

TELMA	Band 48	Seite 89 - 100	16 Abb.	Hannover, November 2018
-------	---------	----------------	---------	-------------------------

Oberflächenstruktur von Torf und Wasserbewegung auf der Oberfläche*

Surface structure of peat and water motion at the surface

ERICH ROBENS, JULIA WENZIG, KLAUS K. UNGER und
KERSTIN NEEB

Zusammenfassung

Moorflächen sind auf den Kontinenten überall vorhanden. Aus Mooren lässt sich durch Entwässerung und Trocknung leicht der hochporöse Torf gewinnen. Torf ist ein natürliches und ungiftiges Rohmaterial, das wegen seiner variablen Struktur gegenüber Wasser außergewöhnliches adsorptives Verhalten zeigt. Dennoch wird Torf industriell nur bescheiden genutzt. Allerdings hinterlässt der Tagebau ausgetorfte Landschaften, die renaturiert werden müssen, weil Torf nur sehr langsam nachwächst. In dem vorliegenden Artikel wird über mikroskopische und gravimetrische Untersuchungen der Torfoberfläche berichtet. Sie hatten das Ziel, Benetzungsvorgänge zu optimieren, neue Anwendungen zu finden und bestehende zu verbessern. Es wurden ausgedehnte fraktale Bereiche gefunden. Die Benetzung ließ sich durch Zugabe von Tensiden beschleunigen.

Abstract

Moor is distributed everywhere at the continents. By drying of moor highly porous peat may be developed. Peat is a natural innocuous raw material which can be easily quarried. However, overcast mining leaves behind emptied out ground. This should be renaturalised, because moor grows very slowly. Nevertheless peat is used seldom in industry. Water exhibits unusual adsorptive behaviour in contact with the peat surface. The microstructure of peat was investigated by means of microscopy and gravimetry with the aim to find new applications und to improve wetting. The surface exhibits large fractal regions. Using tensides water wetting may be speeded up.

* Eine Kurzfassung wurde als Poster beim XVIII. Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen und porösen Festkörpern, 8.-9.11.2016 in Bad Soden präsentiert.

1. Einleitung

Etwa 3 % der Kontinente sind mit Mooren bedeckt (Abb. 1-6). Nur in Heilbädern wird Moor direkt genutzt. Für diese und andere Verwendungen wird Moor entwässert. Nach der Freilegung und Trocknung kann Torf genutzt werden. Trotz der einfachen Möglichkeit der Gewinnung wird Torf als stark poröses und ungiftiges Rohmaterial nur bescheiden genutzt. Der Tagebau hinterlässt ausgetorfte Gelände, das renaturiert werden sollte, weil Torf nur sehr langsam nachwächst.



Abb. 1: Torfmoos
Sphagnum moss (Quelle: https://www.sphagnum-shop.com/images/product_images/thumbnaill_images/sphagnummooslebens.jpg)



Abb. 2: Getrocknete Sphagnumpflanzen; abgestorbene Torfmoosteilchen, die überwiegend aus Zellulose bestehen (Foto: E. Robens)
Dried sphagnum plants, consisting mostly of celluloses

Mit *Sphagnum* (Torfmoos) wird eine Gattung mit etwa 120 Arten bezeichnet (Abb. 1 und Abb. 2). Torfmoose sind in einigen Ländern als gefährdet geschützt. In Schutzgebieten, u.a. in Naturparks, stehen Moorflächen mit Torfmoosen unter besonderem Schutz (Abb. 3 - Abb. 6) (NEEB 2012). Die einzelnen Torfmoos-Pflanzen bestehen aus einem bis zu 1,2 mm dicken und bis 25 cm langen Stämmchen mit Büscheln gespreizter oder hängender Zweige, die zentimeterlange lebende und tote Blätter tragen. Die Stammspitze ist dicht bedeckt mit jungen Zweigen (Abb. 1). Die Blätter bestehen entweder aus schmalen, grünen lebenden oder großen, toten Zellen.

Ziel der Untersuchung des Porensystems von Torf war die Steuerung der Wasseraufnahme, -haltung und -abgabe, die Erschließung neuer Anwendungen und die Gewinnung von Daten zur Suche nach Ersatzstoffen. Der Bericht enthält Ergebnisse von Untersuchungen des Battelle-Instituts e.V. Frankfurt am Main für den Torfstreuverband Oldenburg (HAMPEL



Abb. 3 - 6: Naturpark „Rotes Moor“, Rhön (Foto: E. Robens)
 Natural geographic park „Rotes Moor“, Rhön (Germany)

et al. 1973), der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (NEIMARK 1991, NEIMARK et al. 1994, ROBENS et al. 1994), von Surface labs, Friedrichsdorf (ROBENS & ROBENS 1991, ROBENS & WENZIG 1996, NEEB 2010, NEEB 2012) und der Justus-Liebig-Universität, Gießen.

2. Methode

Untersucht wurde handelsüblicher, gering zersetzter *Sphagnum*-Torf (Abb. 2) bei Temperaturen zwischen 295 und 77 K.

Folgende Apparaturen und Hilfsmittel standen uns zur Verfügung: Licht- und Elektronenmikroskope, thermogravimetrische Messgeräte mit Widerstandsöfen, Kälteaggregate/Flüssiggas, Mikrowellenheizung, mechanische Neigungswaage und elektronische Sartorius-Vakuumwaage sowie eine Apparatur zur Standard-Kontaktporosimetrie.

Es wurden gravimetrische und volumetrische Wasseradsorptionsmessungen (GAL 1967) vorgenommen.

Für die Untersuchungen mit der Methode der Standard-Kontaktporosimetrie wurden Serien befeuchteter Proben in einer Vakuumzelle mit standardisiert befeuchtetem porösen Material in Kontakt gebracht und die Gewichtsänderung gemessen (VOLFKOVICH et al. 1981, NEIMARK 1991).

Experimente über die Befeuchtung, Immersion und Trocknung wurden mit einer Neigungswaage (ROBENS et al. 2014) mit 100 g schweren Proben (m = Trockenmasse, m_a = adsorbierte Masse) bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt.

Für die mikroskopischen Untersuchungen wurden Proben in Wasser immergiert (Abb. 10 und Abb. 11).

Ferner wurden Sorptionsmessungen an 15 bis 40 mg schweren Proben mit Hilfe einer Sartorius-Vakuumwaage nach GAST (GAST 1964, ROBENS et al. 2014) vorgenommen. Der Wasserdampfdruck wurde mit einem thermostatisierten Wasserbehälter eingestellt (Abb. 13).

Es wurden weiter die temperaturabhängige Auf- und Abgabe von Wasser in den Poren sowie die Fraktalität der Wasserisothermen bei 295 K untersucht. Der Wasserdampfdruck wurde mit einem thermostatisierten Wasserbehälter eingestellt (Abb. 13).

3. Ergebnisse

Optische Inspektion

Im Licht- und Elektronenmikroskop zeigte sich die Original-Zellstruktur der Pflanzen mit Höhlungen von 10 - 200 μm Durchmesser, die durch Löcher in den Zellwänden miteinander und nach außen hin verbunden sind (Abb. 7 bis 9).

Es wurden Randwinkel zwischen 80° und 120° durch die flüssige Phase gemessen. Nach Zugabe eines Tensids geht der Randwinkel auf weniger als 20° zurück und die in den Hohlräumen gespeicherte Luft entweicht. Nur wenige Luftblasen haften an (Abb. 10 und Abb. 11).

Gravimetrische Untersuchung

Nach Immersion des getrockneten Torfs steigt die Masse der Probe zunächst steil an und danach folgt ein langsamer weiterer Anstieg (Kurve a, Abb. 12). Immersion oder Trocknung, ausgehend von einem mittleren Wassergehalt, wie er in handelsüblich gelagertem

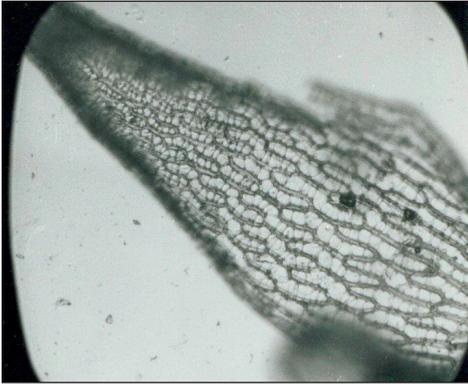


Abb. 7: Blattzellnetz eines Sphagnumblatts. Vergrößerung 200fach (Foto: E. Robens)
Cells in a sphagnum moss leaf, magnified 200 times



Abb. 8: Poren in der Blattoberfläche. Vergrößerung 400fach (Foto: E. Robens)
Pores in the surface of a sphagnum moss leaf, magnified 400 times

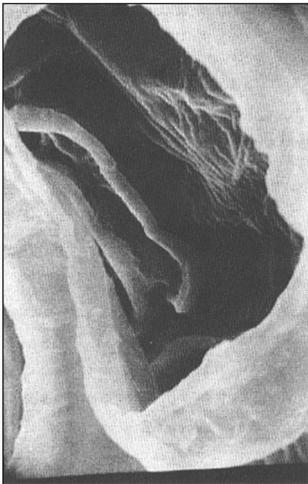


Abb. 9: Poren in der Blattoberfläche. Vergrößerung 8000fach (Foto: E. Robens)
Pores in the surface of a moss leaf, magnified 8000 times

Torf vorliegt, führt zu einem langsamen Anstieg bzw. Abfall der Masse (Kurven b, c). Beim Trocknen des vollständig durchfeuchteten Torfs erfolgt zunächst eine schnelle Masseabnahme durch Abtropfen des zwischen den Aggregaten haftenden Wassers (Kurve d, Abb. 12). Nach einem langsamen Abfall der Kurve folgt ein fast horizontaler Verlauf, der eine sehr lange Wasserspeicherung anzeigt.

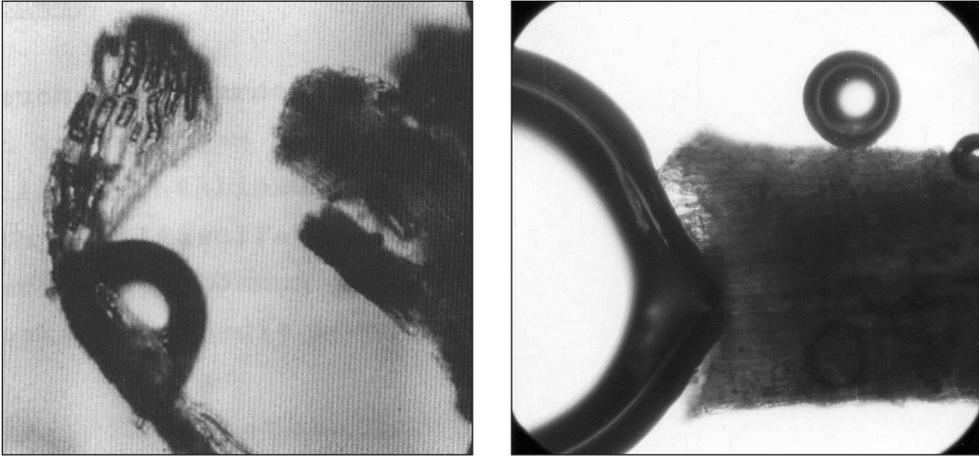


Abb. 10 - 11: Luftblasen an Torf in Wasser (Foto: E. Robens)
Air bubbles at peat in water

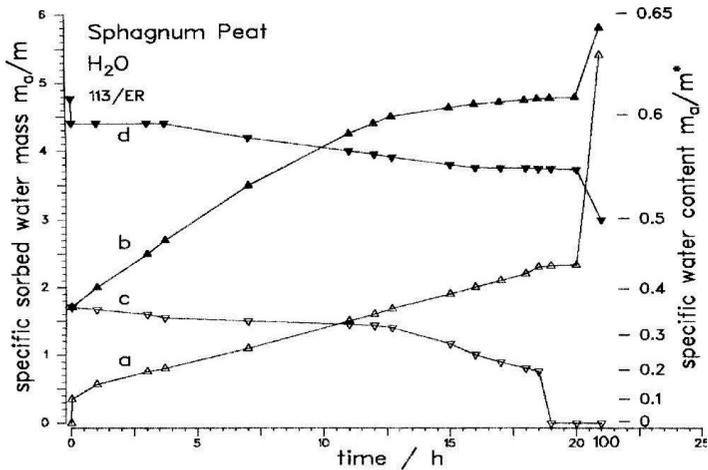


Abb. 12: Befeuchtung und Trocknung von Sphagnum-Torf. In der Zeitskala ist ein Wechsel bei 20 h
Wetting and drying of sphagnum peat. In the time scale a change is made at 20 h

In Abbildung 14 sind Thermogramme wiedergegeben. Der erste steile Rückgang der Probenmasse entsteht durch Wasserabgabe aus den Zwischenräumen der Aggregate. Bis zu 220 °C erfolgt nur ein unbedeutender Masseverlust. Bei höheren Temperaturen beginnt eine Zersetzung des Materials mit kontinuierlicher Masseabnahme. Es zeigt sich, dass die Trocknung stark vom Luftdruck abhängt. Bei Zimmertemperatur und einem Druck ober-

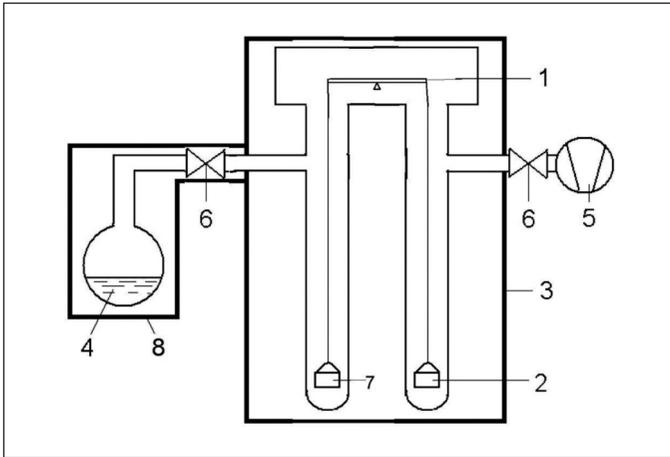


Abb. 13: Schematische Anordnung der Apparatur mit Gastscher Mikrowaage (1 Waage, 2 Waagschale mit Probe, 3 Wärmeisolierung, 4 Wasser, 5 Vakuumpumpsatz aus Turbomolekularpumpe + Drehschieberpumpe, 6 Ventil, 7 Waagschale mit Gegengewicht, 8 Thermostat)
 Sketch of an apparatus with gast microbalance. (1 balance, 2 scale, 3 heat insulation, 4 water, 5 vacuum aggregate with turbo molecular pump + rotary vane pump, 6 valve, 7 scale with counterweight., 8 thermostat)

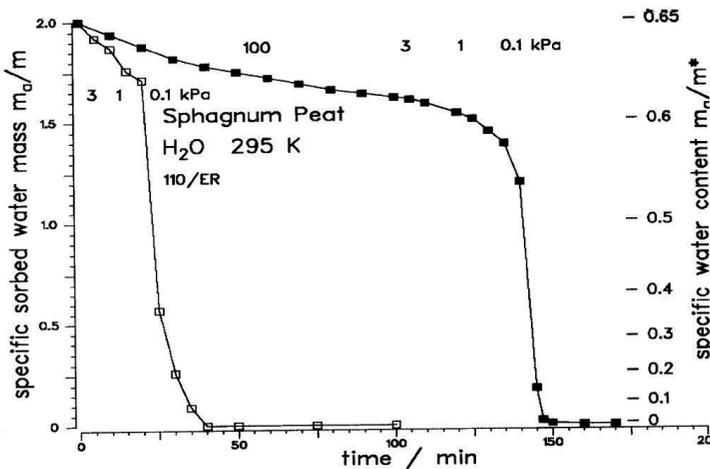


Abb. 14: Thermogramm von Torf
 Thermograms of peat

halb 100 Pa dauert die Trocknung Stunden. Bereits unter mäßigem Vakuum ist die Probe in wenigen Minuten vollständig trocken. Bei der Behandlung mit Temperaturen bis 220 °C konnte unter dem Lichtmikroskop keine Veränderung der Struktur festgestellt werden.

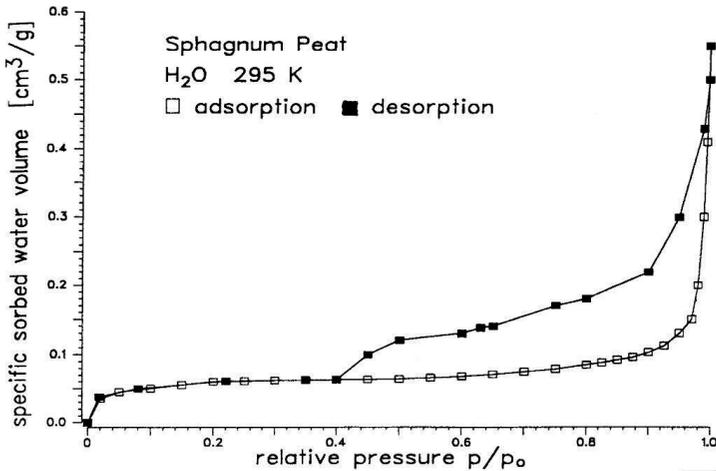


Abb. 15: Wasseradsorption □ - und Desorption ■ in Abhängigkeit vom Dampfdruck bei Raumtemperatur.
Water adsorption □ - and desorption ■ in dependence of the water pressure at room temperature.

Abbildung 15 zeigt eine schrittweise gemessene Wasseradsorptions- und Desorptionsisotherme bei Zimmertemperatur. Gleichgewicht wurde bei jeder Druckerhöhung (Adsorptionsschritt) innerhalb von 15 bis 30 min erreicht; bei Druckerniedrigung (Desorptionsschritt) dauerte die Gleichgewichtseinstellung 30 bis 60 min. Die Isotherme entspricht den Typen H3/H4 der IUPAC Klassifikation (SING et al. 1985), die typisch für benetzende Substrate (Randwinkel $< 90^\circ$) sind. Im unteren Verlauf ist die Isotherme reversibel. Oberhalb des Relativdrucks 0,4 besteht zwischen Adsorptions- und Desorptionsast eine Hysterese, wie sie durch Meso- und Makroporen und/oder durch Quellen deren Porenwände entsteht (WILLEMS et al. 1989). Der Hysteresebereich entspricht einer Region thermodynamischer Unstabilität (MIKHAIL & ROBENS 1983): Wenn während der Messung des Desorptionsastes der Wasserdampfdruck wieder erhöht wird, bleibt die adsorbierte Masse konstant und ein Wert innerhalb der Hystereseschleife stellt sich ein. Dies korreliert mit der sehr langsamen Feuchteänderung von im Freien gelagertem Torf.

Zwei Wasseraustauschmechanismen lassen sich unterscheiden. An der Oberfläche und in kleinen Poren: Sorption aus der Dampfphase und Füllung größerer Hohlräume aus der flüssigen Phase.

Dem entsprechen zwei ausgedehnte fraktale Bereiche der Selbstähnlichkeit bezüglich der Porengröße. Der quellende Torf weist einen außergewöhnlich großen Bereich selbstähnlicher Oberflächenstrukturen über mindestens vier dezimale Größenordnungen von 1 bis 10 μm auf. Zwei Bereiche der Oberflächenfraktalität mit $d_{fs} \approx 2,55$ im Bereich 1,5 - 80 nm und $d_{fs} \approx 2,42$ im Bereich 0,25 - 9 μm wurden ermittelt (Abb. 16). Die Fraktalität kennzeichnet eine stetige Rauheit der gequollenen Struktur und diese begünstigt die Bildung eines Kondensats aus adsorbiertem Wasser.

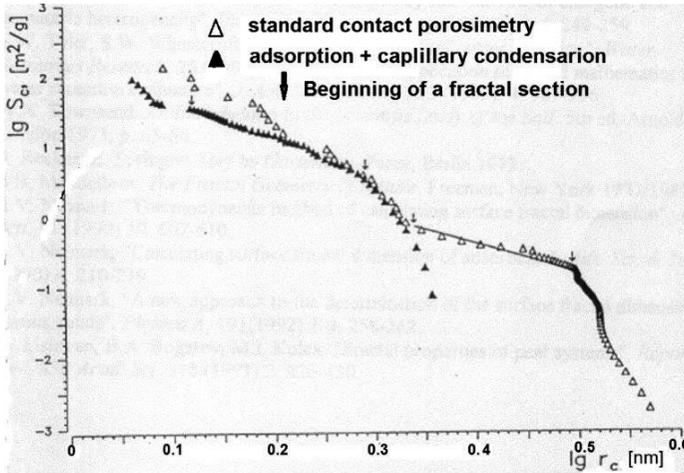


Abb. 16: Berechnung der Fraktalität von Rotem Moos. (Abhängigkeit der adsorbierten Oberflächengröße für Wasser S [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$] gegen den Radius des Meniskus r_c [\AA] in doppel-logarithmischen Koordinaten (1 Δ Standardkontakt- Porosimetrie, Imprägnierung) 2 \blacktriangle - Adsorption, Kapillarkondensation). Zwei Bereiche der Fraktalität, durch Pfeile \downarrow markiert, lassen sich unterscheiden. Der erste Bereich $1,5 \text{ nm} < r_c < 80 \text{ nm}$, ist charakterisiert durch die Fraktaldimension $d_{fs} = 2,55 \pm 0,01$, der zweite Bereich $0,25 \mu\text{m} < r_c < 9 \mu\text{m}$ durch die Fraktaldimension $d_{fs} = 2,42 \pm 0,03$) Calculation of the fractality of Red Moss. (Calculation of the surface fractal dimension d_{fs} : dependence of the adsorbed water surface area S [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$] versus the radius of curvature of meniscus r_c [\AA] in double logarithmic co-ordinates (1 Δ - standard contact porosimetry, impregnation, 2- \blacktriangle adsorption, capillary condensation). Two regions of fractality, marked by arrows \downarrow , can be identified. The first region, $1,5 \text{ nm} < r_c < 80 \text{ nm}$, is characterised by the fractal dimension $d_{fs} = 2,55 \pm 0,01$, and the second $0,25 \mu\text{m} < r_c < 9 \mu\text{m}$ by the fractal dimension $d_{fs} = 2,42 \pm 0,03$.)

3. Schlussfolgerungen

Die Quellbarkeit der Wände großer Poren zusammen mit der weitgehend erhaltenen Zellstruktur der Moospflanze mit großen Hohlräumen in Torf ergibt eine extreme Speicherefähigkeit für Wasser. Fraktalsysteme von Poren über ausgedehnte Größenbereiche erlauben eine konstante Speicher- und Abgabefähigkeit bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen. Durch Reduzierung des Luftdrucks wird die Trocknung schneller und effektiver. Imprägnierung des Torfs mit einem Tensid oder Zugabe des Tensids zum Wasser beschleunigt die Durchfeuchtung auf weniger als eine Stunde.

4. Literaturverzeichnis

- GAL, S. (1967): Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen; Berlin (Springer).
- GAST, T. (1964): Elektronische Wägung. – Int. Elektronische Rundschau **18** (6): 317-322.
- HAMPEL, J. et al. (1973). Forschungs- und Entwicklungsarbeiten über die Verbesserung der Benetzungseigenschaften von Torf für gärtnerische Zwecke. – Bericht des Battelle-Instituts e.V.; Frankfurt am Main.
- MIKHAIL, R. S. & E. ROBENS (1983). Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces; Chichester (Wiley).
- NEEB, K. (2010): Exkursionen zwischen Instruktion und Konstruktion. Potenzial und Grenzen einer kognitivistischen und konstruktivistischen Exkursionsdidaktik für die Schule; Gießen, Justus-Liebig-Universität, Naturwissenschaftliche Fakultät.
- NEEB, K. (2012): Geographische Exkursionen im Fokus empirischer Forschung: Analyse von Lernprozessen und Lernqualitäten kognitivistisch und konstruktivistisch konzeptionierter Schülerexkursionen; Gießen, Selbstverlag des Hochschulverbandes für Geographie und ihre Didaktik.
- NEIMARK, A. V. (1991): Fractal properties of peat. – Adsorption Science and Technology **7**: 210-219.
- NEIMARK, A. V. et al. (1994): Self Similarity in Swelling Systems: Fractal Properties of Peat. – Fractals **2**(1): 45-52.
- ROBENS, E. et al. (2014): Balances – Instruments, Manufacturers, History; Heidelberg (Springer).
- ROBENS, E. et al. (1994): Gravimetric investigation of peat and calculation of the fractal dimension. Microbalance Techniques J. U. Keller and E. Robens. – Brentwood Multi-Science Publishing: 185-192.
- ROBENS, E. & ROBENS, J. (1991): Peat as water storing soil conditioner. – 24. International Conference on Vacuum Microbalance Techniques; M. Jemal. Hammamet, Tunisia, University of Tunis.
- ROBENS, E. & WENZIG, J. (1996): Water storing and releasing properties of peat. – International Peat Journal **6**: 88-100.
- SING, K. S. W. et al. (1985): Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. (IUPAC recommendations). – Pure & Appl. Chemistry **57**(4): 603-619.
- VOLFKOVICH, Y. M. et al. (1981): Techniques of standard porosimetry, and possible areas of their use in electrochemistry (Review). – Soviet Electrochemistry **16**(11): 1325-1353.
- WILLEMS, H. H. et al. (1989): Suggestion for pore models on the basis of gravimetric sorption experiments." – Thermochemica Acta **152**: 135-144.

Anschriften der Verfasser:

Ing. E. Robens, hon. prof. UMCS
Schlesierstraße 5
D-61381 Friedrichsdorf
vormals Battelle-Institut e.V. Frankfurt am Main
E-Mail: erich.robens@t-online.de

Dipl.-ing.agr. J. Wenzig (*vormals* J. Robens)
Studentenweg 2
D-61381 Friedrichsdorf
vormals Institut für Landtechnik der Justus-Liebig-Universität, Gießen
E-Mail: juliawz@t-online.de

Prof. Dr. K. K. Unger
Am Alten Berg 40
D-64342 Seeheim-Malchen
vormals Leiter des Instituts für Anorganische Chemie und
Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
E-Mail: k.k.unger@web.de

Dr. K. Hepp (*vormals* K. Neeb)
Hügelstraße 30
D-65779 Kelkheim
E-Mail: k.hepp26@gmx.de

Manuskript eingegangen am 25. Juli 2017

