

Bild: ©sommai, © K.-U. Häßler, stock.adobe.com | MJ GotzelHorn.



1 Aktivkohle gilt als vielversprechendes Adsorptionsmaterial, um anthropogene Stressoren in einer vierten Reinigungsstufe aus Abwasser zu entfernen. Doch stößt auch sie irgendwo an Grenzen?

Kohle am Limit

Quo vadis Spurenstoffelimination mittels Aktivkohlen // Aktivkohle gilt in der Abwasserreinigung als vielversprechendes Adsorptionsmaterial für eine vierte Reinigungsstufe. Teil 1 unserer Artikelserie lieferte eine Übersicht über den Stand der Technik. Teil 2 befasst sich nun damit, was Aktivkohle im Abwasserreinigungsprozess nicht leisten kann.

MAIK RUDLOFF*, ADRIAN FRANK HERBERT, BENEDIKT NEY*** UND KATRIN SCHUHEN ET AL.***

Anthropogene Spurenstoffe wie Medikamenten- und Pflanzenschutzmittelrückstände oder aber Mikroplastik stellen Kläranlagen vor große Herausforderungen. Ein vierstufiges Reinigungsverfahren ist derzeit ein viel diskutiertes Thema und soll unser Trinkwasser sauberer machen. Doch welche Filtermaterialien und -verfahren sind wirklich geeignet, um möglichst alle potenziell schäd-

lichen Stoffe, vollumfänglich aus dem Abwasser zu entfernen? Aktivkohle gilt als vielversprechendes Adsorptionsmaterial für eine vierte Reinigungsstufe. Doch stößt auch sie irgendwo an ihre Grenzen? Eindeutig ja, wie die folgenden Erläuterungen zeigen.

Entfernung von Mikroplastik aufwändig und suboptimal

Wasserunlösliche inerte organisch-chemische Verbindungen wie Mikroplastik oder hochviskose Oligomere können nicht innerhalb der vierten Reinigungsstufe einer Kläranlage durch Aktivkohleeinsatz eli-

miniert werden. Diese synthetisch hergestellten, organisch-chemischen Makromoleküle zeichnen sich dadurch aus, dass sie keine oder eine nur sehr langsame chemische Reaktion/Degradation eingehen. Es handelt sich um Polymere, denen oftmals eine Vielzahl an Additiven (z.B. Flammschutzmittel, UV-Ad-

*M. Rudloff, A. F. Herbert, P. Bimmler, M. Strozynska, C. Hiller, Jun.-Prof. K. Schuhen: Universität Koblenz-Landau, Inst. f. Umweltwissenschaften, 76829 Landau i. d. Pfalz, E-Mail: schuhen@wasserreinull.de

**A. F. Herbert, P. Bimmler: abcr GmbH, 76187 Karlsruhe

***B. Ney, N. Poppelreiter: Zahnen Technik GmbH, 54687 Arzfeld

sorber, Weichmacher, etc.) zugesetzt werden, um ihre Eigenschaften zu verbessern [45, 46]. Durch die grundlegend verschiedenen physikochemischen Eigenschaften gegenüber gelösten organisch-chemischen oder anorganisch-chemischen Stressoren ist bei der Elimination von Mikroplastikstoffen gegenüber der Elimination von gelösten Spurenstoffen ein Einsatz von Aktivkohle ausgeschlossen.

Aktuell werden zur Entfernung von Mikroplastik nur sehr kostenintensive und für den Abwasserbereich ineffiziente Verfahren wie Mikro-, Nano- und Ultrafiltration oder Umkehrosmoseverfahren eingesetzt [47]. Diese können bisher eine geringfügige Partikelabscheidung gewährleisten (s. Tabelle 1), jedoch ist diese limitiert. Mikro- und Ultrafiltration können u. a. keine Nähr- und Spurenstoffe wie Sulfate, Chloride, Nitrate, Pestizide oder Huminstoffe zurückhalten. Nanofiltration und Umkehrosmose können diese entfernen, sind aber bei einer „Dead-End-Filtration“ zu schnell mit einer Deckschicht aus weiteren Schmutzpartikeln belegt und benötigen häufige Reinigungs- und Spülintervalle. Die Methode der „Cross-Flow Filtration“ stellt eine Alternative dar, birgt jedoch eine höhere Gefahr der Ausspülung von zurückgehaltenen Stoffen als die Dead-End-Methode. Weiterer Faktor ist die bauliche bzw. räumliche Kapazität sowie Investitions- und Wartungskosten. Nur durch Kombination von Membranfiltration und weiteren Verfahrensschritten werden ausreichende Lauf- und Eliminationsleistungen erhalten.

Mittels Filtrationsverfahren z. B. Tuchfiltersysteme in der Kläranlage Oldenburg ist es möglich, 97% der Gesamtbelastung zu reduzieren (von 1131 auf 29 Mikroplastikpartikel und Fasern 1/m³) und einen Rückhalt von Kunststoff-Partikeln bis zu einer gewissen Größe (abhängig vom Porendurchmesser) zu gewährleisten [48]. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Filter schnell verstopfen können, weshalb ein Rückspülen notwendig ist und somit der Reinigungsprozess unterbrochen werden muss. Durch mechanische Beanspruchung der Tuchfilter werden zudem zusätzliche Mikroplastikpartikel/-fasern gene-

Tabelle 1: Übersicht über die Betriebsdaten und Einsatzbereiche unterschiedlicher Membranverfahren (modifiziert nach Fritsch et al. und Rummler et al.) [20, 47]

Membrantyp	Mikrofiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Umkehrosmose
Betriebsdaten				
Betriebsdruck	0,1 - 3 bar (transmembran)	0,5 - 1 bar (transmembran)	2 - 40 bar (transmembran)	5 - 70 bar (in Sonderfällen 120 bar)
Trenngrenze	Feststoffe > 0,1 µm	Kolloidale gelöste Stoffe 20 000 - 200 000 Dalton Feststoffe > 5 nm	gelöste Stoffe 200 - 20 000 Dalton Feststoffe > 1 nm	gelöste Stoffe < 200 Dalton
Trennmechanismus	Siebung ggf. deckschichtkontrolliert	Siebung ggf. deckschichtkontrolliert	Löslichkeit/Diffusion/Ladung (Ionenselektivität)	Löslichkeit/Diffusion
Einsatzbereiche (+++ vollständiger Rückhalt bis - geringer/kein Rückhalt)				
Pestizide	-	-	++	++
Huminstoffe	-	-	++	++
Partikel (1 - 100 µm)	+++	+++	Vorbehandlung erforderlich	Vorbehandlung erforderlich
Sulfat	-	-	++	++
Chlorid	-	-	+	++
Nitrat	-	-	+	++

riert, die eine so genannte Sekundärquelle darstellen.

Limitationen auch bei poly- & perfluorierten Verbindungen

Betrachtet man die Adsorptionsraten reaktiver organisch-chemischer Verbindungen wie Organofluor- und Organophosphorverbindungen, so zeigt Aktivkohle ebenfalls Limitationen in der Aufnahmekapazität. Die auch als poly- und perfluorierte Verbindungen bezeichnete Stoffklasse umfasst aktuell ca. 3000 synthetische Organofluorverbindungen, deren Kohlenstoffketten teilweise oder komplett fluoriert sind [22, 49]. Sie sind als persistente, bioakkumulative und toxische Stoffe (PBT) deklariert, gelten als reproduktionstoxisch und fördern die Bildung von u. a. Leber- und Bauchspeicheldrüsentumoren [22]. PFC können durch ihren anthropogenen Ursprung aufgrund fehlender biologischer Mechanismen in der Natur nicht abgebaut, sondern nur in andere PFC transformiert werden [22, 50, 51]. Obwohl bereits 2006 in einem Artikel von A. Schäfer auf die Ineffizienzen und mangelnden Reduktionsleistungen von Aktivkohlefiltern gegenüber PFC in der Was-

seraufbereitung hingewiesen wurde, wird nach wie vor bei der Behandlung von PFC-kontaminierten Sicker- und Brunnenwasser Aktivkohle eingesetzt [21, 22, 52-54].

Bei dem Einsatz von Granulierter Aktivkohle (GAK) in Trinkwasseraufbereitungsanlagen wurde aufgrund von Desorptionsreaktionen eine hohe Varianz in den Reduktionsraten erhalten. Diese reichen von -220 bis 5% für Perfluorooctansäure (PFOA) und -185 bis 98% für Perfluorsulfonsäure (PFOS), den am häufigsten hergestellten PFC-Vertretern [55-58]. Verschiedene Arbeitsgruppen wiesen nach, dass die strukturellen Eigenschaften von PFC z. B. die Kettenlänge oder der Verzweigungsgrad der Verbindungen die Adsorptionsfähigkeiten von Aktivkohle gegenüber PFC senken. Kurzkettige PFC wie Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) oder Perfluorbutansäure (PFBA) sind beispielsweise wesentlich mobiler als langkettige Vertreter und adsorbieren fast gar nicht an Aktivkohle [12, 55, 59]. Weiterhin ist bekannt, dass verzweigte Verbindungen schlechter als ihre linearen Isomere aus dem kontaminierten Wasser entfernt werden [55]. Anorganische Substanzen sowie organische Verbindungen mit

LP Tipp+
mehr zum Thema:

- Mehr zu diesem Thema sowie die Quellenangaben zum Text finden Sie unter den Stichworten **„Abwasserreinigung Aktivkohle“** auf www.laborpraxis.de.
- Im dritten Teil dieser **Artikelerie** stellen wir Ihnen einen alternativen Ansatz für eine ganzheitliche Spurenstoffelimination vor. (s. LP 7-8/2018).

einem Molekulargewicht < 1000 g/mol senken zusätzlich die Adsorptionskapazität von Aktivkohlen gegenüber PFC [41, 58, 60].

Glyphosat & Co.: Organisch-chemische P-Verbindungen

In der Stoffklasse der organisch-chemischen Phosphorverbindungen werden Phosphinate, Phosphonate und Phosphatester zusammengefasst [61]. Steigende Produktion und Anwendung von Pestiziden (u.a. Thiophosphate und Monophosphonate), Komplexbildnern (Polyphosphonate), Weichmachern und Flammschutzmitteln (Triphosphatester) führen zu teils ubiquitärer Präsenz in der Umwelt. Sie sind sowohl in natürlichen Gewässern, als auch in Abwasserströmen nachgewiesen worden [62-64]. Direkte und indirekte ökotoxikologische Risiken für die aquatische Flora und Fauna sind vor allem in den Bereichen stromabwärts der Vorfluter zu erwarten, da hier die Exposition am höchsten ist [62, 65-67]. Bekanntester Vertreter der organischen Phosphorverbindungen ist Glyphosat. Alleine im Jahr 2012 wurden 720 000 t des Herbizides verbraucht [68]. Die aktuelle Verlängerung der Glyphosat-Zulassung unterstreicht den Handlungsbedarf, da auch in Zukunft große Mengen freigesetzt werden [68, 69]. Verschiedene Phosphatester sind mittlerweile sehr häufig in Kläranlagen- und Regenwasserabläufen in nicht unerheblichen Mengen detektiert worden [63, 70]. Mit Pulveraktivkohle (PAK)-Zugaben von 30 mg/L lassen sich diese zu mehr als 80% entfernen, bei geringeren Zugaben verschlechtert sich die Entfernung auf 30 bis 60% [71]. Allerdings neigen vor allem chlorierte Phosphatester zu rascher Desorption in GAK-Anwendungen [72]. Bei sehr langen Verweilzeiten erreicht GAK für Triethylphosphat aber eine Adsorptionskapazität von 70 mg P/g [73]. Monophosphonate wie Glyphosat werden nur in sehr geringem Maße durch PAK-Anwendungen entfernt [71]. Die komplexbildenden Phosphonate spielen in Kläranlagenabläufen keine Rolle, da sie im Klärschlamm adsorptiv gebunden werden [67]. Durch ihren Einsatz in Membranverfahren zur Prozesswasserbereit-

lung und Kraftwerkskühlwässern stellen Phosphonate jedoch für den industriellen Abwasserbereich ein Problem dar. Hier liegen die Konzentrationen allerdings über dem Spurenstoffbereich (0,5 bis 2 mg/L) [74]. Eine Aktivkohleanwendung ist hier ersten Untersuchungsergebnissen zufolge eher ungeeignet [75].

Limitationen der Aktivkohle-Reinigung

Aus technologischer Sicht ist es eine große Herausforderung, eine ganzheitliche Lösung zur Entfernung aller Arten von anthropogenen Stressoren zu entwickeln. Beim Einsatz von Aktivkohle, insbesondere PAK, ist der Austrag feiner Kohlepartikel aus dem Klärbecken in die Vorfluter, welche selbst mithilfe von Flockungsmitteln, Sedimentation und nachgeschalteten Festbettfiltern nicht vollständig zurückgehalten werden können, als problematisch und schwer steuerbar einzustufen [23]. Diese Feinfraktionen der PAK weisen i. d. R. eine besonders hohe Adsorptionskapazität und damit auch einen überproportionalen Anteil an adsorbierten Spurenstoffen auf [76]. Nach heutigem Stand der Technik werden zur Abtrennung von PAK-Partikeln Kombinationen aus Flockungs- und Sedimentationsstufen mit darauffolgender Abtrennung in (Ultra-)Filtrati-

onsanlagen oder Festbettreaktoren mit Sand und Kiesfüllung eingesetzt [76]. Nachgeschaltete Verfahren wie Membranfiltrationsstufen (i. d. R. Ultrafiltration) stellen bisher die einzige Methode dar, die einen vollständigen PAK-Rückhalt ermöglichen und den Schlupf der stark mit Spurenstoffen beladenen Pulveraktivkohle verhindern können. Regelmäßige Reinigungs- und Wartungsintervalle sind jedoch beim Einsatz von Filtern aller Art notwendig, um ein Durchbrechen der PAK zu unterbinden und eine konstante Reinigungsleistung zu erzielen [20].

Fortsetzung folgt in LP 7-8/2018

Danksagung

Die Forschungsprojekte von Wasser 3.0 werden durch die finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie durch die Bereitstellung von ZIM-Fördermitteln (Zentrales Innovationsprogramm für KMU) durchgeführt. Die Unternehmen abcr aus Karlsruhe und Zahnen Technik aus Arzfeld sind direkte Projekt-involvierte Industriepartner. Analytische Unterstützung bekommt Wasser 3.0 von SAS Hagmann aus Horb am Neckar und von Limbach Analytics aus Mannheim. Zusätzlich dankt Maik Rudloff der Stiftung der Deutschen Wirtschaft (sdw) für den Erhalt eines Promotionsstipendiums. ■



LP Info

Dr. Ilka Ottleben, Redakteurin

WAS IST EIGENTLICH AKTIVKOHLE?

Unter Aktivkohle werden **auf Kohlenstoff basierende Materialien** mit einer gut ausgebauten **internen Porenstruktur** mit **spezifischen Oberflächen** von 500 bis 3000 m²/g zusammengefasst [13]. Man unterscheidet **drei Porengrößen: Mikroporen** (<2 nm), **Mesoporen** (2 bis 50 nm) und **Makroporen** (>50 nm) [13]. Die **chemischen Eigenschaften** der Kohlen zeichnen sich durch den Gehalt von **Nebenbestandteilen** z.B. anorganischen Oxiden, Phosphaten, Sulfaten oder auch organischen Verbindungen wie Kohlenhydraten, Peptiden etc. aus. Die durch den Verarbeitungsschritt zur Aktivkohle entstandenen **Funktionalitäten** werden durch die **Heteroatome** (z.B. O-, N-, H- oder S-Atome) bestimmt, die die Grundlage für die Aufnahmekapazitäten gegenüber organischen Spurenstoffen bilden [13-15].