

Stefan Dittmar

# Neues Testsystem mit Modellschubstanz für die Beurteilung von Aktivkohle

Die Adsorption anthropogener Spurenstoffe im Rahmen der Abwasserreinigung wird durch andere organische Verbindungen beeinträchtigt. Können Modellschubstanz diese Konkurrenzeffekte abbilden und so zur schnellen Bewertung von Aktivkohlen beitragen?

Kläranlagen gelten als einer der Haupttransportpfade für eine Vielzahl anthropogener Spurenstoffe in die aquatische Umwelt. Die betreffenden Substanzen sind oftmals sehr persistent, gut wasserlöslich und daher nur unzureichend mit Hilfe herkömmlicher Verfahren der Abwasserreinigung entfernbar. Eine Entfernung lässt sich jedoch unter Umständen durch die Nachschaltung weiterer Verfahren erreichen.

In den letzten Jahren wurde die Umsetzung der vierten Reinigungsstufe intensiv erforscht und getestet. Neben der Oxidation mittels Ozon stellt insbesondere die Adsorption an Aktivkohle eine vielversprechende Verfahrensoption zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus Kläranlagenabläufen dar.

## Effizienz der Adsorption von vielen Faktoren abhängig

Aktivkohle kann sowohl als Pulveraktivkohle (PAK) dosiert oder in Form granulierter Aktivkohle (GAK) als Schüttung von Festbettfiltern eingesetzt werden.

Die Effizienz der Adsorption ist dabei von zahlreichen Faktoren abhängig – darunter Temperatur, Kontaktzeit, Struktur und chemisch-physikalische Eigenschaften des betrachteten Zielstoffs. Von großer Bedeutung sind außerdem die Beschaffenheit der verwendeten Aktivkohle und die chemische Zusammensetzung des Kläranlagenablaufs. Da Aktivkohlen mithilfe verschiedener Verfahren und aus unterschiedlichen organischen Ausgangsmaterialien hergestellt werden, variieren kommerziell angebotene Produkte stark im Hinblick auf Eigenschaften wie Partikel-/Korngröße, spezifische innere Oberfläche, Porenstruktur und funktionelle Oberflächengruppen.

Desweiteren beeinträchtigen andere adsorbierbare, organische Inhaltsstoffe des Abflusses einer Kläranlage, so genannte Konkurrenzstoffe, die Entfernung eines Zielstoffes, da sie um Adsorptionsplätze auf der Aktivkohle konkurrieren können.

## Eigenschaften von Aktivkohlen

Die Heterogenität von Aktivkohlen und die Adsorptionskonkurrenz, die von der jeweiligen Zusammensetzung des organischen

### Weshalb haben Sie sich um den Nachwuchspreis beworben?

„Ich wurde bei verschiedenen Gelegenheiten auf den Nachwuchspreis Deutsche Wasserwirtschaft aufmerksam – unter anderem erfuhr ich in einer Vorlesung davon. Letztlich ermutigten mich einige Freunde, die meine Bachelorarbeit kannten, zu einer Bewerbung.“



Hintergrunds eines Kläranlagenablaufs abhängig ist, erschweren demnach die Vorhersage von Spurenstoffentfernungen. Untersucht wurden bislang unter anderem mögliche Zusammenhänge zwischen der Entfer-



Bild 1 Adsorptionskonkurrenz in Kläranlagenabläufen wurde mit Methylorange getestet.

Quelle: TU Berlin

nung verschiedener Spurenstoffe aus Kläranlagenabläufen und der BET-Oberfläche, Porengrößenverteilung sowie Nitrobenzol-Zahl der dazu eingesetzten Aktivkohlen /1/. Bisherige Studien zeigten jedoch, dass eine befriedigende Abschätzung von Spurenstoffentfernungen in Kläranlagenabläufen auf Basis gängiger Methoden zur Charakterisierung von Aktivkohlen nicht ohne Weiteres möglich ist.

## Einfache Testsysteme gesucht

Für die Praxis wäre die Entwicklung alternativer, schneller und einfacher Testsysteme wünschenswert – etwa um Aktivkohlen anwendungsbezogen miteinander vergleichen oder Produktchargen überprüfen zu können. Eine mögliche Herangehensweise an die Entwicklung eines solchen Testsystems ist der Einsatz von Modellstoffen, die Adsorptionskonkurrenz in einem Kläranlagenablauf definiert und ortsunabhängig nachbilden sollen. Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden zahlreiche Batch-Versuche mit PAK durchgeführt, um die Tauglichkeit eines solchen Ansatzes näher zu bewerten. In wässrigen Lösungen mit Konkurrenzsubstanzen wurde dazu das Adsorptionsverhalten von Carbamazepin (CBZ) untersucht. CBZ ist ein Antiepileptikum, das als Indikatormolekül für gut adsorbierbare Spurenstoffe vorgeschlagen wurde /2/.

## Modellstoffe zur Nachbildung von Adsorptionskonkurrenz

In vorangegangenen Untersuchungen konnte die Adsorptionskonkurrenz in Kläranlagenabläufen insbesondere auf niedermolekulare, aromatische Verbindungen des organischen Hintergrunds zurückgeführt werden. Die Suche nach geeigneten Modellkonkurrenten orientierte sich daher an diesen

Eigenschaften. Mit Vorversuchen wurde ein Screening einer größeren Auswahl potenziell geeigneter Substanzen durchgeführt /3/. Der Farbstoff Methylorange (MO) erwies sich dabei als vielversprechender Vertreter (Bild 1), da sich CBZ-Entfernungen in MO-Lösungen und Kläranlagenabläufen ähneln. MO kann im eingesetzten Konzentrationsbereich schnell und unkompliziert mithilfe einer photometrischen Messung quantifiziert werden. Außerdem lässt sich im Gegensatz zu anderen getesteten Modellstoffen das Ausmaß der Konkurrenzeffekte und somit die Beeinträchtigung der CBZ-Entfernung erheblich durch die MO-Ausgangskonzentration regulieren.

## Experimente mit Methylorange und Kläranlagenabläufen

Alle Batch-Experimente dieser Bachelorarbeit folgten einer einheitlichen Systematik. Untersucht wurden jeweils praxisrelevante Aktivkohledosen von 5, 10, 15, 20 und 25 mg/L PAK sowie Kontaktzeiten von 30 Minuten und 48 Stunden. In Bild 2 sind die nachfolgend beschriebenen Versuche schematisch dargestellt. Zunächst wurden mit Reinstwasser-Lösungen detaillierte Experimente zur Adsorption von CBZ in Gegenwart von MO mit einem PAK-Produkt durchgeführt. Die Ausgangskonzentrationen von CBZ (1, 5, 10 und 20 µg/L) und MO (1,9, 4,9, 9,7 und 19,5 mg/L) wurden dabei variiert. Basierend auf den Ergebnissen wurde nun ein empirisches Modell entwickelt, das die Adsorption von CBZ aus MO-Lösungen in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration beider Stoffe abbildet.

Mit der bereits verwendeten PAK wurden daraufhin Batch-Experimente zur CBZ-Entfernung aus den Abläufen von sechs Berliner Kläranlagen durchgeführt. Aus den gewonnenen Daten wurden mithilfe des beschriebenen empirischen Modells jeweils MO-Konzentrationen für entsprechende Testlösungen berechnet. In den MO-Testlösungen soll eine möglichst identische Adsorptionskonkurrenz auf CBZ wirken, wie in dem betreffenden Kläranlagenablauf. In allen Fällen wurde eine hohe Übereinstimmung zwischen den experimentell in Kläranlagenabläufen bestimmten CBZ-Entfernungen und den für optimierte Testlösungen berechneten CBZ-Entfernungen erreicht. Abschließend wurde die Berechnung der MO-Konzentration und ihre Übertragbarkeit auf weitere PAK anhand eines Beispiels experimentell überprüft. In vergleichenden Versuchen mit einem Kläranlagenablauf und entsprechenden MO-Lösungen wurden fünf verschiedene PAK eingesetzt. Für vier PAK wurden in beiden Wässern jeweils sehr ähnliche CBZ-Entfernungen erzielt und eine universelle Korrelation zwischen MO- und CBZ-Entfernung gefunden.

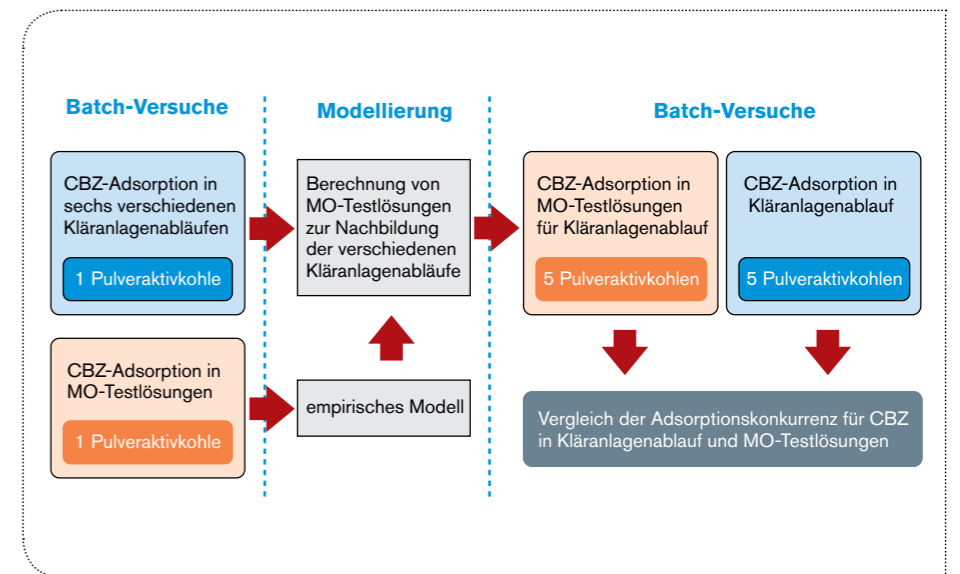


Bild 2 Die durchgeführten Batch-Versuche in der Übersicht

Quelle: TU Berlin

## Zusammenfassende Ergebnisse

Im Ergebnis der Arbeit zeigt sich, dass MO ein geeigneter Modellkonkurrent für CBZ zu sein scheint. Für die Abläufe verschiedener Kläranlagen konnten erfolgreich MO-Testlösungen modelliert werden. Mit Ausnahme einer der getesteten Aktivkohlen, die in ihren Eigenschaften stark von herkömmlichen Kohlen abweicht, wurde mit denselben MO-Testlösungen für verschiedene PAK auch experimentell eine hohe Übereinstimmung mit dem Kläranlagenablauf bezüglich der Entfernung von CBZ erzielt. Eine Korrelation zwischen der Entfernung von CBZ und MO konnte nicht nur beobachtet, sondern auch berechnet werden. Sie kann im Rahmen eines Testsystems dazu dienen, CBZ-Entfernungen mittels einfacher photometrischer Messung der entsprechenden MO-Entfernungen abzuschätzen. Der Einsatz aufwendiger Messtechnik zur Spurenstoffbestimmung würde entfallen.

Im Falle einer indirekten Schätzung der CBZ-Adsorption wäre damit auch der Einsatz reiner MO-Testlösungen möglich, da die Entfernung von MO aufgrund des großen Konzentrationsunterschiedes (mg/L zu µg/L) nicht von CBZ beeinflusst wird. Insbesondere würde jedoch der Einsatz aufwendiger Messtechnik zur Spurenstoffbestimmung entfallen. Entsprechende Tests könnten demnach in Kläranlagen direkt vor Ort durchgeführt werden – beispielsweise zur Qualitätsprüfung einer neu gelieferten Produktcharge. Dadurch, dass die Erstellung der MO-Lösungen definiert und ortsunabhängig erfolgt, wären auch reproduzierbare, zielgerichtete Referenztests durch die PAK-Hersteller möglich.

Auf Basis von CBZ als Indikatormolekül kann die Entfernung anderer Spurenstoffe beurteilt werden /4/. Je nach Zielstellung sollte eventuell eine weitere Testlösung für

den Spurenstoff Benzotriazol eingesetzt werden. Er zeigt durch seine geringe Größe teilweise abweichendes Adsorptionsverhalten, das jedoch bereits mit der Nitrobenzol-Zahl von Aktivkohlen korreliert werden konnte /1/.

## BETREUER DER ARBEIT

Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel (TU Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz)

Dr.-Ing. Aki S. Ruhl (TU Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz)

## LITERATUR

- 1/ Jekel, M. et al.: Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle. *Chemosphere* 2015, 125, 155-167
- 2/ Zietzschmann, F. et al.: Estimating organic micro-pollutant reduction potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. *Water Research* 2014, 56, 48-55
- 3/ Dittmar, S.; Ruhl, A. S.; Jekel, M.: Untersuchung von Modellstoffen zur Simulation der Adsorptionskonkurrenz in gereinigten Abwässern. *Vom Wasser* 2017, 115 (2), 45-47
- 4/ Zietzschmann, F.; Aschermann, G.; Jekel, M.: Comparing and modeling organic micro-pollutant adsorption onto powdered activated carbon in different drinking waters and WWTP effluents. *Water Research* 2016, 102, 190-201.

## KONTAKT

Stefan Dittmar

TU Berlin

Institut für Technischen Umweltschutz

Straße des 17. Juni 135

10623 Berlin

E-Mail: stefan.dittmar@posteo.de