

## 2 Sorption

### 2.1 Begriffe und Definitionen

#### Sorption

Kondensierte Phasen (d. h. Flüssigkeiten und Festkörper) können aus ihrer Umgebung Fremdmoleküle aufnehmen. Dieser Vorgang wird allgemein als Sorption bezeichnet. Der aufzunehmende Stoff (Sorptiv) kann dabei in das Innere der kondensierten Phase (Sorbens) eindringen oder sich an seiner Grenzfläche anreichern. Dringt das Sorptiv in die Volumenphase des Sorbens ein und verteilt es sich dort homogen, dann spricht man von Absorption. Erfolgt eine Anreicherung des Sorptivs an der Grenzfläche des Sorbens, dann handelt es sich um Adsorption. Der Begriff Sorption ist im engeren Sinne somit ein Oberbegriff für Ab- und Adsorption (Pilchowski, 2003).

Nach Falbe und Regitz (1992) lässt sich der Sorptionsbegriff erweitern: Sorption ist ein Sammelbegriff für alle Vorgänge (z. B. Adsorption, Absorption, Ionenaustausch und Fällung), bei denen ein Stoff durch einen anderen mit ihm in Berührung stehenden Stoff selektiv aufgenommen (immobilisiert) wird. Man verwendet den Terminus Sorption immer dann, wenn im speziellen Fall die Natur des auftretenden Immobilisierungsprozesses unbekannt ist.

Da die Art der Immobilisierung des Sorptivs an das Sorbens in dieser Arbeit nicht thematisiert wird, ist es unerheblich die einzelnen Immobilisierungsarten nach ihrem Anteil an der Gesamtimmobilisierung zu unterscheiden. Hier werden daher alle Immobilisierungsvorgänge immer allgemein als Sorption bezeichnet.

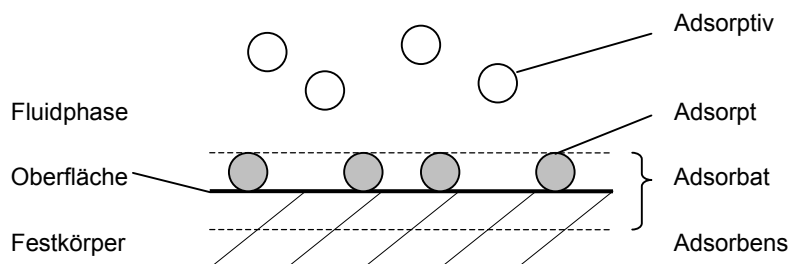
#### Sorptionsformen

Die als Sorbens verwandten Materialien Boden und Braunkohlenasche (BKA) stellen Stoffgemische aus einer Reihe von Komponenten dar (Kapitel 3.2). Diese verschiedenen Komponenten können die Ursache für das Auftreten unterschiedlicher Sorptionsformen sein. Zu den hier in Frage kommenden Formen der Sorption gehören Adsorption (Physi- und Chemisorption), Absorption, Ionenaustausch, Fällung und Komplexbildung, die nachfolgend kurz erläutert werden sollen.

Die **Adsorption** besitzt von allen Sorptionsformen die größte Bedeutung (Wienberg, 1998) und soll deshalb umfangreicher als die anderen Formen besprochen werden. Adsorption bezeichnet die Anreicherung von Stoffen, z. B. an einer Oberfläche von Festkörpern. Sie erfolgt durch eine Wechselwirkung von aktiven Zentren dieser Oberflächen mit Atomen,

Molekülen oder Ionen einer benachbarten gasförmigen oder flüssigen Phase (Kümmel und Worch, 1990).

Unter dem Begriff Adsorptiv versteht man die freien, noch nicht adsorbierten Anteile eines Stoffes (Abbildung 1). Den adsorptionsaktiven Feststoff, an dem die Adsorption stattfindet, nennt man Adsorbens (Plural = Adsorbentien). Die adsorbierten Teile des Adsorptivs heißen Adsorpt. Sie bilden zusammen mit der Oberfläche des Adsorbens das Adsorbat (Wedler, 1970; Kümmel und Worch, 1990).



**Abbildung 1:** Grundbegriffe der Adsorption an einem Festkörper nach Kümmel und Worch (1990).

Zur Einschätzung wie gut Stoffe von einem Feststoff festgehalten werden, können nach Mayer (1978) **Adsorptionsisothermen** dienen. Aus den o. g. Gründen werden diese Isothermen in der vorliegenden Arbeit als **Sorptionsisothermen** bezeichnet. Sie beschreiben hier das sich bei konstanter Temperatur einstellende Gleichgewicht zwischen der Konzentration eines Stoffes (Sorptiv) in einer Lösung, die in Kontakt mit einem Feststoff (Sorbens) steht, und der am Feststoff sorbierten Konzentration dieses Stoffes (Beladung).

Adsorptionsvorgänge führen zu einer Änderung des Energiebetrages von Stoffen. Diese Änderung des Energiebetrages äußert sich in einer Änderung der freien Enthalpie  $\Delta_A G$ . Sie ist ein Maß für die Triebkraft des Adsorptionsvorganges. Jeder freiwillig unter definierten Temperatur- und Druckbedingungen ablaufende Adsorptionsvorgang ist durch eine Abnahme der freien Enthalpie gekennzeichnet (Henning und Jugelt, 1987).  $\Delta_A G < 0$  bedeutet einen freiwilligen Ablauf des Adsorptionsvorganges.

Adsorptionsvorgänge sind Prozesse, die im Allgemeinen freiwillig und exotherm verlaufen, d. h. unter Energieabgabe ( $\Delta_A G < 0$ ). Nach dem Absolutbetrag der Enthalpie und der Art der Wechselwirkungen wird zwischen physikalischer Adsorption (Physisorption) und chemischer Adsorption (Chemisorption) unterschieden.

Die **Physisorption** ist vor allem auf van-der-Waals'sche Wechselwirkungen zurückzuführen. Van-der-Waals'sche Wechselwirkungen sind zwischenmolekulare Bindungen relativ geringer

Stärke. Schwankungen der Elektronenwolken von Teilchen induzieren Dipole, auf denen die Anziehung der Teilchen beruht. Sind auch noch polare oder ionogene Gruppen vorhanden, dann treten auch noch die stärkeren Polarisations- bzw. Induktionskräfte auf. Die resultierenden Wechselwirkungsenergien erreichen dabei Werte bis zu 50 kJ/mol (Kümmel und Worch, 1990). Hillel (1980) nennt Werte in gleicher Größenordnung.

Bei einer **Chemisorption** kommt es zwischen Adsorbens und Adsorptiv zu einer chemischen Reaktion. An den Grenzflächen bilden sich chemische Verbindungen. Nach Kümmel und Worch (1990) sind die Reaktionen mit Reaktionsenthalpien in typischen Größenordnungen von 60 bis 450 kJ/mol (Hillel, 1980: 84 bis 420 kJ/mol) verbunden. Die Grenze zwischen physikalischer und chemischer Adsorption verläuft nicht starr, vielmehr bestehen fließende Übergänge (Oscik, 1982; Luckner und Schestakow, 1986; Kümmel und Worch, 1990).

Unter **Absorption** wird ein Eindringen eines Stoffes (Absorptiv) in einen anderen Stoff (Absorbens) bezeichnet, wobei sich eine homogene Verteilung in der Volumenphase einstellt. Im Gegensatz zur Adsorption spielt die Oberfläche des Absorbens keine Rolle. Eine Absorption ist meist mit einer Volumenvergrößerung des sorbierenden Mediums verbunden.

Beim **Ionenaustausch** werden die an der Oberfläche geladener Teilchen angelagerten Ionen durch andere gleichsinnig geladene Ionen aus einer Lösung ausgetauscht. Die geladenen Partikel wirken dabei als Ionenaustauscher. Ionenaustauscher mit positiv geladener Oberfläche sind Anionenaustauscher, solche mit negativer Oberfläche Kationenaustauscher. Die Austauschreaktionen verlaufen rasch und sind im Allgemeinen reversibel (Gisi, 1990).

Bei der **Fällung** wird ein gelöster Stoff durch Zusätze geeigneter Substanzen ganz oder teilweise als unlöslicher Niederschlag in Form von Kristallen oder Flocken ausgeschieden, wobei es gleichgültig ist, ob durch das Fällungsmittel seine chemische Zusammensetzung verändert wird oder nicht. Eine Fällung tritt auf, wenn das Produkt der Ionenkonzentrationen in einer Lösung den Wert des Löslichkeitsproduktes übersteigt. Infolge des Überschreitens der Sättigungskonzentration kommt es dann zur Ausfällung des Niederschlages. Dieser Niederschlag kann z. B. durch Filtration von der Lösung getrennt werden.

Im Boden kann es davon Abweichungen geben, z. B. weil außer dem das Löslichkeitsprodukt bestimmenden Ion noch eine Vielzahl anderer Ionen und Moleküle vorhanden sein können. Tritt bei Sorptionsversuchen zur Erstellung einer Sorptionsisotherme Fällung auf, so ist dies an einer charakteristischen Verlaufsänderung der Isotherme zu erkennen: Bei ansteigender Beladung bleibt die Gleichgewichtskonzentration der Lösung nahezu gleich oder ist sogar rückläufig (z. B. Uygur und Rimmer, 2000).

Eine weitere Form der Sorption, die hier kurz genannt werden soll, ist die **Komplexbildung**. Dabei entstehen Verbindungen durch einen Zusammenschluss von Ionen mit Liganden.

Komplexierungsprozesse haben im Boden, aber auch in der chemischen Industrie Bedeutung.

## 2.2 Sorptionsgleichgewichte

### 2.2.1 Allgemeine Beschreibung

Wenn genau soviel Partikel sorbiert wie desorbiert werden, liegt ein Sorptionsgleichgewicht vor. Für ein gegebenes System (z. B. ein Gefäß mit einer Lösung und einem Feststoff) mit nur einer sorbierbaren Komponente in der Lösung kann die Gleichgewichtslage durch die drei Größen Gleichgewichtskonzentration in der Lösung, Gleichgewichtsbeladung des Feststoffs und Temperatur charakterisiert werden. Da es allgemein üblich ist die Temperatur (T) als konstante Größe vorzugeben, folgt für die Isotherme:

$$a_{\text{eq}} = f(C_{\text{eq}})_{T = \text{konst.}} \quad [1]$$

$a_{\text{eq}}$  = Gleichgewichtsbeladung des Sorbens mit dem Sorptiv (mg/g)

$C_{\text{eq}}$  = Gleichgewichtskonzentration des Sorptivs in der Lösung (mg/l)

Wenn man nach Erreichen eines Gleichgewichts bei konstanter Temperatur die Oberflächenkonzentration des Sorbens (Beladung) gegen die Gleichgewichtskonzentration der Lösung aufträgt, erhält man eine sogenannte Sorptionsisotherme. Die Beladung errechnet sich dabei wie folgt:

$$a_{\text{eq}} = \frac{V}{M}(C_0 - C_{\text{eq}}) \quad [2]$$

$C_0$  = Ausgangskonzentration der Lösung (mg/l)

$V$  = Volumen der Lösung (l)

$M$  = Masse des Feststoffs (g)

Liegen in einer Lösung mehrere sorbierbare Komponenten vor, konkurrieren sie um die vorhandenen Sorptionsplätze. Die sorbierte Stoffmenge jeder Komponente hängt dann nicht nur von der Konzentration dieser Komponente, sondern auch von den Gleichgewichtskonzentrationen aller anderen Komponenten ab. Für ein binäres System gilt beispielsweise:

$$a_{\text{eq}1} = f(C_{\text{eq}1}, C_{\text{eq}2}) \quad \text{und} \quad a_{\text{eq}2} = f(C_{\text{eq}1}, C_{\text{eq}2}) \quad [3]$$

$a_{\text{eq}i}$  = Gleichgewichtsbeladung der Komponente i am Sorbens (mg/g)

$C_{\text{eq}i}$  = Gleichgewichtskonzentration der Komponente i in der Lösung (mg/l)

Die Gesamtbeladung berechnet sich bei einer Gemischsorption mit 2 Komponenten wie folgt:

$$a_{\text{eqT}} = \sum_{i=1}^2 a_{\text{eqi}} = \frac{V}{M} \left( \sum_{i=1}^2 C_{0i} - \sum_{i=1}^2 C_{\text{eqi}} \right) = \frac{V}{M} (C_{0T} - C_{\text{eqT}}) \quad [4]$$

$a_{\text{eqT}}$  = sorbierte Gesamtstoffmenge aller Komponenten (mg/g)

$C_{0i}$  = Ausgangskonzentration der i-ten Komponente in der Lösung (mg/l)

$C_{\text{eqi}}$  = Gleichgewichtskonzentration der i-ten Komponente in der Lösung (mg/l)

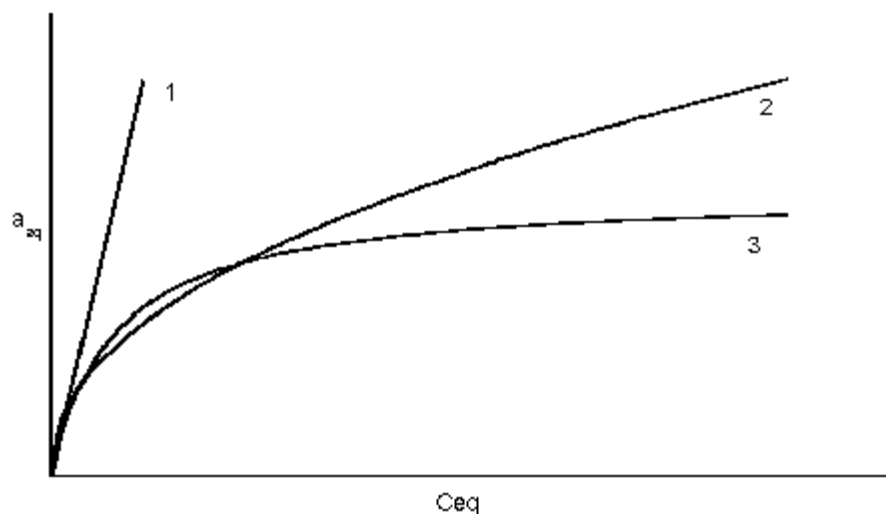
$C_{0T}$  = Gesamtausgangskonzentration der Lösung (mg/l)

$C_{\text{eqT}}$  = Gesamtgleichgewichtskonzentration der Lösung (mg/l)

## 2.2.2 Isothermengleichungen

### 2.2.2.1 Vorbemerkungen

Für die Beschreibung experimentell gefundener Isothermenverläufe gibt es keine universell anwendbare Gleichung. Vielmehr existiert gegenwärtig eine Reihe verschiedener Gleichungen, deren Anwendbarkeit von Fall zu Fall zu prüfen ist. Eine Übersicht davon ist in Kümmel und Worch (1990) zu finden. Am häufigsten werden die Isothermengleichungen nach Henry, Freundlich und Langmuir verwendet (Abbildung 2). Diese drei Gleichungen finden daher auch in dieser Arbeit Anwendung. Sie werden nachfolgend kurz beschrieben.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung verschiedener Isothermengleichungen.

1 = Henry-Gleichung

2 = Freundlich-Gleichung

3 = Langmuir-Gleichung

$a_{\text{eq}}$  = Gleichgewichtsbeladung des Sorbens

$C_{\text{eq}}$  = Gleichgewichtskonzentration der Lösung

(Abbildung nach Wienberg, 1998).

### 2.2.2.2 Isothermengleichung nach Henry

Bei der Isothermengleichung nach Henry wird ein linearer Zusammenhang zwischen Beladung des Sorbens und Gleichgewichtskonzentration der Lösung angenommen (Abbildung 2, Gleichung 1). Die sorbierte Menge eines Stoffes pro Einheit Sorbens ( $a_{\text{eq}}$ ) verhält sich demnach direkt proportional zur Gleichgewichtskonzentration der Lösung ( $C_{\text{eq}}$ ) und ist nur vom so genannten Henry-Koeffizienten ( $K_{\text{H}}$ ) abhängig. Es gilt:

$$a_{\text{eq}} = K_{\text{H}} \cdot C_{\text{eq}} \quad [5]$$

$K_{\text{H}}$  = Henry-Verteilungskoeffizient (l/g)

Der Henry-Verteilungskoeffizient ist das Verhältnis von Beladung des Sorbens und der Gleichgewichtskonzentration der Lösung und ist bei eingestelltem Gleichgewicht konstant (Wolt, 1994). Eine umfangreiche Auflistung von Henry-Koeffizienten für Metalle und Organika an verschiedenen Sorbentien findet man in Spitz und Moreno (1996).

### 2.2.2.3 Isothermengleichung nach Freundlich

Diese Isothermengleichung ist ein von Freundlich (1907) verwendeter empirischer Zusammenhang, der eine exponentielle Abhängigkeit der Beladung von der Gleichgewichtskonzentration der Lösung beschreibt (Abbildung 2, Gleichung 2). Er lautet:

$$a_{\text{eq}} = K_{\text{F}} \cdot C_{\text{eq}}^n \quad [6]$$

$K_{\text{F}}$  = Freundlich-Verteilungskoeffizient (l/g)

$n$  = Konstante

Die Parameter  $K_{\text{F}}$  und  $n$  sind für ein bestimmtes Sorbens-Sorptiv-System konstant. In der logarithmierten Form beschreibt Gleichung [6] eine Gerade:

$$\ln a_{\text{eq}} = \ln K_{\text{F}} + n \cdot \ln C_{\text{eq}} \quad [7]$$

Durch lineare Regression können die beiden Parameter  $K_{\text{F}}$  und  $n$  bestimmt werden.

### 2.2.2.4 Isothermengleichung nach Langmuir

Im Gegensatz zur Henry- und Freundlich-Gleichung, die empirische Beschreibungen von Versuchsergebnissen sind, hat Langmuir (1918) seine Isothermengleichung physikalisch begründet hergeleitet. Er erklärt sich den Verlauf seiner Isotherme damit, dass alle Sorptionsplätze energetisch gleichwertig sind und nur in einer monomolekularen Lage belegt

werden können. Des Weiteren nimmt er an, dass es zwischen den adsorbierten Teilchen keine Wechselwirkungen gibt.

Die Langmuir-Gleichung hat folgende Form:

$$a_{\text{eq}} = a_m \frac{K_L \cdot C_{\text{eq}}}{1 + K_L \cdot C_{\text{eq}}} \quad [8]$$

$a_m$  = maximale Beladung des Sorbens durch das Sorptiv (mg/g)

$K_L$  = Langmuir-Verteilungskoeffizient (l/g)

Die Langmuir-Gleichung wird auch häufig in der linearisierten Form verwendet:

$$\frac{C_{\text{eq}}}{a_{\text{eq}}} = \frac{1}{a_m} C_{\text{eq}} + \frac{1}{K_L \cdot a_m} \quad [9]$$

Schnoor (1996) gibt eine abgewandelte, aber leicht verständliche Herleitung der Langmuir-Gleichung, die in Anhang 1 wiedergegeben wird.

Bei niedrigen Konzentrationen ist Gleichung [8] annähernd linear. Bei hohen Konzentrationen nähert sie sich einem Sorptionsmaximum  $a_m$  (Abbildung 2, Gleichung 3) und berücksichtigt damit die Endlichkeit der Sorptionsplätze, was in der Henry- bzw. Freundlich-Gleichung nicht geschieht.

### 2.2.2.5 Diskussion der Isothermengleichungen

Bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen verläuft eine Sorptionsisotherme im Allgemeinen linear und ist durch die Henry-Gleichung beschreibbar. Bei größeren  $C_{\text{eq}}$ -Werten wird die Beziehung zwischen Lösungskonzentration und Beladung nichtlinear: Bei konstanter Zunahme der Lösungskonzentration sinkt die Zunahme der Beladung (Abbildung 2). Solange die Sorptionsdaten noch keinem Maximalwert der Beladung zustreben, kann dieser Zusammenhang gut durch die Freundlich-Gleichung beschrieben werden. Da die Anzahl der Sorptionsplätze letztendlich aber begrenzt ist, strebt die Beladung bei einer weiteren Erhöhung der Lösungskonzentration einem Grenzwert zu, der nur durch die Langmuir-Gleichung erfasst werden kann.

Die Koeffizienten nach Henry, Freundlich und Langmuir haben nicht den gleichen Wert und unterscheiden sich außerdem für verschiedene Sorbens-Sorptiv-Systeme.

Henry hat sich übrigens nie mit Adsorption beschäftigt sondern mit Absorption von Gasen in Flüssigkeiten. Er war der Erste, der den Fakt beschrieb, dass die Menge eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases direkt proportional zum Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit

ist, was als Henry'sches Gesetz bekannt ist. Analog zu diesem Zusammenhang wurde gegen Ende des 19. Jahrhunderts eine lineare Abhängigkeit zwischen der im Gleichgewicht befindlichen Adsorptionskonzentration und der Lösungskonzentration als Henry-Adsorptionsisotherme bezeichnet (Schmidt, 1894; Fehse und Borg, 2004a).

Rein mathematisch impliziert die Freundlich-Gleichung (ebenso wie die Henry-Gleichung), dass die Anzahl der Sorptionsplätze unendlich ist. In der Realität ist die Anzahl der Sorptionsplätze jedoch begrenzt. Freundlich war sich dessen bewusst und schrieb deshalb (1923, S. 126/127): „Die Formel gilt nur in einigem Abstand von der Sättigung und lässt sich nur für den gekrümmten Anstieg der Kurve anwenden ...“.

Freundlich hat die heute nach ihm benannte Isothermengleichung (Gleichung [6]) nicht als erster verwendet, was er selbst auch klar zum Ausdruck bringt (Freundlich, 1907, S. 385/386). Vor ihm benutzte sie z. B. Küster (1894) zur Darstellung von Adsorptionsdaten. Die Gleichung ist eine empirische Beschreibung experimenteller Daten und beruht nicht auf physikalischen oder chemischen Überlegungen.

Die Langmuir-Gleichung ist bei Daten, die einem Sorptionsmaximum zustreben ein geeignetes Beschreibungsmodell. Streben die Sorptionsdaten noch keinem Maximum zu, kann es sinnvoll sein, die mathematisch einfacheren Gleichungen nach Henry und Freundlich zur Beschreibung des Sorptionsverlaufs zu verwenden. Die Isothermengleichungen nach Henry und Freundlich können daher auch als Beschreibungsmöglichkeiten für „zu kurze“ Sorptionsisothermen (Isothermenabschnitte) verwendet werden.

Um eine „vollständige“ Sorptionsisotherme zu erhalten, sollten bei der experimentellen Bestimmung die Bedingungen so gewählt werden, dass der gesamte Konzentrationsbereich des Sorptivs bis zur Sättigungskonzentration untersucht wird. Aus einer solchen „vollständigen“ Sorptionsisotherme können umfassendere Aussagen zum Sorptionsverhalten eines Sorptivs an ein Sorbens abgeleitet werden (Wienberg, 1998).

Die oben beschriebenen Isothermen wurden ursprünglich für die Beschreibung von Adsorptionsprozessen entwickelt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sorptionsversuchen mit den Feststoffgemischen Boden und Asche ist nicht damit zu rechnen, dass ausschließlich Adsorption stattfindet. Nach Bohn et al. (1979) können die Isothermengleichungen auch dann zur Beschreibung von Sorptionsdaten angewendet werden, wenn nicht nur Adsorption stattfindet. Es ist gängige Praxis, die genannten Isothermengleichungen zur Beschreibung von Sorptionsprozessen in Böden zu verwenden (z. B. Olsen und Watanabe, 1957; Sposito, 1979; Harter und Smith, 1981).

Nach eigener Erfahrung kommt es mitunter vor, dass die Langmuir-Gleichung Sorptionsdaten aus der Literatur, die nicht eindeutig einem Sorptionsmaximum zustreben, besser



beschreibt als die Freundlich-Gleichung, selbst wenn der jeweilige Autor letztere zur Beschreibung seiner Werte verwendet hat. Schon Freundlich stellte fest, dass nicht alle Sorptionsdaten optimal durch die von ihm verwendete empirische Gleichung beschrieben werden (Freundlich, 1923, z. B. S. 152). Im Übrigen kannte er zwar die Gleichung von Langmuir, hat jedoch nicht versucht, sie seine Daten anzuwenden.

### 2.3 Sorptionskinetik

Als Sorptionskinetik bezeichnet man den zeitlichen Verlauf des Sorptionsprozesses bis zur Gleichgewichtseinstellung. Sie wird durch die Art und Größe der Transportwiderstände bestimmt, die dem Stoffübergang des Sorptivs von der Lösung bis an die Sorptionszentren der inneren Oberflächen entgegenwirken. Die Charakterisierung des zeitlichen Verlaufs kann in vier Teilschritten erfolgen:

1. Äußerer Stofftransport: Diffusion und Konvektion des Sorptivs an die hydrodynamische Grenzschicht
2. Äußerer Stoffübergang: Diffusion des Sorptivs durch die hydrodynamische Grenzschicht bis an die äußere Oberfläche des Sorbenskornes (Filmdiffusion)
3. Innerer Stoffübergang: Diffusion des Sorptivs ins Innere des porösen Sorbenskornes an die dortigen Sorptionszentren (Korndiffusion)
4. Sorption: Anlagerung des Sorptivs an die Sorptionszentren der inneren Sorbensoberfläche

Die äußere Oberfläche eines Sorbens ist oft wesentlich geringer als die innere Oberfläche. Bei der Betrachtung eines Sorptionsvorganges wird die äußere Oberfläche daher häufig vernachlässigt. Der äußere Stofftransport und die Sorption verlaufen in der Regel relativ schnell, so dass, abhängig von den hydrodynamischen Bedingungen, entweder die Film- und/oder die Korndiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Triebkraft für die Film- und Korndiffusion ist der sich ausbildende Konzentrationsgradient.

Für die Korndiffusion gibt es zwei Grenzfälle, die Poren- und die Oberflächendiffusion. Die genannten Diffusionsprozesse lassen sich mit differentiellen Diffusionsgleichungen analog den Fick'schen Gesetzen beschreiben.

Bei der experimentellen Untersuchung der Sorptionskinetik wird - ähnlich wie bei Gleichgewichtsmessungen - ein Lösungsvolumen  $V$  mit der Sorbensmasse  $M$  in Kontakt gebracht. Im

Unterschied zur Gleichgewichtsmessung werden jedoch nicht nur die Ausgangskonzentration und die Restkonzentration nach Erreichen des Gleichgewichtes bestimmt, sondern dazwischen nach einem vorgegebenen Zeitplan weitere Proben analysiert.

Zu jedem Zeitpunkt  $t$  gilt eine Stoffbilanz analog zum Gleichgewicht (Gleichung [2]):

$$a_t = \frac{V}{M} (C_0 - C_t) \quad [10]$$

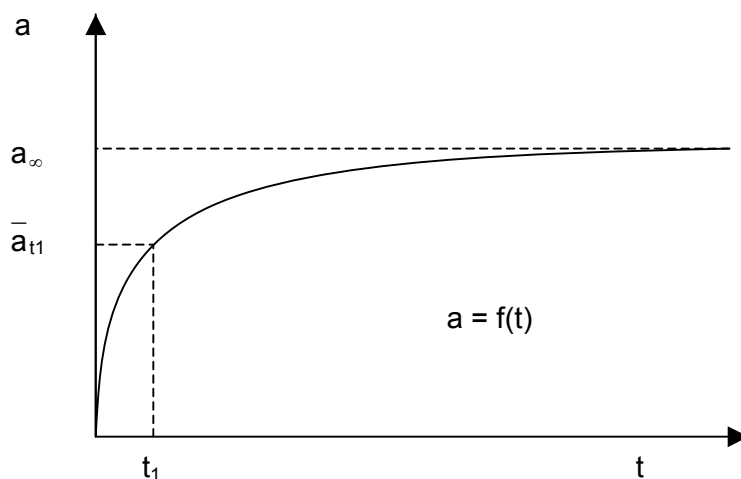
$a_t$  = Beladung des Sorbens zur Zeit  $t$  (mg/g)

$C_{tT}$  = Sorptivkonzentration der gesamten bis zur Zeit  $t$  durch die Säule perkolierten Lösung (mg/l)

$t$  = Zeit (s)

Eine kinetische Kurve lässt sich daher auch in der Form  $a = f(t)$  darstellen (Abbildung 3).

Zum Zeitpunkt  $t_1$  wird dann eine mittlere Beladung des Sorbens  $\bar{a}_{t_1}$  berechnet. Die Beladung  $a_\infty$  stellt sich dagegen nur bei unendlich großer Sorptionszeit ein.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung einer kinetischen Kurve (nach Pilchowski, 2003). Erläuterungen im Text.

## 2.4 Sorptionsdynamik

### *Durchbruchskurve*

Für die Anwendung des Sorptionsprozesses in der Technik ist die Sorptionsdynamik von entscheidender Bedeutung. Eng verbunden mit dem Sorptionsgleichgewicht und der Sorptionskinetik beschreibt sie das Raum-Zeit-Verhalten einer Säule. Experimentell wird der

Konzentrations-Zeit-Verlauf des Sorptivs am Säulenausgang als sogenannte Durchbruchskurve bestimmt.

Abbildung 4 zeigt die Entstehung einer Durchbruchskurve und den Verlauf der Beladung in einer Säule. Für eine Komponente mit der Ausgangskonzentration  $C_0$  kann die Sorption nach einer bestimmten Anlaufzeit in drei Zonen unterteilt werden:

Zone 1: Die Gleichgewichtsbeladung wurde erreicht (Sättigungszone), die Konzentration des Sorptivs bleibt unverändert.

Zone 2: Das Sorbens wird bis zum Gleichgewichtswert beladen und die Sorptivkonzentration geht letztlich gegen Null (Sorption- bzw. Massenübergangszone).

Zone 3: Es liegen ein unbeladenes Sorbens und eine Sorptivkonzentration von Null vor (unbenutztes Bett).

Die Durchbruchzeit  $t_{Db}$  ist die Zeit, nach der die Sorptivkonzentration am Säulenausgang  $> 0$  wird. Bis zur Durchbruchzeit wird das gesamte Sorptiv sorbiert. Diese Beladungsmenge entspricht der Durchbruchkapazität  $Q_{Db}$  (Fläche A in Abbildung 4). Die Sättigungszeit  $t_{Sä}$  ist dagegen die Zeit, nach der die Säule vollständig beladen wurde, also die Sorptivkonzentration am Ausgang gleich der Konzentration am Eingang ist. Die Beladungsmenge zu diesem Zeitpunkt entspricht der Sättigungskapazität  $Q_{Sä}$  (Fläche A+B).

Die Bilanzierungen der Durchbruchs- und Sättigungskapazität stellen die wichtigste Grundlage für die Modellierung der Sorptionsdynamik dar. Sie lassen sich mit den aus der Durchbruchskurve entnommenen Zeiten  $t_{Db}$  und  $t_{Sä}$  berechnen. Da  $C_t$  zur Durchbruchzeit noch 0 ist, folgt für die Berechnung der Durchbruchkapazität:

$$Q_{Db} = \frac{\dot{V}}{M} \int_0^{t_{Db}} (C_0 - C_t) dt = \frac{\dot{V}}{M} C_0 \cdot t_{Db} \quad [11]$$

$Q_{Db}$  = Durchbruchkapazität (mg/g)

$t_{Db}$  = Durchbruchzeit (min)

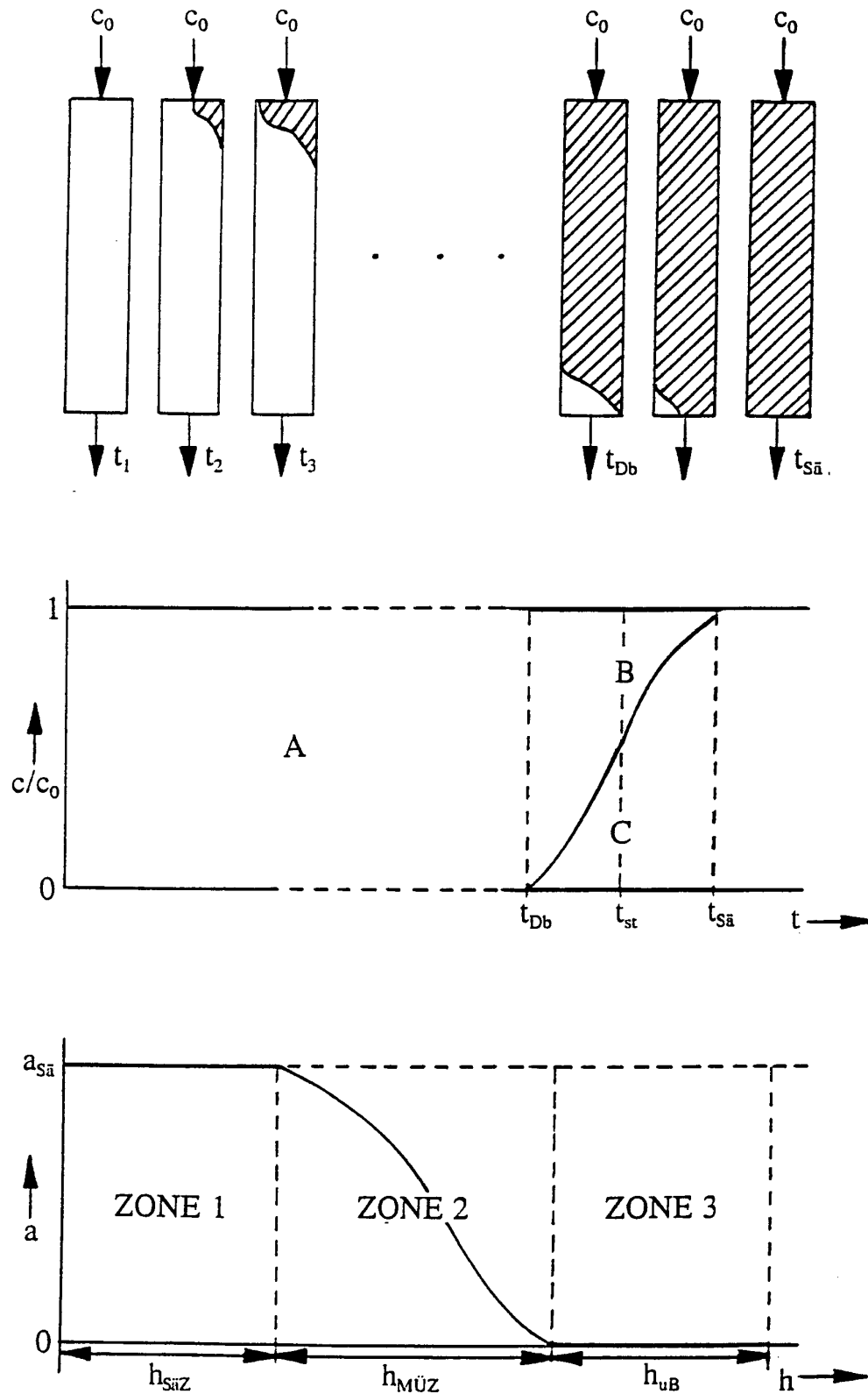
Die Sättigungskapazität berechnet sich nach:

$$Q_{Sä} = \frac{\dot{V}}{M} \int_0^{t_{Sä}} (C_0 - C_t) dt = Q_{Db} + \int_{t_{Db}}^{t_{Sä}} (C_0 - C_t) dt \quad [12]$$

$Q_{Sä}$  = Sättigungskapazität (mg/g)

$t_{Sä}$  = Sättigungszeit (min)

$\dot{V}$  = Volumenstrom (cm<sup>3</sup>/min)



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Wanderung der Sorptionszone, der Entstehung einer Durchbruchkurve und des Verlaufes der Sorbensbeladung in einer Säule (nach Pilchowski, 2003).

Soll das Sorptiv in einem Trennverfahren vollständig aus der Lösung entfernt werden, entspricht die Durchbruchkapazität der nutzbaren Sorptionskapazität, während die Sättigungskapazität die maximal mögliche Sorptionskapazität darstellt ( $Q_{Sä} = a_{eq}$ ).

Für ein bestimmtes Sorbens-Sorptiv-System ist die Lage und die Form der Durchbruchkurve von Prozessparametern wie Konzentration des Sorptivs am Eingang, Sorbensmasse, Säulenmaße, Strömungsgeschwindigkeit sowie Gleichgewichts- und Kinetikparametern abhängig.