

# Modelluntersuchungen mit Spektraler Induzierter Polarisation an Mischungen von Sand und Aktivkohlen

Franz-Hubert Haegel<sup>1</sup>, Odilia Esser<sup>1</sup>, Nicolai D. Jablonowski<sup>2</sup>, Egon Zimmermann<sup>3</sup>, Andreas Linden<sup>1</sup>, Johan A. Huisman<sup>1</sup>, Harry Vereecken<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Bio- und Geowissenschaften, IBG-3 Agrosphäre, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

<sup>2</sup>Institut für Bio- und Geowissenschaften, IBG-2 Pflanzenwissenschaften, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

<sup>3</sup>Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

## Motivation

Die Anwendung von Biokohlen als Mittel zur Bodenverbesserung und zur langfristigen Fixierung von Kohlenstoff im Boden ist seit einigen Jahren Gegenstand intensiver Forschung [1]. Die Spektrale Induzierte Polarisation (SIP) und das darauf basierende bildgebende Verfahren der Elektrischen Impedanztomographie (EIT) könnten als skalenerübergreifende Methoden dazu beitragen, Biokohlen zu charakterisieren und zu lokalisieren sowie ihren Einfluss auf Prozesse im Boden zu untersuchen [2]. In diesem Beitrag werden systematische Messungen an Mischungen von Sand mit mehreren Aktivkohlen sowie vier Größenfraktionen einer kommerziellen Holzkohle vorgestellt. Sie sollen näheren Aufschluss über die Einflussgrößen geben, welche den Realteil  $\sigma'$  und den Imaginärteil  $\sigma''$  der komplexen elektrischen Leitfähigkeit von Sand-Kohlemischungen beeinflussen.

## Materialien

Als Matrix wurde ein feiner Sand (F36) mit einer Partikelgröße von 125 - 250  $\mu\text{m}$  (Mittelwert 160  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Dem Sand wurden 5 kommerzielle Aktivkohlen verschiedener Partikelgröße und 4 durch Siebung hergestellte Größenfraktionen einer kommerziellen Holzkohle zugemischt. Diese Mischungen wurden mit 4 mM NaCl-Lösung ( $\rho_w(20^\circ\text{C}) = 0,0433 \text{ S m}^{-1}$ ) gesättigt.

Aktivkohlen werden im Gegensatz zu Holzkohlen und Biokohlen durch unterschiedliche Prozesse modifiziert, die der Herstellung mittels Pyrolyse nachgeschaltet sind. Dadurch erfolgt insbesondere hinsichtlich der Zusammensetzung und der Erzeugung großer spezifischer Oberflächen eine Optimierung für die Anwendung. Aktivkohlen dienen im Wesentlichen als Adsorbentien und als Träger von Katalysatoren. Die Daten zu den Kohlen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Zuordnung und Eigenschaften der untersuchten Kohlen

Kohle	Abkürzung	Hersteller	Partikelgröße / $\mu\text{m}$	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Aktivkohle 1	AK-40	Fluka	$\leq 40$ (75 %)	913
Aktivkohle 2	AK-36-150	Sigma-Aldrich	36 - 150	1200
Aktivkohle 3	AK-150	Sigma-Aldrich	$\leq 150$	800
Aktivkohle 4	AK-300-500	Merck	300 - 500	1150
Aktivkohle 5	AK-2500	Merck	2500	1200
Holzkohle Fraktion 1	HK-100	proFagus	$< 100$	85
Holzkohle Fraktion 2	HK-100-500	proFagus	100 - 500	85
Holzkohle Fraktion 3	HK-500-1000	proFagus	500 - 1000	85
Holzkohle Fraktion 4	HK-1000-2000	proFagus	1000 - 2000	85

## Einfluss von Partikelgröße und spezifischer Oberfläche

In Abbildung 3a sind die Frequenzen der Maxima  $f_{\text{max}}$  gegen den mittleren Partikeldurchmesser  $d_m$  in einer doppellogarithmischen Darstellung aufgetragen. Für beide Kohlearten lässt sich eine Korrelation erkennen, allerdings für beide Kohlearten jeweils eine andere. Die Steigungen einer linearen Anpassung betragen -2,6 für die Aktivkohlen (Korrelation  $r^2 = 0,976$ ) und -2,8 (Korrelation  $r^2 = 0,957$ ). Der Betrag der Steigung ist somit in beiden Fällen größer als er für einen rein diffusiven Vorgang mit  $f_{\text{max}} \sim d_m^{-2}$  zu erwarten wäre.

In Abbildung 3b sind die Werte von  $\sigma''$  am Maximum gegen die spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  (bestimmt mit N<sub>2</sub>-BET) aufgetragen. Für die Holzkohlefraktionen mit einer deutlich niedrigeren spezifischen Oberfläche sind die Peaks niedriger als für die meisten Aktivkohlen, allerdings ist für die Aktivkohlen keine Korrelation zwischen spezifischer Oberfläche und  $\sigma''(f_{\text{max}})$  zu erkennen.

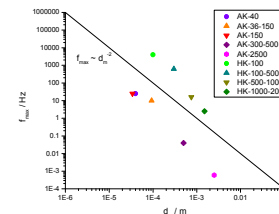


Abbildung 3a: Einfluss der Partikelgröße auf die Maxima

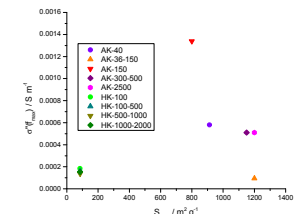


Abbildung 3b: Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Maxima

## SIP-Messungen an verschiedenen Kohlen

Die Abbildungen 1a und 1b sowie 2a und 2b zeigen jeweils den Realteil  $\sigma'$  (a) und Imaginärteil  $\sigma''$  (b) der elektrischen Leitfähigkeit für die Aktivkohlen (1) und die Holzkohlefraktionen (2). Der Massenanteil der Kohle beträgt 2 %. Die Werte von  $\sigma'$  und  $\sigma''$  unterscheiden sich für die Aktivkohlen zum Teil sehr drastisch, während sie für die Holzkohlefraktionen ähnlich sind. Für einige Aktivkohlen ist der Realteil der elektrischen Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen kleiner als derjenige des reinen Sandes. Dieses Verhalten wurde bei der Holzkohle wie auch bei anderen Biokohlen nicht gefunden [2]. Es ist wahrscheinlich eine Folge der Nachbehandlung der Aktivkohlen zur Entfernung von Ascheanteilen (z.B. durch Waschen mit Säuren).

Für  $\sigma''$  wurden bei allen Kohlen Peaks im Bereich von 0,1 mHz bis 45 kHz gefunden. Der Peak von AK-2500 liegt bei 0,6 mHz (nicht dargestellt in Abbildung 1b). Die Peaks der beiden feinsten Holzkohlefraktionen (HK-100 und HK-100-500) sind nur angedeutet (Abbildung 2b). Zur Bestimmung der Frequenzen der Maxima wurde deshalb aus dem Wert bei 45 kHz eine Kapazität C bestimmt und die Werte von  $2\pi fC$  für alle Spektren abgezogen (Entfernung von Kopplungseffekten und Prozessen wesentlich höherer Frequenz). Bei allen anderen Kohlen führte dies zu keiner Änderung der Frequenzen am Maximum. Für die beiden Holzkohlefraktionen kann dies gegebenenfalls zu kleine Frequenzen und Peakhöhen ergeben, wenn zu viel abgezogen wird.

## Untersuchung des Einflusses der Konzentration

Für die Aktivkohle AK-40 wurden Messungen mit verschiedenen Massenanteilen der Kohle in Sand-Kohle-Mischungen durchgeführt. Der Realteil der Leitfähigkeit (Abbildungen 4a) zeigt ein komplexes Verhalten, das noch näher untersucht werden muss. Für den Imaginärteil der elektrischen Leitfähigkeit findet man im Bereich der Peakmaxima eine kontinuierliche Zunahme mit dem Kohlegehalt (Abbildungen 4b). Eine genauere Betrachtung der Werte von  $\sigma'$  bei verschiedenen Frequenzen zeigt jedoch ein differenziertes Verhalten (Abbildung 5 a). Während bei 10 Hz eine sehr gute lineare Anpassung möglich ist (Korrelation  $r^2 = 0,999$ ), weichen die Werte ab etwa 4 % Kohlegehalt bei niedrigen Frequenzen nach unten und bei hohen Frequenzen nach oben ab (Abbildung 5a). Das qualitative Verhalten ist unabhängig von einer Korrektur für Kopplungseffekte. Es deutet darauf hin, dass ein Anteil des Signals nicht linear mit dem Kohlegehalt zunimmt.

Dieses nichtlineare Verhalten zeigt sich auch in der Abhängigkeit der Frequenzmaxima vom Kohlegehalt (Abbildung 5b). Für Kohlegehalte zwischen 1 und 8 % ändern sich die Frequenzen der Maxima um mehr als eine Größenordnung, besonders stark aber zwischen 3 und 4 %. Bei diesen Kohlegehalten kann der Volumenanteil der Kohlen bereits bei bis zu 20 % liegen und man nähert sich dem Bereich der Perkolation.

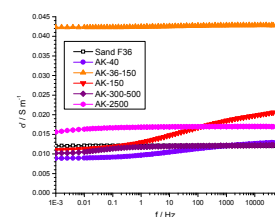


Abbildung 1a: Realteil der Leitfähigkeit der Aktivkohlen

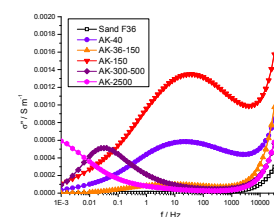


Abbildung 1b: Imaginärteil der Leitfähigkeit der Aktivkohlen

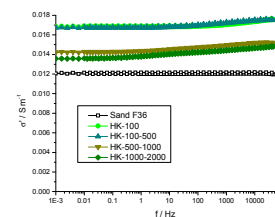


Abbildung 2a: Realteil der Leitfähigkeit der Holzkohlefraktionen

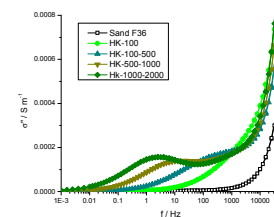


Abbildung 2b: Imaginärteil der Leitfähigkeit der Holzkohlefraktionen

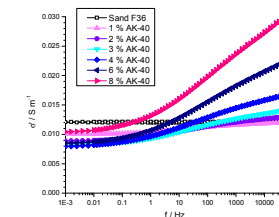


Abbildung 4a: Realteil der Leitfähigkeit von AK-40 bei verschiedenen Kohlegehalten

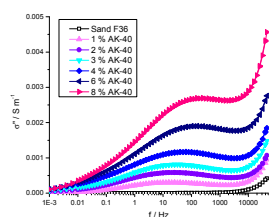


Abbildung 4b: Imaginärteil der Leitfähigkeit von AK-40 bei verschiedenen Kohlegehalten

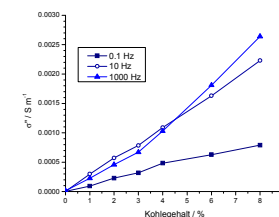


Abbildung 5a: Imaginärteil der Leitfähigkeit als Funktion des Kohlegehalts für AK-40

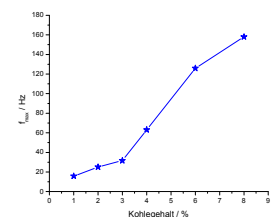


Abbildung 5b: Frequenzmaximum als Funktion des Kohlegehalts für AK-40

## Literatur

[1] Gang Xu, Yingchun Lv, Junna Sun, Hongbo Shao, Linlin Wei. Recent Advances in Biochar Applications in Agricultural Soils: Benefits and Environmental Implications. Clean - Soil, Air, Water 2012, 40(10), 1093-1098, DOI: 10.1002/clen.201100738

[2] Franz-Hubert Haegel, Egon Zimmermann, Nicolai D. Jablonowski, Odilia Esser, Johan A. Huisman, Harry Vereecken. Application of Spectral Induced Polarization and Electrical Impedance Tomography on mixtures of Biochars and Active Carbons with Sand. Proc. Symp. Appl. Geophys. Eng. Environ. Probl. 2012, vol. 25, 198, DOI: 10.4133/1.47218831

## Schlussfolgerung und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass weitere Eigenschaften der Kohlen die Spektren der komplexen elektrischen Leitfähigkeit beeinflussen. Insbesondere dürften die Oberflächenladung der Kohlen und ihr Redox-Verhalten einen Einfluss auf Real- und Imaginärteil der elektrischen Leitfähigkeit haben. Entsprechende Messungen zur Bestimmung dieser Parameter sind in Vorbereitung. Außerdem soll die ungewöhnliche Konzentrationsabhängigkeit noch für weitere Kohlen untersucht werden, um zu klären, ob es sich um ein generelles Phänomen handelt.