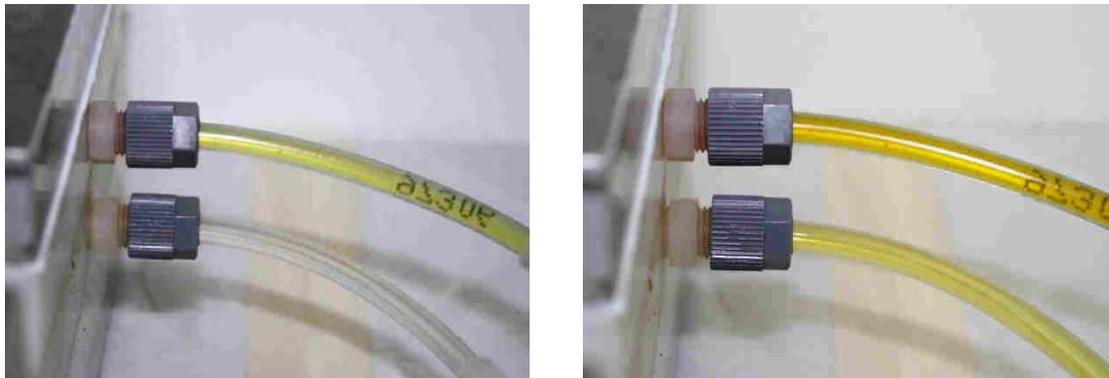


Abbildung 35: Durchtritt der Ionen

Nach dem Erreichen des stationären Zustands kann die Phase II als beendet erklärt werden.

- **Phase III**

In der Phase III wird die Versuchszelle wieder mit den Mariotteschen Flaschen verbunden und der Durchlässigkeitsbeiwert wird mit destilliertem Wasser bestimmt. Auf die Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes mit der Versuchslösung wird verzichtet. Es wird dabei die Annahme getroffen, dass die Viskositäten der beiden Flüssigkeiten keinen erheblichen Unterschied aufweisen und sich somit keine signifikanten Änderungen im Durchlässigkeitsbeiwert ergeben.

## 4.3 Reduktionsversuche

Ziel der Reduktionsversuche ist die Reduktion des hexavalenten Chroms zum schwer löslichen und damit weitgehend immobilen Cr(III). Dazu wird eine 0,03802 molare Natriumdithionit als Versuchslösung verwendet. Die Versuche werden als Diffusionsversuche im doppelten Ansatz durchgeführt. Dabei werden das Reduktionsmittel und die Calciumchlorid-Dihydrat-Lösung diskontinuierlich durch die beiden Strömungskammer gepumpt (vgl. Kapitel 4.3.2).

### 4.3.1 Versuchsrandbedingungen

Im folgenden Abschnitt werden die Randbedingungen für die Durchführung der Reduktionsversuche festgelegt.

- **Fördermenge**

In Anlehnung an die geplanten Sanierungsmaßnahmen am Standort der ehemaligen Ledergerberei wird das Porenvolumen (PV) der im Permeameter eingebauten Bodenprobe in die Berechnung mit einbezogen werden:

$$PV = A * h * n$$

$$PV = 64\text{cm}^2 * 2\text{cm} * 22,5\% = 28,8\text{cm}^2 = 28,8\text{ml}$$

Um zehn Porenvolumen auszutauschen, müssen demnach 288 ml Natriumdithionit eingesetzt werden. Aufgeteilt auf 20 Injektionen entspricht das einer Menge von 14,4 ml pro Injektion. Da die Zeit für eine Injektion am Standort mit 11,3 Stunden angesetzt ist, wird im Permeameter eine Fördermenge von 0,021 ml/min realisiert.

- **Temperatur**

Der gesamte Versuch wird bei einer weitgehend konstanten Temperatur (Raumtemperatur) durchgeführt. Die Temperatur soll im Verlauf des Versuches dokumentiert werden.

- **Vertikalspannung**

Im Reduktionsversuch wird auf das Anlegen einer Vertikalspannung verzichtet (vgl. Kapitel 4.2.1).

- **Hydraulischer Gradient**

Das Wirken eines hydraulischen Gradienten wird ausgeschlossen, indem die Vorratsbehälter auf gleicher Höhe platziert werden und im Verlauf des Versuchs stets dieselben Flüssigkeitsstände aufweisen.

### 4.3.2 Durchführung der Reduktionsversuche

Da das Reduktionsmittel am Altstandort nach den Injektionen nicht sofort aus der ungesättigten Zone abfließen soll, werden die Injektionen diskontinuierlich durchgeführt. Im Laborversuch mit den DKS-Permeametern wird die Zeitspanne von 11,3 Stunden pro Injektion ebenfalls eingehalten. Anschließend wird die Pumpe für 12,7 Stunden ausgeschaltet, damit sich ein gewisser Gleichgewichtszustand einstellen kann.

Das Entlüften und die Wassersättigung der Probe erfolgt gemäß der Anleitung in Kapitel 4.2.2. Anschließend werden die diskontinuierlichen Injektionen realisiert, wobei sich im Vorratsbehälter für die obere Strömungskammer die Natriumdithionit-Lösung und im Vorratsbehälter für die untere Strömungskammer die Calciumchlorid-Dihydrat-Lösung befindet. Die Calciumchlorid-Dihydrat-Lösung soll die Grundwasserbeschaffenheit vor Ort möglichst real nachbilden.

Die Entnahme von Proben erfolgt pro Injektionsdurchlauf jeweils nach 5,65 Stunden und zum Abschluss der Injektion, also nach 11,3 Stunden. Die Analytik umfasst die Bestimmung der Chrom(VI)- und der Sulfit-Konzentrationen.

Im Versuchsmaßstab werden acht Injektionen ausgeführt. So kann eine Annäherung an die Wirkungsweise der Sanierungsmaßnahmen erhalten werden.

#### **4.4 Problemanalyse und Verbesserungspotentiale zum Einsatz der DKS-Permeameter**

Da DKS-Permeameter ein noch wenig erprobtes Versuchsgerät darstellen, mussten zunächst mehrere Vorversuche durchgeführt werden. Ziel der Vorversuche war die Problemanalyse der Anwendung der Permeameter und die Erarbeitung von Verbesserungspotentialen für den Einsatz der DKS-Permeameter im Allgemeinen und im Speziellen für die vorgegebene Fragestellung.

In den Vorversuchen wurde jeweils Quarzsand als Versuchsmaterial verwendet. Es traten im Wesentlichen drei Schwierigkeiten auf, die darüber hinaus teilweise miteinander in Beziehung zu setzen sind:

- Geringe Durchlässigkeit der Filterplatten
- Lufteinschlüsse im Permeameter
- Ungleichmäßiges Anströmen der Strömungskammern

Im folgenden Abschnitt erfolgt die Problemanalyse. Darauf aufbauend werden die dazu entwickelten Versuchsoptimierungen präsentiert.

##### **4.4.1 Problem 1: Geringe Durchlässigkeit der Filterplatten**

Bei der Durchführung der Vorversuche zur Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den Quarzsand traten bei einem hydraulischen Gradienten von  $i=50$  Durchlässigkeitsbeiwerte im Bereich  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  m/s auf. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse von drei beispielhaften Vorversuchen. Der Vergleich mit Literaturwerten (vgl. Kapitel 2.2.2) zeigt deutlich, dass diese Werte unverhältnismäßig hoch sind. Die Durchlässigkeitsbeiwerte für Sand müssten demnach im Bereich zwischen  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  m/s liegen.

Tabelle 6: Vorversuche zur Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes mit den Filterplatten

<b>Vorversuche zur Ermittlung des <math>k_f</math> – Wertes</b>			
Material: Quarzsand			
Hydraulischer Gradient: 50			
Zusatzinformation: Filterplatten im Bereich der oberen Strömungsdreiecke			
Bezeichnung	Zeit	Durchflussmenge	$k_f$ – Wert
	[min]	[ml]	[m/s]
Vorversuch 1	10	71,4	$3,72 \cdot 10^{-7}$
Vorversuch 2	10	96,5	$5,03 \cdot 10^{-7}$
Vorversuch 3	10	218,0	$1,14 \cdot 10^{-6}$
<b>Mittelwert für <math>k_f</math></b>			<b><math>6,72 \cdot 10^{-7}</math></b>

Im Folgenden werden die Lösungswege für ein störungsfreies Durchführen der Durchlässigkeitsversuche beschrieben.

- **Versuchsoptimierung 1: Sand anfeuchten**

Als erster Schritt wurde der Quarzsand vor dem Einbau in das DKS-Permeameter angefeuchtet, um ausschließen zu können, dass der trockene Sand aufgrund hoher Saugspannungen eine geringe Durchlässigkeit aufweist. Das Benetzen der Partikeloberflächen mit Wasser führte im Versuch zum Durchlässigkeitsbeiwert zu keiner messbaren Änderung.

- **Versuchsoptimierung 2: Austausch der Filterplatten gegen einen Schwamm**

Eine weitere Fehlerquelle konnten die mit Zweikomponentenkelber hergestellten Filterplatten darstellen, indem sie den Wasserfluss durch das Permeameter einschränken. Es wurden folglich Überlegungen angestellt, wie dieser limitierende Einfluss ausgeschlossen werden könnte.

Der Austausch der Filterplatten gegen einen Schwamm brachte wesentliche Änderungen bei den ermittelten Ergebnissen für den Durchlässigkeitsbeiwert mit sich. Abbildung 36 zeigt den eingesetzten Schwamm.



Abbildung 36: Schwamm

Tabelle 7 zeigt das Ergebnis des Durchlässigkeitsversuches mit dem Schwamm. Obwohl sich das Ergebnis für den Durchlässigkeitsbeiwert dem errechneten Wert von  $2,8 \cdot 10^{-4}$  m/s (vgl. Kapitel 4.1.5) annähert, wurde die Möglichkeit, den Schwamm in den Versuchen einzusetzen, ausgeschlossen, da das Material möglicherweise diverse nachteilige Eigenschaften mit sich bringt. Zum einen ist unklar, ob eine gleichmäßige Durchströmung durch die Dispersion gegeben ist und zum anderen könnte der Schwamm eine gewisse Filterwirkung aufweisen oder es könnte zur Ausfällung von Hydroxiden an der Oberfläche kommen.

Tabelle 7: Vorversuch zur Ermittlung des  $k_f$  – Wertes mit einem Schwamm

Vorversuche zur Ermittlung des $k_f$ – Wertes			
Material: Quarzsand			
Hydraulischer Gradient: 50			
Zusatzinformation: Schwamm im Bereich der oberen Strömungsdreiecke			
Bezeichnung	Zeit	Durchflussmenge	$k_f$ – Wert
	[min]	[ml]	[m/s]
Vorversuch 4	5	1253	$1,31 \cdot 10^{-5}$

- **Versuchsoptimierung 3: Einbau der losen Glasperlen**

In einem nächsten Arbeitsschritt wurden auch im Bereich der oberen Strömungsdreiecke die losen Glasperlen eingebaut. Das Einbauen von losen Glasperlen ist hier durch die Bauweise des Permeameters prinzipiell nur sehr eingeschränkt möglich. Durch eine bestimmte Vorgehensweise kann das Ausfüllen der Dreiecke im oberen Strömungsbereich mit Glasperlen aber realisiert werden. Durch das Schrägstellen des Permeameters kann das erste Strömungsdreieck mit Glasperlen gefüllt werden. Der Ausgang wird daraufhin mit einer dünnen Kartonplatte verschlossen, um das Herausfließen der Glasperlen zu verhindern. Im

nächsten Schritt wird durch Schrägstellen des Permeameters in die andere Richtung das zweite Strömungsdreieck mit Glasperlen gefüllt und abermals mit einem Stück Karton verschlossen. Nun wird der Bereich über der Bodenprobe mit Glasperlen ausgefüllt und die Druckplatte wird darauf platziert. Entfernt man nun die Kartonplatten, wird ein Herausfließen der Glasperlen aus den Strömungsdreiecken weitgehend vermieden und der obere Strömungsbereich ist überwiegend mit Glasperlen gefüllt.

Durch das Fehlen eines durchgängigen Filterpapiers im oberen Strömungsbereich konnte bei der Durchführung der Versuche mit den losen Glasperlen festgestellt werden, dass diese infolge der hohen Fließgeschwindigkeiten bei den Ausgängen heraus geschwemmt wurden und die Schläuche somit verstopften. Um das zu verhindern, wurden die Ein- und Ausgänge der Leitungen mit Filterpapier verschlossen. Abbildung 37 zeigt das dreieckig zurechtgeschnittene, mit Klebeband befestigte Filterpapier im Bereich der oberen Strömungsdreiecke.

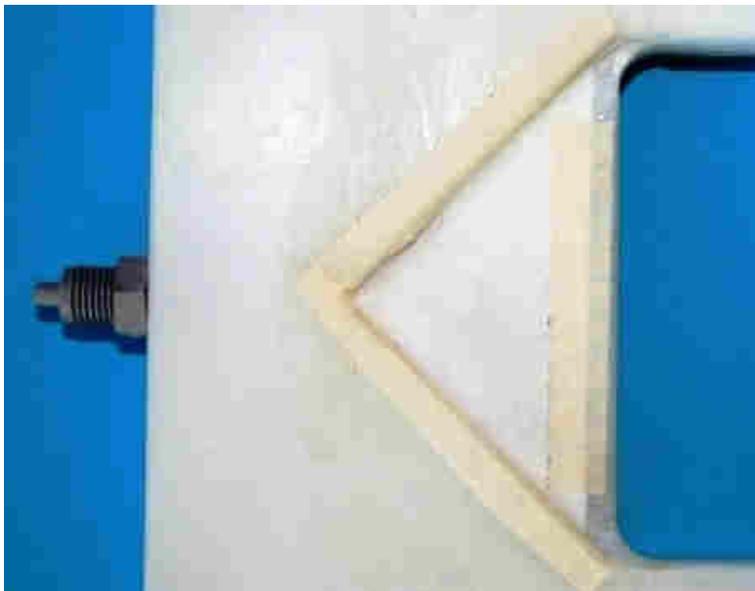


Abbildung 37: Filterpapier zum Verhindern des Ausschwemmens der losen Glasperlen

Tabelle 8 beinhaltet das Ergebnis zur Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes mit den losen Glasperlen in beiden Strömungsbereichen. Das Ergebnis nähert sich dem in Kapitel 4.1.5 errechneten Wert an. Eine detaillierte Diskussion über die Verwertbarkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zum Durchlässigkeitsbeiwert findet in Kapitel 6 statt.

Tabelle 8: Vorversuch zur Ermittlung des  $k_f$  – Wertes mit den losen Glasperlen

Vorversuche zur Ermittlung des $k_f$ – Wertes			
Material: Quarzsand Hydraulischer Gradient: 50 Zusatzinformation: Lose Glasperlen im Bereich der oberen Strömungsdreiecke			
Bezeichnung	Zeit	Durchflussmenge	$k_f$ – Wert
	[min]	[ml]	[m/s]
Vorversuch 5	5	1142	$1,19 \cdot 10^{-5}$

#### 4.4.2 Problem 2: Lufteinschlüsse im Permeameter

Der Entlüftungsvorgang zu Beginn der Versuche wurde stets erst dann als abgeschlossen erklärt, als keine Luftblasen mehr aus dem Permeameter entwichen. Beim Umschließen von den Mariotteschen Flaschen zu den Vorratsbehältern konnte aber jedes Mal festgestellt werden, dass sich im Bereich der Ventile Luftansammlungen bildeten, die sich dann im Verlauf des Versuches noch größer ausbildeten und das gleichmäßige Anströmen der Strömungskammern weitgehend einschränkten. Dazu soll bemerkt werden, dass die Luftblasen nicht auf das Umstecken der Schläuche zurückzuführen waren, sondern vielmehr aus dem Permeameter selbst entwichen. Abbildung 38 veranschaulicht das Problem der Lufteinschlüsse im Bereich der Ein- und Ausflussventile.

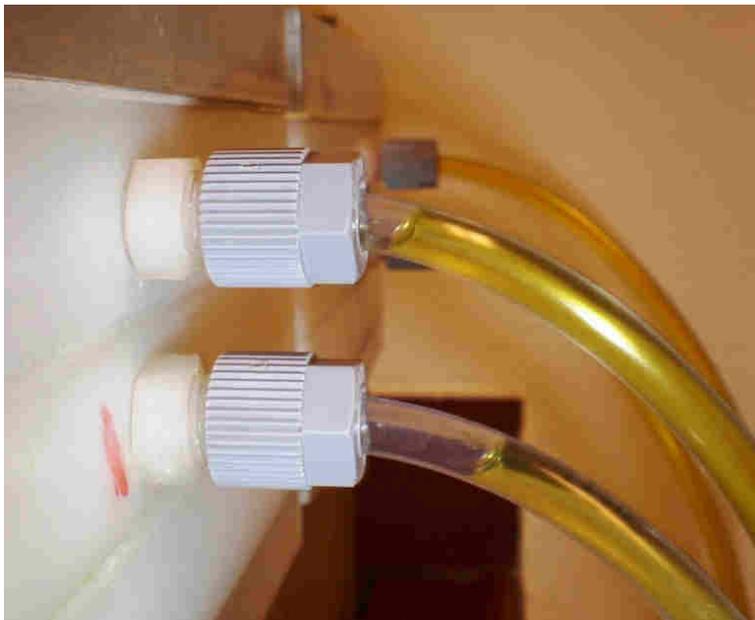


Abbildung 38: Lufteinschlüsse im Bereich der Ausflussventile

- **Versuchsoptimierung 1: Erhöhung des hydraulischen Gradienten**

Eine Erhöhung des hydraulischen Gradienten von  $i=50$  auf  $i=100$  führte zu keiner nennenswerten Besserung.

- **Versuchsoptimierung 2: Entlüften in vertikaler Position**

Abbildung 39 zeigt die Methode, die schlussendlich das Problem der Lufteinschlüsse im Permeameter löste. Das Durchströmen des Permeameters mit Wasser in vertikaler Position verdrängt die gesamte im Permeameter befindliche Luft und zwingt die Gasblasen somit zum Austritt durch die Schläuche am Ausgang. Nach dem Durchströmen in horizontaler Lage wird das Permeameter in die vertikale Position gebracht und so noch einmal bis zur Blasenfreiheit entlüftet.



Abbildung 39: Entlüften des Permeameters in vertikaler Position

#### 4.4.3 Problem 3: Ungleichmäßiges Anströmen der Strömungskammern

Ein gleichmäßiges Anströmen der Strömungskammern mit den Flüssigkeiten aus den beiden Vorratsbehältern war auch nachdem das Problem mit den Lufteinschlüssen im Permeameter gelöst war, nicht gegeben. Es wurde nun zwar aus beiden Vorratsbehältern Flüssigkeit in die Versuchszelle befördert, aber aus dem Vorratsbehälter für die obere Strömungskammer wurde stets mehr Flüssigkeit gezogen. Versuche zum Diffusionsverhalten konnten demzufolge nach wie vor nicht sinngemäß durchgeführt werden.

- **Versuchsoptimierung 1: Erzeugen eines Vordruckes**

In einem ersten Schritt des Problemlösungsweges wurde durch die erhöhte Anordnung der Vorratsbehälter ein gewisser Vordruck erzeugt, der dazu dienen sollte, die Leistung der

Pumpe zu unterstützen. Abbildung 40 zeigt die geänderte Versuchsanordnung mit den unterschiedlichen Höhenebenen. Das Problem des ungleichmäßigen Anströmens konnte durch diese Abwandlung in der Versuchsanordnung aber nicht behoben werden.

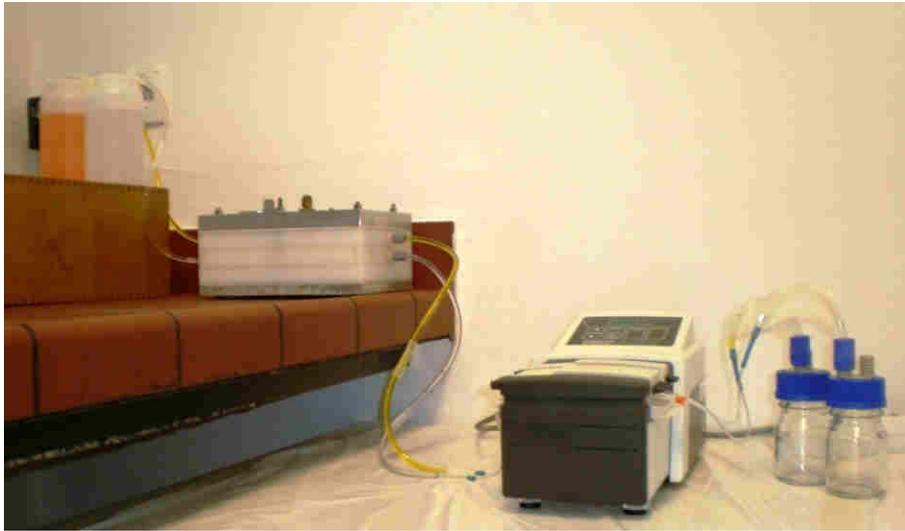


Abbildung 40: Versuchsaufbau mit Vordruck

- **Versuchsoptimierung 2: Platzieren der Schlauchpumpe vor dem Permeameter**

Die umgekehrte Versuchsanordnung (Schlauchpumpe vor den Permeameter in den Versuchsstand eingebaut) um konstante Durchflussraten aus den Vorratsbehältern vorzugeben, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg. Annähernd die gesamten in das Permeameter eingeleiteten Flüssigkeiten traten aufgrund der starken Durchlässigkeit des Bodens durch das untere Ausströmventil aus. Somit konnten auch durch diese Versuchsanordnung konstante Konzentrationsrandbedingungen während der Versuche nicht gewährleistet werden.

- **Versuchsoptimierung 3: Illitton**

Die Versuche an der Ruhr-Universität Bochum wurden stets mit stark undurchlässigem Material ( $k_f$  – Werte  $< 10^{-10}$  m/s) durchgeführt. Um ausschließen zu können, dass die Verwendung von stark durchlässigem Material, wie Quarzsand es darstellt, die Funktionstüchtigkeit des DKS-Permeameters einschränkt, wurde in einem weiteren Schritt Illitton (vgl. Abbildung 41) als Versuchsmaterial verwendet. Ein gleichmäßiges Anströmen der Strömungskammern konnte dadurch aber ebenfalls nicht erreicht werden.



Abbildung 41: Illitton

- **Versuchsoptimierung 4: Filtergewebe**

Beim Entlüften der DKS-Permeameter konnte jedes Mal festgestellt werden, dass der Durchfluss im unteren Strömungsbereich sich vom Durchfluss im oberen Strömungsbereich deutlich unterscheidet. Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse aus zwei Vorversuchen zur Ermittlung des Durchflusses durch die obere und die untere Strömungskammer. Die Werte zeigen eindeutig, dass der Durchfluss durch die untere Strömungskammer erheblich geringer ist.

Tabelle 9: Vorversuche zur Ermittlung des Durchflusses durch beide Strömungskammern

<b>Vorversuche zur Ermittlung des Durchflusses durch beide Strömungskammern</b>					
Hydraulischer Gradient: 50					
<b>Bezeichnung</b>	<b>Zeit</b>	<b>Durchflussmenge oben</b>		<b>Durchflussmenge unten</b>	
	<b>[min]</b>	<b>[ml]</b>	<b>[ml/min]</b>	<b>[ml]</b>	<b>[ml/min]</b>
Vorversuch 6	3	342,5	<b>114,17</b>	22,8	<b>7,6</b>
Vorversuch 7	3	411,6	<b>137,2</b>	12,7	<b>4,2</b>

Der Versuch, eine leistungsstärkere Schlauchpumpe vor dem Permeameter zu platzieren, die das Wasser beim Entlüftungsvorgang durch die untere Strömungskammer pumpen sollte, scheiterte. Die Tatsache, dass dadurch der Druck im Permeameter erheblich anstieg, hatte zur Folge, dass die Verbindungsstücke der Schläuche auseinander rissen. Es musste also folglich im unteren Strömungsbereich ein massiver Widerstand herrschen.

Der Austausch des durchgängigen Filterpapiers gegen ein kleineres, quadratisches Filterpapier (vgl. Abbildung 43) und das Verschießen der Ein- und Ausgänge mit Filtergewebe (vgl. Abbildung 42) brachte schließlich den gewünschten Erfolg. Im Bereich des Ein- und Ausflusses hatten sich beim Filterpapier vermutlich Luftpolster gebildet, die ein ungehindertes Durchströmen unmöglich machten.

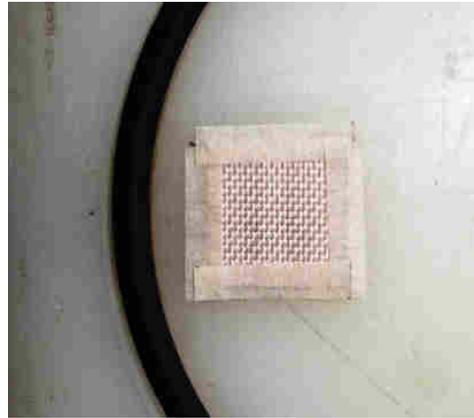
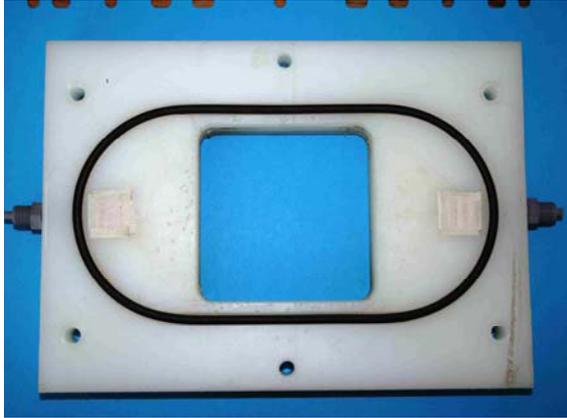


Abbildung 42: Filtergewebe



Abbildung 43: Austausch des Filterpapiers im unteren Strömungsbereich

## 5 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse aus den Diffusions- und Reduktionsversuchen zusammengefasst dargestellt.

### 5.1 Diffusionsversuche

Einleitend findet die Beschreibung zur Berechnung der einzelnen Parameter statt.

- **Durchlässigkeitsbeiwert**

Die Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes erfolgt gemäß folgender Formel:

$$k_f = \frac{Q}{i * A * t} \quad (27)$$

$k_f$  Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]

$Q$  Durchflussmenge [m<sup>3</sup>]

$i$  hydraulischer Gradient [-]

$A$  Probenfläche [m<sup>2</sup>]

$t$  Zeitintervall [s] [18, S. 74]

Während die Durchflussmenge  $Q$  und die Zeitspanne  $t$  variable Parameter darstellen, die bei der Durchführung des Versuches ermittelt werden, stellen der hydraulische Gradient und die Probenfläche Konstanten dar. Bei den Versuchen wurde stets ein hydraulischer Gradient von 50 realisiert und der Wert für die durchströmte Probenfläche beträgt jeweils 64 cm<sup>2</sup>. Die Werte für die Durchflussmengen und die entsprechenden Zeitspannen wurden gemessen, nachdem die Durchflussraten im Versuch als konstant bezeichnet werden konnten.

- **Emissionskurven**

Die Auswertung der Ergebnisse aus den chemischen Analysen der Probenflüssigkeiten erfolgt über die Bestimmung und Darstellung von Emissionskurven in Form von Summenkurven zum Erfassen des stoffspezifischen, kumulierten Masseaustrags. Folgende Formeln sollen bei der Berechnung zur Anwendung kommen:

$$\text{Stoffdurchgang} = c * W \quad (28)$$

$$\text{Summe Stoffdurchgang} = \sum c * W \quad (29)$$

$c$  Konzentration der Probe [mg/l]

$W$  Wassermenge einer Probenahme [l]

Zur graphischen Darstellung wird auf der x-Achse die Zeit in Stunden und auf der y-Achse der Durchgang in Milligramm aufgetragen. [18, S. 64-66]

Ergänzend dazu erfolgt die Darstellung von Graphiken zur Entwicklung der Chrom(VI)-Konzentration (mg/l) im Verlauf des Versuches.

- **Diffusionskoeffizient**

Der Diffusionskoeffizient kann nach dem Erreichen des stationären Zustands nach folgender Gleichung ermittelt werden:

$$D = \frac{MD * d}{\Delta c * A * \Delta t} \quad (30)$$

D	Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
MD	Masse an transportierten, gelösten Stoffen [kg]
d	Probendicke
Δc	Konzentrationsdifferenz [kg/m <sup>3</sup> ]
A	Probenfläche [m <sup>2</sup> ]
Δt	Zeitintervall [s] [18, S. 40, 77]

Die Probendicke beträgt im DKS-Permeameter zwei Zentimeter, die durchströmte Probenfläche 64 cm<sup>2</sup>. Die Masse an transportierten, gelösten Stoffen ist dabei die Menge an einer Substanz, die durch die Probenfläche A in der Zeit Δt transportiert wird. Als Konzentrationsdifferenz wird der Konzentrationsunterschied zwischen der konzentrierten und der verdünnten Lösung in die Formel eingesetzt.

Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten soll jeweils ein Mittelwert aus fünf Messwerten im stationären Zustand herangezogen werden.

Der Diffusionskoeffizient weist eine Abhängigkeit zur Viskosität der Flüssigkeit und somit zur Temperatur auf. Um die Vergleichbarkeit von Diffusionskoeffizienten gewährleisten zu können, muss demnach ein Temperatur-Korrekturfaktor  $K_T$  in die Berechnungen mit einfließen (vgl. Formel 31 und 32).

$$D_T = D_{298,15} * \frac{\eta_{298,15}}{\eta_T} * \frac{T}{298,15} \quad (31)$$

$$D_T = D_{298,15} * K_T \quad (32)$$

$D_T$	Diffusionskoeffizient bei der Temperatur T [m <sup>2</sup> /s]
$D_{298,5}$	Diffusionskoeffizient bei der Temperatur 298,15 Kelvin [m <sup>2</sup> /s]

$\eta_{298,5}$	Hydrodynamische Viskosität bei 298,15 Kelvin [Ns/m <sup>2</sup> ] oder [Pa*s]
$\eta_T$	Hydrodynamische Viskosität bei der Temperatur T [Ns/m <sup>2</sup> ] oder [Pa*s]
T	Temperatur [K]
$K_T$	Temperatur-Korrekturfaktor [-][15, S. 226]

Tabelle 10 beinhaltet eine exemplarische Auflistung von hydrodynamischen Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen und entsprechenden Temperatur-Korrekturfaktoren für Wasser.

Tabelle 10: Temperatur-Korrekturfaktoren für Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen und hydrodynamischen Viskositäten des Wassers [15, S. 227]

Temperatur-Korrekturfaktoren für Diffusionskoeffizienten		
Temperatur T	Hydrodynamische Viskosität	Temperatur-Korrekturfaktor
T [°C]	$\eta$ [Pa*s]	$K_T$
5	1,519	0,547
10	1,307	0,647
15	1,139	0,756
20	1,002	0,874
25	0,8904	1
30	0,7975	1,135

Während der Versuche lag die gemessene Temperatur weitgehend konstant bei 22 °C. Die Viskosität von Wasser beträgt bei dieser Temperatur 0,955 Pa\*s und für den entsprechende Temperatur-Korrekturfaktor ergibt sich damit nach Formel 32 der Wert 0,923.

Diffusionskoeffizienten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 25 °C angegeben. Für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten bei dieser Temperatur wird in der Folge die Annahme getroffen, dass die Viskosität der Natriumdichromat-Dihydrat-Lösung sich nicht wesentlich von der des Wassers unterscheidet. Es wird deshalb der Temperatur-Korrekturfaktor von 0,923 in die Berechnungen mit einbezogen.

## 5.1.1 Versuchsreihe A: Quarzsand

### 5.1.1.1 Durchlässigkeitsbeiwert

Tabelle 11 und Tabelle 12 zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zur Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den Quarzsand vor bzw. nach Erreichen der

stationären Phase.

Tabelle 11: Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den Quarzsand vor der stationären Phase

<b><math>k_f</math> – Werte Quarzsand</b>			
<b>Bezeichnung</b>	<b>Zeit</b>	<b>Durchflussmenge</b>	<b><math>k_f</math> – Wert</b>
	<b>[min]</b>	<b>[ml]</b>	<b>[m/s]</b>
Quarzsand 1	5	1007	$1,05 \cdot 10^{-5}$
Quarzsand 2	5	757	$7,89 \cdot 10^{-6}$
Quarzsand 3	5	1504	$1,57 \cdot 10^{-5}$
<b>Mittelwert von <math>k_f</math></b>			<b><math>1,14 \cdot 10^{-5}</math></b>

Tabelle 12: Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den Quarzsand nach der stationären Phase

<b><math>k_f</math> – Werte Quarzsand</b>			
<b>Bezeichnung</b>	<b>Zeit</b>	<b>Durchflussmenge</b>	<b><math>k_f</math> – Wert</b>
	<b>[min]</b>	<b>[ml]</b>	<b>[m/s]</b>
Quarzsand 1	5	998	$1,04 \cdot 10^{-5}$
Quarzsand 2	5	800	$8,33 \cdot 10^{-6}$
Quarzsand 3	5	1500	$1,56 \cdot 10^{-5}$
<b>Mittelwert von <math>k_f</math></b>			<b><math>1,14 \cdot 10^{-5}</math></b>

### 5.1.1.2 Emissionskurven

Abbildung 44 zeigt die Emissionskurven aus der Versuchsreihe „Quarzsand“. In Abbildung 45 ist exemplarisch die Entwicklung der Chrom(VI)-Konzentrationen für die Versuche „Quarzsand 1“ und „Quarzsand 2“ dargestellt.

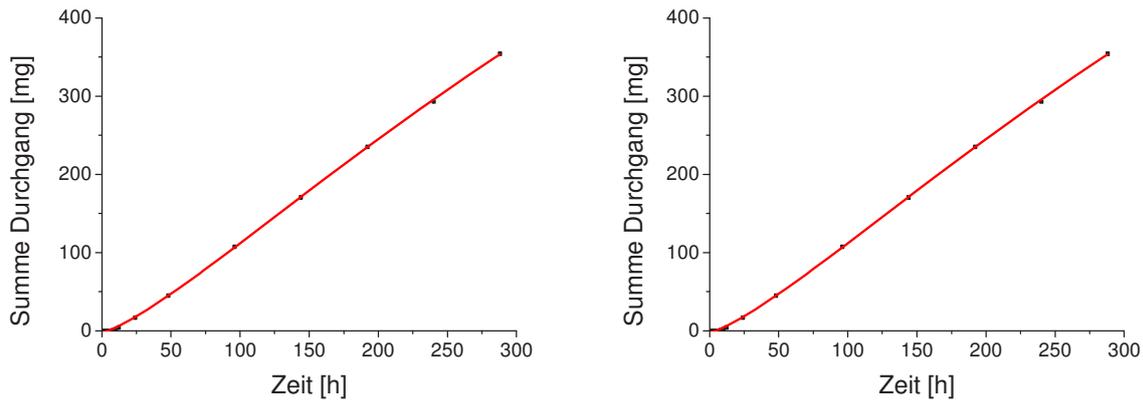


Abbildung 44: Emissionskurven (Quarzsand 1, Quarzsand 2):

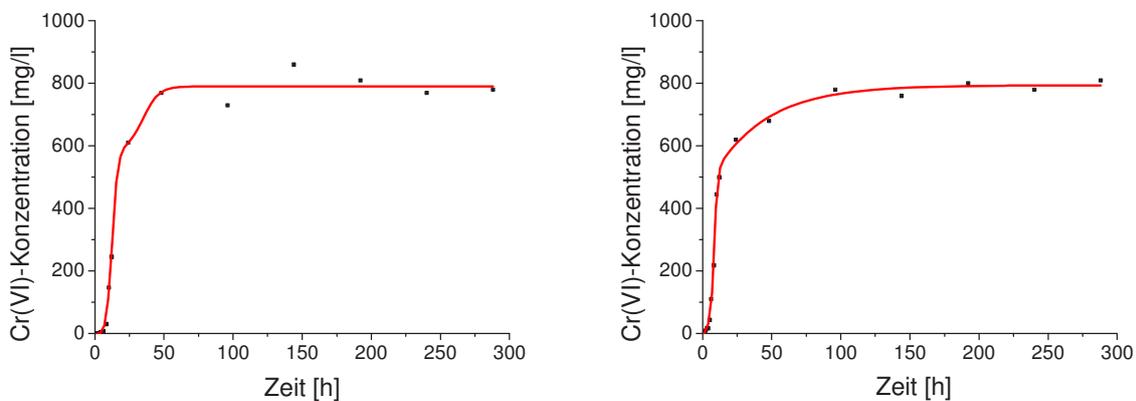


Abbildung 45: Entwicklung der Chrom(VI)-Konzentration in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Quarzsand 1, Quarzsand 2)

Die detaillierten Ergebnisse aus den Versuchen befinden sich in tabellarischer Form im Anhang D. Beim Versuch „Quarzsand 3“ waren die beförderten Flüssigkeitsmengen erheblich geringer als bei den beiden anderen Versuchen. Ein möglicher Grund dafür könnte in der Abnutzung der Schläuche liegen. Die Graphiken zu dem Versuch „Quarzsand 3“ befinden sich ebenfalls im Anhang D.

### 5.1.1.3 Diffusionskoeffizient

In Tabelle 13 erfolgt die Auflistung der Ergebnisse aus den Berechnungen des Diffusionskoeffizienten für den Quarzsand. Die Berechnung für den Versuch „Quarzsand 3“ wurde nicht durchgeführt, da der Versuch nicht fünf annähernd konstante Messwerte im stationären Zustand aufweist.

Tabelle 13: Berechnete Diffusionskoeffizienten für den Quarzsand

Diffusionskoeffizienten Quarzsand		
Bezeichnung	$D_T$	$D_{298,15}$
	[cm <sup>2</sup> /s]	[cm <sup>2</sup> /s]
Quarzsand 1	$1,50 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$
Quarzsand 2	$1,68 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$
Mittelwert für D	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-8}$

### 5.1.2 Versuchsreihe B: Chromkontaminierter Boden

Bei der Versuchsreihe mit dem chromkontaminiertem Boden diffundierten in der Phase 1 (Entlüften und Wassersättigung) bereits Ionen aus der Bodenprobe. Tabelle 14 zeigt die jeweils benötigte Flüssigkeitsmenge und die entsprechende Cr(VI)-Konzentration bzw. den Chrom-Gehalt in mg.

Tabelle 14: Diffundierende Ionen in Phase I

Diffundierende Ionen			
Bezeichnung	Wassermenge	Cr(VI)-Konzentration	Cr(VI)-Gehalt
	[ml]	[mg/l]	[mg]
Quarzsand 1	900	0,91	0,82
Quarzsand 2	1650	0,27	0,45
Quarzsand 3	950	0,82	0,78

#### 5.1.2.1 Durchlässigkeitsbeiwert

In Tabelle 15 befinden sich die Ergebnisse aus den Versuchen zur Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den chromkontaminierten Boden vor der stationären Phase. Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse nach dem Erreichen der stationären Phase.

Tabelle 15: Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den chromkontaminierten Boden vor der stationären Phase

<b><math>k_f</math> – Werte chromkontaminierter Boden</b>			
<b>Bezeichnung</b>	<b>Zeit</b>	<b>Durchflussmenge</b>	<b><math>k_f</math> – Wert</b>
	<b>[min]</b>	<b>[ml]</b>	<b>[m/s]</b>
Chromboden 1	5	500	$5,21 \cdot 10^{-6}$
Chromboden 2	5	890	$9,27 \cdot 10^{-6}$
Chromboden 3	5	949	$9,89 \cdot 10^{-6}$
<b>Mittelwert von <math>k_f</math></b>			<b><math>8,12 \cdot 10^{-6}</math></b>

Tabelle 16: Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den chromkontaminierten Boden nach der stationären Phase

<b><math>k_f</math> – Werte chromkontaminierter Boden</b>			
<b>Bezeichnung</b>	<b>Zeit</b>	<b>Durchflussmenge</b>	<b><math>k_f</math> – Wert</b>
	<b>[min]</b>	<b>[ml]</b>	<b>[m/s]</b>
Chromboden 1	5	531	$5,53 \cdot 10^{-6}$
Chromboden 2	5	889	$9,26 \cdot 10^{-6}$
Chromboden 3	5	940	$9,79 \cdot 10^{-6}$
<b>Mittelwert von <math>k_f</math></b>			<b><math>8,19 \cdot 10^{-6}</math></b>

### 5.1.2.2 Emissionskurven

Abbildung 46 zeigt die Emissionskurven für die Versuche „Chromboden 1“ und „Chromboden 2“. Abbildung 47 zeigt die Entwicklung der Chrom(VI)-Konzentration in dieser Versuchsreihe.

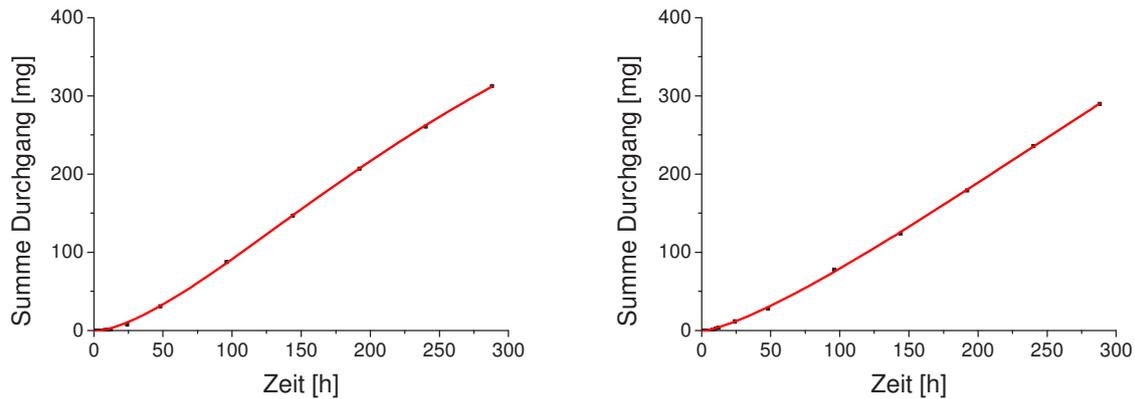


Abbildung 46: Emissionskurven (Chromboden 1, Chromboden 2)

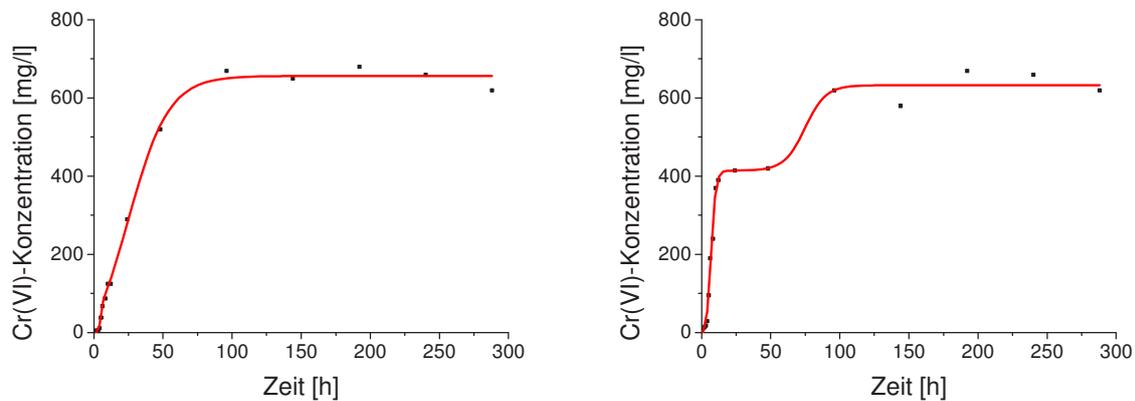


Abbildung 47: Entwicklung der Chrom(VI)-Konzentration in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Chromboden 1, Chromboden 2)

Die detaillierten Daten aus den chemischen Analysen sowie die Graphiken zu dem Versuch „Chromboden 3“ befinden sich im Anhang D. Bei diesem Versuch waren die beförderten Flüssigkeitsmengen ebenfalls geringer (vgl. Versuch „Quarzsand 3“).

### 5.1.2.3 Diffusionskoeffizient

In Tabelle 17 sind die berechneten Diffusionskoeffizienten für den chromkontaminierten Boden angeführt.

Tabelle 17: Berechnete Diffusionskoeffizienten für den chromkontaminierten Boden

Diffusionskoeffizienten chromkontaminierter Boden		
Bezeichnung	$D_T$	$D_{298,15}$
	[cm <sup>2</sup> /s]	[cm <sup>2</sup> /s]
Chromboden 1	$1,50 \cdot 10^{-8}$	$1,62 \cdot 10^{-8}$
Chromboden 2	$1,39 \cdot 10^{-8}$	$1,50 \cdot 10^{-8}$
Mittelwert für D	$1,45 \cdot 10^{-8}$	$1,56 \cdot 10^{-8}$

## 5.2 Reduktionsversuche

Das nachstehende Kapitel beinhaltet die Ergebnisse aus dem Reduktionsversuch mit Natriumdithionit. Dazu erfolgt die graphische Darstellung der Entwicklung der Parameter Chrom(VI) und Sulfid in Abhängigkeit der ausgetauschten Porenvolumina.

Die Auflistung der detaillierten Analyseergebnisse befindet sich in tabellarischer Form im Anhang D.

### 5.2.1 Chrom(VI)-Konzentration

Abbildung 48 zeigt die Entwicklung der Chrom(VI)-Konzentration für die beiden Reduktionsversuche.

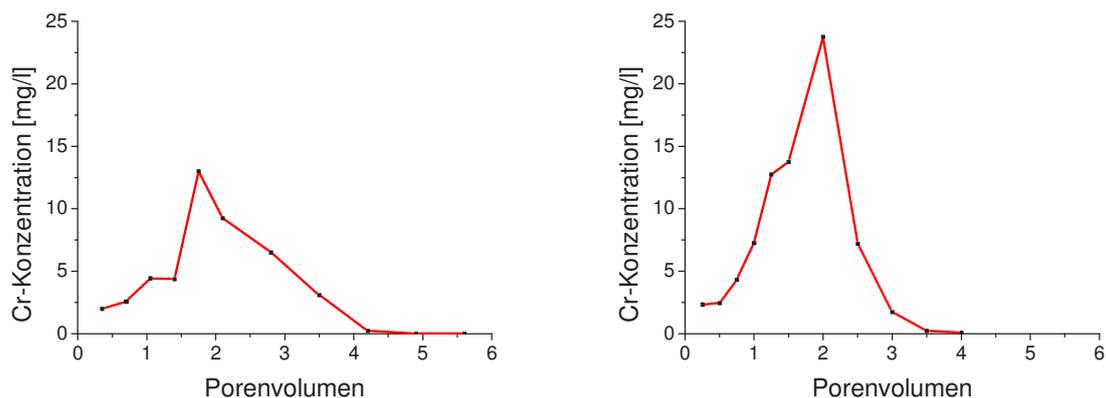


Abbildung 48: Entwicklung der Chrom(VI)-Konzentration in Abhängigkeit von den ausgetauschten Porenvolumina (Reduktionsversuch 1, Reduktionsversuch 2)

## 5.2.2 Sulfit-Konzentration

In Abbildung 49 ist die Entwicklung der Sulfit-Konzentration für die Versuche „Reduktionsversuch 1“ und „Reduktionsversuch 2“ dargestellt.

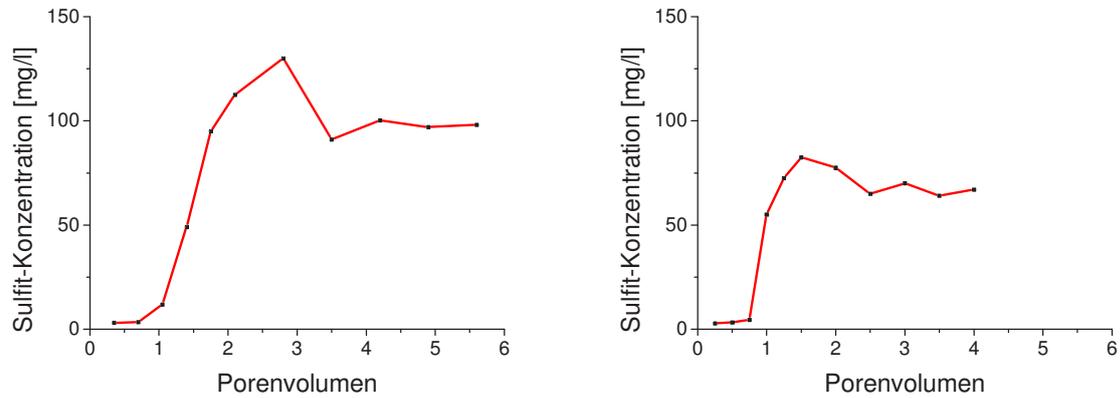


Abbildung 49: Entwicklung der Sulfit-Konzentration in Abhängigkeit von den ausgetauschten Porenvolumina (Reduktionsversuch 1, Reduktionsversuch 2)

## 6 Zusammenfassung und Diskussion

Im diesem Kapitel erfolgt die Diskussion der Ergebnisse aus den Diffusionsversuchen und den Reduktionsversuchen. Im Anschluss findet die Erläuterung von möglichen Verbesserungsvorschlägen für die Anwendung der DKS-Permeameter statt.

### 6.1 Diffusionsversuche

#### 6.1.1 Durchlässigkeitsbeiwert

Tabelle 18 beinhaltet die Gegenüberstellung der im Versuch bestimmten Durchlässigkeitsbeiwerte (jeweils der Mittelwert aus den drei Versuchen vor der stationären Phase) mit dem errechneten Wert für den Quarzsand bzw. dem zuvor empirisch bestimmten Wert für den chromkontaminierten Boden.

Tabelle 18: Gegenüberstellung der ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte mit den errechneten bzw. in Vorversuchen bestimmten Durchlässigkeitsbeiwerten

Vergleich der $k_f$ - Werte		
Bezeichnung	Zu erwartender $k_f$ - Wert	Mit DKS-Permeameter ermittelter $k_f$ - Wert
	[m/s]	[m/s]
Quarzsand	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$
Chromboden	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$8,12 \cdot 10^{-6}$

Die Ergebnisse aus den Versuchen zeigen einen eindeutigen Trend. Zum einen lässt sich erkennen, dass die Werte innerhalb der beiden Versuchsreihen nicht erheblich voneinander abweichen (vgl. Kapitel 5.1.1.1 und Kapitel 5.1.2.1). Demnach weisen die Versuche zur Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes eine Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit auf. Zum anderen wird aus Tabelle 18 ersichtlich, dass die mit den DKS-Permeametern ermittelten Werte mit dem theoretisch berechneten Wert bzw. dem Wert aus dem Säulenversuch um den Faktor 20 bzw. 1,5 nicht übereinstimmen. Ein möglicher Grund könnte in der zu starken Verdichtung des Materials beim Einbauen liegen. Um sinnvolle, verwertbare Ergebnisse zu erzielen, muss demnach ein definiertes Einbauverfahren entwickelt werden.

Um den Durchlässigkeitsbeiwert von  $2,82 \cdot 10^{-4}$  m/s für den Quarzsand zu erhalten, müsste der Durchfluss im Permeameter ca. 5,4 Liter pro Minute betragen. Die Beantwortung der Fragestellung, ob so hohe Durchflussmengen im Permeameter aufgrund der kleinen Ein- und Ausflussöffnungen und den geringen Schlauchdurchmessern überhaupt erreicht werden können, bedarf weiterer Untersuchungen.

Die leichten Abweichungen beim Durchlässigkeitsbeiwert vor und nach der stationären Phase (vgl. Kapitel 5.1.1.1 und Kapitel 5.1.2.1) sind vermutlich auf geringfügige Veränderungen in der Porenstruktur aufgrund der Umkehrung der Strömungsrichtung zurückzuführen.

### 6.1.2 Emissionskurven

Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen jeweils den Vergleich der Versuche „Quarzsand 1“ und „Quarzsand 2“ in Bezug auf die Entwicklung der Cr(VI)-Konzentration bzw. der Summe der durchgetretenen Ionen. In Abbildung 52 und Abbildung 53 sind die Gegenüberstellungen der Versuche „Chromboden 1“ und „Chromboden 2“ zu sehen. Aus allen Abbildungen ist ersichtlich, dass die Versuche untereinander zweifellos eine Vergleichbarkeit aufweisen.

Die Entwicklung der Cr(VI)-Konzentration der Versuchsreihe „Quarzsand“ bleibt bei beiden Versuchen nach ca. 100 Stunden auf dem annähernd gleichen Level stehen. Aus den Summenkurven in Abbildung 51 lassen sich anhand der konstanten Steigungen die stationären Phasen erkennen. In der stationären Phase sind alle Sorptionsvorgänge abgeschlossen und die gelösten Ionen diffundieren ohne Retardation durch die Probe. Beim Versuch „Quarzsand 1“ war der stationäre Zustand bereits nach 50 Stunden, beim Versuch „Quarzsand 2“ nach etwa 100 Stunden erreicht. Die beiden Versuche weisen demnach nur geringe Abweichungen auf, die sich mit Ungenauigkeiten in der Analytik und in der Versuchsdurchführung in Zusammenhang bringen lassen. Zwischen den Parallelversuchen besteht demnach eine gute Übereinstimmung. Das schnelle Erreichen des stationären Zustands deutet auf geringe Sorptionskapazitäten und hohe Diffusionskoeffizienten hin.

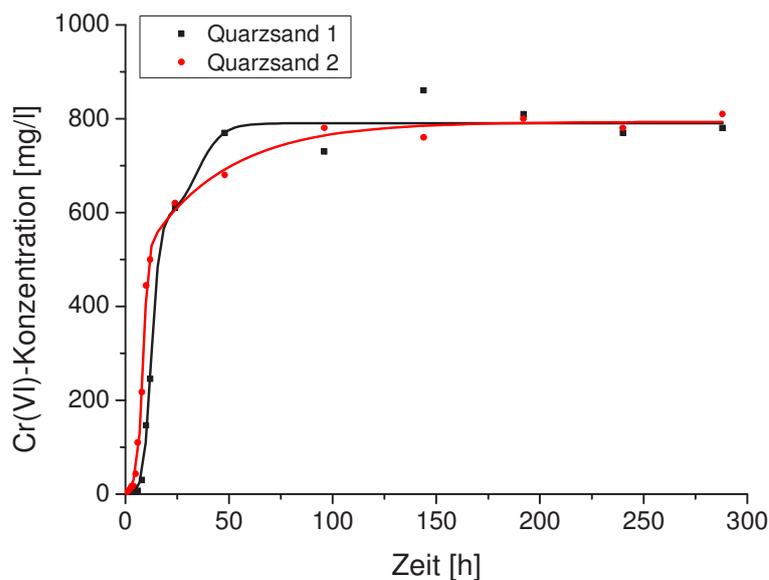


Abbildung 50: Vergleich der Entwicklung der Cr(VI)-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Quarzsand 1, Quarzsand 2)

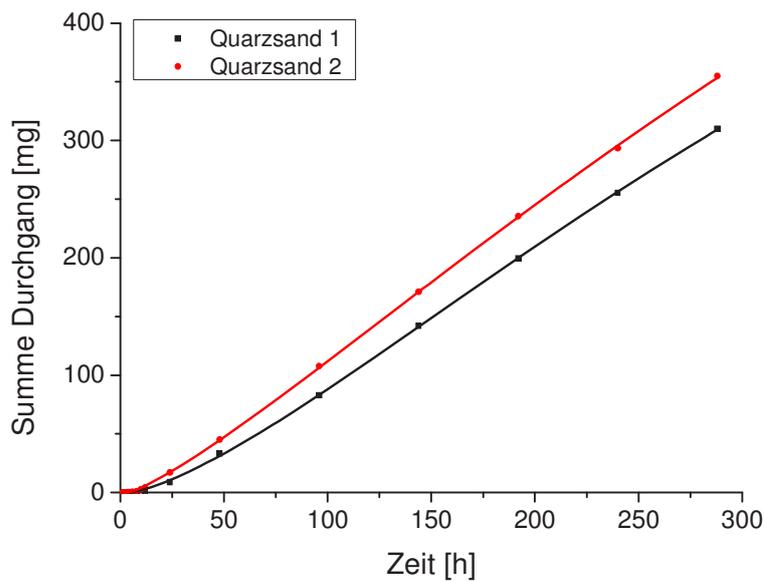


Abbildung 51: Vergleich der Emissionskurven (Quarzsand 1, Quarzsand 2)

Ähnlich wie bei der Versuchsreihe „Quarzsand“ gehen die Emissionskurven bei der Versuchsreihe „Chromboden“ nach ca. 100 Stunden in den linearen Bereich über (vgl. Abbildung 53). Beim Versuch „Chromboden 1“ war der stationäre Zustand nach 100 Stunden erreicht. Der Versuch „Chromboden 2“ weist im Zeitraum der Versuchsdauer von 24 bis 48 Stunden eine erste Konstanz in den Messwerten auf. Leichte Abweichungen der Versuchsrandbedingungen oder ein Analysenfehler können hier nicht ausgeschlossen werden. Der stationäre Zustand war dann ebenfalls nach rund 100 Stunden erreicht (vgl. Abbildung 52). Die Summenkurven weisen ab diesem Zeitpunkt eine konstante Steigung auf. Die leichten Abweichungen zwischen den Messwerten der Cr(VI)-Konzentration der beiden Versuche im stationären Zustand lassen sich vermutlich durch eine geringfügige Inhomogenität des eingebauten Probenmaterials begründen.

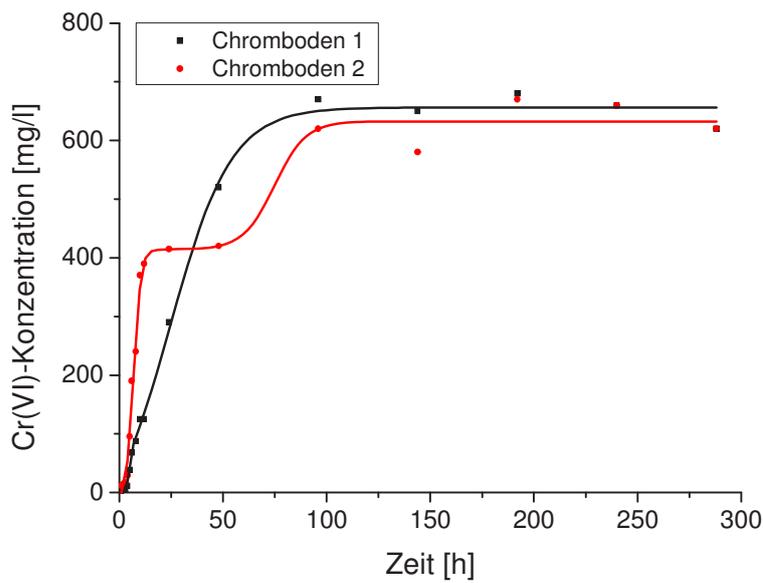


Abbildung 52: Vergleich der Entwicklung der Cr(VI)-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Chromboden 1, Chromboden 2)

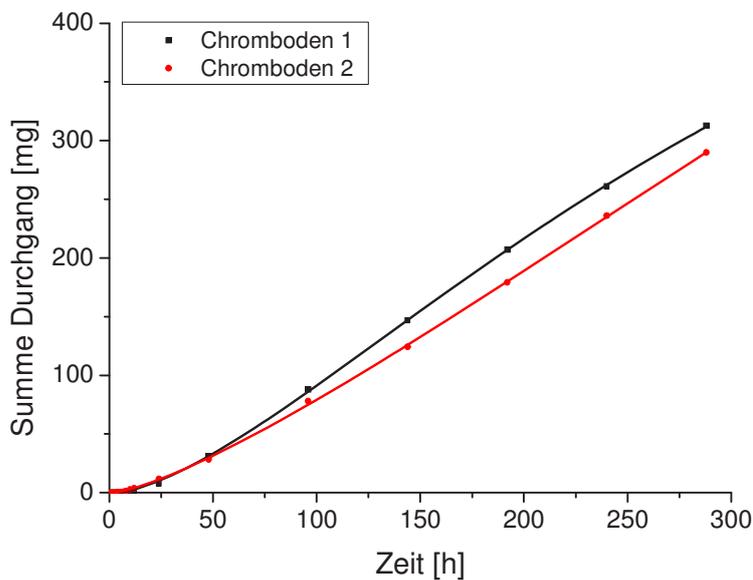


Abbildung 53: Vergleich der Emissionskurven (Chromboden 1, Chromboden 2)

### 6.1.3 Diffusionskoeffizient

Tabelle 19 beinhaltet die Gegenüberstellung der ermittelten Diffusionskoeffizienten für die Versuchsreihen „Quarzsand“ und „Chromboden“. Es ist zu erkennen, dass die berechneten

Werte für den Quarzsand geringfügig höher sind als die Werte für den chromkontaminierten Boden. Diese Ergebnisse erscheinen mit den folgenden Überlegungen als sinnvoll:

Im Boden beeinflussen die Parameter Porenanteil und Porenstruktur den Diffusionskoeffizienten maßgeblich, da die gelösten Teilchen den Porenkanälen um die Bodenpartikel folgen müssen. Böden mit großen Poren weisen einen geringeren Diffusionswiderstand auf als solche mit feinen Poren. Demzufolge besitzt ein feinkörniger Boden einen kleineren Diffusionskoeffizient als z.B. ein sandiger Boden. [6, S. 60-63]

Tabelle 19: Gegenüberstellung der ermittelten Diffusionskoeffizienten

<b>Vergleich der Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten</b>	
<b>D [cm<sup>2</sup>/s]</b>	
Quarzsand	Chromboden
1,59*10 <sup>-8</sup>	1,45*10 <sup>-8</sup>

Tabelle 20 zeigt ermittelte Diffusionskoeffizienten für tonmineralhaltige Sedimente aus instationären Versuchen. Aus dieser Quelle sind keine genauen Hinweise auf die Korngrößen der verwendeten Materialien erkenntlich. Daher kann der vergleichsweise hohe Diffusionskoeffizient für den illitisch-kaolinischen Ton nicht erklärt werden.

Der beim Diffusionsversuch verwendete Sand ist grobkörniger als Ton und muss im Umkehrschluss auch einen größeren Diffusionskoeffizienten besitzen. Der chromkontaminierte Boden weist Korngrößen von zwei bis 0,002 mm auf.

Die zusätzliche Erforschung von tonigem Material (z.B. Illitton) im Permeameter würde die Untersuchung der Plausibilität der erhaltenen Ergebnisse vervollständigen. Dies wurde in der vorliegenden Masterarbeit aus Zeitgründen nicht mehr realisiert.

Tabelle 20: Diffusionskoeffizienten aus instationären Versuchen mit verschiedenen ungestörten Tonen und mit Schwermetallen [15, S. 233]

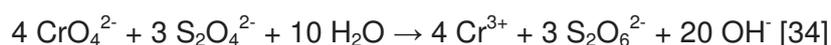
Diffusionskoeffizienten aus instationären Versuchen					
Diffundierendes Ion	D [cm <sup>2</sup> /s]				
	Illitisch-kaolinit. Ton	Illitisch-chloritischer Ton	Kaolinit.-Smect. Tonmergel	Smectit. Tonmergel	Illitisch-Smectit. Aulehm
Cd	2*10 <sup>-7</sup>		5*10 <sup>-8</sup>	1*10 <sup>-7</sup>	
Cr	2*10 <sup>-7</sup>		1,5*10 <sup>-9</sup>	1*10 <sup>-8</sup>	
Cu	2,5*10 <sup>-7</sup>		1*10 <sup>-8</sup>	4*10 <sup>-9</sup>	
Pb	4*10 <sup>-7</sup>		8,5*10 <sup>-8</sup>	3,5*10 <sup>-8</sup>	1*10 <sup>-8</sup>
Zn	1*10 <sup>-7</sup>	2*10 <sup>-7</sup>	6*10 <sup>-8</sup>	1*10 <sup>-7</sup>	2*10 <sup>-7</sup>

## 6.2 Reduktionsversuche

Das Reduktionsvermögen von Natriumdithionit ist vom pH-Wert abhängig. Die Versuche fanden im leicht alkalischen bis neutralen Bereich statt. Im alkalischen Medium wird Dithionit unter Abgabe von zwei Elektronen zum Sulfit oxidiert und Cr(VI) wird dabei zu Cr(III) reduziert. Die Stöchiometrie der Reaktion lautet folgendermaßen:



Im neutralen Bereich verläuft die Oxidation bis zum Dithionat:



Die Rahmenbedingungen der geplanten Sanierungsmaßnahme am Standort wurden im Versuchsmaßstab nicht vollständig berücksichtigt. Zum einen wurde nur das Material der Korngröße kleiner zwei Millimeter zur Untersuchung herangezogen und zum anderen wurde die Natriumdithionit-Lösung nicht direkt in den Boden injiziert, sondern diffundierte vielmehr aufgrund des Konzentrationsunterschiedes durch das Probenmaterial. Im Versuch wurden im Gegensatz zur geplanten Sanierung zudem nur acht Injektionen realisiert.

Weiters muss festgestellt werden, dass beim „Reduktionsversuch 1“ die benötigte Flüssigkeitsmenge von 14,4 ml pro Injektion überschritten wurde. Dies lässt sich auf Abnützungerscheinungen der Schläuche zurückführen. Es wurden pro Injektion ca. 20 ml Reduktionsmittel in das DKS-Permeameter befördert. Somit wurden pro Injektion ca. 0,7 Porenvolumina ausgetauscht, was einer Gesamtmenge von 5,6 Porenvolumina im Versuch bedeutet. Beim „Reduktionsversuch 2“ hingegen wurden bei den acht Injektionen vier Porenvolumina ausgetauscht (vgl. Tabelle 21).

Tabelle 21: Vergleich der ausgetauschten Porenvolumina bei Reduktionsversuch 1 und Reduktionsversuch 2

Vergleich der ausgetauschten Porenvolumina									
Tage		1	2	3	4	5	6	7	8
Ausgetauschte Porenvolumina	Versuch 1	0,7	1,4	2,1	2,8	3,5	4,2	4,9	5,6
	Versuch 2	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4

Abbildung 54 zeigt, dass beim „Reduktionsversuch 2“ die Cr(VI)-Konzentration deutlich höher anstieg. Das lässt sich durch die geringere Menge an eingesetztem Reduktionsmittel erklären.

Der Vergleich der beiden Parallelversuche zeigt, dass die erste Abnahme der Cr(VI)-Konzentration nach drei bzw. fünf Tagen zu beobachten war. Beim „Reduktionsversuch 1“ entspricht dies einer Menge von 2,1 Porenvolumina, beim „Reduktionsversuch 2“ waren zum Zeitpunkt der Abnahme der Cr(VI)-Konzentration 2,5 Porenvolumina ausgetauscht (vgl. Tabelle 21). Die Gegenüberstellung der beiden Versuche in Bezug auf die ausgetauschten Porenvolumina weist demnach eine Vergleichbarkeit auf. Demzufolge würde eine Erhöhung des eingesetzten Volumens an Reduktionsmittel den Vorgang der Sanierung verkürzen. Es muss aber angemerkt werden, dass im Versuchsmaßstab die Schichtdicke der Probe lediglich zwei Zentimeter aufweist. Demgegenüber steht aber die Tatsache, dass im Versuch das Reduktionsmittel nur infolge der Diffusion durch den Boden wanderte. Bei der Sanierung vor Ort wird die Natriumdithionit-Lösung direkt in den Boden injiziert.

Beide Versuche weisen zum Ende des Versuches nur mehr geringe Konzentrationen an Cr(VI) auf. Beim „Reduktionsversuch 1“ wurde eine Konzentration von 0,01 mg/l gemessen, beim „Reduktionsversuch 2“ eine Konzentration von 0,08 mg/l.

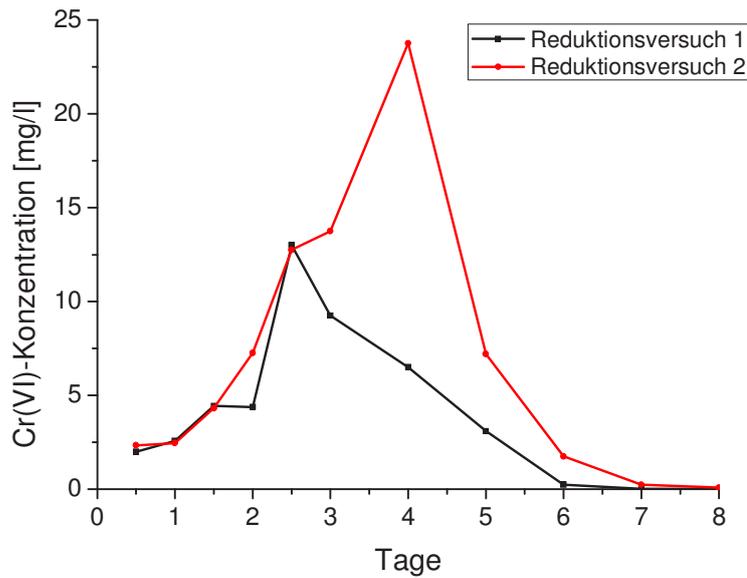


Abbildung 54: Vergleich der Entwicklung der Cr(VI)-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer beim Reduktionsversuch

Der Vergleich des Parameters Sulfit zeigt, dass die Konzentration bei beiden Versuchen zum Ende des Versuches hin annähernd konstant war (vgl. Abbildung 55).

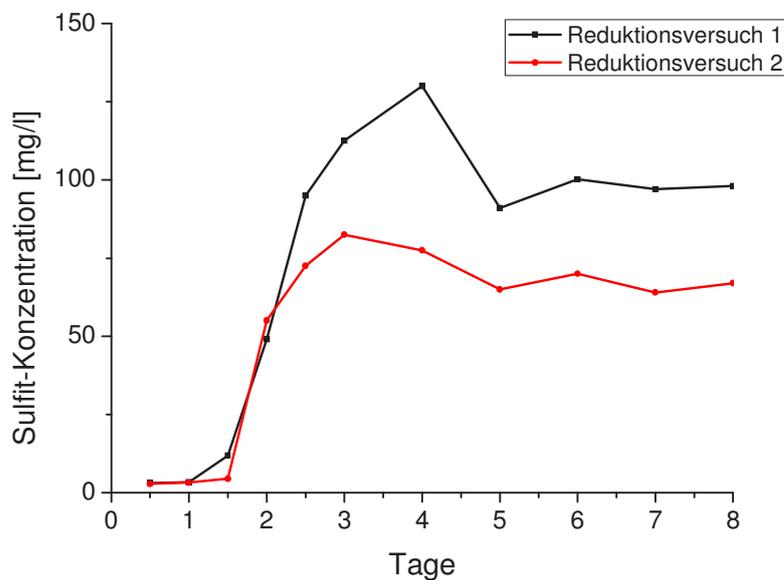


Abbildung 55: Vergleich der Entwicklung der Sulfite-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer beim Reduktionsversuch

### 6.3 Verbesserungsmöglichkeiten in der Versuchsdurchführung

Im Laufe der Versuche bildeten sich in den Schläuchen kleine Luftblasen. Diese Gasansammlungen behindern das gleichmäßige Anströmen der Strömungskammern zwar nicht, um möglichen Problemen, vor allem bei Langzeitversuchen, entgegenzuwirken, ist ein vorhergehendes Entlüften der Flüssigkeiten (z.B. im Ultraschallbad) unumgänglich.

Das Einbauen der losen Glasperlen im oberen Strömungsbereich stellt einen gewissen Unsicherheitsfaktor in der Versuchsdurchführung dar. Ob der gesamte Raum der Strömungsdreiecke mit Glasperlen gefüllt ist, kann nämlich nicht mit hundertprozentiger Sicherheit gesagt werden. Demzufolge könnte ein regelmäßiges Durchströmen aufgrund der Dispersionswirkung nicht vollständig gegeben sein. Da aber vor allem bei durchlässigem Feststoffproben der Durchlässigkeitsbeiwert durch den Einbau von Filterplatten nicht bestimmt werden kann, muss ein anderes Material gefunden werden, das die notwendigen Eigenschaften mitbringt. Als mögliche poröse Alternativen könnten Sinterglas oder Keramikfritten eingesetzt werden.

Die verwendeten Schläuche weisen rasch Abnützungerscheinungen auf, die sich durch zum Teil beträchtlich erhöhte Fördermengen bemerkbar machen. Dies lässt sich vermutlich auf die Verformung des Kunststoffes und die damit verbundenen Ausweitung der Innendurchmesser zurückführen. Um exakte Fördermengen zu erzielen, müssten stets neue Schläuche für die Versuche verwendet werden. Bei Langzeitversuchen muss die Fördermenge über die Umdrehungen pro Minute bei der Schlauchpumpe reguliert werden.

## 7 Ausblick

In der vorliegenden Masterarbeit wurde neben dem Reduktionsversuch mit Natriumdithionit das Diffusionsverhalten für ein Ion (Chromat) in zwei unterschiedlichen Bodenmaterialien untersucht.

Von weiterem Untersuchungsinteresse könnte die systematische Erforschung des reaktiven Stofftransports unterschiedlicher (Schad)-Stoffe in verschiedensten Böden sein. Auf Basis dieser Daten aus den Untersuchungen mit den DKS-Permeametern könnte der Aufbau einer stoffspezifischen Datenbank für die Parameter des Stofftransports in der ungesättigten Zone erfolgen.

Dazu sollten die Stofftransportparameter für jeden Stoff an unterschiedlichem Bodenmaterial ermittelt werden, da sowohl die Diffusion und die Konvektion als auch die Sorption abhängig von der Korngröße des Materials sind. Da der Bereich für die Bodenprobe im Permeameter eine Fläche von 64 cm<sup>2</sup> und eine Höhe von zwei Zentimeter aufweist, sind dem zu untersuchenden Bodenmaterial Grenzen gesetzt. Während die Verwendung von Ton, Schluff und Sand als sinnvoll erscheint, eignet sich Material mit größeren Korndurchmessern nur bedingt.

Als Lösungssubstanzen im Permeameter können prinzipiell sowohl organische als auch anorganische Lösungsmittel eingesetzt werden. Als besonders geeignet erscheinen Lösungen, die auf einem Ionenpaar basieren. Auf diese Weise können jeweils zwei Stoffe zugleich bestimmt werden. Dabei soll aber berücksichtigt werden, dass die Anionen und Kationen einen nahezu identen Diffusionskoeffizienten haben, damit eine gegenseitige Beeinflussung hinsichtlich der Diffusionsgeschwindigkeiten ausgeschlossen werden kann. [11, S. 56 – 57]

Der Einsatz von konservativen Tracern im DKS-Permeameter würde die Bestimmung der Parameter zur Diffusion und Konvektion ohne den verzögernden Einfluss der Sorption ermöglichen. Bei konservativen Tracern kann nämlich der Mechanismus der Sorption vollständig ausgeschlossen werden, da diese mit den Böden keine Reaktionen eingehen. Demzufolge erweist sich der Einsatz von solchen Stoffen als sinnvoll, wenn in Versuchen nur die Parameter der Diffusion und der Konvektion von Untersuchungsinteresse sind. Als konservative Tracer können mitunter Anionen der Halogengruppe, wie zum Beispiel Chlorid, Bromid oder Iodid zum Einsatz kommen. [11, S. 57]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei heterogenen Standortverhältnissen unter wasserungesättigten Bedingungen, wie es Deponien und Altlasten darstellen, die Notwendigkeit einer umfangreichen Stoffdatenbank besteht. Ziel soll die Möglichkeit der computerunterstützten, wirklichkeitsnahen Berechnung des Emissionsverhaltens dieser komplexen Bedingungen sein.

## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Literaturverzeichnis

- [1] Gisi, Ulrich; Schenker, Rudolf; Schulin, Rainer; Stadelmann, Franz X.; Sticher, Hans: Bodenökologie. 2. neubearbeitete und erweiterte Auflage; Stuttgart: Thieme Verlag, 1997; ISBN 3-13-747202-4.
- [2] Galler, Josef: Lehrbuch Umweltschutz, Fakten – Kreisläufe – Maßnahmen. Landsberg: Ecomed – Verl. –Ges., 1999; ISBN 3-609-65470-8.
- [3] Holleman, Arnold; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 102. Auflage; Berlin: de Gruyter, 2007; ISBN 978-3-11-017770-1.
- [4] Ludwig, Alex: Chrom(III) und Chrom(VI) in einer mit Gerbereischlamm belasteten Ackerfläche bei Weinheim. Diplomarbeit an der Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, 1996.
- [5] Rog-Young, Kim: Chrom(VI)-Analyse, Chrom(VI)-Belastungen nordrhein-westfälischer Böden und Modellversuche zur Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation in Böden. Dissertation an der Hohen Landwirtschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz - Bereich Bodenwissenschaften, 2008.
- [6] Lege, Thomas; Kolditz, Olaf; Zielke Werner: Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten. Band 2: Strömungs- und Transportmodellierung; Berlin und Heidelberg: Springer Verlag, 1996; ISBN 3-540-59140-0.
- [7] Atkins, Peter: Physikalische Chemie. 3. korrigierte Auflage; Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2001; ISBN 3-527-30236-0.
- [8] Adam, Gerold; Läger, Peter; Stark, Günther: Physikalische Chemie und Biophysik. 5. Auflage; Berlin und Heidelberg: Springer Verlag, 2009; ISBN 978-3-642-00423-0.
- [9] Schreiner, Matthias; Kreysing, Klaus: Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten. Band 4: Geotechnik und Hydrogeologie; Berlin und Heidelberg: Springer Verlag, 1998; ISBN 3-540-59461-2.
- [10] Dyck, Siegfried; Peschke Gerd: Grundlagen der Hydrologie. Berlin: Verlag für Bauwesen, 1995; ISBN 3-345-00586-7.
- [11] Dörfler, Hans-Dieter: Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Berlin und Heidelberg: Springer Verlag, 2002; ISBN 3-540-42547-0.

- [12] Sonnenberg, Andreas: Simultane Sorption von Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) in Säulenversuchen mit ungestörten, versauerten Waldböden. Dissertation an der Universität Paderborn, Fakultät für Naturwissenschaften, Department Chemie, 2003.
- [13] Zentraler Fachdienst Wasser – Boden – Abfall – Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz in Baden-Württemberg: Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Handbuch für die Einkapselung von Altablagerungen, 1990. Online im WWW unter URL: <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/16847/>. Stand: Juni 2011.
- [14] Boeker, Egbert; van Grondelle, Rienk: Physik und Umwelt. Braunschweig/Wiesbaden: Verlag Vieweg, 1997; ISBN 3-528-06780-2.
- [15] Hiltmann, Werner; Stribny, Bernhard: Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten. Band 5: Tonmineralogie und Bodenphysik; Berlin und Heidelberg: Springer Verlag, 1998; ISBN 3-540-59465-5.
- [16] NORM DIN 18130-1: Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes, Teil 1: Laborversuche, Mai 1998.
- [17] Eisermann, Danny: Multi-Spezies-Modellierung sanierungsrelevanter Fragestellungen für einen heterogenen Feldstandort: SAFIRA-Bitterfeld Dissertation an der Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, 2005; ISSN 1860-0387.
- [18] Mann, Ulrich: Stofftransport durch mineralische Abdichtungen: Versuchsmethodik und Berechnungsverfahren. Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Grundbau und Bodenmechanik, 1993.
- [19] Bank, Matthias: Basiswissen Umwelttechnik. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage; Würzburg: Vogel Buchverlag, 1995. ISBN 3-8023-1550-2.
- [20] Fehse, Kay-Uwe: Zur Sorption von Zink-Ionen an natürliche und technische Sorbentien unter Berücksichtigung des Feststoff Lösung-Verhältnisses. Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Landwirtschaftliche Fakultät, 2004.
- [21] Finsterwalder, Klemens: Bemessung der Sicherungssysteme von Ablagerungen mit geoökologische Methoden, Anwendung der Software DESi Variation. Bernau: Finsterwalder Umwelttechnik GmbH&CoKG.
- [22] Rübiger, N.: Vorlesungsskript zur Wasserreinigung durch Adsorption/Kennzeichnung des Adsorptionsverhaltens von organischen Substanzen an Aktivkohle. Universität Bremen, Institut für Umweltverfahrenstechnik, 2008.
- [23] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Materialien zur Altlastenbehandlung, Simulation des Schadstofftransportes in der ungesättigten Zone

- im Rahmen der Altlastenbehandlung. Online im WWW unter URL: [http://www.smul.sachsen.de/umwelt/download/boden/mza5\\_97.pdf](http://www.smul.sachsen.de/umwelt/download/boden/mza5_97.pdf). Stand: Juni 2011.
- [24] Blankenhorn, Iris: Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle: Derzeitige Anwendung und Entwicklung von Elutionsverfahren. 1. Auflage; Karlsruhe: Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg, 1994.
- [25] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Materialien zur Altlastenbehandlung, Vorversuche im Rahmen der Sanierungsuntersuchung und Sanierung (Batch- und Säulentests). Online im WWW unter URL: [http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/download/boden/mza2\\_99.pdf](http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/download/boden/mza2_99.pdf). Stand: Juni 2011.
- [26] Förstner, Ulrich; Wienberger, Reinhard; Gerth, Joachim: Biochemische Dauerbeständigkeit und Schadstofftransport bei innovativen Baustoffen für die Altlastensanierung. Hamburg: Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, 1996.
- [27] Müller, Werner: Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Grundbau, Boden- und Felsmechanik: E-Mail vom 4. Jänner 2011.
- [28] Chemie-Lexikon: Mariottesche Flasche. Online im WWW unter URL: [http://www.chemie.de/lexikon/Mariottesche\\_Flasche](http://www.chemie.de/lexikon/Mariottesche_Flasche). Stand: Juni 2011.
- [29] Academic dictionaries and encyclopedias: Mariottesche Flasche. Online im WWW unter URL: <http://de.academic.ru/dic.nsf/meyers/88019/Mariottesche>. Stand: Juni 2011.
- [30] Watson Marlow Pumps, Bedienungsanleitung für die Pumpen 205S und 205U, Februar 2011.
- [31] EG-Richtlinie 91/155/EWG: Merck Sicherheitsdatenblatt – Artikelbezeichnung 106335, Natriumdichromat-Dihydrat; Stand: 16.11.2004.
- [32] EG-Richtlinie 91/155/EWG: Merck Sicherheitsdatenblatt – Artikelbezeichnung 106505, Natriumdithionit; Stand: 20.07.2006.
- [33] Reinholdt, Boris: Auswahl und Optimierung von Bleichverfahren für Sekundärfaserstoffe unter besonderer Berücksichtigung ihrer Integration in Stoffaufbereitungssystemen. Dissertation an der Universität Hamburg, Fachbereich Biologie, 2003.
- [34] Brüggemann Chemical: Technische Information Natriumhydrosulfit, Reduktionsmittel für die Behandlung von chromathaltigen Abwässern, 2011. Online im WWW unter URL: <http://www.brueggemann.com/natrium-dithionit.html>. Stand: Juni 2011.

- [35] Müller, Peter: Unveröffentlichte Daten aus der Siebanalyse des Quarzsandes. Stand: April 2011.
- [36] Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, Geochemie und Hydrogeologie: Formel nach Hazen. Online im WWW unter URL: <http://www.geochemie.uni-bremen.de/koelling/kfwert.html>. Stand: Mai 2011.
- [37] Müller, Peter: Unveröffentlichte Daten aus Vorversuchen mit den chrom(VI)-kontaminierten Boden, Stand: April 2011.
- [38] Merck: Chromat-Test zur Bestimmung von Cr(VI) – Methodenbeschreibung. Darmstadt: August 2008
- [39] Merck: Sulfit-Test zur Bestimmung von  $\text{SO}_3^{2-}$  – Methodenbeschreibung. Darmstadt: Juli 2010.
- [40] Chemie-Lexikon: Dichteste Kugelpackung. Online im WWW unter URL: [http://www.chemie.de/lexikon/Dichteste\\_Kugelpackung.html](http://www.chemie.de/lexikon/Dichteste_Kugelpackung.html). Stand: Juni 2011.
- [41] Mahler, C.F.; Velloso, R.Q.: Diffusion and sorption experiments using a DKS permeameter; Rio de Janeiro: Federal University of Rio de Janeiro, Engineering Geology 60, 173-197, 2000.
- [42] Lexikon Geologie, Geographie, Geowissenschaften, Geodäsie, Topologie. Online im WWW unter URL: <http://www.geodz.com>. Stand: Juni 2011
- [43] Lorber, Karl E.: Vorlesungsskriptum zur Angewandte Umweltanalytik, Teil 8: Spektrometrische Analysemethoden; Montanuniversität Leoben, Institut für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Stand: 2009.
- [44] Online im WWW unter URL: [www.photometer.org](http://www.photometer.org). Stand: Juni 2011.

## 8.2 Glossar

Folgende Begriffe wurden der Quelle [42] entnommen.

Viskosität	Viskosität beschreibt die innere Reibung fließfähiger Medien bei laminaren Strömungen
Impedanzfaktor	Empirische Konstante, fasst alle die Diffusion behindernden Faktoren zusammen
Porengeschwindigkeit	Reale mittlere Geschwindigkeit des Grundwassers in porösen Medien
Filtergeschwindigkeit	Quotient aus Grundwasserdurchflussmenge und der zugehörigen Fläche eines Grundwasserquerschnitts
Durchlässigkeitsbeiwert	Wert der hydraulischen Leitfähigkeit des Bodens
Hydraulischer Gradient	Gradient der Grundwasserdruckfläche, Verhältnis zwischen Wasserstandsdifferenz $h$ und Fließlänge $l$
Porosität	Bezeichnet den Raum in einer festen Matrix, der von nicht festen Phasen (Wasser, Luft) eingenommen wird
Abstandsgeschwindigkeit	Quotient aus Filtergeschwindigkeit und durchflusswirksamen Porenraumanteil
Isotherm	Funktioneller Zusammenhang zwischen der Beladung eines Adsorbens und der Aktivität der zu adsorbierenden Stoffe in der gasförmigen oder flüssigen Phase
Emission	Aussendung oder Abgabe von festen, gasförmigen oder flüssigen Stoffen und von Wärme, Geräuschen, Lärm oder Strahlung auf natürlichem oder unnatürlichem Weg. Im
Diffusionskoeffizient	Kenngroße für den Materialstrom durch molekulare Diffusion in gasförmigen, flüssigen und festen Phasen aufgrund von Konzentrationsunterschieden

## 8.3 Abkürzungsverzeichnis

$\dot{m}$	Massenstrom
$\gamma_i$	Impedanzfaktor
$\tau$	Tortuosität
%	Prozent

°C	Grad Celsius
$\mu\text{S}/\text{cm}$	Mikrosiemens pro Zentimeter
A	Flächenquerschnitt
a	Querschnittsfläche des Standrohrs
b	empirische Sorptionsmenge
Br	Brom
bzw.	Beziehungsweise
c	Konzentration
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ethanol
$\text{CH}_3\text{OH}$	Methanol
Cl	Chlor
Cl	Chlor
cm	Zentimeter
$\text{cm}^2$	Quadratcentimeter
Cr	Chrom
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Chrom(III)-Hydroxid
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Chromocker, Chrom(III)-Oxid
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Dichromat
$\text{CrO}_4^{2-}$	Chromat
Cu	Kupfer
D	Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
$D^*$	Effektiver Diffusionskoeffizient
d.h.	das heißt
$d_{10}$	10% des Sediments sind kleiner als $d_{10}$
$D_{298,15}$	Diffusionskoeffizient bei der Temperatur 298,15 Kelvin
$d_{60}$	60% des Sediments sind kleiner als $d_{60}$
DKS	Diffusion-Konvektion-Sorption
$D_m$	Molekularer Diffusionskoeffizient
$D_T$	Diffusionskoeffizient bei der Temperatur T
E	Extinktion
f	Reibungskoeffizient
F	Fluor
f(c)	Isotherme

Fe	Eisen
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Chromeisenstein
f <sub>s</sub>	empirische Konstante
g	Gramm
g/cm <sup>3</sup>	Gramm pro Kubikzentimeter
g/mol	molare Masse
H	Wasserstoff
h <sub>1</sub>	auf den Unterwasserspiegel bezogene Wasserhöhe im Standrohr bei
h <sub>2</sub>	auf den Unterwasserspiegel bezogene Wasserhöhe im Standrohr bei
H <sub>2</sub> O	Wasser
I	Iod
i	Hydraulischer Gradient
I	durchgelassene Strahlungsintensität
I <sub>0</sub>	eingestrahelte Strahlungsintensität
J/K	Joule pro Kelvin
k	Boltzmann Konstante
K	Kalium
k <sub>d</sub>	empirische Konstante
k <sub>f</sub>	Freundlich-Verteilungskoeffizient
k <sub>f</sub> - Wert	Durchlässigkeitsbeiwert
kg/kg	Kilogramm pro Kilogramm
kg/m <sup>2</sup> s	Kilogramm pro Quadratmeter und Sekunde
kg/m <sup>3</sup>	Kilogramm pro Kubikmeter
kg/m <sup>3</sup> m	Kilogramm pro Kubikmeter und Meter
kg/m <sup>3</sup> s	Kilogramm pro Kubikmeter und Sekunde
kg/ms	Kilogramm pro Meter und Sekunde
K <sub>T</sub>	Temperatur-Korrekturfaktor
l	Länge
Li	Lithium
m	Meter
m/s	Meter pro Sekunde
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
m <sup>2</sup> /s	Quadratmeter pro Sekunde
m <sup>3</sup>	Kubikmeter

$m^3/kg$	Kubikmeter pro Kilogramm
$m^3/s$	Kubikmeter pro Sekunde
MD	Masse an transportierten, gelösten Stoffen
mg	Milligramm
min	Minuten
ml	Milliliter
ml/min	Millimeter pro Minute
mm	Millimeter
Mn	Mangan
n	Porosität
Na	Natrium
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$	Natriumdichromat-Dihydrat
$Na_2S_2O_4$	Natriumdithionit
$n_{eff}$	Effektive Porosität
$n_f$	Freundlich-Gleichgewichtskonstante
$O_2$	Sauerstoff
$OH^-$	Hydroxidion
Pa*s	Pascalsekunden
Pb	Blei
$PbCrO_4$	Rotbleierz, Blei(II)-Chromat
PE	Polyethylen
PV	Porenvolumen
Q	Durchfluss
r	Radius
R	Raumfüllungsgrad
s	sorbierte Lösungssubstanz je Bodeneinheit
s	Sekunden
$SO_3^{2-}$	Sulfit
$SO_4^{2-}$	Sulfat
T	Temperatur
t	Zeit
TS	Trockensubstanz
U	Ungleichförmigkeitsgrad
U/min	Umdrehungen pro Minute

V	Geschwindigkeit
V	Volumen
$v_a$	Abstandgeschwindigkeit
$v_f$	Filtergeschwindigkeit
vgl.	vergleiche
$v_p$	Porengeschwindigkeit
W	Wassermenge einer Probenahme
x	Weg
z.B.	Zum Beispiel
Zn	Zink
$\Delta h$	Hydraulischer Höhenunterschied
$\Delta x$	durchströmte Länge
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
$\eta$	Viskosität
$\Theta$	Bedeckungsgrad
$\rho$	Dichte

## 8.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Diffusionskoeffizienten ausgewählter Kationen, Anionen und Moleküle bei 25 °C in stark verdünnten wässrigen Lösungen [7, S. 1060] [15, S. 226] .....	14
Tabelle 2: Durchlässigkeitsbeiwerte nach DIN 18130 [16, S.3] .....	18
Tabelle 3: Anhaltswerte für Porosität, effektive Porosität und Durchlässigkeitsbeiwerte verschiedener Lockergesteine [6, S. 42] .....	19
Tabelle 4: Einteilung der Batchtests [25, S. 21] .....	29
Tabelle 5: Einteilung der Säulenversuche [25, S. 25] .....	30
Tabelle 6: Vorversuche zur Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes mit den Filterplatten .65	
Tabelle 7: Vorversuch zur Ermittlung des $k_f$ – Wertes mit einem Schwamm .....	66
Tabelle 8: Vorversuch zur Ermittlung des $k_f$ – Wertes mit den losen Glasperlen .....	68
Tabelle 9: Vorversuche zur Ermittlung des Durchflusses durch beide Strömungskammern..	71
Tabelle 10: Temperatur-Korrekturfaktoren für Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen und hydrodynamischen Viskositäten des Wassers [15, S. 227] .....	75
Tabelle 11: Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den Quarzsand vor der stationären Phase .....	76

Tabelle 12: Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den Quarzsand nach der stationären Phase.....	76
Tabelle 13: Berechnete Diffusionskoeffizienten für den Quarzsand.....	78
Tabelle 14: Diffundierende Ionen in Phase I.....	78
Tabelle 15: Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den chromkontaminierten Boden vor der stationären Phase .....	79
Tabelle 16: Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes für den chromkontaminierten Boden nach der stationären Phase.....	79
Tabelle 17: Berechnete Diffusionskoeffizienten für den chromkontaminierten Boden .....	81
Tabelle 18: Gegenüberstellung der ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte mit den errechneten bzw. in Vorversuchen bestimmten Durchlässigkeitsbeiwerten .....	83
Tabelle 19: Gegenüberstellung der ermittelten Diffusionskoeffizienten.....	87
Tabelle 20: Diffusionskoeffizienten aus instationären Versuchen mit verschiedenen ungestörten Tonen und mit Schwermetallen [15, S. 233] .....	88
Tabelle 21: Vergleich der ausgetauschten Porenvolumina bei Reduktionsversuch 1 und Reduktionsversuch 2.....	89

## 8.5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Cr(VI)-Spezies in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert und der gesamten Cr(VI)-Konzentration [5, S. 9].....	8
Abbildung 2: Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für das System Cr-O-H in wässriger Lösung in Abwesenheit von Komplexbildnern [5, S. 13].....	9
Abbildung 3: Chrom im Boden [4, S. 10].....	10
Abbildung 4: Stofftransportmechanismen, Verteilungskoeffizienten und Begründer [13, S. 22] .....	12
Abbildung 5: Zelle für stationäre Diffusion nach Dutt und Low [18, S. 12].....	16
Abbildung 6: Zelle für instationäre Diffusion nach Rowe [18, S. 13].....	16
Abbildung 7: Strömungsvorgang in einer Bodenprobe [16, S. 2].....	17
Abbildung 8: Versuchsanordnung für ein Kompressions-Durchlässigkeitsgerät [16, S. 9].....	21
Abbildung 9: Versuchsanordnung für Versuche mit Standrohren [16, S. 11].....	22
Abbildung 10: Versuchsanordnung für Versuche in der Triaxialzelle [16, S. 13] .....	23
Abbildung 11: Versuchsanordnung für die Untersuchung im Versuchszylinder [16, S. 15] ...	24
Abbildung 12: Sorptionsisotherme [23, S. 16].....	27

Abbildung 13: Einteilung der Versuche zur Ermittlung der Sorptionseigenschaften .....	28
Abbildung 14: Verlauf der hydrodynamischen Dispersion in Abhängigkeit von der Fließdauer [6, S. 69] .....	31
Abbildung 15: DKS-Permeameter: Schematische Darstellung der Versuchszelle [26, S. 16]	34
Abbildung 16: DKS-Permeameter: Elemente der Versuchszelle [18, S. 46].....	36
Abbildung 17: DKS-Permeameter: Darstellung des Versuchsaufbaus [21, S. 15].....	37
Abbildung 18: Glaskugeln.....	43
Abbildung 19: Herstellen der Filterplatten.....	43
Abbildung 20: Filterplatten.....	44
Abbildung 21: Mariottesche Flasche [29].....	45
Abbildung 22: Schlauchpumpe [30, S. 35].....	46
Abbildung 23: Natriumdichromat-Dihydrat-Lösung .....	47
Abbildung 24: Quarzsand .....	49
Abbildung 25: Kornsummenkurve des Quarzsandes [35] .....	50
Abbildung 26: Kornsummenkurve des chromkontaminierten Bodens [37] .....	52
Abbildung 27: Chromkontaminierter Boden .....	52
Abbildung 28: Photometer .....	53
Abbildung 29: Färbung der Proben bei unterschiedlichen Chrom(VI)-Konzentrationen .....	54
Abbildung 30: Färbung der Proben bei unterschiedlichen Sulfid-Konzentrationen.....	55
Abbildung 31: Eingebauter Quarzsand und eingebauter chromkontaminierter Boden .....	58
Abbildung 32: DKS-Permeameter: Phasen der Versuchsdurchführung [41, S. 175].....	59
Abbildung 33: Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes .....	60
Abbildung 34: Versuchsanordnung.....	61
Abbildung 35: Durchtritt der Ionen .....	62
Abbildung 36: Schwamm.....	66
Abbildung 37: Filterpapier zum Verhindern des Ausschwemmens der losen Glasperlen .....	67
Abbildung 38: Lufteinschlüsse im Bereich der Ausflussventile.....	68
Abbildung 39: Entlüften des Permeameters in vertikaler Position .....	69
Abbildung 40: Versuchsaufbau mit Vordruck.....	70
Abbildung 41: Illitton .....	71
Abbildung 42: Filtergewebe .....	72
Abbildung 43: Austausch des Filterpapiers im unteren Strömungsbereich.....	72

Abbildung 44: Emissionskurven (Quarzsand 1, Quarzsand 2):.....	77
Abbildung 45: Entwicklung der Chrom(VI)-Konzentration in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Quarzsand 1, Quarzsand 2) .....	77
Abbildung 46: Emissionskurven (Chromboden 1, Chromboden 2).....	80
Abbildung 47: Entwicklung der Chrom(VI)-Konzentration in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Chromboden 1, Chromboden 2) .....	80
Abbildung 48: Entwicklung der Chrom(VI)-Konzentration in Abhängigkeit von den ausgetauschten Porenvolumina (Reduktionsversuch 1, Reduktionsversuch 2) .....	81
Abbildung 49: Entwicklung der Sulfit-Konzentration in Abhängigkeit von den ausgetauschten Porenvolumina (Reduktionsversuch 1, Reduktionsversuch 2) .....	82
Abbildung 50: Vergleich der Entwicklung der Cr(VI)-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Quarzsand 1, Quarzsand 2) .....	84
Abbildung 51: Vergleich der Emissionskurven (Quarzsand 1, Quarzsand 2) .....	85
Abbildung 52: Vergleich der Entwicklung der Cr(VI)-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Chromboden 1, Chromboden 2) .....	86
Abbildung 53: Vergleich der Emissionskurven (Chromboden 1, Chromboden 2) .....	86
Abbildung 54: Vergleich der Entwicklung der Cr(VI)-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer beim Reduktionsversuch .....	90
Abbildung 55: Vergleich der Entwicklung der Sulfit-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer beim Reduktionsversuch .....	90

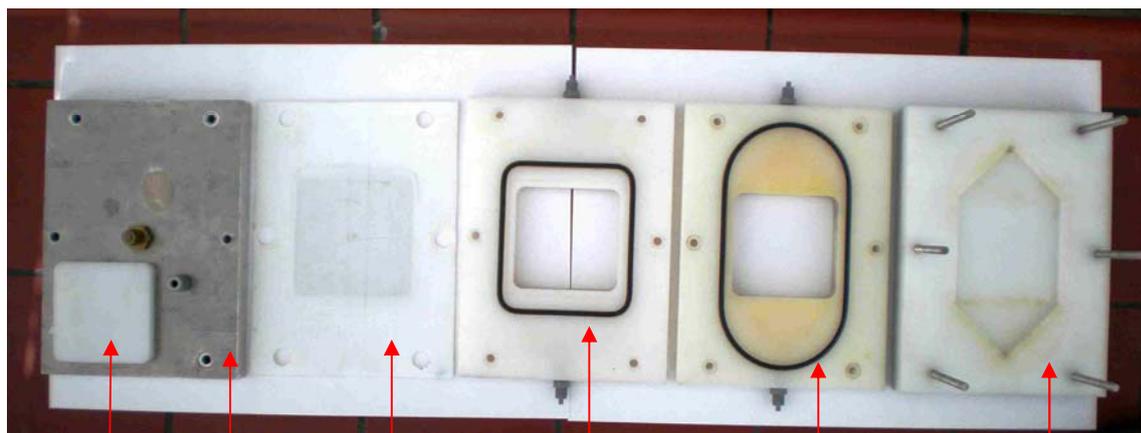
## Anhang A

### Zusätzliche Informationen zur Durchführung der Versuche im DKS-Permeameter: Versuchszelle

Abbildung A-1: Versuchszelle im betriebsfähigen Zustand (ohne Schläuche)



Abbildung A-2: Einzelne Bauteile der Versuchszelle



Druckplatte

Folie aus PTFE

Bodenprobenelement

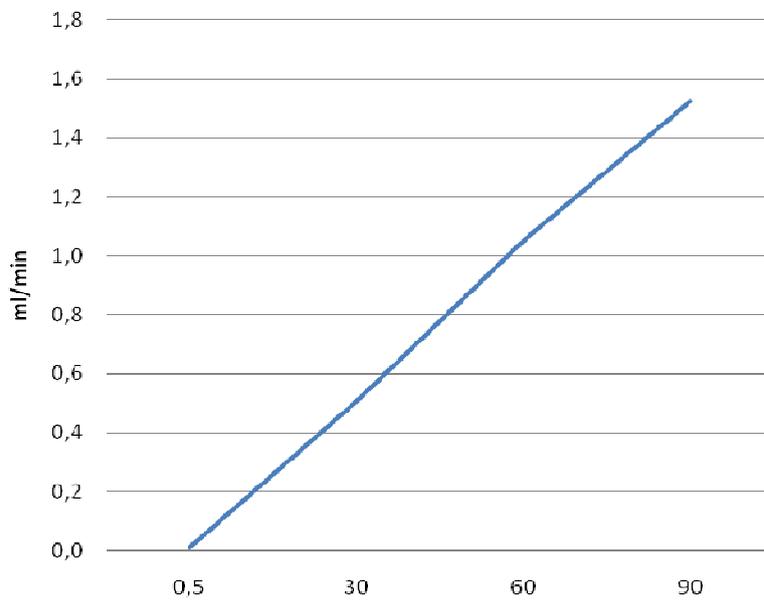
Druckelement

Oberes Strömungselement

Unteres Strömungselement

## Zusätzliche Informationen zur Durchführung der Versuche im DKS-Permeamter: Schlauchpumpe 205S Watson Marlow

Abbildung A-3: Pumpenkennlinie der Schlauchpumpe 205S Watson Marlow

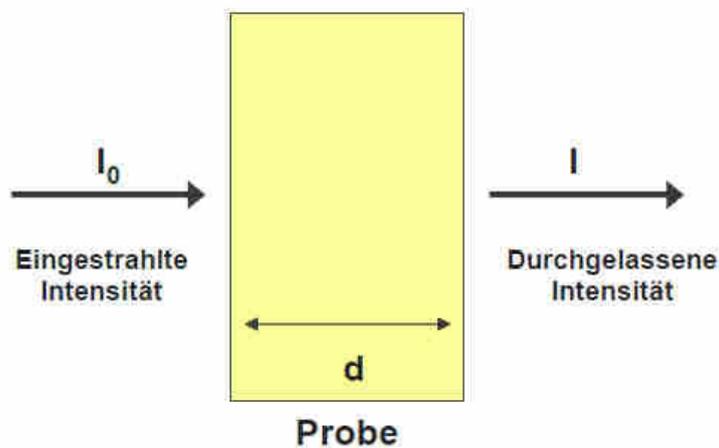


## Anhang B

### Prinzip der Photometrie

Die Photometrie ist ein spektrometrisches Verfahren, das eine zerstörungsfreie, einfache und schnelle Analyse ermöglicht. Dabei wird durch die Probe eine Strahlung mit einer bestimmten Intensität geschickt. Die Abschwächung, die diese Strahlungsintensität beim Durchgang durch die Probe erfährt, wird gemessen. Die Abbildung E1 zeigt das Prinzip der Spektrometrie. [43, S. 17] [44]

Abbildung E-1: Prinzip der Spektrometrie [43, S. 17]



Die Grundlage hierfür stellt das Lambert-Beer'sche Gesetz dar:

$$I = I_0 * e^{-\epsilon * c * d}$$

$$E = \log \frac{I_0}{I}$$

$$E = \epsilon * c * d$$

I	durchgelassene Strahlungsintensität
I <sub>0</sub>	eingestrahlte Strahlungsintensität
ε	Extinktionskoeffizient
c	Konzentration
d	Weglänge in der Probe (Schichtdicke)
E	Extinktion [43, S. 17]

## Anhang C

Ergebnisse aus unveröffentlichten, vorangegangenen Projekten:

Tabelle C-1: Daten Siebanalyse Quarzsand [35]

Type of soil	Sieve size [mm]	Material retained in the sieve [g]	Accumulated material retained in the sieve	Material passed the sieve	Noncompact density q [1/ $\mu\text{m}$ ]	Accumulated material retained
Stones	100,0000		0,00%	100,00%		100,00%
	40,0000		0,00%	100,00%	0,000	100,00%
Gravel	25,0000		0,00%	100,00%	0,000	100,00%
	16,0000		0,00%	100,00%	0,000	100,00%
	11,2000		0,00%	100,00%	0,000	100,00%
	8,0000		0,00%	100,00%	0,000	100,00%
	4,0000		0,00%	100,00%	0,000	100,00%
	2,0000	1,485	1,12%	98,88%	0,006	98,88%
Sand	1,0000	19,910	16,10%	83,90%	0,150	83,90%
	0,5000	42,394	47,99%	52,01%	0,638	52,01%
	0,2500	38,480	76,95%	23,05%	1,158	23,05%
	0,1250	23,166	94,38%	5,62%	1,394	5,62%
	0,0630	6,506	99,27%	0,73%	0,790	0,73%
Loam	0,0480	0,969	100,00%	0,00%	0,486	0,00%
	0,0320		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
	0,0240		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
	0,0160		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
	0,0120		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
	0,0080		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
	0,0060		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
	0,0040		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
	0,0030		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
Clay	0,0020		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
	0,0015		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
	0,0010		100,00%	0,00%	0,000	0,00%
	0,0000		100,00%	0,00%	0,000	
		<b>132,91</b>			<b>4,62</b>	

Parameter	Symbol	Value	Unit
Equivalentdiameter	$D_{60}$	0,625	mm
50% diameter	$D_{50}$	0,483	mm
30% diameter	$D_{30}$	0,310	mm
10% diameter	$D_{10}$	0,156	mm
Uniformity	$C_u$	4,00	
Curvature	$C_c$	0,98	

Tabelle C-2: Daten Siebanalyse chromkontaminierter Boden [37]

Type of soil	Sieve size [mm]	Material retained in the sieve [g]	Accumulated material retained in the sieve	Material passed the sieve	
Steine	100,000		0,00%	100,00%	
	60,000		0,00%	100,00%	
Kies	25,000		0,00%	100,00%	
	16,000	1.675,1	8,91%	91,09%	
	10,000	2.926,2	24,49%	75,51%	
	6,300	2.631,5	38,49%	61,51%	
	4,000	2.209,6	50,25%	49,75%	
Sand	2,000	2.238,4	62,16%	37,84%	
	1,000	2.526,5	75,61%	24,39%	
	0,500	1.887,2	85,65%	14,35%	
	0,250	1.133,6	91,68%	8,32%	
	0,215	79,1	92,10%	7,90%	
	0,180	92,8	92,60%	7,40%	
	0,150	96,2	93,11%	6,89%	
	0,125	91,1	93,59%	6,41%	
	0,105	81,7	94,03%	5,97%	
	0,090	68,3	94,39%	5,61%	
	0,075	76,7	94,80%	5,20%	
	0,063	72,0	95,18%	4,82%	
	Schluff	0,053	65,1	95,53%	4,47%
		0,045	55,1	95,82%	4,18%
		0,038	62,6	96,15%	3,85%
0,030		72,2	96,54%	3,46%	
0,025		53,7	96,82%	3,18%	
0,022		40,4	97,04%	2,96%	
0,019		36,9	97,24%	2,76%	
0,016		40,4	97,45%	2,55%	
0,013		38,6	97,66%	2,34%	
0,011		36,3	97,85%	2,15%	
Ton	0,009	43,8	98,08%	1,92%	
	0,008	39,9	98,30%	1,70%	
	0,007	31,4	98,46%	1,54%	
	0,006	36,4	98,66%	1,34%	
	0,005	42,0	98,88%	1,12%	
	0,004	42,6	99,11%	0,89%	
	0,002	83,9	99,55%	0,45%	
	<0,002	83,9	100,00%	0,00%	
		<b>18.791,3</b>			

Parameter	Symbol	Value	Unit
Equivalent diameter	$D_{60}$	6,005	mm
50% diameter	$D_{50}$	4,049	mm
30% diameter	$D_{30}$	1,417	mm
10% diameter	$D_{10}$	0,320	mm
Uniformity coefficient	$C_u$	18,78	
Curvature coefficient	$C_c$	1,05	

Tabelle C-3: Daten Säulenversuch mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  [37]

Parameter	Wert	Einheit
Masse des eingebauten Bodens	8,659	kg
eingebautes Bodenvolumen	4,236	L
Masse Trockensubstanz	8,146	kg
spezifische Verdichtungsenergie	104,6	J/kg TS
Trockendichte	1,92	$\text{g/cm}^3$
Porenvolumen (ges.)	1,167	L
Porosität	27,5	%
volumetrischer Wassergehalt während Versuch	15,6	%
Sättigungsgrad während Versuch	56,7	%
kf Bodenprobe	0,075	cm/min
	1,25E-05	m/s
Förderrate	0,59	mL/min
Unterdruck an Bodenplatte	-76	hPa
Konzentration Reduktionsmittel	26,3	mmol/L
Chromat (ges.)	1.544,6	mg
	29,71	mmol
aufgegebene Porenvolumina (bis CrVI=0)	8,97	-
Aufgabevolumen (bis CrVI=0)	10,47	L
Chromat reduziert	1.155,5	mg
	22,22	mmol
eluiertes Chromat aus Säule	389,1	mg
	7,48	mmol
Reduktionsrate Chromat	74,8	%
Zeitdauer (bis CrVI=0)	12,34	d

## Anhang D

### Ergebnisse des praktischen Teils:

Tabelle D-1: Diffusionsversuch 1 mit Quarzsand

<b>Quarzsand 1 (210 g)</b>										
Startzeitpunkt: 11.5., 8:40										
Datum	Uhrzeit	Gewicht [g]	Temperatur [°C]	Verdünnungs=faktor	Blindwert [mg/l]	Cr gemessen [mg/l]	Cr-Konzentration [mg/l]	Durchgang [mg]	Summe Durchgang [mg]	Zeit [h]
11.5.	09:40	1,30	23,0	10	0,03	0,22	1,9	0,00247	0,00247	1
11.5.	10:40	1,40	23,0	10	0,03	0,24	2,1	0,00294	0,00541	2
11.5.	11:40	1,30	23,0	10	0,03	0,27	2,4	0,00312	0,00853	3
11.5.	12:40	1,10	23,0	25	0,03	0,16	3,25	0,003575	0,012105	4
11.5.	13:40	1,20	23,0	25	0,03	0,19	4	0,0048	0,016905	5
11.5.	14:40	1,40	23,0	25	0,03	0,31	7	0,0098	0,026705	6
11.5.	16:40	2,50	23,0	50	0,03	0,63	30	0,075	0,101705	8
11.5.	18:40	2,40	22,0	100	0,03	1,5	147	0,3528	0,454505	10
11.5.	20:40	2,30	22,0	500	0,03	0,52	245	0,5635	1,018005	12
12.5.	08:40	12,80	22,0	1000	0,03	0,64	610	7,808	8,826005	24
13.5.	08:40	31,60	22,0	1000	0,03	0,8	770	24,332	33,158005	48
15.5.	08:40	68,00	22,0	1000	0,03	0,76	730	49,64	82,798005	96
17.5.	08:40	69,00	22,0	1000	0,03	0,89	860	59,34	142,138005	144
19.5.	08:40	71,10	22,0	1000	0,03	0,84	810	57,591	199,729005	192
21.5.	08:40	72,30	22,0	1000	0,03	0,8	770	55,671	255,400005	240
23.5.	08:40	70,00	22,0	1000	0,03	0,81	780	54,6	310,000005	288

Tabelle D-2: Diffusionsversuch 2 mit Quarzsand

<b>Quarzsand 2 (210 g)</b>										
Startzeitpunkt: 27.4., 8:30										
Datum	Uhrzeit	Gewicht [g]	Temperatur [°C]	Verdünnungs=faktor	Blindwert [mg/l]	Cr gemessen [mg/l]	Cr-Konzentration [mg/l]	Durchgang [mg]	Summe Durchgang [mg]	Zeit [h]
27.4.	09:30	13,90	23,0	10	0,03	0,48	4,5	0,06255	0,06255	1
27.4.	10:30	2,20	23,0	25	0,03	0,41	9,5	0,0209	0,08345	2
27.4.	11:30	2,40	23,0	25	0,03	0,69	16,5	0,0396	0,12305	3
27.4.	12:30	2,50	23,0	25	0,03	0,7	16,75	0,041875	0,164925	4
27.4.	13:30	2,30	23,0	50	0,03	0,9	43,5	0,10005	0,264975	5
27.4.	14:30	2,10	23,0	100	0,03	1,13	110	0,231	0,495975	6
27.4.	16:30	3,00	23,0	250	0,03	0,9	217,5	0,6525	1,148475	8
27.4.	18:30	3,20	22,0	500	0,03	0,92	445	1,424	2,572475	10
27.4.	20:30	3,70	22,0	1000	0,03	0,53	500	1,85	4,422475	12
28.4.	08:30	20,60	22,0	1000	0,03	0,65	620	12,772	17,194475	24
29.4.	08:30	41,00	22,0	1000	0,03	0,71	680	27,88	45,074475	48
1.5.	08:30	80,00	22,0	1000	0,03	0,81	780	62,4	107,474475	96
3.5.	08:30	83,63	22,0	1000	0,03	0,79	760	63,5588	171,033275	144
5.5.	08:30	80,60	22,0	1000	0,03	0,83	800	64,48	235,513275	192
7.5.	08:30	74,00	22,0	1000	0,03	0,81	780	57,72	293,233275	240
9.5.	08:30	76,13	22,0	1000	0,03	0,84	810	61,6653	354,898575	288

Tabelle D-3: Diffusionsversuch 3 mit Quarzsand

<b>Quarzsand 3 (220 g)</b>										
Startzeitpunkt: 27.4., 9:00										
Datum	Uhrzeit	Gewicht [g]	Temperatur [°C]	Verdünnungs=faktor	Blindwert [mg/l]	Cr gemessen [mg/l]	Cr-Konzentration [mg/l]	Durchgang [mg]	Summe Durchgang [mg]	Zeit [h]
27.4.	10:00	2,1	23,0	10	0,03	0,04	0,1	0,00021	0,00021	1
27.4.	11:00	0,9	23,0	25	0,03	0,04	0,25	0,000225	0,000435	2
27.4.	12:00	0,9	23,0	25	0,03	0,04	0,25	0,000225	0,00066	3
27.4.	13:00	1,2	23,0	25	0,03	0,04	0,25	0,0003	0,00096	4
27.4.	14:00	1,2	23,0	25	0,03	0,05	0,5	0,0006	0,00156	5
27.4.	15:00	0,7	23,0	25	0,03	0,05	0,5	0,00035	0,00191	6
27.4.	17:00	1,5	23,0	25	0,03	0,06	0,75	0,001125	0,003035	8
27.4.	19:00	1,8	22,0	25	0,03	0,99	24	0,0432	0,046235	10
27.4.	21:00	1,7	22,0	50	0,03	0,98	47,5	0,08075	0,126985	12
28.4.	09:00	9,2	22,0	500	0,03	0,57	270	2,484	2,610985	24
29.4.	09:00	17,7	22,0	500	0,03	0,94	455	8,0535	10,664485	48
1.5.	09:00	36,0	22,0	1000	0,03	0,5	470	16,92	27,584485	96
3.5.	09:00	37,1	22,0	1000	0,03	0,59	560	20,776	48,360485	144
5.5.	09:00	36,3	22,0	1000	0,03	0,85	820	29,766	78,126485	192
7.5.	09:00	35,0	22,0	1000	0,03	0,91	880	30,8	108,926485	240
9.5.	09:00	37,7	22,0	1000	0,03	0,89	860	32,422	141,348485	288

Tabelle D-4: Diffusionsversuch 1 mit chromkontaminiertem Boden

<b>Chromboden 1 (207 g)</b> Startzeitpunkt: 27.4., 8:50										
Datum	Uhrzeit	Gewicht [g]	Temperatur [°C]	Verdünnungs= faktor	Blindwert [mg/l]	Cr gemessen [mg/l]	Cr-Konzentration [mg/l]	Durchgang [mg]	Summe Durchgang [mg]	Zeit [h]
27.4.	09:50	6,50	23,0	10	0,03	0,33	3	0,0195	0,0195	1
27.4.	10:50	2,20	23,0	25	0,03	0,26	5,75	0,01265	0,03215	2
27.4.	11:50	2,50	23,0	25	0,03	0,21	4,5	0,01125	0,0434	3
27.4.	12:50	2,40	23,0	25	0,03	0,48	11,25	0,027	0,0704	4
27.4.	13:50	2,30	23,0	50	0,03	0,8	38,5	0,08855	0,15895	5
27.4.	14:50	2,00	23,0	100	0,03	0,71	68	0,136	0,29495	6
27.4.	16:50	3,60	23,0	250	0,03	0,38	87,5	0,315	0,60995	8
27.4.	18:50	3,40	22,0	250	0,03	0,53	125	0,425	1,03495	10
27.4.	20:50	3,60	22,0	500	0,03	0,28	125	0,45	1,48495	12
28.4.	08:50	22,40	22,0	1000	0,03	0,32	290	6,496	7,98095	24
29.4.	08:50	44,40	22,0	1000	0,03	0,55	520	23,088	31,06895	48
1.5.	08:50	85,00	22,0	1000	0,03	0,7	670	56,95	88,01895	96
3.5.	08:50	90,44	22,0	1000	0,03	0,68	650	58,786	146,80495	144
5.5.	08:50	88,50	22,0	1000	0,03	0,71	680	60,18	206,98495	192
7.5.	08:50	81,80	22,0	1000	0,03	0,69	660	53,988	260,97295	240
9.5.	08:50	83,50	22,0	1000	0,03	0,65	620	51,77	312,74295	288

Tabelle D-5: Diffusionsversuch 2 mit chromkontaminiertem Boden

<b>Chromboden 2 (213 g)</b>										
Startzeitpunkt: 11.5., 8:40										
Datum	Uhrzeit	Gewicht [g]	Temperatur [°C]	Verdünnungs=faktor	Blindwert [mg/l]	Cr gemessen [mg/l]	Cr-Konzentration [mg/l]	Durchgang [mg]	Summe Durchgang [mg]	Zeit [h]
11.5.	09:40	2,00	23,0	25	0,03	0,5	11,75	0,0235	0,0235	1
11.5.	10:40	1,80	23,0	25	0,03	0,63	15	0,027	0,0505	2
11.5.	11:40	1,60	23,0	25	0,03	0,76	18,25	0,0292	0,0797	3
11.5.	12:40	1,50	23,0	50	0,03	0,61	29	0,0435	0,1232	4
11.5.	13:40	1,50	23,0	100	0,03	0,99	96	0,144	0,2672	5
11.5.	14:40	1,60	23,0	500	0,03	0,41	190	0,304	0,5712	6
11.5.	16:40	3,20	23,0	500	0,03	0,51	240	0,768	1,3392	8
11.5.	18:40	3,10	22,0	500	0,03	0,77	370	1,147	2,4862	10
11.5.	20:40	3,20	22,0	500	0,03	0,81	390	1,248	3,7342	12
12.5.	08:40	18,90	22,0	500	0,03	0,86	415	7,8435	11,5777	24
13.5.	08:40	39,60	22,0	1000	0,03	0,45	420	16,632	28,2097	48
15.5.	08:40	80,20	22,0	1000	0,03	0,65	620	49,724	77,9337	96
17.5.	08:40	80,00	22,0	1000	0,03	0,61	580	46,4	124,3337	144
19.5.	08:40	82,00	22,0	1000	0,03	0,7	670	54,94	179,2737	192
21.5.	08:40	86,00	22,0	1000	0,03	0,69	660	56,76	236,0337	240
23.5.	08:40	86,80	22,0	1000	0,03	0,65	620	53,816	289,8497	288

Tabelle D-6: Diffusionsversuch 3 mit chromkontaminiertem Boden

<b>Chromboden 3 (210 g)</b>										
Startzeitpunkt: 11.5., 8:40										
Datum	Uhrzeit	Gewicht [g]	Temperatur [°C]	Verdünnungs=faktor	Blindwert [mg/l]	Cr gemessen [mg/l]	Cr-Konzentration [mg/l]	Durchgang [mg]	Summe Durchgang [mg]	Zeit [h]
11.5.	09:40	0,80	23,0	20	0,03	0,26	4,6	0,00368	0,00368	1
11.5.	10:40	0,90	23,0	20	0,03	0,38	7	0,0063	0,00998	2
11.5.	11:40	0,70	23,0	20	0,03	0,21	3,6	0,00252	0,0125	3
11.5.	12:40	1,20	23,0	25	0,03	0,09	1,5	0,0018	0,0143	4
11.5.	13:40	0,80	23,0	20	0,03	0,16	2,6	0,00208	0,01638	5
11.5.	14:40	0,90	23,0	50	0,03	0,08	2,5	0,00225	0,01863	6
11.5.	16:40	1,70	23,0	50	0,03	0,07	2	0,0034	0,02203	8
11.5.	18:40	1,60	22,0	50	0,03	0,18	7,5	0,012	0,03403	10
11.5.	20:40	1,70	22,0	50	0,03	0,37	17	0,0289	0,06293	12
12.5.	08:40	9,70	22,0	1000	0,03	0,29	260	2,522	2,58493	24
13.5.	08:40	19,80	22,0	1000	0,03	0,32	290	5,742	8,32693	48
15.5.	08:40	41,00	22,0	1000	0,03	0,56	530	21,73	30,05693	96
17.5.	08:40	43,00	22,0	1000	0,03	0,69	660	28,38	58,43693	144
19.5.	08:40	43,40	22,0	1000	0,03	0,7	670	29,078	87,51493	192
21.5.	08:40	45,30	22,0	1000	0,03	0,71	680	30,804	118,31893	240
23.5.	08:40	45,10	22,0	1000	0,03	0,69	660	29,766	148,08493	288

Abbildung D-1: Graphische Auswertung Diffusionsversuch 3 mit Quarzsand

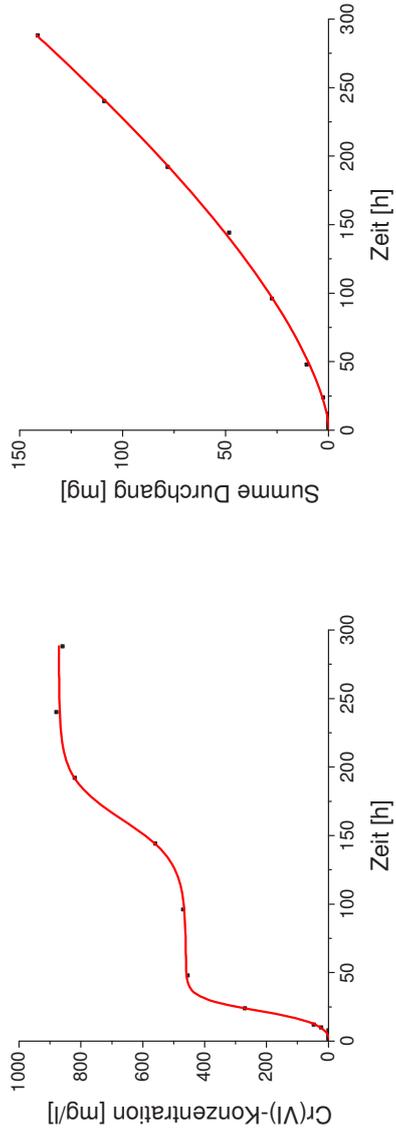


Abbildung D-2: Graphische Auswertung Diffusionsversuch 3 mit chromkontaminiertem Boden

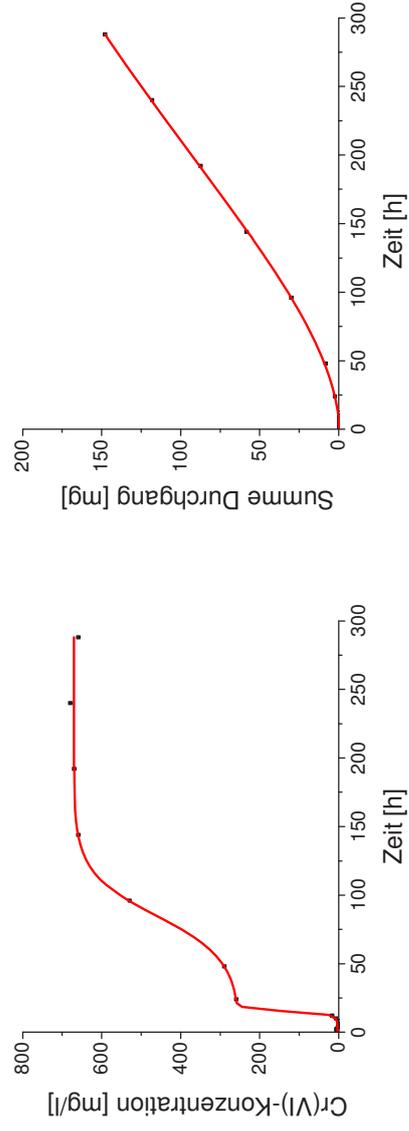


Tabelle D-7: Reduktionsversuch 1

<b>Reduktionsversuch 1 (210 g)</b>												
Startzeitpunkt: 25.6., 7:40												
Datum	Uhrzeit	Gewicht [g]	Porenvolumen	T [°C]	Chrom(VI)				Sulfit			
					Verdünnungs- faktor	Blindwert [mg/l]	Cr gemessen [mg/l]	Cr-Konzentration [mg/l]	Verdünnungs- faktor	Sulfit gemessen [mg/l]	Sulfit-Konzentration [mg/l]	
25.5.	13:20	8,3	0,35	26	2	0,03	1,03	2	1	3,1	3,1	
25.65	19:00	8,1	0,7	25	6	0,03	0,46	2,58	1	3,4	3,4	
26.5.	13:20	7,7	1,05	26	6	0,03	0,77	4,44	1	11,9	11,9	
26.5.	19:00	9,2	1,4	25	6	0,03	0,76	4,38	1	49,1	49,1	
27.5.	13:20	10,6	1,75	25	25	0,03	0,55	13	25	3,8	95	
27.5.	19:00	10,3	2,1	25	25	0,03	0,4	9,25	25	4,5	112,5	
28.5.	19:00	20,4	2,8	23	25	0,03	0,29	6,5	25	5,2	130	
29.5.	19:00	20,0	3,5	24	10	0,03	0,34	3,1	10	9,1	91	
30.5.	19:00	20,6	4,2	23	5	0,03	0,08	0,25	10	10,02	100,2	
31.5.	19:00	20,1	4,9	24	1	0,03	0,05	0,02	10	9,7	97	
1.6.	19:00	20,0	5,6	24	1	0,03	0,04	0,01	10	9,8	98	

Tabelle D-8: Reduktionsversuch 2

<b>Reduktionsversuch 2 (210 g)</b> Startzeitpunkt: 25.6., 7:40												
Datum	Uhrzeit	Gewicht [g]	Porenvolumen	T [°C]	Chrom(VI)				Sulfit			
					Verdünnungs= faktor	Blindwert [mg/l]	Cr gemessen [mg/l]	Cr-Konzentration [mg/l]	Verdünnungs= faktor	Sulfit gemessen [mg/l]	Sulfit-Konzentration [mg/l]	
25.5.	13:20	7,3	0,25	26	2	0,03	1,2	2,34	1	2,9	2,9	
25.65	19:00	7,2	0,5	25	6	0,03	0,44	2,46	1	3,3	3,3	
26.5.	13:20	7,0	0,75	26	6	0,03	0,75	4,32	1	4,5	4,5	
26.5.	19:00	7,4	1	25	6	0,03	1,24	7,26	1	55,1	55,1	
27.5.	13:20	7,0	1,25	25	25	0,03	0,54	12,75	25	2,9	72,5	
27.5.	19:00	7,2	1,5	25	25	0,03	0,58	13,75	25	3,3	82,5	
28.5.	19:00	14,5	2	23	25	0,03	0,98	23,75	25	3,1	77,5	
29.5.	19:00	14,1	2,5	24	10	0,03	0,75	7,2	10	6,5	65	
30.5.	19:00	14,3	3	23	5	0,03	0,38	1,75	10	7	70	
31.5.	19:00	14,1	3,5	24	1	0,03	0,27	0,24	10	6,4	64	
1.6.	19:00	14,3	4	24	1	0,03	0,11	0,08	10	6,7	67	