

Daniel Dittmann

Charakterisierung und selektive Quantifizierung von Aktivkohle

Pulveraktivkohle (PAK) ist für die Spurenstoffelimination in der kommunalen Abwasserbehandlung sehr bedeutsam. Eine neue Methode hilft die PAK-Konzentration im Belebungsbecken einer Kläranlage analytisch zu bestimmen und bietet Möglichkeiten Adsorptionsmechanismen besser zu verstehen.

Aktivkohle wird in der kommunalen Abwasserbehandlung in Deutschland zurzeit nur vereinzelt eingesetzt, da bislang keine regulatorischen Vorgaben existieren. In der Schweiz gibt es bereits seit 2016 konkrete Vorgaben zur Einführung einer weitergehenden Abwasserreinigung, um den Eintrag organischer Mikroschadstoffe in die aquatische Umwelt zu minimieren. Mit der anstehenden Spurenstoffstrategie des Bundes ist auch in Deutschland mit Maßnahmen zu rechnen /1/. Eine favorisierte Option für eine adsorptive Entfernung ist die Dosierung von Pulveraktivkohle (PAK), die durch unterschiedliche Techniken realisiert werden kann. Bei allen Varianten kommt es zu einer Verteilung der PAK in die verschiedenen Reinigungsstufen, durch Rücklaufschlammführungen und Filterspülungen ist dies unvermeidbar. Die sich in den Becken der Kläranlage einstellenden Konzentrationen an PAK sind schwer vorherzusagen, da sie von PAK-Dosis und Betriebsführung abhängen. Bislang gab es keine Möglichkeiten, PAK-Gehalte in Gegenwart von Belebtschlamm zu quantifizieren.

Zielstellungen

Um dieser Einschränkung zu begegnen, wurde in der Masterarbeit die Eignung der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) für die Quantifizierung von PAK untersucht. Außerdem sollte Thermogravimetrie gekoppelt mit Zersetzungsgasanalyse (engl.: evolved gas analysis) auf ihr Potenzial hin betrachtet werden, Fragestellungen zur Spurenstoffadsorption an Aktivkohle zu beantworten.

Thermogravimetrie und Zersetzungsgasanalyse

Bei der Thermogravimetrie wird die Probe über ein Temperaturprogramm erhitzt und dabei ihre Masse kontinuierlich aufgezeichnet. So genannte Thermowaagen (Bild 1) er-

Jetzt online abstimmen!

Weshalb haben Sie sich um den Nachwuchspreis beworben?

„Mit der Bewerbung um den wwt-Nachwuchspreis hoffe ich ein interessiertes Fachpublikum zu erreichen. Da aus meiner Masterarbeit ein Promotionsthema abgeleitet werden konnte, freue ich mich besonders auf Feedback, Anregungen und neue Kontakte“.

fassen die Probenmasse auf 1 µg genau. Die auftretende Gewichtsänderung ist auf Verdampfung, Zersetzung oder chemische Reaktionen mit der Atmosphäre zurückzuführen. Das Messsignal, die relative Probenmasse, ist in Bild 2 als Thermogravimetrie-



Bild 1 Gerätekombination aus Thermogravimetrischer Analyse gekoppelt mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopier (TGA-FTIR).

Quelle: Dittmann

Kurve (TG, dünne Linien für linke Achse) zusammen mit ihrer ersten Ableitung (DTG, dicke Linien für rechte Achse), der Massenverlustrate dargestellt.

Über einen Spülgasstrom kann die Probe gezielt verschiedenen Atmosphären ausgesetzt werden. Unter inerter Stickstoff (N₂) Atmosphäre erfährt die Probe eine pyrolytische Zersetzung, die allein von der chemischen Zusammensetzung der Probe abhängt und hoch reproduzierbar ist. Durch eine oxidative Atmosphäre (synthetische Luft) werden organische Proben zu CO₂ und H₂O oxidiert. Ein besonderer Vorteil der gewählten thermischen Analyseverfahren besteht darin, dass die entstehenden Zersetzungsgase kontinuierlich mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR) analysiert werden können. Die unter N₂-Atmosphäre aufgezeichneten IR-Gas-Spektren erlauben es weitreichende Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe zu ziehen und thermische Zersetzungsmechanismen abzuleiten.

Quantifizierung von PAK in Belebtschlamm

Das prioritäre Ziel der Masterarbeit, eine Methode zur analytischen Bestimmung der PAK-Konzentration im Belebungsbecken einer Kläranlage zu entwickeln, ist von großem Interesse, als das Vorliegen von PAK den abiotischen Trockenmasseanteil verändert und somit ein Einfluss auf die Belebtschlammparameter zu vermuten ist. Gängige Parameter zur Bestimmung des Feststoffgehalts, wie abfiltrierbare Stoffe oder Glüh-

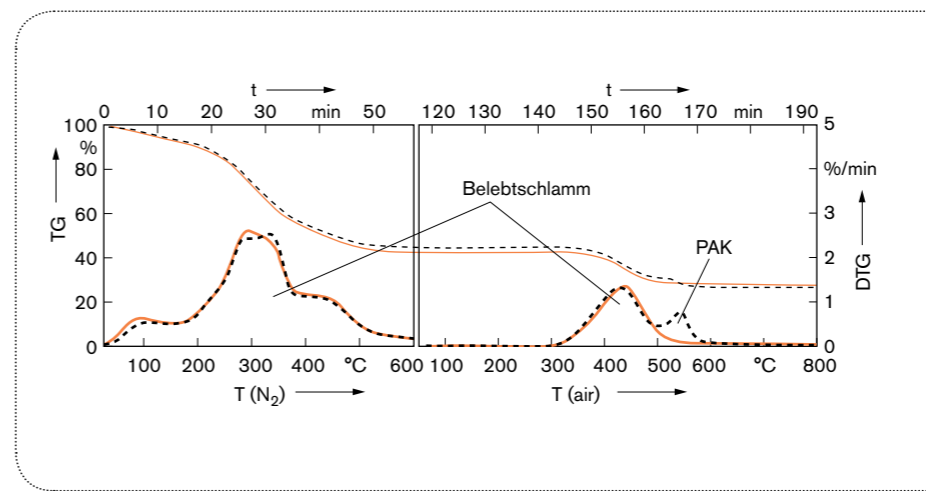


Bild 2 Thermogravimetrie-Kurven (TG) von zwei Belebtschlammproben ohne PAK (rot) und mit 5 % PAK (schwarz, gestrichelt).

Quelle: Dittmann

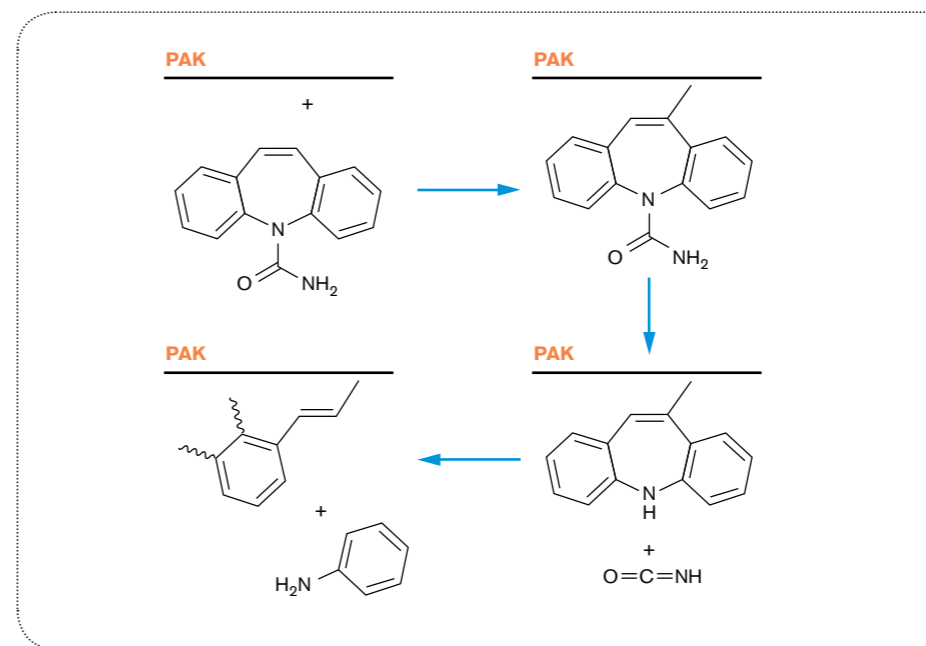


Bild 3 Vorschlag für den Zersetzungsmechanismus von an Aktivkohle adsorbiertem Carbamazepin.

Quelle: Dittmann

rückstand, sind nicht in der Lage, den PAK-Gehalt zu differenzieren.

Mit der TGA ist es gelungen, zwei alternative Methoden zur Quantifizierung von PAK in Belebtschlamm zu identifizieren. Dabei wurden Temperaturprogramme zwischen Raumtemperatur und 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min angewendet. In der ersten entwickelten Methode wurde durch eine zweistufige Kombination von inerter und oxidativer Atmosphäre eine selektive Oxidation der Aktivkohle erreicht. Dies erlaubt die direkte Bestimmung der PAK Masse in der Probe (Bild 2). Die zweite Möglichkeit zur Quantifizierung von PAK, mit deutlich verkürzter Analysendauer, beruht auf der Auswertung unterschiedlicher, spezifischer Massenverluste und erreicht eine Bestimmungsgrenze von 1,2 % PAK in der Tro-

ckenssubstanz. Durch Zersetzungsgasanalysen konnten neben der reinen Quantifizierung von PAK auch Wechselwirkungen mit Belebtschlamm nachgewiesen werden. Die Ergebnisse wurden in dem internationalen, begutachteten „Journal of Environmental Chemical Engineering“ veröffentlicht /2/.

Charakterisierung von Adsorptionsmechanismen

Im zweiten Teil der Masterarbeit wurde eine TGA-FTIR-Methode auf Aktivkohlen angewendet, die zuvor mit jeweils einem Spurenstoff beladen wurden. Der Vergleich mit dem thermischen Zersetzungsverhalten des Reinstoffs sollte zeigen, ob anhand der Zersetzungsprodukte Aussagen über Adsorptionsmechanismen unterschiedlicher Subs-

tanzen (Carbamazepin, Iopromid und Sulfamethoxazol) getroffen werden können. Alle Substanzen zeigen durch die Adsorption an Aktivkohle ein verändertes thermisches Zersetzungsverhalten. Beeinflusst wurden Zersetzungstemperaturen, -produkte und -mengen. Je nach Spurenstoff waren die Effekte unterschiedlich stark, sodass Vergleiche zum Adsorptionsverhalten in Lösung gezogen werden konnten. Durch die Kombination von temperaturspezifischen Massenverlusten in der TGA und Identifikation der Zersetzungsgase durch das FTIR ist eine quantitative Interpretation der Ergebnisse möglich. Dadurch konnte für das sehr gut adsorbierende Carbamazepin bereits ein möglicher Zersetzungsmechanismus formuliert (Bild 3) und Hinweise auf Chemisorption gefunden werden.

Zusammenfassung

Die Thermogravimetrie gekoppelt mit Zersetzungsgasanalyse erwies sich als vielversprechende Methode für eine Routineanalytik in Kläranlagen mit Pulveraktivkohle-Stufe sowie für grundlegende Fragestellungen zum Bindungs- und Zersetzungsverhalten adsorbierter Substanzen.

BETREUER DER ARBEIT

Dr. Ulrike Braun (BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung)
Dr. Aki Sebastian Ruhl (TU Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz)

LITERATUR

- /1/ BMUB/UBA (Hrsg.) (2017): Policy-Paper Empfehlungen des Stakeholder-Dialogs „Spurenstoffstrategie des Bundes“ an die Politik zur Reduktion von Spurenstoffeinträgen in die Gewässer. Eds.: Hillenbrand, T.; Tettenborn, F.; Bloser, M.; Bonn: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit/Dessau: Umweltbundesamt. <https://www.dialog-spurenstoffstrategie.de/spurenstoffe/inhalte/policy-paper.php> (12. 3. 2018)
- /2/ Dittmann, D.; Braun, U.; Jekel, M.; Ruhl, A. S. (2018): Quantification and characterisation of activated carbon in activated sludge by thermogravimetric and evolved gas analyses; Journal of Environmental Chemical Engineering; doi: 10.1016/j.jece.2018.03.010

KONTAKT

Daniel Dittmann
TU Berlin
Institut für Technischen Umweltschutz
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin
E-Mail: daniel.dittmann@tu-berlin.de