

# Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

## 1. Allgemeine Angaben

Neuantrag auf eine Sachbeihilfe

### 1.1 Antragsteller

Klein, Rupert, Prof. Dr. -Ing.  
19. 11. 1959, Deutscher  
Dienstl. Adresse: Fachbereich Sicherheitstechnik  
Fachgebiet Methoden der Sicherheitstechnik  
Bergische Universität  
D 42097 Wuppertal  
Tel.: (0202) 439 - 2070  
Fax: (0202) 439 - 2047  
E-Mail: rupert@uni-wuppertal.de

Privatadresse: Berrenrath Str. 412  
50937 Köln

### 1.2 Thema

Remobilisierende Wellen in Strompfaden bei chemischem Gleichgewicht: Anreicherung im Rahmen der Vielkomponenten-Chromatographie

### 1.3 Kennwort

Schadstoff-Anreicherung

### 1.4 Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Wasserforschung, Wasserchemie.

### 1.5 Voraussichtliche Gesamtdauer

- a) Neuantrag
- b) entfällt
- c) Laufzeit: 36 Monate
- d) Förderung durch die DFG für die ganze Zeit erforderlich

### 1.6 Antragszeitraum

24 Monate

### 1.7 Gewünschter Beginn der Förderung

1. 11. 1997

### 1.8 Kurzfassung der Vorhabensbeschreibung:

Das Riemann-Problem bei advektivem Transport in porösen Medien wird mit Methoden aus der Vielkomponenten-Chromatographie gelöst: Die Lösung

(a) des quasilinearen Satzes von hyperbolischen differentiellen Massenerhaltungsgleichungen (der differentiellen Kohärenzbedingung) ist die zentrierte Verdünnungswelle und die

(b) der Rankine-Hugoniot-Beziehung (der integralen Kohärenzbedingung, des quasilinearen Satzes von hyperbolischen Differenzgleichungen zur Massenerhaltung) ist der zentrierte Schock.

Schocks und Verdünnungswellen werden im Konzentrationsraum aufgetragen. Die Topologie des Netzes, das aus allen zentrierten Wellen gebildet wird, ist eine Eigenschaft der chemischen Wechselwirkungen. Mithilfe der Vielkomponenten-Chromatographie wird das Netz aus den Wechselwirkungen abgeleitet.

Aus der Stömungsmechanik kompressibler Fluide werden neue Lösungsverfahren für den Schadstofftransport abgeleitet.

Die Topologie des Wellen-Netzes bei

(I) Ionenaustausch, von z.B. Alkali- und Erdalkali-Ionen, auf Oberflächen konstanter Ladung (Tonmineralen),

(II) Komplexbildung von Metallkationen auf Oberflächen variabler Ladung (Metall-Oxiden, Organica)

wird für Vielkomponenten-Systeme berechnet und folgende Themen bearbeitet:

(1.) Lage der Schwellen, jenseits derer

(\*) das Vielkomponentensystem degeneriert in ein

(a) nicht/lineares Einkomponentensystem,

(b) nichtlineares Zweikomponentensystem mit Anreicherungstendenz,

(\*) die Wellen bei bestimmten Variationen der Anfangs- und Randbedingungen unveränderlich und Schocks und Verdünnungswellen identisch sind.

(2.) Typische Transport-Eigenschaften und Beschränkungen der Adsorptionsmodelle I und II und ihre Abgrenzung im Konzentrationsraum durch Schwellen.

(3.) Entwurfsvorschlage für Experimente zum Auffinden der Schwellen,

(4.) Auswirkung von Vieldeutigkeiten der Batch-Experimente auf Transporterscheinungen,

(5.) Bedeutung von Zwei- und Drei-Komponentensystemen beim Interpretieren der Wellen,

(6.) Entwurf von Lösungsverfahren für nicht analytisch darstellbare Vielkomponenten-Isothermen.

## 2 Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

### 2.1 Stand der Forschung

#### 2.1.1 Vielkomponenten-Modelle und Schwellen im Konzentrationsraum

Modelle zur Bestimmung der Schadstoff-Ausbreitung haben als vorrangige Aufgabe, festzustellen, ob sich toxische Konzentrationen in der Biosphäre (z.B. der Nahrungskette) bilden können. Grundsätzlich zwei Modell-Typen können dies erreichen: natürliche Analoga (Gruber 1988) und gekoppelte geohydraulisch/ geochemische Modelle (auf letztere bezieht sich das beantragte Projekt). Keines der Modelle erfaft den Schadstoff-Transport auch nur in seiner qualitativen Allgemeinheit. Die Modelle sind Asymptoten einer bisher unbekanntem qualitativ zutreffenden Darstellung. Stützt man sich auf ein einzelnes Modell ab, gelangt man zu falschen Ergebnissen (Gruber 1996 a), und die modell-inhärenten Eigenschaften, die dazu führen, müssen herausgestellt werden (siehe Aufgabe 5, Seite 5). Der Transport von gelösten Stoffen in porösen Medien läuft in fingerförmigen Strompfaden ab, die durch die Instabilität des Wasserflusses oder dessen Führung durch Inhomogenitäten, also Makro- und Mikroporen, entstehen (Taylor 1950, Coskuner 1990 & 1993, Flury 1993, Glass et al. 1989 - 1991, Hill & Parlange 1972, Homsy 1987, Wohnlich 1991). Die Längen dieser Strompfade sind statistisch verteilt (Jury & Roth 1990). Die gelösten Stoffe wechselwirken in den Strompfaden chemisch untereinander und mit den festen Oberflächen über Prozesse wie Komplexbildung, Adsorption und Ausfällung (und deren Umkehrungen).

Man kann mithilfe einer analytischen Lösung der Transportgleichung für das Einkomponenten-System zeigen, daß bei einer Wassergeschwindigkeit von 1 m/Jahr -einem Richtwert für sandiglehmige Untergrundmaterialien- die Zeitkonstante für Adsorption bei linearer Triebkraft (Worch 1991a und b) bis zur Größenordnung einer Woche sein kann, ohne daß sich kinetische Effekte im Transportprofil zeigen (Gruber 1996). In diesen Materialien geht man also zweckmafigerweise davon aus, daß die Adsorptionsreaktionen schnell thermodynamisches Gleichgewicht erreichen und durch Massenwirkungsgesetze beschrieben werden. Erst bei höheren Fließgeschwindigkeiten wird die Kinetik der Adsorption

berücksichtigt (Flühler & Jury 1983, Isenbeck-Schröter et al. 1994, Kobus 1992, Sieger 1993, Schulz & Kölling 1992).

In die Massenwirkungsgesetze gehen die Konzentrationen der chemischen Komponenten nichtlinear ein. Wegen dieser Nichtlinearität des Systems ist sein Verhalten durch eine Vielzahl von Schwellen charakterisiert. Der Verlauf dieser Schwellen im Konzentrationsraum (der durch die Konzentrationen der chemischen Komponenten  $c_1, c_2, \dots, c_{n_0}$  aufgespannt wird), ist eine Funktion der chemischen Wechselwirkungsparameter, also der Komplexbildungskonstanten, Selektivitätskoeffizienten, Löslichkeitsprodukte usw..

Bleibt die Konzentration einer Komponente unterhalb einer Schwelle, ist ihre Gegenwart irrelevant. Zwei Beispiele mögen die Bedeutung dieser Schwellen erläutern (Gruber 1996a).

(1) Man hat Vielkomponenten-Systeme mit Erfolg vereinfacht zum

(1) linearen Einkomponenten-System mit linearer Adsorptionsisotherme und konzentrationsunabhängigem Verteilungskoeffizienten  $K_d$ . Die chemischen Wechselwirkungen können durch eine Zeittransformation ausgedrückt werden, d.h. sie wirken sich als Verlangsamung (Retardierung) des Transports aus (Bear 1979).

(2) nichtlinearen Einkomponenten-System mit nichtlinearer Adsorptionsisotherme und daraus abgeleiteter konzentrationsabhängiger Retardierung (Bosma & van der Zee, 1992 & 1993, van Duijn & Knabner 1991, 1992 & 1993, Helfferich 1967, Knabner et al. 1993, Liu, 1987, Tondeur 1987, Tondeur & Bailly 1987, Vagliasindi 1992, van der Zee 1990).

(3) nichtlinearen Zweikomponenten-System. Die Konzentration der betrachteten Komponente hat die Schwelle zur Wechselwirkung mit einer Komponente des chemischen Hintergrunds überschritten. Es treten Anreicherung einer Komponente nach Remobilisierung, in der Chromatographie als displacement development bezeichnet (Helfferich & Klein 1970, Gruber 1990), auf. Bei drei und mehr Komponenten finden wir Selbstorganisation mit Bildung von räumlichen und zeitlichen Oszillationen (Lichtner 1985 & 1992, Ortoleva 1987).

(2) Fällungs- und Adsorptionsprozesse führen zur Bildung von Schadstoff-Inventaren in porösen Medien. Diese Inventare werden zur Gefahr, wenn eine chemische Komponente aus ihrer Bedeutungslosigkeit hervortritt, indem sie ein solches Inventardurch chemische Konkurrenzprozesse auflöst (remobilisiert), und der Schadstoff dann durch Transportprozesse angereichert wird. Die Biosphäre hat sich im Schutz von Konzentrationsschwellen entwickelt, diesseits derer Anreicherungen unproblematisch bleiben. Transportmodelle haben als vorrangige Aufgabe, den Verlauf dieser Schwellen im Konzentrationsraum zu finden.

Es ist offensichtlich, daß Erfahrungen, die man diesseits einer Schwelle gesammelt hat, jenseits von ihr irrelevant sind.

Ohne Kenntnis der Schwellen kann man die Ergebnisse der Transportmodelle nicht interpretieren und folglich Vorhersagen mit ihnen nicht machen.

### 2.1.2 Adsorptionsmodelle für thermodynamisches Gleichgewicht

Die Beschränkungen der Adsorptionsmodelle bei der Beschreibung der Speziation sind seit mehr als zwei Jahrzehnten untersucht worden (Morel 1983, Stumm & Morgan, 1981). Jedes Adsorptionsmodell prägt aber Eigentümlichkeiten und Beschränkungen auch dem Transportmodell auf, in dem es verwendet wird. Diese sind bisher nicht systematisch erforscht worden, weil die numerischen Transportmodelle nur Stichproben des Verhaltens offenbaren und folglich dazu ungeeignet sind.

Die in der Umweltforschung verwendeten Adsorptionsmodelle unterscheiden sich in der Beschreibung des Adsorptionsvorgangs (elektrostatische und chemische Bindung an die Oberfläche) und hinsichtlich des Gültigkeitsbereichs ihrer konzentrationsabhängigen Parameter. Manche Modelle beschreiben sehr genau kontrollierbare Zweikomponentensysteme, z.B. die Metall-Proton Konkurrenz auf Oxidoberflächen (Parks 1975, James & Parks 1982, Davis & Leckie 1978a & 1980, Dzombak & Morel 1990), andere werden auf Systeme unbekannter Zusammensetzung angewendet (Sontheimer 1985 & 1988, Boekhold et al. 1993).

Folgende Adsorptionsmodelle sind verbreitet:

(i) Modelle für konstante Oberflächenladung:

(1) Ionenaustauschmodell

Die Bindung an Oberflächen auf Tonmineralen ist rein elektrostatischer Natur und durch konstante Selektionskoeffizienten charakterisiert (Bruggenwert & Kamphorst 1982). Adsorbierte Ionen neutralisieren die durch die Kristallstruktur gegebene Oberflächenladung.

(2) Modelle mit Langmuir- oder Freundlich-Isotherme

(a) Adsorptionsanalytisches Modell:

Die Bindung an die adsorbierenden Oberflächen kann sowohl elektrostatischer wie chemischer Natur sein. Obwohl sich im letzteren Fall die Oberflächenladung beim Adsorptionsprozeß verändert, wenn die chemischen Kräfte stärker als die elektrostatischen sind, wird diese Veränderung vernachlässigt. Dieses Modell wird in der Verfahrenstechnik zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Vielstoffgemischen unbekannter Zusammensetzung verwendet. Man teilt das Mehrstoffgemisch in fiktive Komponenten unterschiedlicher Adsorbierbarkeit ein. Allgemeine thermodynamische Gesetze werden verwendet, um das Adsorptionsverhalten auf geeignet gewählte und leicht bestimmbare Einkomponenten-Isothermen vom Langmuir- oder Freundlich-Typ zurückzuführen (Sontheimer et al. 1985 & 1988). In der Verfahrenstechnik wird das Modell erfolgreich zur Beschreibung der Adsorption von organischen Stoffen auf Aktivkohle verwendet (Worch 1991a & b, Johannsen et al., 1992). Die damit bestimmten Adsorptionsparameter gelten auf den Wegen im Konzentrationsraum, auf denen die Experimente zur Bestimmung der Konstanten lagen.

(b) Mehrkomponenten-Isothermen:

Die Isothermen berücksichtigen die Konkurrenz der Komponenten untereinander, also Komplexbildung in der Lösung und auf den adsorbierenden Oberflächen. Sie werden -z.T. unter Annahme variabler Oberflächenladung (s.u.)- zur Beschreibung der Vielkomponenten-Adsorption verwendet (Benjamin & Bloom 1981, Benjamin & Leckie 1982, Bingham & Sposito 1986, Boekhold et al. 1993, Bourg & Schindler 1979, Davis & Leckie 1978b, Farrah & Pickering 1976, Haderlein & Schwarzenbach 1993, MacNaughton & James 1974, Vuceta & Morgan 1978).

Berücksichtigt man die Variation der Oberflächenladung bei Adsorption von Ionen und setzt nahe der elektrisch geladenen Oberfläche für die Ionenkonzentrationen in Lösung die Boltzmann-Verteilung an, so erhält man -je nach Annahmen bzgl. der Elektrostatik- eines der folgenden Oberflächen-Komplexbildungsmodelle.

Allen diesen Modellen ist eine Schwelle in der Ionenstärke gemeinsam, beim Überschreiten derer sich ein adsorbiertes Metallinventar nach Remobilisierung anreichert (Gruber 1996).

(ii) Modelle für konzentrationsabhängige Oberflächenladung (Oberflächenkomplexierungsmodelle)

(1) Constant Capacitance Model

Das elektrostatische Potential  $\psi(x)$  innerhalb der diffusen Schicht verläuft linear mit dem Abstand  $x$  von der Oberfläche (Schindler 1976).

(2) Generalized Two Layer Model

Dieses von Dzombak & Morel (1990) aus dem weiter unten dargestellten Triple Layer Model entwickelte Modell beschreibt spezifische Adsorption / Oberflächen-Präzipitationsreaktionen eines Metalls in Konkurrenz mit Protonen und die daraus resultierende Veränderung der Oberflächenladung. Die Autoren haben durch Neuauswertung von veröffentlichtem experimentellen Material für 20 Kationen und Anionen einen konsistenten Satz von Oberflächenkomplex-Bildungskonstanten erstellt. Adsorbens sind wäßrige Eisenoxide  $Fe_2O_3 + n H_2O$ . Adsorption erfolgt über Austausch- und Brückenbildungsreaktionen in einer Schicht unmittelbar an der Oberfläche. Zur Lösung hin erstreckt sich von ihr aus eine sog. diffuse Schicht. Im Einklang mit Hinweisen neuerer physikalischer Oberflächen-Untersuchungen gibt es im Modell schwach und stark adsorbierende Oberflächenplätze. Die Konzentration letzterer ist wesentlich geringer als die der ersteren.

Während Protonen und den meisten Metallen beide Platztypen zugänglich sind, scheinen auf Grund der experimentellen Daten manche Metalle nur auf den stark bindenden Plätzen gebunden zu werden. Wenn Metalle sich mit den hochaffinen Plätzen begnügen müssen, kann in weiten Bereichen des Konzentrationsraums ihr adsorbiertes Inventar eine Schwelle zur Destabilisierung und Anreicherung (displacement development) nicht überschreiten. Das steht im Gegensatz zu Eigenschaften des Triple Layer Modells.

(3) Triple Layer Model

In diesem Modell (Davis et al. 1978 - 1980) bilden sich Komplexe auf der Oberfläche ( $x = 0$ ) und im Abstand  $x = b$ . Die ersteren werden inner-sphere- und die letzteren outer-sphere-Komplexe genannt. In Erweiterung des Dzombak'schen Modells ist eine Vielzahl von Oberflächenreaktionen zugelassen, dagegen wird nur ein Adsorptionsplatz-Typ angenommen. Die

Höhe des elektrischen Potentials  $y_0$  und  $y_b$  am Ort der Komplexe wird über zwei Konstanten, die elektrostatischen Kapazitäten der Schichten, geregelt. Damit hat man erreicht, daß die Bindung einiger, nämlich der oberflächenfernen, Komplexe wenig mit der Ionenstärke variiert, was bei manchen adsorbierten Metallen beobachtet wird. Der für das Generalized Two Layer Model typische Widerstand, den die ausschließlich auf hochaffinen Plätzen adsorbierenden Metalle einer Anreicherung nach Remobilisierung (displacement development) entgegensetzen, findet sich hier wie gesagt nicht.

#### (4) Kombinierte Modelle

Da poröse Medien, wie Böden, sowohl Tonminerale als auch Oxide enthalten, gibt es adsorbierende Oberflächen konstanter als auch variabler Ladung. Neuere numerische Speziationsmodelle tragen dem Rechnung, indem sie sowohl konstante Selektionskoeffizienten als auch durch elektrostatische Faktoren korrigierte Oberflächen-Komplexbildungskonstanten verwenden (Anderson & Sposito 1992, Cowan et al. 1992, Zachara et al. 1992).

## 2.2 Darstellung eigener Vorarbeiten

### 2.2.1 Hyperbolische Transportmodelle, Riemann-Löser und zentrierte Wellen

Im Gegensatz zu numerischen Transportmodellen für thermodynamisches Gleichgewicht gestatten es die in der Mathematik der hyperbolischen Differentialgleichungen und der Vielkomponenten-Chromatographie entwickelten Modelle, eine systematische Beziehung herzustellen zwischen dem Verlauf der Schwellen und den chemischen Wechselwirkungen (Gruber 1995 & 1996, Helfferich & Klein 1970, Helfferich & Bennett 1984a & b, Helfferich 1989, Hwang et al. 1988).

Eine wesentliche Stärke dieser Modelle ist die Lösung des Riemann-Problems, d.h. des Konzentrationsprofils, das aus einer einmaligen, abrupten Änderung der chemischen Zusammensetzung des dem Strompfad zufließenden Wassers entsteht. Allgemeinere Lösungen des Transportproblems bei thermodynamischem Gleichgewicht lassen sich aus wechselwirkenden Riemann-Lösungen zusammensetzen (Helfferich & Klein 1970, Lax 1973, LeVeque 1991).

Das Profil der Riemann-Lösung ist aus Bereichen konstanter Konzentrationen und dazwischengelagerten Übergängen aufgebaut. Die Übergangsbereiche werden zentrierte Wellen genannt, weil jeder von ihnen die Ausbreitungserscheinung derselben abrupten anfänglichen Konzentrationsänderung ist. Der Begriff der (Konzentrations-) Welle wird hier also benutzt, ohne daß damit die spezielle Form der periodischen Konzentrationsvariation impliziert wäre.

Zu jedem chemischen System gibt es zwei Typen zentrierter Wellen,

(\*) die Verdünnungswelle, auch diffuse Welle genannt. Sie verbreitert sich beim Wandern.

(\*) den Schock, auch selbstaufsteigende Welle genannt. Sein Profil bleibt zeitlich konstant.

Die Verdünnungswelle erfüllt die differentielle Form der Transportgleichung, der Schock ist wegen seines abrupten Profils die Lösung der äquivalenten Differenzenform dieser Massenerhaltungsgleichung. Das anschauliche Äquivalent eines Schocks bei Wasserwellen ist die sich brechende (überschlagende) Welle.

Wie in der Verfahrenstechnik (Aris & Amundson 1973, Rhee et al. 1970, 1989) kann man auch in der Umweltforschung mit hyperbolischen Transportmodellen für eine Reihe von Adsorptionsmodellen schnelle Lösungsverfahren für das Riemann-Problem, sogenannte "Riemann-Löser", entwickeln (Gruber 1996). Ein typischer Riemann-Löser liefert die Konzentrationsprofile nicht nur für ein einzelnes Riemann-Problem, sondern für Sätze von solchen.

### 2.2.2 Netz der zentrierten Wellen im Konzentrationsraum

Um diese Sätze zentrierter Wellen sichtbar zu machen, bedient man sich der Darstellung des Profils im Konzentrationsraum. Die Bereiche konstanter Konzentrationen sind in ihm Punkte (am Ende des Konzentrationsvektors  $\mathbf{c} = \{c_1, c_2, \dots, c_{N_0}\}$ ), die zentrierten Wellen sind Kurven, die benachbarte Zustände konstanter Konzentrationen verbinden. Die hyperbolischen Modelle liefern also die Gesamtheit der zum System gehörenden Wellensysteme, das "Straßennetz des chemischen Systems" (Helfferich & Klein, 1970). Das Wellennetz verformt sich bei der Variation der konzentrationsabhängigen chemischen Wechselwirkungsparameter, und an den Gültigkeitsgrenzen der chemischen Modelle treten Sprünge im Netz auf.

Während jedes Ergebnis eines numerischen Transportmodells uns nur einzelne Maschen des Netzes der Wellen offenbart, liefern die hyperbolischen Transportmodelle mit dem gesamten Netz auch dessen Schwellen. Um die Ergebnisse von numerischen Transportrechnungen zu interpretieren, interpolieren oder aus ihnen Vorhersagen

abzuleiten, findet man also die Schwellen zweckmässigerweise mithilfe von hyperbolischen Modellen.

Die Berechnung der Schwellen bei Mineralbildung bzw. -auflösung ist viel aufwendiger als bei Adsorption (Lichtner 1992), weshalb es zweckmäßig ist, zunächst zu klären, welches die für die Adsorption typischen Wellen bzw. Wellen-Netze sind.

### 2.2.3 Lösungsverfahren für Vielkomponenten-Transportgleichungen

Bei Gastaufhalten an der Stanford University und am Los Alamos National Laboratory wurde ein numerisches mixing-cellmodell entwickelt (Gruber 1990). Es koppelt den Wassertransport in einer linearen Kette von Reaktoren mit chemischen Prozessen. Letztere werden durch das Gleichgewichts-Speziationsprogramm MINEQL dargestellt.

Zur Lösung der eindimensionalen Transportgleichung in einem Vielkomponenten-System im thermodynamischen Gleichgewicht sind in Zusammenarbeit mit F. Helfferich (Pennsylvania State University) und bei P. Lax während eines Gastaufenthalts am Courant Institute of Mathematical Sciences, New York, die folgenden chromatographischen Lösungsverfahren für hyperbolische Systeme entwickelt worden (Gruber 1996 & 1996 a):

#### (1) geschlossene Integration der Transportgleichungen.

*Anwendung:* Wegen der Nichtlinearität der Massenwirkungsgesetze lassen sich Transport-Eigenschaften von Mehrkomponenten-Systeme oft anhand von Zwei- oder Dreikomponenten-Systemen interpretieren. Hier lassen sich die Transportgleichungen zuweilen geschlossen integrieren.

*Begrenzung:* Die Verfahren bieten wohl nur für den Fall von zwei oder drei auf der adsorbierenden Oberfläche konkurrierenden chemischen Komponenten intuitive Verständnishilfe.

#### (2) Integration mithilfe von Riemann-Invarianten.

*Anwendung:* Das Verfahren ist bei beliebig vielen chemischen Komponenten anwendbar.

*Begrenzung:* Die Adsorption muß durch Vielkomponenten-Isothermen beschreibbar sein, also z.B. die Variation des Boltzmann-Faktors mit der chemischen Zusammensetzung der wäßrigen Lösung muß durch eine analytische Funktion angenähert werden. Die Wellen müssen Geraden im Konzentrationsraum sein.

#### (3) Bestimmung des rechten Eigenvektorfeldes der Retardierungsmatrix.

*Anwendung:* Systeme mit beliebig vielen chemischen Komponenten.

*Begrenzung:* Die Adsorption muß durch Vielkomponenten-Isothermen beschreibbar sein, also z.B. die Variation des Boltzmann-Faktors mit der chemischen Zusammensetzung der wäßrigen Lösung muß durch eine analytische Funktion angenähert werden. Die Integralkurven werden mit einem Runge-Kutta-Verfahren, d.h. numerisch, berechnet. Vorteil gegenüber dem Finite-Differenzen-Verfahren, das Konzentrationsprofile (statt der Wellen im Konzentrationsraum) berechnet: Es liefert Lösungen für Bereiche des Konzentrationsraums anstatt für nur zwei Punkte in ihm, den Anfangs- und Endzustand. Die Wellen sind wesentlich glatter als die Konzentrationsprofile. Daher ist auch der Rechenaufwand kleiner.

## 3 Ziele und Arbeitsprogramm

### 3.1 Ziele

Mit den unter 2.2.3 genannten Methoden werden die Netze zentrierter Wellen (Verdünnungswellen und Schocks) zu einer Reihe von chemischen Wechselwirkungen in Vielkomponenten-Systemen berechnet und diskutiert. Weil die Schadstoffe in Spuren vorliegen, wird eine Wechselwirkung zwischen den Schadstoffen vernachlässigt, d.h. die Systeme enthalten jeweils einen einzelnen Schadstoff.

Die Beschreibung von displacement-development-ähnlichen Schadstoff-Anreicherungszenarien (Helfferich & Bennett 1984a, b, Gruber 1997) wird dabei Schwerpunkt der Arbeit sein. Betrachtet werden Adsorption, Bildung von Komplexen an festen Oberflächen und löslichen Komplexen mit natürlichen Wasserinhaltsstoffen. Folgende adsorbierende Oberflächen werden dabei berücksichtigt:

(I) Oberflächen konstanter Ladung, z.B. auf Tonmineralen, Böden oder Aktivkohle (letztere, weil das dafür verwendete adsorptionsanalytische Modell auch für Böden interessant sein könnte).

Die Adsorptionsdaten werden aus der bodenkundlichen Literatur (z.B. Anderson & Sposito 1992, Bruggenwert & Kamphorst 1982) entnommen. Hilfreicher Ausgangspunkt sind die Labor-Transportexperimente an Bodensäulen mit Alkali-

oder Erdalkali-Ionen (Cernik et al. 1993) und Cd (Boekhold et al. 1993). Der adsorptionsanalytische Modellansatz wird mit Batchdaten und Transportexperimenten an Aktivkohle-Säulen mit organischen Wasserinhaltsstoffen untersucht (Johannsen et al. 1992, Worch 1991a & b).

(II) Oberflächen mit konzentrationsabhängiger Ladung, speziell Oxide.

Die chemischen Adsorptionsdaten stammen von Zweikomponenten-Batchsystemen, in denen Protonen mit Metallionen um Adsorptionsplätze auf Oxiden konkurrieren (Dzombak & Morel 1990, Davis & Leckie 1978a & 1980, James & Parks 1982), und von Erweiterungen auf Mehrkomponenten-Systeme (Benjamin & Bloom 1981, Benjamin & Leckie 1982, Bingham & Sposito 1986, Boekhold et al. 1993, Bourg & Schindler 1979, Davis & Leckie 1978b, Farrah & Pickering 1976, Haderlein & Schwarzenbach 1993, Hoins 1991, MacNaughton & James 1974, Vuceta & Morgan 1978).

Die Interpretation der Lösungen des Riemann-Problems wird sich an folgenden Themen orientieren:

(1) Degeneration zum einfacheren Modell:

Wo liegen die Schwellen zur Vereinfachung eines Modells zum

- (a) linearen Einkomponenten-System,
- (b) nichtlinearen Einkomponenten-System,
- (c) System mit Anreicherungstendenz?

(2) Invarianz der Wellen und Koizidenz von Schocks und Verdünnungswellen:

Bei welchen chemischen Wechselwirkungen

(a) sind die Wellen sogenannte invariant manifolds, d.h. durch die chemischen Wechselwirkungen gegeben und unveränderlich gegenüber bestimmten Variationen des Riemann-Problems (nämlich solchen, bei denen die Spitze des Konzentrationsvektors der Anfangs- (oder Rand-) Bedingung auf ihrer entsprechenden Welle verschoben wird),

(b) sind Schocks und Verdünnungswellen (im Konzentrationsraum) identisch oder ähnlich? In diesen Systemen entfällt die Komplikation, Übergänge zwischen Schocks und Verdünnungswellen zu berechnen.

(3) Typische Transport-Eigenschaften und Beschränkungen der Adsorptionsmodelle (siehe 2.1.2):

(a) Welches sind die einem Adsorptionsmodell eigentümlichen Wellen-Topologien und Retardierungen, hervorgerufen durch Annahmen z.B. über

- (\*) den Verlauf des elektrostatischen Potentials nahe der elektrisch geladenen Oberfläche,
- (\*) die Anzahl der Adsorptionsebenen (Generalized Two Layer Model gegenüber Triple Layer Model),
- (\*) die Lage der Oberflächenkomplexe (inner und outer sphere),
- (\*) die Anzahl der Adsorptionsplatz-Typen (z.B. hoher und niedriger Affinität),
- (\*) die chemischen Bindungsreaktionen an Oxidoberflächen, beeinflusst z.B. durch Liganden L in Oberflächenkomplexen vom Typ X-OLM (X ist das Oxid-Kristallgitter, O die Oberfläche, M das adsorbierte Metallion),
- (\*) Oberflächenpräzipitation?

(b) Auf welche wesentlichen Prozesse und sie charakterisierende chemische Konstanten kann man den Verlauf (im Konzentrationsraum) der Wellen und der Retardierung zurückführen?

(4) Vieldeutigkeit der Batch-Experimente:

Die Interpretation von Batchexperimenten, also die Identifikation von Adsorptionsprozessen, die Wahl des Adsorptionsmodells und die Bestimmung seiner Parameter, ist häufig wegen der Wahl der experimentellen Bedingungen nicht eindeutig. Dasselbe Batch-Experiment kann mit verschiedenen Adsorptionsmodellen interpretiert werden. Erstreckt sich diese Vieldeutigkeit auch auf die Transportprozesse?

(a) Wie wirken sich diese Unsicherheiten auf das Netz der Wellen aus?

(b) Welche kritischen displacement developments verschwinden beim Wechsel der Interpretation der Batch-Experimente, d.h. welche der möglichen Batch-Experiment-Interpretationen führen zur Unterschätzung der Anreicherung nach Remobilisierung?

(c) Wie müssen Transport-Experimente ausgelegt werden, damit sie diese Vieldeutigkeiten auflösen?

(5) Auffinden der Schwellen:

Wo im Konzentrationsraum müssen wir Transportexperimente ansiedeln, um die Schwellen zu finden.

(6) Bedeutung von Zwei- oder Drei-Komponenten-Systemen:

(a) Interpretation der Änderung des Transportverhaltens beim Hinzutreten einer weiteren Komponente, die ausschließlich gelöste oder adsorbierte Komplexe oder beide Arten von Komplexen bildet.

(b) Wo im Konzentrationsraum liegen die Grenzen, an denen die Zwei- oder Drei-Komponentensysteme unzureichende Ergebnisse liefern, d.h. wo beginnen Schwierigkeiten, die wesentlichen Prozesse zu verstehen?

(7) Entwurf von Lösungsverfahren für nichtanalytisch darstellbare Vielkomponenten-Isothermen, auch solchen, die an die Strömungsmechanik angelehnt sind. Folgende Fälle werden unterschieden:

(a) konstante Selektivitätskoeffizienten oder Langmuir-Parameter (Bolt 1982, Bruggenwert & Kamphorst 1982),

(b) konzentrationsabhängige Boltzmann-Verteilung der Ladungen in Lösung nahe oxidischer Oberflächen (Gruber 1996),

(c) adsorptionsanalytisches Modell (Sontheimer 1985, Worch 1991a & b).

### 3.2 Arbeitsprogramm

Zu Anfang des Projekts werden Vielkomponentensysteme mit adsorbierenden Oberflächen *konstanter* Ladung untersucht (Tätigkeiten 1 - 4).

Das Vielkomponentensystem wird in gewissen Bereichen des Konzentrationsraums durch Zwei- und Dreikomponentensysteme approximierbar sein (Tätigkeit 2).

Die chromatographischen Lösungsverfahren basieren auf analytisch darstellbaren Adsorptionsisothermen. Wenn das Adsorptionsverhalten durch numerische Speziationsmodelle beschrieben wird, muß es durch äquivalente analytische Funktionen angenähert werden (Tätigkeit 3), oder bisher in der Umweltforschung unbekannte Lösungsverfahren aus der Strömungsmechanik kompressibler Fluide entlehnt werden (Tätigkeit 4).

Die Arbeit an adsorbierenden Oberflächen *variabler* Ladung verläuft analog zu der an Oberflächen fester Ladung.

Vordringlich sind hier zwei Fragen:

(\*) Welche physikalisch bedenklichen Einschränkungen des Transportverhaltens (Gruber 1996a) zwingen die Oberflächenkomplexierungsmodelle unserem Verständnis auf (Tätigkeit 5).

(\*) Wegen des höheren Grades an Nichtlinearität im System gibt es eine größere Anzahl von Möglichkeiten, die Adsorptionsparameter festzulegen. Es wird geklärt, wie sich diese im Transportverhalten widerspiegeln (Tätigkeit 8).

Der Konzentrationsraum wird -wie bei Adsorbieren fester Ladung-Bereiche aufweisen, in denen invariant manifolds existieren (eine triviale Abhängigkeit der Lösung von den Anfangs- und Randbedingungen) und wo Schocks und Verdünnungswellen identisch sind (Tätigkeit 6).

Nach die Berücksichtigung nicht analytisch darstellbarer Isothermen (Tätigkeit 7) wird nach den physikalisch-chemischen Prozessen (Schwellen) gesucht, die das Verhalten charakterisieren (Tätigkeit 9).

Es wird geklärt, ob sich das System -ähnlich denen in der Strömungsmechanik- asymptotisch durch Subsysteme darstellen läßt (Tätigkeit 10) und wie man die Struktur des Wellennetzes erfassen kann, wenn der Konzentrationsraum mehr als drei Dimensionen annimmt (Tätigkeit 11).

Tätigkeit	Quartal								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
(1)	—				typische Wellen/Retardierung				Ionen- Austausch
(2)	—				mehr als 3 Komponenten				
(3)	—				nicht-analytische Isothermen				
(4)	— Neue Lösungsverfahren								
(5)	—				typische Wellen/Retardierung				Oberflächen- Komplexierung
(6)	Invarianz und Koinzidenz				—				
(7)	nicht-analytische Isothermen				—				
(8)	Vieldeutigkeit				—				
(9)	Schwellen				—				
(10)	Degeneration				—				
(11)	Erhöhung der Komponentenzahl				—				

## Literatur

Aris, R. & N.R. Amundson, *Mathematical Methods in Chemical Engineering*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, NJ 07632, 1973.

Anderson, S.J. & G. Sposito, Proton surface charge density in soils with structural and pH-dependent charge, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 1437-1443, 1992.

Bear, J., *Hydraulics of Groundwater*, McGraw Hill Book Company, New York, 1979.

Benjamin, M.M. & N.S. Bloom, Effects of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide, in: *Adsorption from Aqueous Solution*, P.H. Tewari (ed.), pp 41-60, 1981.

Benjamin, M.M. & J.O. Leckie, Effects of complexation by Cl, SO<sub>4</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 162-170, 1982.

Bingham, F.T., G. Sposito, J.E. Strong, The effect of sulfate on the availability of cadmium, *Soil Science*, 141, 172-177, 1986.

Boekhold, A.F., E.J.M. Temminghoff & S. E.A.T.M. van der Zee, Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil, submitted to *Soil Sci.*, 1993.

Bolt, G.H., Thermodynamics of cation exchange, in *Soil Chemistry B, Physico-Chemical Models*, edited by G.H. Bolt, pp 27-46, Elsevier, New York, 1982.

Bosma, W.J.P. & S.E.A.T.M. van der Zee, Analytical approximations for nonlinear adsorbing solute transport in layered soils, *Jour. of Contam. Hydrol.*, 10, 99-118, 1992.

Bosma, W.J.P. & S.E.A.T.M. van der Zee, Transport of reacting solute in a one-dimensional chemically heterogeneous porous medium, *Water Resour. Res.*, 29, 117-131, 1993.

Bourg, A.C.M. & P.W. Schindler, Effect of EDTA on the adsorption of Cu(II) at amorphous silica, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 15, 225-229, 1979.

Bruggenwert, M.G.M. & A. Kamphorst, Survey of experimental information on cation exchange in soil systems, in: *Soil Chemistry B, Physico-Chemical Models*, (G.H. Bolt, ed.), pp 141-203, Elsevier, New York, 1982.

Cernik, M., K. Barmettler, W. Rohr, M. Borkovec & H. Sticher, Multicomponent transport of major cations in soil columns, submitted, 1993.

Coskuner, G. & R.G. Bentsen, An extended theory to predict the onset of viscous instabilities for miscible displacements in porous media, *Transport in Porous Media*, 5, 473-490, 1990.

Coskuner, G. Onset of viscous fingering for miscible liquid-liquid displacements in porous media, *Transport in Porous Media*, 10, 285-291, 1991.

Cowan, C.E., J.M. Zachara, S.C. Smith, & C.T. Resch, Individual sorbent contributions to cadmium sorption on ultisoils of mixed mineralogy, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 1085-1094, 1992.

Davis, J.A., R.O. James, & J.O. Leckie, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: 1. Computation of electric double layer properties in simple electrolytes, *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 480-499, 1978.

Davis, J.A., & J.O. Leckie, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: 2. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions, *J. Colloid Interface Sci.*, 67, 90-107, 1978a.

Davis, J.A., & J.O. Leckie, Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 1309-1315, 1978b.

Davis, J.A., & J.O. Leckie, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: 3. Adsorption of anions, *J. Colloid Interface Sci.*, 74, 32-43, 1980.

van Duijn, C.J. & P. Knabner, Solute transport in porous media with equilibrium and non-equilibrium multiple-site adsorption: travelling waves, *J. reine angew. Math.*, 415, 1-49, 1991.

van Duijn, C.J. & P. Knabner, Travelling waves in the transport of reactive solutes through porous media: adsorption and binary ion exchange - Part 1, *Transport in Porous Media*, 8, 167 - 194, 1992.

van Duijn, C.J. & P. Knabner, *Travelling Wave Behaviour of Crystal Dissolution in Porous Media Flow*, Preprint No. 62, Institut für Angewandte Analysis und Stochastik, Berlin 1993.

- Dzombak, D.A. & F.M.M. Morel, *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, John Wiley, New York, 1990.
- Farrah, H. & W.F. Pickering, The sorption of copper species by clays. I. Kaolinite, II. Illite and montmorillonite, *Australian J. Chem.*, 29, 1167-1184, 1976.
- Flühler, H & W.A. Jury, Estimating solute transport using nonlinear, rate dependent, two-site-adsorption models, *Ber. Eidg. Anst. forstl. Versuchswesen* 245, Zürich, 1983.
- Flury, M., *Transport of Bromide and Chloride in a Sandy and a Loamy Field Soil*, Diss. Nr. 10185, ETH Zürich, 1993.
- Glass, R.J., S. Cann, J. King, N. Baily, J.-Y. Parlange & T.S. Steenhuis, Wetting front instability in unsaturated porous media: a three-dimensional study in initially dry sand, *Transport in Porous Media*, 8, 247-268, 1990.
- Glass, R.J., J.-Y. Parlange & T.S. Steenhuis, Wetting front instability. I. Theoretical discussion and dimensional analysis, *Water Resour. Res.*, 25, 1187-1194, 1989.
- Glass, R.J., J.-Y. Parlange & T.S. Steenhuis, Immiscible displacement in porous media: stability analysis of three-dimensional, axisymmetric disturbances with application to gravity-driven wetting front instability, *Water Resour. Res.*, 27, 1947-1956, 1991.
- Gruber, J., Natural geochemical isolation of neutron-activated waste: scenarios and equilibrium models, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 8, 13-32, 1988.  
<http://www.ut-tu-harburg.de/MitarbeiterF/Gruber/JGruber> und [http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim\\_Gruber](http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim_Gruber)
- Gruber, J., Contaminant accumulation during transport through porous media, *Water Resour. Res.* 26, 99 - 107, 1990.  
<http://www.ut-tu-harburg.de/MitarbeiterF/Gruber/JGruber> und [http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim\\_Gruber](http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim_Gruber)
- Gruber, J., Waves in a two-component system: The oxide surface as a variable charge adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2769-2781, 1995.  
<http://www.ut-tu-harburg.de/MitarbeiterF/Gruber/JGruber> und [http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim\\_Gruber](http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim_Gruber)
- Gruber, J., Advective transport of interacting solutes: the chromatographic model, in: U. Förstner and W. Calmano (eds.), *"Sediments and Toxic Substances"*, Environmental Sciences Series, Springer, Heidelberg, 1996.  
<http://www.ut-tu-harburg.de/MitarbeiterF/Gruber/JGruber> und [http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim\\_Gruber](http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim_Gruber)
- Gruber, J., Remobilisierende Wellen in Strompfaden bei chemischem Gleichgewicht, 1996 a.  
<http://www.ut-tu-harburg.de/MitarbeiterF/Gruber/JGruber> und [http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim\\_Gruber](http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim_Gruber)
- Gruber, J., Concentration Waves in an Ion Exchange Column: Experimental Verification, 1997.  
<http://www.ut-tu-harburg.de/MitarbeiterF/Gruber/JGruber> und [http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim\\_Gruber](http://ourworld.compuserve.com/homepages/Joachim_Gruber)
- Haderlein, S.B. & R.P. Schwarzenbach, Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 316 - 326, 1993.
- Harwell, J., Fate of organic pollutants in immiscible non-aqueous solvents, in: *Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils*, Proceedings of the NATO-Advanced Study Institute Summer School (D. Petruzzelli & F.G. Helfferich, eds.), Aquafredda di Maratea, Italy, May 24 - June 6, 1992.
- Helfferich, F., Multicomponent ion-exchange in fixed beds, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6, 362-364, 1967.
- Helfferich, F.G., Theory of multicomponent, multiphase displacement in porous media, *Soc. Pet. Eng. J.*, 21, 51-61, 1981.
- Helfferich, F.G., Generalized Welge construction for two-phase flow in porous media with limited miscibility. *SPE 9730*, presented at the Society of Petroleum Engineers Meeting, New Orleans, LA, 1982.
- Helfferich, F.G., Multicomponent wave propagation: Attainment of coherence from arbitrary starting conditions, *J. Chromatogr.*, 44, 275-285, 1986.
- Helfferich, F.G., The theory of Precipitation/Dissolution Waves, *AIChE Journal*, 35, 75-87, 1989a.
- Helfferich, F.G., Coherence: power and challenge of a new concept, in: *New Directions in Sorption Technology* (G.E. Keller & R.T. Yang eds.), Butterworths, Boston, Chap. 1, 1989b.
- Helfferich, F.G., Multicomponent wave propagation: the coherence principle. An introduction, in: *Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils*, Proceedings of the NATO-Advanced Study Institute Summer School (D. Petruzzelli & F.G. Helfferich, eds.), Aquafredda di Maratea, Italy, May 24 - June 6, 1992.
- Helfferich, F.G. & B.J. Bennett, Weak electrolytes, polybasic acids, and buffers in anion exchange columns: I. Sodium acetate and sodium carbonate systems, *Reactive Polymers*, 3, 51 - 66, 1984a.
- Helfferich, F.G. & B.J. Bennett, Weak electrolytes, polybasic acids, and buffers in anion exchange columns: II. Sodium acetate chloride system, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 1151 - 1184, 1984b.
- Helfferich, F. & D.B. James, An equilibrium theory for rare-earth separation by displacement development, *J. Chromatogr.*, 46, 1-28, 1970.
- Helfferich, F. & G. Klein, *Multicomponent Chromatography - Theory of Interference*, Marcel Dekker, New York, 1970.
- Hill, H.J. & L.W. Lake, Cation exchange in chemical flooding: Part 3 - Experimental, *Soc. Pet. Eng. J.*, 18, 445-456, 1978.
- Hill, D.E. & J.-Y. Parlange, Wetting front instability in layered soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 697-702, 1972.
- Hoins, U., *Zur Schwermetall-Adsorption an oxidischen Oberflächen - Der Einfluß von Sulfat*, Diss. Nr. 9628, ETH Zürich, Switzerland, 1991.
- Homsy, G.M., Viscous fingering in porous media, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 19, 271-311, 1987.
- Hunt, J.R., N. Sitar, & K.S. Udell, Nonaqueous phase liquid transport and cleanup, 1. Analysis of mechanisms, *Water Resour. Res.*, 24, 1247-1258, 1988.
- Hwang, Y.L., F.G. Helfferich, & R.J. Leu, Multicomponent equilibrium theory for ion-exchange columns involving reactions, *AIChE Journal*, 34, 1615-1626, 1988.
- Hwang, Y.L., F.G. Helfferich, Dynamics of continuous countercurrent mass-transfer processes- III. Multicomponent systems, *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1547-1668, 1989.
- Isenbeck-Schröter, M., K. Hamer, F. Reitz, J. Schubert & H.D. Schultz, Simulation of arsenic transport in column experiments: estimation of sorption kinetics of As(III) and As(V) species in simple aquifer systems, in: *International Symposium on Transport and Reactive Processes in Aquifers*, ETH Zürich, Switzerland, April 11 - 15, 1994.
- James, R.O. & G.A. Parks, Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties, *Surf. Coll. Sci.*, 12, 119-216, 1982.
- Johannsen, K, R. Roggatz, H. Sontheimer, F.H. Frimmel, Anwendung der Adsorptionsanalyse auf natürlich organische Wasserinhaltsstoffe, *Vom Wasser*, 79, 237-248, 1992.
- Jury, W.A. & K. Roth, *Transfer Functions and Solute Movement through Soils, Theory and Applications*, Birkhäuser, 1990.
- Knabner, P., C.J. van Duijn, & S. Hengst, An analysis of crystal dissolution fronts in flows through porous media - Part 1: Homogeneous charge distribution. submitted to *Adv. Water Resources*, 1993.
- Kobus, H., Numerische Modellierung des großräumigen Wärme- und Schadstofftransports im Grundwasser: Forschungsprogramm und Bedeutung für die Praxis, in: *Schadstoffe im Grundwasser, 1: Wärme- und Schadstofftransports im Grundwasser*, (H. Kobus ed.), Deutsche Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, D-6940 Weinheim, Germany, 1992.
- Lake, L.W., & F. G. Helfferich, Cation exchange in chemical flooding: Part 2 - The effect of dispersion, cation exchange, and polymer/surfactant adsorption on chemical flood environment, *Soc. Pet. Eng. J.*, 18, 435-444, 1978.
- Lax, P., *Hyperbolic Systems of Conservation Laws and the Mathematical Theory of Shock Waves*, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, 1973.
- LeVeque, R. J., *Numerical Methods for Conservation Laws*, Lectures in Mathematics, ETH Zürich, Birkhäuser, 1991.
- Lichtner, P.C., Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 779-800, 1985.
- Lichtner, P.C., Time-space continuum description of fluid/rock interaction in permeable media, *Water Resour. Res.*, 28(12), 3135-3155, 1992.
- Liu, T.-P., Hyperbolic conservation laws with relaxation, *Commun. Math. Phys.* 108, 153-175, 1987.

MacNaughton, M.G. & R.O. James, Adsorption of aqueous mercury (II) complexes at the oxide water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 47, 431-440, 1974.

Morel, F.M.M., *Principles of Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1983.

Ortoleva, P. et al., Redox front propagation and banding modalities, *Physica*, 19D, 334-354, 1986.

Ortoleva, P., E. Merino, G. Moore, & J. Chadam, Geochemical self-organization I: Reaction-transport feedbacks and modeling approach, *Am. J. Sci.*, 287, 979-1007, 1987.

Parks, G.A., Adsorption in the marine environment Chapter 4 in: *Chemical Oceanography*, (J.P. Riley & G. Skirrow, eds.), Vol. 1, 2nd Edition, Academic Press, New York, 1975.

Pope, G.A., L.W. Lake & F.G. Helfferich, Cation exchange in chemical flooding: Part 1 - Basic theory without dispersion, *Soc. Pet. Eng. J.*, 18, 418-434, 1978.

Rhee, H.-K., R. Aris & N.R. Amundson, On the theory of multicomponent chromatography, *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, A267, 419 - 455, 1970.

Rhee, H.-K., R. Aris & N.R. Amundson, *First-Order Partial Differential Equations: Volume II, Theory and Application of Hyperbolic Systems of Quasilinear Equations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, NJ 07632, 1989.

Schindler, P.W., B. Fürst, R. Dick, P.U. Wolf, Ligand properties of surface silanol groups: surface complex formation with  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$ , *J. Colloid Interface Sci.*, 55, 469-475, 1976.

Schulz, H.D. & M. Kölling, Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten hydrogeochemischer Modelle, in: *Anwendung hydrogeochemischer Modelle*, (DVWK ed.), DVWK-Schriften 100, Parey, Berlin, 1992.

Sieger, R. Modellierung des Stofftransports in porösen Medien unter Ankopplung kinetischer gesteuerter Sorptions- und Redoxprozesse sowie thermodynamischer Gleichgewichte, Ber. Nr. 40, Fachber. Geowissenschaften, Universität Bremen, 1993.

Sontheimer, H., J.C. Crittenden, S. Summers, *Activated Carbon Water Treatment*, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 5, 76131 Karlsruhe, 1988.

Sontheimer, H., B.r. Frick, J. Fettig, G. Hörner, C. Hubele, G. Zimmer, *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 5, 76131 Karlsruhe, 1985.

Stumm, W. & J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., John Wiley, 1981.

Taylor, G, The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes, I, *Proc. Roy. Soc. Series A*, 201, 192-196, 1950.

Tondeur, D., Unifying concepts in non-linear unsteady processes, Part I: Solitary travelling waves, *Chem. Eng. Process.*, 21, 167-178, 1987.

Tondeur, D. & M. Bailly, Unifying concepts in non-linear unsteady processes, Part II: Multicomponent waves, competition and diffusion, *Chem. Eng. Process.*, 22, 91-105, 1987.

Vagliasindi, F. & D.W. Hendricks, Wave front behavior in adsorption reactors, *J. Env. Eng.*, 118, 530-550, 1992.

Vuceta, J. & J.J. Morgan, Chemical modeling of trace metals in fresh waters: role of complexation and adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 1302-1309, 1978.

Wöhnlich, S. Kapillarsperren - Versuche und Modellberechnungen, *Schriftenreihe Angewandte Geologie*, 15, Karlsruhe, 1991.

Wolfram Research, Inc., *Mathematica*, Version 2.2, Wolfram Research, Inc., 100 Trade Center Drive, Champaign, Illinois, IL 61820-7237, U.S.A. E-Mail: info@wri.com, 1994.

Worch, E., Zur Vorausberechnung der Gemischtadsorption in Festbettadsorbern. Teil I: Mathematisches Modell, *Chem. Techn.*, 43, 111-113, 1991a.

Worch, E., Zur Vorausberechnung der Gemischtadsorption in Festbettadsorbern. Teil II: Anwendung des Berechnungsmodells auf experimentell untersuchte Systeme, *Chem. Techn.*, 43, 221-224, 1991b.

Worch, E., Aktivkohleeinsatz in Trinkwasserwerken, *WAP*, 4, 172-177, 1992.

Zachara, J.M., S.C. Smith, C.T. Resch, & C.E. Cowan, Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminium oxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 1074-1084, 1992.

van der Zee, S.E.A.T.M., Analytical traveling wave solution for transport with nonlinear nonequilibrium adsorption, *Water Resour. Res.*, 26, 2563-2577, 1990.

## 4. Beantragte Mittel

### 4.1 Personalbedarf

1 wissenschaftlicher Mitarbeiter  
BAT Ib, auf 2 Jahre

2 studentische Hilfskräfte auf 2 Jahre, 19 Stunden pro Woche.

### Aufgaben

Der wissenschaftliche Mitarbeiter, Dr. J. Gruber, ist als Sachbearbeiter des Forschungsvorhabens zuständig für die Inkorporierung angemessener chemischer Modelle in die nichtlinearen Sätze hyperbolischer Differential- und Differenzgleichungen, Entwicklung von Lösungen für diese Gleichungen, Umsetzung in einen Computer-Code, soweit wie möglich in der high-level Sprache Mathematica geschrieben, Interpretation der Lösungen und Abbilden der gefundenen Systematik auf das verwendete chemische Modell.

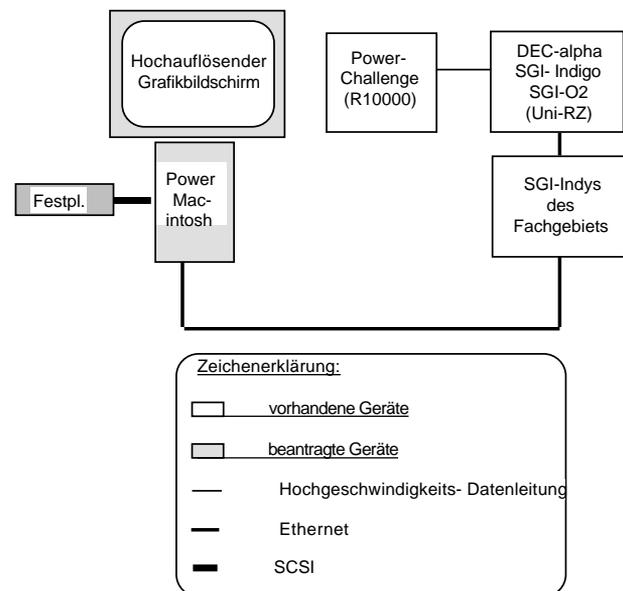
Die studentischen Hilfskräfte übernehmen einfache Programmieraufgaben und helfen mit fertigen Programmen die Netze der zum jeweiligen chemischen Modell gehörenden zentrierten Wellen zu konstruieren.

### 4.2 Wissenschaftliche Geräte

Die Rechenprogramme laufen auf den Workstations, d.h. dem beantragten Power Macintosh und den UNIX-Maschinen der Universität. Letztere, Silicon Graphics Indy, Indigo, O2 und PowerChallenges sowie Digital DEC-Alpha Workstations, sind über Ethernet im Netzwerk der Universität eingebettet und können über das Netz mitgenutzt werden.

Die beantragte Workstation hat eine 4 MFLOPS/30 MIPS vergleichbare Leistung. Der wissenschaftliche Mitarbeiter und die studentischen Hilfskräfte werden auf ihr Modellrechnungen vorbereiten und auswerten, während auf den UNIX-Maschinen Modellrechnungen im Hintergrund laufen. Die benötigte Power Macintosh CPU-Zeit beträgt 7 - 8 Stunden pro Tag.

Aus dem Haushalt des Fachgebietes stehen lediglich kleine Beträge zur Verfügung: etwa DM 1000 pro Jahr. Diese werden für Verbrauchsmaterial (Papier, Farbausdrucke, usw.) eingesetzt.



### Aufstellung der Geräte:

#### I. Rechner:

- 1.) Power Macintosh 8100/80 mit 8 MB Rechenspeicher und 1 GB Festplatte
- 2.) 14" High Resolution RGB Monitor

- 3.) 4 Stück 16 MB Arbeitsspeicher-Chips (SIMMS)  
4.) Tastatur

**Gesamtbetrag in DM einschl. MwSt: 10 000 DM**

#### 4.3 Verbrauchsmaterial

entfällt

#### 4.4 Reisen

Die Zusammenarbeit mit anderen Gruppen (siehe 5.3) wird im wesentlichen über electronic mail möglich sein. Zur Diskussion von neuen Wegen sind Reisen im Wert von 1000 DM im ersten Jahr und von 2000 DM im zweiten Jahr vorgesehen.

#### 4.5 Aufträge an Dritte

entfällt

### 5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

Die Arbeiten haben einen chemisch-chromatographischen, einen numerischen und einen mathematischen Teil. Es gibt in Europa nur ein weiteres Labor, in dem vergleichbare Arbeiten, allerdings im Bereich der chemischen Verfahrenstechnik, durchgeführt werden. Es ist das Laboratoire de Science du Genie Chimique, Universität, Nancy, Cedex, Frankreich.

Der Bearbeiter, von seiner Ausbildung her Physiker, hat in einem insgesamt 10-jährigen Aufenthalt in den USA die notwendigen Disziplinen zusammengebracht: die Geochemie von der Stanford University, die Bodenphysik von der University of California in Riverside, die Numerik vom Los Alamos National Laboratory und die Mathematik vom Courant Institute of Mathematical Sciences, New York. Diese Disziplinen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. F.G. Helfferich vom Department of Chemical Engineering der Pennsylvania State University zur umweltorientierten Chromatographie integriert. Prof. Helfferich hat in den späten 60'er Jahren die Basis der Vielkomponenten-Chromatographie gelegt und bahnbrechende Arbeit auf diesem Gebiet geleistet (Helfferich 1967, 1981, 1982, 1986, 1989a & b, 1992, Helfferich & Bennett, 1984a & b, Helfferich & James 1970, Helfferich & Klein 1970, Hwang et al. 1988, Helfferich & Hwang, 1989).

Prof. Helfferich wird die Arbeiten in diesem beantragten Projekt wissenschaftlich begleiten.

#### 5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

Prof. Dr. -ing. Rupert Klein, Projektleiter  
Dr. rer.-nat. Joachim Gruber, Sachbearbeiter

##### 5.1.1 Einbindung in die Forschergruppe

In diesem Projekt werden Transportprozesse in porösen Medien mit einem mathematischen Modell untersucht, das einerseits seit etwa drei Jahrzehnten in der verfahrenstechnischen Vielkomponenten-chromatographie und andererseits seit etwa einem halben Jahrhundert weltweit mit außergewöhnlich starker Förderung in der Gasdynamik entwickelt worden ist. Die Verwandtschaft der beiden Gebiete beruht darauf, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der Wellen nichtlineare Funktionen der Konzentrationen (in der Vielkomponentenchromatographie) bzw. der Gasdichte und des Gasdrucks (in der Gasdynamik) sind. Während die Nichtlinearitäten in der Chromatographie auf chemische Prozesse zurückgehen, basieren sie in der Strömungsmechanik kompressibler Fluide auf der physikalischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen in der Gasphase. Die mathematischen Gleichungen in beiden Gebieten sind äquivalent, und es sind diese Gleichungen, die in dem beantragten Projekt dazu benutzt werden, die Beziehung zwischen geochemischen Prozessen und Wellenverläufen aufzuzeigen.

Die Zusammenarbeit des Antragstellers und des Sachbearbeiters spiegelt diesen Sachverhalt wider. Der Sachbearbeiter bringt seine weitreichenden Kenntnisse im Bereich der Bodenphysik und -Chemie in das Projekt ein, während der Antragsteller über langjährige Erfahrung in der Entwicklung numerischer Verfahren für Strömungssimulationen verfügt.

Die Übereinstimmung der den beiden sonst sehr unterschiedlichen Gebieten zugrundeliegenden Mathematik verspricht einen effizienten und für beide Seiten äußerst fruchtbaren Erfahrungsaustausch. Der

Sachbearbeiter wird insbesondere Zugriff zu modernen numerischen Berechnungsverfahren erhalten, die er zur zuverlässigen Bearbeitung des Projektes benötigt. Langfristig könnte die Zusammenarbeit zur Entwicklung einer völlig neuen Klasse von Verfahren für die Simulation des Mehrkomponenten-Schadstofftransports in porösen Medien führen.

Interessante Verbindungen könnten sich im Verlauf der Forschungsarbeiten zum bereits in Bearbeitung befindlichen DFG-Projekt des Antragstellers KL 611/6-1 (Asymptotisch adaptive Verfahren zur Simulation von Mehrskalproblemen der Strömungsmechanik) ergeben. In diesem Projekt geht es um Strategien zur Einbindung asymptotischer Analyse in die Konstruktion numerischer Berechnungsverfahren. Für die hier zu untersuchenden Gleichungssysteme der Chromatographie gibt es offensichtlich singuläre Grenzregime, die in idealer Weise einer asymptotischen Analyse zugänglich sind. Eine Zusammenarbeit im Rahmen des hier beantragten Projekts mit dem o.a. Projekt KL 611/6-1 ist deshalb naheliegend.

#### 5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern

Die Arbeiten an diesem Thema wären ohne die zum Teil sehr enge Zusammenarbeit mit einer Reihe von Wissenschaftlern nicht möglich gewesen, die hier der Einfachheit halber alphabetisch und nach Fachgebieten geordnet aufgeführt werden:

Boden- und Geochemie:

- (\*) Dr. Michal Borkovec, Dr. Miroslav Cernik, Dr. Christa Bürgisser, Institut für terrestrische Ökologie, ETH, Zürich, Schweiz,
- (\*) Prof. Ulrich Förstner, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Technische Universität Hamburg,
- (\*) Prof. James O. Leckie, Environmental Science and Engineering, Stanford University, USA,
- (\*) Prof. George A. Parks, School of Earth Sciences, Stanford University, USA,
- (\*) Prof. Garrison Sposito, Dept. of Soil Science, University of California, Berkeley, USA.

Bodenkunde:

- (\*) Dr. Alexander Gröngöft, Institut für Bodenkunde, Universität, Hamburg.
- (\*) Dr. Christoph Hinz, Abteilung Bodenkunde, Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie, Universität Göttingen,
- (\*) Prof. William A. Jury, Dept. of Soil and Environmental Sciences, University of California, Riverside, USA.

Chemische Verfahrenstechnik:

- (\*) Dr. Klaus Johannsen, Technische Universität Hamburg-Harburg,
- (\*) Prof. Daniel Schweich, Laboratoire de Science du Genie Chimique, Universität, Nancy, Cedex, Frankreich.

Mathematik:

- (\*) Dr. Björn Engquist, Institute for Advanced Study, Princeton, USA,
- (\*) Dr. Jonathan Goodman, Courant Institute of Mathematical Sciences, New York, USA,
- (\*) Dr. Sabine Hengst, Institut für Angewandte Analysis und Stochastik, Berlin,
- (\*) Prof. Peter Knabner, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Erlangen-Nürnberg,
- (\*) Prof. Peter Lax, Courant Institute of Mathematical Sciences, New York, USA,
- (\*) Dr. Philippe LeFloch, Centre pour Mathematique Appliquee, Ecole Polytechnique, Palaiseau, Cedex, Frankreich,
- (\*) Dr. Anders Szepessy, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Schweden
- (\*) Dr. Zhouping Xin, Courant Institute of Mathematical Sciences, New York, USA.

Strömungsmechanik und Transportvorgänge:

- (\*) Dr. Rainer Helmig, Institut für Wasserbau, Universität, Stuttgart,
- (\*) Dr. Margot Isenbeck-Schröter, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen,
- (\*) Dr. Craig Novak, Fluid Flow and Transport, Sandia National Laboratory, Albuquerque, USA,
- (\*) Dr. Sjoerd E.A.T.M. van der Zee, Department of Soil and Plant Nutrition, Universität Wageningen, Niederlande.

Diese Zusammenarbeit wird im Rahmen des beantragten Projekts fortgesetzt.

#### 5.3 Apparative Ausstattung

Das Rechenzentrum der Bergischen Universität - GH Wuppertal stellt über Ethernet Rechner und Peripheriegeräte wie in der Abbildung dargestellt zur Verfügung.

#### 5.4 Laufende Mittel für Sachausgaben (in DM)

Kosten für Büromaterial und Kopien

500

### **5.5 Sonstige Voraussetzungen**

entfällt

## **6. Erklärungen**

### **6.1**

Es besteht keine thematische Beziehung zu einem an der Bergischen Universität installierten Sonderforschungsbereich.

### **6.2**

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn ich einen solchen Antrag stelle, werde ich die Deutsche Forschungsgemeinschaft unverzüglich benachrichtigen.

## **7. Unterschrift**

(Prof. Dr. -Ing. Rupert Klein)

## **8. Hinweise**

Der Vertrauensdozent der DFG an der Bergischen Universität, Prof. Dr. P.C. Müller, wurde von der Antragstellung unterrichtet.

