

Adsorption an organophilen Bentoniten

M. R. Stockmeyer
Institut für Grundbau und Bodenmechanik
Tonmineralogisches Labor
ETH Zürich
CH-8093 Zürich

Kurzfassung

Die Adsorption von organischen Verbindungen, Schwermetallen und Mischungen von beiden an organophilen Bentoniten wurde untersucht. Die Art des organischen Gegenions an einem Organobentonit, sowie die Ausgangskonzentration der Testlösung beeinflussten die Adsorption der verschiedenen Substanzen. Aus Mischungen konnte eine gesteigerte Adsorption der einzelnen Komponenten erreicht werden. Durchströmversuche an einem, mit organophilen Bentoniten vergüteten, siltigen Sand ergaben für die vergüteten Materialien eine höhere Schadstoffretention als beim unvergüteten, oder mit nicht-organophilen Bentonit vergüteten Materialien.

Abstract

The adsorption of organic compounds, heavy metals, and mixtures of both on organophilic bentonites was studied. The kind of the organic counter ion of the organobentonite and the concentration of the test solution controlled the adsorption of the different substances. Out of the mixtures, an increased adsorption for the individual compounds was observed. For permeability tests, a silty sand was improved with organophilic bentonites. A better contaminant retention was observed, compared to an unimproved material, or a material improved with a common calcium bentonite.

Einleitung

Neben bituminösen Materialien, Kunststoffolien (HDPE) und mehrfachen Drainagesystemen stellen die mineralischen Barrierematerialien eine Hauptkomponente in Deponieabdichtungssystemen dar. Tonige Böden sowie Tone als Zuschlagstoffe zur Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit werden heute in grossen Mengen als Deponieabdichtungen verwendet. Untersuchungen der letzten Jahre, u.a. von ECHLE et al. (1988), HASENPATT (1988), KOMODROMOS & GOETTNER (1986/1988) und MADSEN & MITCHELL (1989) zeigen jedoch, wie veränderlich die "Dichtungseigenschaften" von Tonen und tonigen Böden in Kontakt mit chemischen Substanzen sind. Konzentrierte

Mason, J.M. & Madsen, A.B. 1980: The effect of pore size distribution on the adsorption of organic compounds by bentonite. *Water, Air, and Soil Pollution* 4: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1987: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1988: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1989: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1990: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1991: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1992: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1993: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1994: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1995: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1996: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1997: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1998: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 1999: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2000: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2001: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2002: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2003: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2004: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2005: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2006: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2007: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2008: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2009: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2010: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2011: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2012: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2013: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2014: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2015: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2016: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2017: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2018: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2019: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2020: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2021: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2022: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2023: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2024: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

Müller-Vonmoos, M., Stockmeyer, M., & Müller, F. 2025: Adsorption of organic compounds by organophilic bentonites. *Water, Air, and Soil Pollution* 33: 1-10.

anorganische und organische Verbindungen können durchaus eine Vergrößerung der hydraulischen Durchlässigkeit bewirken. Dabei kann ein Ton seine Quellfähigkeit verlieren und Eigenschaften, vergleichbar denen eines siltigen Materials, annehmen. Der Begriff "Abdichtung" wird dadurch in Frage gestellt.

Eine Deponiebasisbarriere muss erhöhten Anforderungen genügen. Neben einer geringen hydraulischen Durchlässigkeit muss eine langfristige, hohe Beständigkeit und Stabilität gegen den Angriff von kontaminierten Deponiesickerwässern gefordert werden. Dabei ist zu beachten, dass sich sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Konzentrationen der Sickerwasserkomponenten zeitlich ändern. Geeignete Zuschlagstoffe, die einen Beitrag zur Beständigkeit und Stabilität der Deponiebarriere leisten, müssen entwickelt und überprüft werden. Weiterhin muss untersucht werden, inwieweit verdünnte wässrige Lösungen von Schadstoffen die Barriermaterialien beeinflussen.

Organophile Bentonite sind chemisch modifizierte Bentonite, welche gerade gegenüber organischen Verbindungen ein hohes Adsorptionsvermögen aufweisen. In vielen Untersuchungen, u. a. von KUHN & WEISS (1988) und WOLFE et al. (1986) wird die Eignung solcher Organobentonite für die Aufnahme organischer Schadstoffe beschrieben. ALTHER et al. (1988/1989) schlagen die Verwendung organophiler Bentonite als Bestandteil kombinierter Barriersysteme bzw. für die Stabilisierung gefährlicher organischer Abfälle vor. In vorliegender Arbeit werden das Adsorptionsverhalten sowie einige bodenmechanische Eigenschaften von fünf industriell hergestellten organophilen Bentonitprodukten untersucht.

Materialien

Durch Austausch der natürlichen Gegenionen (z.B. Na⁺, Ca²⁺) mit organischen Kationen (z.B. Alkylammonium) stellt man organophile Bentonite her. Dabei werden die Tonmineralfächen hydrophob und zeigen eine hohe Affinität zu organischen Verbindungen, welche adsorbiert werden (LAGALY, 1987; STREET & WHITE, 1963b; WOLFE et al., 1986). Die organischen Kationen können, durch einsetzen äquivalenter Mengen, in jedem beliebigen Anteil des Kationenaustauschvermögens (KAV) am Bentonit eingetauscht werden. Bei der grosstechnischen Herstellung von organophilen Bentoniten gibt es grundsätzlich zwei Methoden. Im Nassverfahren wird zu einer Tonsuspension unter Einsatz von Dispergierhilfsstoffen und Wärmezufuhr die äquivalente Menge organischer Kationen zugegeben und der Austauschprozess

eingeleitet. Durch vorheriges Entfernen von Nichttonmineralen erhält man mit dem Nassverfahren sehr reine organophile Bentonite. Im Trockenverfahren knetet man einfach die Äquivalentmenge in eine angefeuchtete Bentonitmasse ein. Das Trockenverfahren ist im Vergleich zum Nassverfahren kostengünstiger. Nichttonminerale wie z.B. Quarz und Karbonate werden vom Rohbentonit nicht entfernt.

Bei den hier verwendeten Organobentoniten handelt es sich um Produkte der Firmen Süd-Chemie AG, München und BENTEC AG, Düringen (Schweiz). Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten Merkmale. Die Produkte wurden so ausgewählt, dass sowohl die Einflüsse verschiedener organischer Kationen, als auch des unterschiedlichen organophilen Belegungsgrades, auf das Verhalten des Organobentonites untersucht werden können.

organophiler Bentonit	Tixosorb	Tixosorb VZ	Tixogel VP	Tixogel VZ	Viscogel B4
eingetaushtes Kation	DMDA	ABDM	DMDA	ABDM	DMDA*
totales Kationenaustauschvermögen (KAV) des Bentonits in mVal/100g	80-100	80-100	80-100	80-100	80
Anteil des organisch belegten KAV in %	50%	50%	100%	100%	100%
ursprüngliche Ionenform des Bentonits	Ca	Ca	Na	Na	Na
Herstellungsverfahren	trocken	trocken	nass	nass	nass

Tab. 1: Merkmale der untersuchten Bentonite (modifiziert nach STOCKMEYER, 1990).
DMDA = Dimethyl-dialkyl-ammonium Kation (C-18 Ketten)
DMDA* = Dimethyl-dialkyl-ammonium Kation (C-16 u. C-18 Ketten)
ABDM = Alkyl-benzyl-dimethyl-ammonium Kation (C-18 Kette)

Adsorption organischer Verbindungen

Mittels Perkolationsversuchen wurde das Adsorptionsverhalten organophiler Bentonite im Kontakt mit organischen Verbindungen untersucht. Da Deponiesickerwässer in der Regel verdünnte wässrige Lösungen von Schadstoffen darstellen, wurden auch für die Adsorptionsversuche entsprechende Konzentrationen gewählt. Die Testsubstanzen sollten verschiedene Gruppen der organischen Chemie vertreten, um die daraus unterschiedlich zu erwartende Adsorbierbarkeit zu überprüfen. Es wurden Phenol (C₆H₅OH), Anilin (C₆H₅NH₂), Nitroethan (C₂H₅NO₂), Diäthylketon

(C₅H₁₀O), Maleinsäure (C₄H₄O₄) und Hexadecylpyridiniumbromid (C₂₁H₃₈N-Br) als 1% und 0.1% Testlösungen, und die Aethoxyessigsäure (C₄H₈O₃) als 1% bzw. 2% Lösungen verwendet.

Für einen Perkolationsversuch wurden 10g eines unverdichteten, luft-trockenen organophilen Bentonits mit 80ml einer Testlösung beaufschlagt. Es folgten nun fünf einwöchige Zyklen. Während jeweils einer Woche verblieb die überstehende Lösung im Kontakt mit dem Organobentonit, um diffusiven Schadstofftransport zu ermöglichen. Am Ende eines Zyklus liess man die Lösung durch die Bentonitprobe perkolieren (hydraulischer Schadstofftransport) und die Schadstoffkonzentration im Eluat wurde bestimmt (HPLC). Das Eluat wurde nun wieder als überstehende Lösung über die gleiche, bereits perkolierte Bentonitprobe aufgegeben, und ein neuer Zyklus eingeleitet.

Während der ersten Zyklen konnte erwartungsgemäss ein Abnehmen der Schadstoffkonzentrationen in den Eluaten festgestellt werden. Etwa ab dem dritten Perkolationszyklus ergaben sich für alle weiteren Zyklen mehr oder weniger konstante Eluatkonzentrationen. Innerhalb der für alle Versuche gleichen, vorgegebenen Randbedingungen (10g Bentonit, 80ml Lösung) stellt sich somit ein Gleichgewicht zwischen Adsorption am Organobentonit und freier Schadstoffkonzentration der Lösung ein. Daraus lässt sich der Prozentanteil der Ausgangsstoffmenge berechnen, welcher in diesem Gleichgewichtszustand am Bentonit adsorbiert wurde. Das Adsorptionsvermögen der verschiedenen untersuchten organophilen Bentonite ist so vergleichbar.

Die maximale Adsorptionskapazität eines Bentonits für einen bestimmten Stoff wird mit der Perkolationsmethode allerdings nicht bestimmt. Vielmehr werden unter festen, vorgegebenen Bedingungen vergleichbare Zustände angestrebt. Nach Meinung des Verfassers ist es auch unwesentlich, maximale Adsorptionskapazitäten zu bestimmen. In Deponiesickerwässern finden sich stets Stoffgemische. Konkurrenzreaktionen um Adsorptionsplätze, gegenseitige Verdrängung und Desorption bestimmen die Adsorption eines bestimmten Stoffes, und nicht eine maximal mögliche Adsorptionskapazität für die Einzelsubstanz. Eine detaillierte Beschreibung der Perkolationsmethode findet sich bei STOCKMEYER (1990).

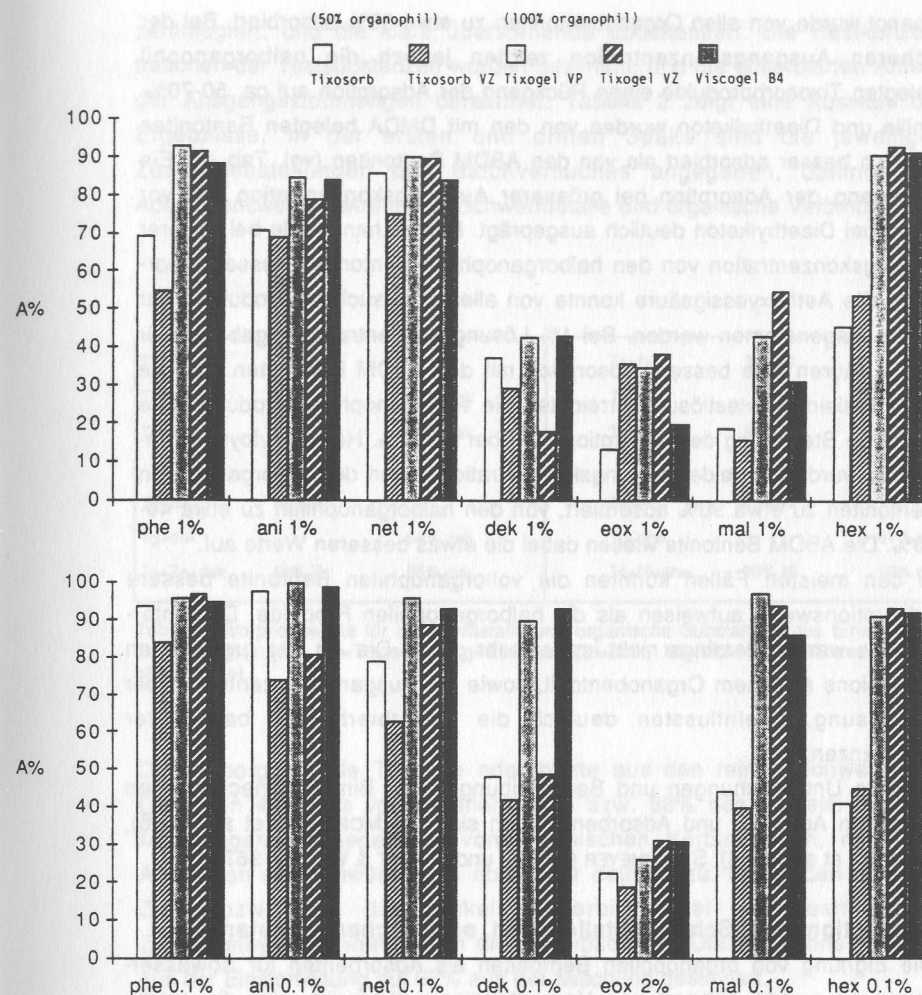


Abb. 1: Adsorption an organophilen Bentoniten (modifiziert nach STOCKMEYER, 1997). Die Prozentangaben (A%) bezeichnen den Anteil der Ausgangsstoffmenge, welcher am Ton adsorbiert wurde. phe=Phenol; ani=Anilin; net=Nitroethan; dek=Diäthylketon; eox=Aethoxyessigsäure; mal=Maleinsäure; hex=Hexadecylpyridiniumbromid. Die Zahlenangaben hinter den Abkürzungen entsprechen den jeweiligen Konzentrationen der Testlösung.

Abbildung 1 zeigt eine Zusammenstellung der Adsorptionswerte für die untersuchten organophilen Bentonite. Die Prozentangaben der Ordinate beziehen sich auf den Anteil der Ausgangsstoffmenge einer Substanz, welcher am Ton adsorbiert wurde. Unter jeder Säulengruppe ist die betreffende Testlösung und Ausgangskonzentration angegeben.

Phenol wurde von allen Organobentoniten zu etwa 90% adsorbiert. Bei der höheren Ausgangskonzentration zeigten jedoch die halborganophil belegten Tixosorbprodukte einen Rückgang der Adsorption auf ca. 50-70%. Anilin und Diaethylketon wurden von den mit DMDA belegten Bentoniten deutlich besser adsorbiert als von den ABDM Bentoniten (vgl. Tab. 1). Ein Rückgang der Adsorption bei grösserer Ausgangskonzentration war vor allem bei Diaethylketon deutlich ausgeprägt. Nitroaethan wurde bei höherer Lösungskonzentration von den halborganophilen Bentoniten besser adsorbiert. Die Aethoxyessigsäure konnte von allen untersuchten Produkten nur wenig aufgenommen werden. Bei 1% Lösungskonzentration ergab sich für beide Säuren eine bessere Adsorption mit den ABDM Bentoniten. Für die 0.1% Maleinsäuretestlösung erreichten die vollorganophilen Produkte eine deutliche Steigerung der Adsorption auf über 80-90%. Hexadecylpyridiniumbromid wurde bei beiden Lösungskonzentrationen von den vollorganophilen Bentoniten zu etwa 90% adsorbiert, von den halborganophilen zu etwa 40-50%. Die ABDM Bentonite wiesen dabei die etwas besseren Werte auf.

In den meisten Fällen konnten die vollorganophilen Bentonite bessere Adsorptionswerte aufweisen als die halborganophilen Produkte. Die Unterschiede waren allerdings nicht immer sehr gross. Die Art des organischen Gegenions an einem Organobentonit, sowie die Ausgangskonzentration der Testlösung, beeinflussten deutlich die Adsorbierbarkeit bestimmter Substanzen.

Weitere Untersuchungen und Beschreibungen der Bindungsmechanismen zwischen Adsorbat und Adsorbent finden sich bei MORTLAND et al. (1986), ROBERTS et al. (1964), STOCKMEYER (1990) und STREET & WHITE (1963a).

Adsorption von Schwermetallen und organischen Substanzen

Die Eignung von organophilen Bentoniten als Adsorbenten für Abwasserreinigung wurde anhand von Versuchsreihen überprüft. Um die relativ kurzzeitigen Kontaktzeiten von Adsorbent und Adsorbat in Klärbecken oder ähnlichen Einrichtungen zu simulieren, wurden Batchversuche ausgeführt. Das Feststoff/Lösungsverhältnis betrug 10g/80ml. Bei den Testlösungen handelt es sich um 0.1% Phenol- und Diaethylketonlösungen, sowie um 1100ppm Zn (ZnCl₂) und 300ppm Ni (NiCl₂) Lösungen. Die verschiedenen Bentonitproben wurden im Überkopfschüttler bei 20 U/Min während einer Stunde mit den Testlösungen behandelt. Dabei wurden sowohl einzelne Substanzen, als auch Mischungen der organischen und anorganischen Lösungen im Verhältnis 1:1 verwendet. Die behandelten Proben wurden

zentrifugiert, und die klare überstehende abdekantiert. Die Restkonzentrationen der Testsubstanzen wurden bestimmt, und die adsorbierten Anteile der Ausgangsstoffmengen berechnet. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl der Ergebnisse. In der ersten und dritten Spalte sind die jeweiligen Zusammenstellungen des Batchversuches angegeben, dahinter die Adsorptionswerte, getrennt für Schwermetalle und organische Verbindungen.

Ts+Zn	48% Zn		Ts+Ni	38% Ni	
Ts+dek		38% dek	Ts+phe		93% phe
Ts+Zn+dek	81% Zn	57% dek	Ts+Ni+phe	86% Ni	93% phe
Tg+Zn	36% Zn		Tg+Ni	28% Ni	
Tg+dek		54% dek	Tg+phe		97% phe
Tg+Zn+dek	91% Zn	95% dek	Tg+Ni+phe	95% Ni	96% phe

Tab. 2: Adsorptionswerte für Schwermetalle und organische Substanzen aus Einstoff- und Zweistofflösungen. Ts=Tixosorb, Tg=Tixogel, Zn=Zink, Ni=Nickel, dek=Diaethylketon, phe=Phenol.

Der halborganophile Tixosorb adsorbierte aus den reinen Schwermetall-Lösungen 48% des vorhandenen Zinks bzw. 38% des Nickels. Aus den Mischungen, in Gegenwart von organischen Verbindungen, nahm die Adsorption der Schwermetalle noch sehr deutlich zu. Es wurden 81% des Zinks bzw. 86% des Nickels adsorbiert. Bei der Testmischung Zink/Diaethylketon wurde auch die Adsorption des Diaethylketons von 38% aus der Einstofflösung auf 57% aus der Mischung gesteigert.

Tixogel VP ist ein vollorganophiler Bentonit und wies daher eine geringere Schwermetalladsorption auf. So wurden aus den reinen Metall-Lösungen 36% des vorhandenen Zinks bzw. 28% des Nickels adsorbiert. Aus den Mischungen mit organischen Verbindungen konnte wieder eine grosse Steigerung der Adsorption beobachtet werden. Tixogel VP adsorbierte nun 91% des Zinks und 95% des Nickels. Die Diaethylketon Adsorption konnte von 54% auf 95% in Gegenwart von Zink gesteigert werden.

Die Adsorption von Zink und Nickel in Anwesenheit von organischen Verbindungen wurde deutlich gesteigert. Für Diethylketon konnte in

Gegenwart von Schwermetallen ebenfalls eine Steigerung der Adsorption erreicht werden. Die Adsorbierbarkeit von Phenol an organophilen Bentoniten wurde dagegen durch Anwesenheit von Schwermetallen wenig beeinflusst. Die in der Lösung befindlichen Metallionen können sich ähnlich einer Hydratationshülle auch mit organischen Molekülen umgeben und als Metall/organischer-Komplex adsorbiert werden. Bei der Adsorption wirken die positiven Ladungen der Metallionen zusammen mit den van der Waal'schen Kräften zwischen den organischen Molekülen und den organischen Kationen der organophilen Bentonite als Adsorptionskomponenten.

Nach LAGALY & WITTER (1982) und LAGALY (1987) ordnen sich organische polare Stoffe durch organophile und hydrophile Wechselwirkungen im Raum zwischen den polaren Tonoberflächen und den organischen Gegenionen. Alle polaren Zentren werden dabei möglichst energetisch gleichmässig verteilt. Es bilden sich geordnete Cluster von Adsorbatmolekülen im Tonzwischenraum. Bei Anwesenheit von positiven Metallionen scheint sich diese Ordnung zu erhöhen und resultiert in einer gesteigerten Adsorption von Schwermetallen und organischen Verbindungen aus der Mischung.

Über weitere Untersuchungen der Adsorption von Schwermetallen und organischen Substanzen, auch im Vergleich zu nicht-organophilen Bentoniten, berichten STOCKMEYER & KRUSE (1991).

Organophile Bentonite als Zuschlagstoffe

Zur Vergütung von Barrierematerialien können organophile Bentonite eingesetzt werden, um die Schadstoffretention gegenüber organischen Substanzen zu vergrössern. An einem mit verschiedenen Bentoniten vergüteten Grundmaterial wurden im Oedometer Lastsetzungsversuche und Durchlässigkeitsbestimmungen ausgeführt. Um kürzere Versuchszeiten zu erhalten, wurde als Grundmaterial ein relativ durchlässiger, siltiger Sand (SM-ML) mit einer Plastizität von $I=0$ gewählt. Das mit jeweils 5_{Gew.}% Tixosorb, Tixogel VP und Montigel, einem natürlichen Kalziumbentonit, vergütete Grundmaterial, sowie ein unvegütetes Material, wurden bei einem Wassergehalt von etwa 20% im Oedometer eingespachtelt. Für die verschiedenen Laststufen erfolgte nach Konsolidation je ein Durchströmungsversuch.

Alle Proben wurden dabei in Doppelversuchen bei einem Gradient von $i=50$ mit Wasser und einer 1% Phenollösung durchströmt. Bei den Versuchen mit Phenol wurden die durchgeflossenen Lösungsvolumina analysiert, um den Durchbruch der Chemikalie zu bestimmen.

	Wasserdurchströmung	Phenoldurchströmung
Grundmaterial unvergütet	$2.1 \cdot 10^{-6}$ cm/sec	$1.5 \cdot 10^{-6}$ cm/sec
Grundmaterial +5% Montigel	$2.9 \cdot 10^{-7}$ cm/sec	$2.8 \cdot 10^{-7}$ cm/sec
Grundmaterial +5% Tixosorb	$1.8 \cdot 10^{-6}$ cm/sec	$2.2 \cdot 10^{-6}$ cm/sec
Grundmaterial +5% Tixogel VP	$2.7 \cdot 10^{-6}$ cm/sec	$1.5 \cdot 10^{-6}$ cm/sec

Tab. 3: Durchlässigkeitsbeiwerte für ein mit verschiedenen Bentoniten vergütetes Grundmaterial.

In Tabelle 3 sind die Durchlässigkeitsbeiwerte k für eine Laststufe von 200kN/m² zusammengestellt. Es zeigte sich, dass die hydraulische Durchlässigkeit des unvergüteten Grundmaterials bei Vergütungen mit 5_{Gew.}% Organobentonit keine wesentlichen Veränderungen erfährt. Einzig bei Zugabe von 5_{Gew.}% Montigel verringerte sich die Durchlässigkeit um eine Zehnerpotenz. Dies ist dadurch zu erklären, dass die organophilen Bentonite nicht die gleiche Quellfähigkeit in Wasser bzw. der verdünnten Phenollösung aufweisen wie der Kalziumbentonit Montigel. Bei den Durchströmversuchen mit Phenol wurden z.T. bis zu 20 Porenvolumen an Phenollösung durchströmt und es konnten ebenfalls keine wesentlichen Veränderungen der Durchlässigkeit im Vergleich zur Wasserdurchströmung beobachtet werden (vgl. Tab. 3).

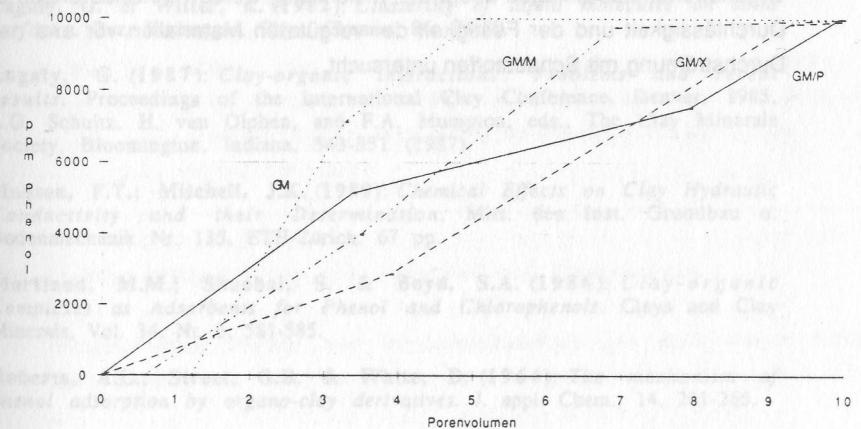


Abb. 2: Durchbruchkurven für die 1% (=10.000ppm) Phenollösung. GM=unvergütetes Grundmaterial, GM/M=Grundmaterial+5% Montigel, GM/X=Grundmaterial+5% Tixosorb, GM/P=Grundmaterial+5% Tixogel VP.

In Abbildung 2 sind die Durchbruchskurven für die einzelnen Bentonitvergütungen bei Durchströmung mit 1% Phenollösung dargestellt. Beim unvergüteten Grundmaterial erfolgte bereits nach etwa fünf Porenvolumen der Durchbruch der vollen Phenolaustrittskonzentration. Bei etwa sieben Porenvolumen folgte der Durchbruch mit der Montigelvergütung, und ab etwa neun Porenvolumen der Durchbruch bei Vergütungen mit organophilen Bentoniten. Die längere Schadstoffretention ist auf das hohe Adsorptionsvermögen der Organobentonite für Phenol zurückzuführen. Dabei wirkte sich der Unterschied zwischen vollorganophilen und halborganophilen Bentonit nicht wesentlich aus.

Für die ersten zwei bis drei Porenvolumen wurde der Konzentrationsverlauf der Durchbruchskurven von Mischungsvorgängen, resultierend aus den Totvolumen der verschiedenen Oedometer, überlagert und daher nicht weiter interpretiert.

Ausblick

Organophile Bentonite sind ein geeignetes Adsorptionsmittel für Schwermetalle und organische Schadstoffe. Das Retentionsvermögen für Phenol liess sich an einem mit organophilen Bentoniten vergüteten Grundmaterial deutlich steigern. In weiterführenden Untersuchungen wird das Rückhaltevermögen für verschiedene Schadstoffe bei gesteigerter Dosierung des Organobentonitzuschlages überprüft. Gleichzeitig werden Veränderungen der Durchlässigkeit und der Festigkeit der vergüteten Materialien vor und nach Durchströmung mit Schadstoffen untersucht.

Literatur

Alther, G.; Evans, J.C. & Zarlinski, S. (1989): *Composite liner system to retain inorganic and organic contaminants*. Proceedings of the Superfund Nov. 89, Washington, D.C., 543-546.

Alther, G.R.; Evans, J.C. & Pancoski, S.E. (1988): *Organically modified clays for stabilization of organic hazardous wastes*. Proceedings of the 9th National Conference, November 28-30, 1988, Washington, D.C., The Hazardous Materials Control Research Institute.

Echle, W.; Cevrim, M. & Düllmann, H. (1988): *Tonmineralogische, chemische und geotechnische Veränderungen in mineralischen Basisabdichtungen nach langjährigem Deponiebetrieb*. in: *Tone in der Umwelttechnik*. Czurda, K.A.; Wagner J.F. (Herausgeber), Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 4, Karlsruhe, 1988.

Hasenpatt, R. (1988): *Bodenmechanische Veränderungen reiner Tone durch Adsorption chemischer Verbindungen (Batch- und Diffusionsversuche)*. Mitt. des Inst. Grundbau u. Bodenmechanik Nr. 134, ETH-Zürich, 146 pp.

Komodromos, A. & Göttner, J.J. (1986): *Beeinflussung von Tonen durch Chemikalien, Teil I: Durchlässigkeit*. Müll und Abfall 3/86, 102-108.

Komodromos, A. & Göttner, J.J. (1988): *Beeinflussung von Tonen durch Chemikalien, Teil II: Gefüge- und Festigkeitsuntersuchungen*. Müll und Abfall 12/88, 552-562.

Kuhn, K. & Weiss, A. (1988): *Untersuchungen zur Aufnahme von Lösemitteln durch organophilisierte Bentonite*. in: *Tone in der Umwelttechnik*. Czurda, K.A.; Wagner J.F. (Herausgeber), Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 4, Karlsruhe, 1988.

Galagy, G. & Witter, R. (1982): *Clustering of liquid molecules on solid surfaces*. Ber. Bunsenges. Phys. Chemie, 86, 74-80.

Galagy, G. (1987): *Clay-organic interactions: Problems and recent results*. Proceedings of the International Clay Conference, Denver, 1985, L.G. Schultz, H. van Olphen, and F.A. Mumpton, eds., The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 343-351 (1987).

Madsen, F.T.; Mitchell, J.K. (1989): *Chemical Effects on Clay Hydraulic Conductivity and their Determination*. Mitt. des Inst. Grundbau u. Bodenmechanik Nr. 135, ETH-Zürich, 67 pp.

Mortland, M.M.; Shaobai, S. & Boyd, S.A. (1986): *Clay-organic Complexes as Adsorbents for Phenol and Chlorophenols*. Clays and Clay Minerals, Vol. 34, Nr. 5, 581-585.

Roberts, A.L.; Street, G.B. & White, D. (1964): *The mechanism of phenol adsorption by organo-clay derivatives*. J. appl. Chem., 14, 261-265.

Stockmeyer, M.R. (1990): *Adsorption organischer Substanzen an organophilen Bentoniten*. Z. dt. geol. Ges., 141, Teil 2, etwa Dez. 1990.

Stockmeyer, M.R. (1991): *Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites*. Angenommen zur Publikation in Applied Clay Science.

Stockmeyer, M.R. & Kruse, K. (1991): *Adsorption of zinc and nickel ions and phenol and diethylketones by bentonites of different organophilicities*. Angenommen zur Publikation in Clay Minerals.

Street, G.B. & White, D. (1963a): *The adsorption of phenol by organo-clay derivatives*. J. appl. Chem., Vol. 13, 203-206.

Street, G.B. & White, D. (1963b): *Adsorption by organo-clay derivatives*. J. appl. Chem., Vol. 13, 288-291.

Wolfe, T.A.; Demirel, T. & Baumann, E.R. (1986): *Adsorption of organic pollutants on montmorillonite treated with amines*. Journal WPCF, Vol. 58, Nr. 1, 68-76.

Die Durchlässigkeit von Sedimentgefügen für anorganische Elektrolytlösungen

Dietrich Heling und Volker Klapperich *)

I. Einleitung

Elektrolytlösungen gehen mit Tonmineralen Wechselwirkungen ein. Dadurch kann das Gefüge tonhaltiger Böden und somit vor allem die Durchlässigkeit des Bodens verändert werden. Bei der Beurteilung der Langzeitstabilität von tonigen Deponiedichtungen ist das Verhalten der Tone bei Einwirkung verschiedener Elektrolytlösungen wichtig.

Aus systematischen Untersuchungen der Resistenz von Tonmineralen ist bekannt:

Die Einwirkung von

- S a l z e n: führt zu Kationenaustausch
- S ä u r e n: führt zur bevorzugten Extraktion der Alkalimetalle, Erdalkalien, Eisen und Aluminium aus den Tonmineralen.
- L a u g e n: führt zur bevorzugten Auflösung der Kieselsäure, wie es auch nach den Löslichkeitsdaten für SiO₂ in Abhängigkeit vom pH nach KRAUSKOPF (1951) zu erwarten ist.

Tab.1: Einwirkungen von Elektrolyten auf Tonminerale

Die inkongruente Lösung von Phyllosilikaten ist auch durch frühere Lösungsversuche und Syntheseeexperimente nachgewiesen worden.

Im allg. besitzen Smektite und smektithaltige Wechsellagerungsstrukturen die geringste, Kaolinite dagegen die größte Stabilität gegenüber Säuren und wahrscheinlich auch Basen. Illite nehmen eine

*) Institut für Sedimentforschung
Universität Heidelberg
D-6900 Heidelberg