

3

LEISTUNGSVERGLEICH VON KORN- AKTIVKOHLEN AUF KOKOSNUSS- UND STEINKOHLEBASIS ZUR EFFIZIENTEN ENTFERNUNG VON POLYFLUORIERTEN CHEMIKALIEN (PFC) AUS WASSER

**Udo Keldenich, Ocke Rörden,
Carsten K. Schmidt**

RheinEnergie AG

Wasserlabor

Parkgürtel 24

50823 Köln

3.1 Einleitung

Aktivkohle gilt in der Aufbereitung von Trinkwasser als das wichtigste Adsorptionsmittel. Bei den Wasserversorgungsunternehmen am Rhein dominiert der Einsatz von gekörnter Aktivkohle in einer eigenen Filterstufe gegenüber der Pulveraktivkohleanwendung. Meist werden in den Uferfiltrat-Wasserwerken am Rhein Aktivkohlen auf Steinkohlebasis eingesetzt.

Die ursprünglich generell hohe Konstanz in der Produktqualität bei Steinkohlen, die sich aufgrund des einheitlichen Abbaugebiets des Rohstoffs in den USA und des einheitlichen Herstellungsverfahrens ergab, wird seit Ende der 1990er Jahre durch kostengünstigere Aktivkohlen aus China aufgeweicht. Unterschiedliche Herstellungsverfahren und variierende Abbaugebiete haben nicht nur zu einer Erweiterung der Aktivkohleprodukt-Palette geführt, sondern auch zu Qualitätsschwankungen und -mängeln innerhalb der einzelnen angebotenen Produktlinien. Die veränderten Rahmenbedingungen haben bei den Wasserversorgungsunternehmen grundsätzlich eine Intensivierung der Wareneingangskontrolle mit der Prüfung einer Vielzahl von Beurteilungskriterien zur Produktspezifikation und -reinheit notwendig gemacht [1, 2].

Aktivkohle wird im Bereich der Trinkwasseraufbereitung hauptsächlich zur Entfernung gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe eingesetzt. Stand in früheren Jahren noch als primäres Aufbereitungsziel die Entfernung von Geruchs-, Geschmacks- und Farbstoffen sowie die Vermeidung von Desinfektionsnebenprodukten im Fokus, ist heutzutage die Entfernung organischer Spurenstoffe (z.B. Pflanzenschutzmittel, Arzneimittel, chlorierte Kohlenwasserstoffe, polyfluorierte Chemikalien) in den Vordergrund getreten. Gerade bei Uferfiltrat-Einfluss dient die Aktivkohlefilterstufe in der Trinkwasseraufbereitung vielerorts auch als Polizeifilter, um für plötzlich oder unerwartet auftretende Belastungen einen inhärenten Schutz der Versorgungsanlagen sicherzustellen.

Für die Herstellung von Kornaktivkohle werden neben Steinkohle auch andere kohlenstoffhaltige Naturstoffe wie Braunkohle, Torf, Kokosnussschalen oder Olivenkerne als Rohstoff eingesetzt. Bei der thermischen Behandlung der Rohstoffe im Herstellprozess wird durch Verkokung und Oxidation mit Wasserdampf eine Porenstruktur mit hoher innerer Oberfläche gebildet, die in drei Größenordnungen eingeteilt werden kann: Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2 bis 50 nm) und Makroporen (> 50 nm). Der überwiegende Teil der Adsorption erfolgt an der Ober-

fläche der Mikroporen. Sie erfüllen für die zu entfernenden Wasserinhaltsstoffe praktisch die Funktion von „Parkplätzen“, während Meso- und Makroporen die „Zufahrtswege“ in das Innere der Kohle darstellen. Je nach Ausgangsmaterial und Prozessführung bei der Herstellung entstehen Aktivkohlen mit unterschiedlichen Porenstrukturen und Adsorptionseigenschaften.

Der Markt bietet unterschiedlich aktivierte Aktivkohlen an. Die Auswahl der für einen Wasserversorger optimalen Aktivkohle ist aber nicht einfach, da die Entnahmemirksamkeit im jeweiligen Anwendungsfall nicht nur von Art und Konzentration der organischen Störstoffe und deren Adsorptionsverhalten, sondern auch von der Zusammensetzung der Matrix abhängt. Vielstoffgemische zeigen Konkurrenzverhalten und damit sehr unterschiedliche Entnahmemirksamkeiten für die einzelnen Substanzen. Ebenfalls treten Verdrängungseffekte auf. Häufig bestehen auch gleich mehrere Aufbereitungsziele nebeneinander.

Um die Wirksamkeit bestimmter Aktivkohlen in der Praxis richtig bewerten zu können, müssen an Ort und Stelle mit dem Original-Rohwasser Adsorptionsversuche im klein- und halbtechnischen Labormaßstab vorgenommen werden. Dabei werden für die Beurteilung des praktischen Betriebs der Festbettfilter in aller Regel Durchbruchkurven bestimmt. So werden die erzielbare Beladung der Aktivkohle mit den Störstoffen und die möglichen Filterstandzeiten ermittelt, die letztendlich die laufenden Aufbereitungskosten bestimmen.

Erfahrungswerte belegen, dass Aktivkohlen auf unterschiedlicher Rohstoffbasis jeweils für unterschiedliche Einsatzzwecke geeignet sind. Demnach zeigen steinkohlebasierte Aktivkohlen in aller Regel eine bessere Entnahmemirksamkeit von polaren Spurenstoffen, während sich Kohlen auf Kokosnusssbasis insbesondere bei der Aufbereitung von mit Halogenkohlenwasserstoffen verunreinigten Wässern als vorteilhaft erwiesen haben. Auch in den Kölner Wasserwerken werden nach umfangreichen Untersuchungen, bedingt durch verschiedene Grundwasserunreinigungen mit leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen und HET-Säure (Hexachloro-endo-methylen-tetrahydrophthalsäure) im Vorfeld einzelner Fassungsanlagen, seit Ende der 1990er Jahre überwiegend Kornaktivkohlen auf Kokosnussschalenbasis eingesetzt. Die eingesetzten kokosnussbasierten Aktivkohlen weisen gegenüber vergleichbaren Aktivkohlen auf Steinkohlebasis eine Reihe von weitergehenden Vorteilen auf. So zeichnen sie sich durch ein hohe Produktkonstanz, Härte, Benetzbarkeit und Reinheit aus. Aktivkohlen auf Kokos-

nussbasis geben bei der Inbetriebnahme nach Neubefüllung praktisch keine toxischen Elementwie Arsen oder Schwermetalle wie Nickel oder Antimon ab.

Trotz der hohen Zufriedenheit mit den eingesetzten Kokosnuss-Kornkohlen ergab sich für die RheinEnergie AG im Herbst 2009 mit der Feststellung eines neuen Grundwasserschadens mit polaren polyfluorierten Chemikalien (PFC) ein wichtiges neues Aufbereitungsziel, das es erforderlich machte, die damals getroffene Aktivkohle-Auswahl erneut auf den Prüfstand zu stellen.

3.2 Polyfluorierte Chemikalien (PFC) als neues Aufbereitungsziel

Im Herbst 2009 wurde im Rahmen von Grundwasseruntersuchungen, die von der RheinEnergie AG im Kölner Süden durchgeführt wurden, im Einzugsgebiet und im weiteren Fassungsbereich einer Trinkwassergewinnungsanlage ein Grundwasserschaden mit hohen Konzentrationen an polyfluorierten Chemikalien (PFC) festgestellt. Als Hauptkomponente dominierte der PFC-Vertreter PFOS (62 %), begleitet von PFHxS (23 %), PFBS (5 %), PFHxA (5 %), PFOA (3,5 %) und H₄PFOS (1,5 %) (Bild 3.1). Die gemessenen Rohwasserkonzentrationen in dem am stärksten betroffenen Teilbereich der Gewinnungsanlage reichten bis ca. 5,3 µg/l Gesamt-PFC. In Vorfeld-Grundwassermessstellen im Zustrom zu den Brunnen wurden Konzentrationen von bis zu 68 µg/L Gesamt-PFC festgestellt. Das Muster der gefundenen PFC-Vertreter deutet als Ursache auf den Einsatz PFC-haltiger Löschschaummittel hin [3]. Als Schadensherd wird unter anderem ein Brand auf einem Betriebsgelände im März 2000 vermutet, bei dem große Mengen an Löschschaum eingesetzt wurden. Als weitere Eintragsquelle wurde der Löschübungsplatz einer Werksfeuerwehr identifiziert.

In den von der betreffenden Trinkwassergewinnungsanlage gespeisten linksrheinischen Wasserwerken Hochkirchen und Severin wird das Rohwasser routinemäßig mit Aktivkohle aufbereitet. Auch wenn deswegen bereits zum Zeitpunkt der Feststellung keine Überschreitung des gesundheitlichen Trinkwasserleitwerts von 0,3 µg/L vorlag, werden seither zusätzliche Maßnahmen durchgeführt, um die PFC-Belastungen im Trinkwasser zu minimieren. Dazu wurde seitens der RheinEnergie AG seit Herbst 2009 der Zustrom von unbelastetem Rohwasser aus einer anderen Gewinnungsanlage gezielt erhöht und die Aufbereitungswirksamkeit der Aktivkohlefilterstufe verbessert. Dabei wurden neben der unmittelbaren An-

passung der Laufzeiten und Durchsätze der in den Wasserwerken etablierten Aktivkohlefilter an die neue Situation vor dem Hintergrund der prognostizierten langjährig fortbestehenden Belastungssituation auch Untersuchungen bzgl. alternativer Aktivkohlesorten durchgeführt. In den Wasserwerken Hochkirchen und Severin werden ausschließlich Aktivkohlen auf Basis von Kokosnussschalen, Hydriffin CC 8x30 (Fa. Donau Carbon) und RB 0,8 CC (Fa. Carbot Norit), eingesetzt. Erfahrungsberichte von Wasserversorgungsunternehmen an der Ruhr zur Entfernung von PFT aus den dort anstehenden Rohwässern deuteten dagegen auf eine deutlich verbesserte Aufbereitungswirksamkeit beim Einsatz von Kornkohlen auf Steinkohlebasis hin.

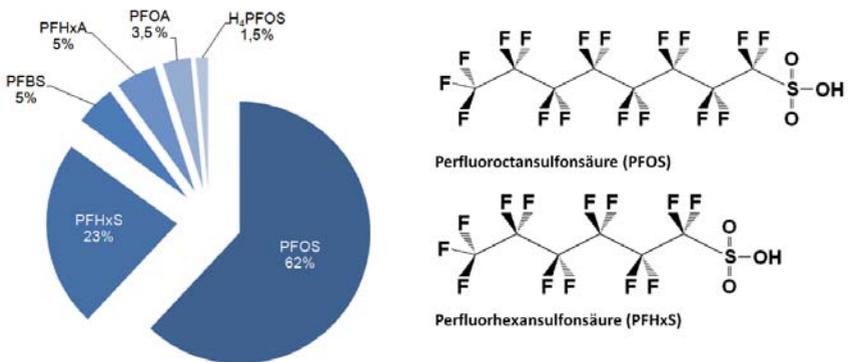


Bild 3.1: Prozentuale Zusammensetzung der PFC-Komponenten im betroffenen Grundwasserleiter und Struktur der Hauptkomponenten

Ziel der Untersuchungen war es, die Adsorptionseigenschaften von verschiedenen Aktivkohlen auf Kokosnuss- und Steinkohlebasis miteinander zu vergleichen und auf der Basis der erhaltenen Erkenntnisse die Aktivkohlefilteraufbereitung anzupassen und ggf. eine alternative Auswahl an Aktivkohlen für den Einsatz in den Wasserwerken zu treffen.

3.3 Untersuchungen im Labor und in halbtechnischen Versuchsfiltren

Da Aktivkohle als Adsorbens unspezifisch wirkt, müssen Untersuchungen zum Vergleich der Aufbereitungswirksamkeit verschiedener Aktivkohlen stets in

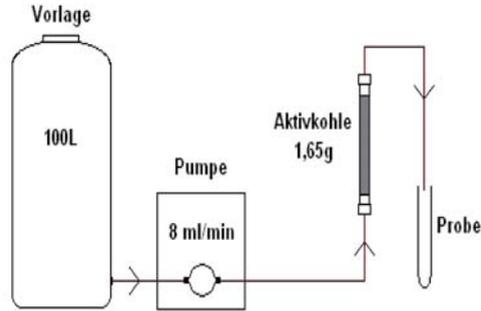
dem aufzubereitenden Wasser vorgenommen werden, damit die vor Ort anstehende Wasserqualität Berücksichtigung findet. Entsprechend Regelwerk, hier Arbeitsblatt DVGW W 239 (A) „Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle“, wird die einzusetzende Aktivkohle durch Vorversuche im Labor und kleintechnischen Maßstab ermittelt. Dazu wurden im Rahmen einer Basis-Eignungsprüfung zunächst die Adsorptionskapazität verschiedener Aktivkohlen für PFC über Adsorptionsisothermen und einen Aktivkohle-Kleinfiltertest ermittelt. Nach einer Vorauswahl wurden verschiedene Materialien einer weitergehenden Eignungsprüfung in halbtechnischen Versuchsfiltern im Wasserwerk unterzogen und verglichen. Dabei wurden sowohl Frischkohlen als auch Reaktivate untersucht. Für die in den Rohwässern identifizierten PFC konnte unabhängig von der untersuchten Aktivkohleart die folgende Durchbruchreihenfolge ermittelt werden:

PFBS > PFHxA > PFOA \approx PFHxS > H4PFOS > PFOS.

Als Leitsubstanzen für die weiteren Untersuchungen wurden die für den Grundwasserschaden besonders relevanten PFC-Vertreter PFOS und PFHxS ausgewählt.

3.3.1 Aktivkohle- Kleinfiltertest

Der Kleinfiltertest nach Marcus [4], modifiziert am Technologiezentrum Wasser Karlsruhe von O. Happel, lässt bereits nach kurzer Zeit, in Abhängigkeit von den aufgestockten Konzentrationen, Aussagen hinsichtlich der Entfernungsleistung von Aktivkohlen gegenüber unterschiedlichen Einzelstoffen oder Mehrkomponentengemischen zu (Bild 3.2). Im Rahmen der Untersuchungen wurden unter anderem die Frischkohle Hydriffin CC 8x30 sowie korrespondierende Reaktivate aus Rückstellmustern hinsichtlich ihres Durchbruchverhaltens im Falle von PFC untersucht. Dabei zeigte sich erstmalig, dass eine bereits dreimal reaktivierte Aktivkohle eine signifikant bessere Entfernungsleistung gegenüber PFC als Frischkohle zeigt (Bild 3.3).



Parameter	Wert	Parameter	Wert
Volumenstrom	8 ml/ min	Filterhöhe	4,2 cm
Filterdurchmesser	10 mm	Filtervolumen	ca. 3,5 ml
Kohlemenge	1,65 g	Filtergeschwindigkeit	ca. 6 m/h
Korngröße	300 µm bis 400 µm	Volumenstrom pro Tag	11,5 L
Kohlesorte	Diverse	Bettvolumen pro Tag	3500 BVT
Wasser Matrix	Hochkirchen, FZ 08	aufgestockte Konzentration	Σ ca. 4µg/l

Bild 3.2: Aufbau der Aktivkohlekleinfilteranlage und die entsprechen Betriebsparameter

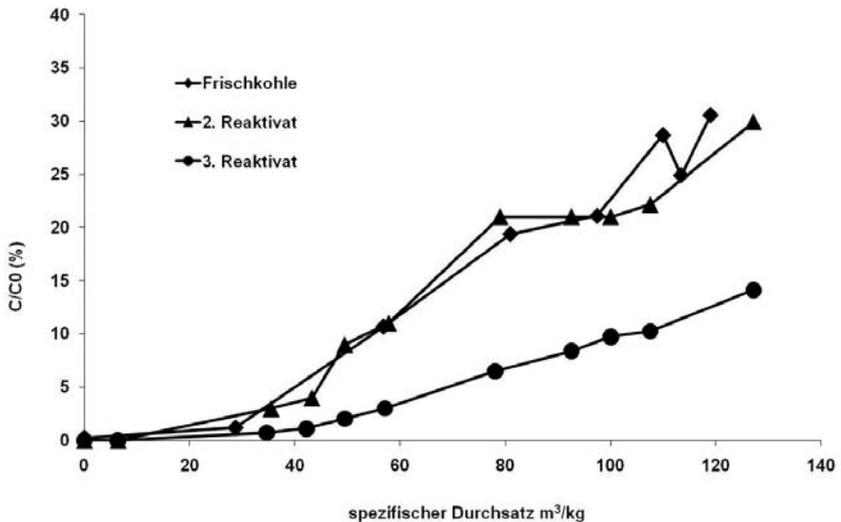
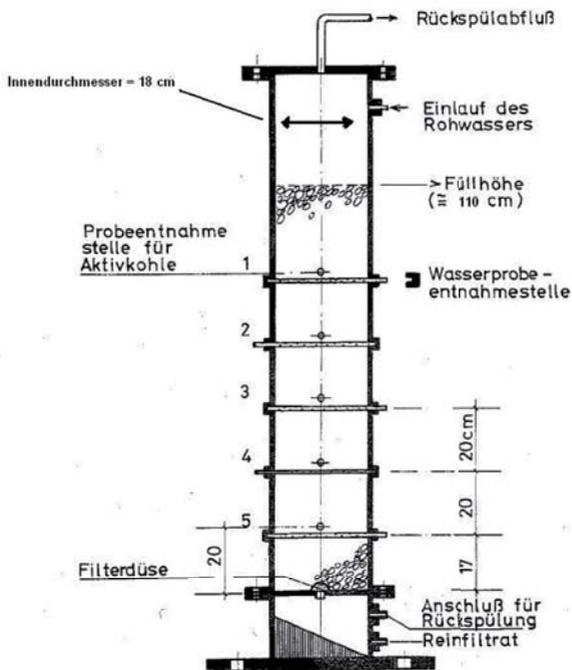


Bild 3.3: Entfernungsleistung von Kokosnussaktivkohle gegenüber PFOS in Abhängigkeit vom Reaktivierungszustand (Aktivkohle-Kleinfiltertest)

3.3.2 Halbtechnische Versuchsfilteranlage



Parameter	Wert	Parameter	Wert
Durchsatz	300 L/h oder 7,2 m ³ /d	Filtergeschwindigkeit	ca. 13 m/h
Aktivkohlemenge	ca. 12 kg (Filterhöhe 1,10 m)	durchgesetzte Bettvolumina Versuchsfilter	260 BVT
Wasser-Matrix	Original-Rohwasser	durchgesetzte Bettvolumina Wasserwerk (Vgl.)	ca. 80 – 120 BVT

Bild 3.4: Schematischer Aufbau der Versuchsfilteranlage und die entsprechenden Betriebsparameter

Um weitere Aussagen hinsichtlich der Entfernungsleistung zu erhalten, wurden in einer Versuchsfilteranlage über einen Zeitraum von 21 Monaten jeweils die Entnahmewirksamkeit von Frischkohlen und Reaktivaten zweier Steinkohlen und einer Kokosnussskohle für PFOS und PFHxS verglichen. Der schematische Aufbau sowie die Betriebsparameter der Versuchsfilteranlage sind in Bild 3.4 dargestellt. Eingesetzt wurden, je nach Dichte der Aktivkohle, zwischen 12 und 15 kg. Die aufbereitete Wassermenge bei Versuchsende lag jeweils bei ca. 2800 m³.

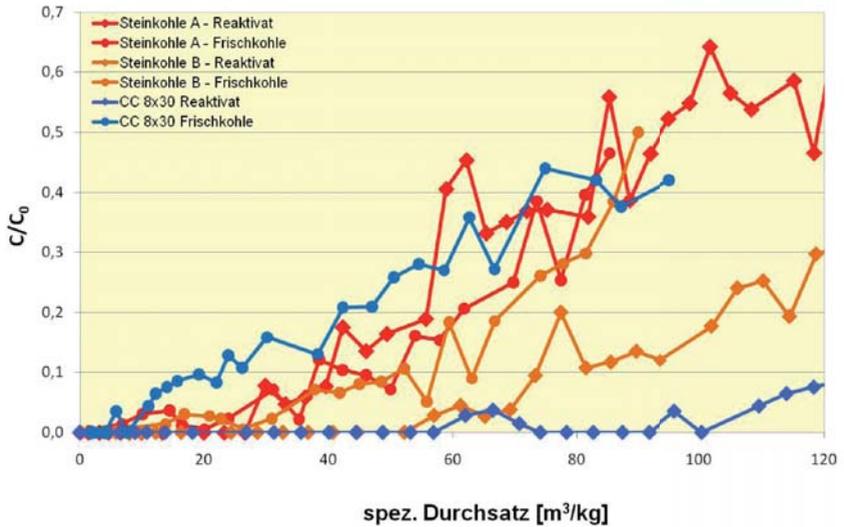


Bild 3.5: Entfernungsleistung von Steinkohlen und Kokosnussskohlen am Beispiel PFOS (• Frischkohlen und ♦ Reaktivate)

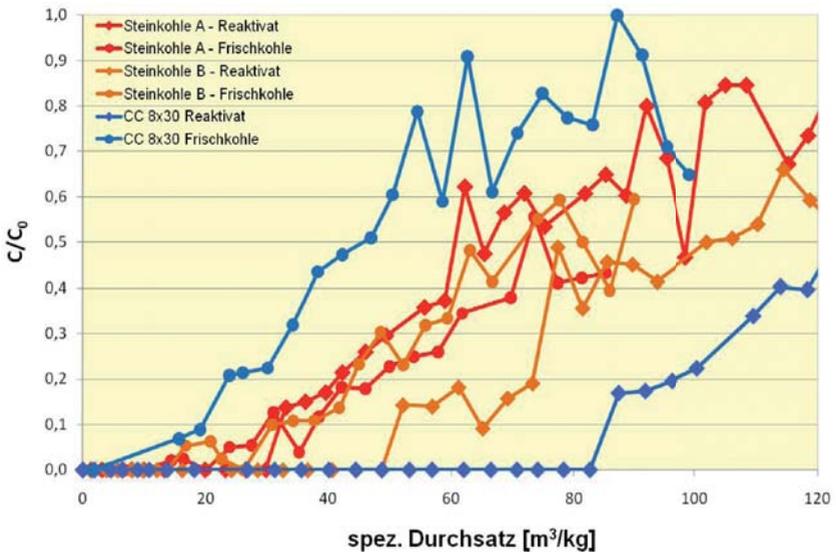


Bild 3.6: Entfernungsleistung von Steinkohlen und Kokosnussskohlen am Beispiel PFHxS (• Frischkohlen und ♦ Reaktivate)

Die Ergebnisse der VersuchsfILTERanlage lassen sich aufgrund ihrer praxisnahen Kinetik verlässlich auf die Wasserwerkspraxis übertragen. Bei der RheinEnergie AG wird die Anlage bereits seit vielen Jahren bei verschiedenen Problemstellungen eingesetzt [5]. Die entsprechenden Untersuchungsergebnisse für PFC sind in Bild 3.5 und Bild 3.6 dargestellt.

Während sich die Entfernungsleistungen der beiden Steinkohlen, sowohl der Frischkohle als auch der Reaktivate, nur unwesentlich unterscheiden, zeigt die bereits viermal reaktivierte Kokosnussaktivkohle gegenüber PFOS und PFHxS eine deutlich bessere Entnahmeleistung als die entsprechende Kokosnuss-Frischkohle. Im direkten Vergleich adsorbieren die frischen Steinkohlen PFC besser als die frische Kokosnussskohle. Dieser Vorsprung der Steinkohlen wird aber durch die Reaktivierungsprozesse im Falle der Kokosnussskohle überkompensiert. Das Reaktivat der Kokosnussskohle zeigt sowohl gegenüber PFOS als auch PFHxS eine signifikant verbesserte Entnahmeleistung, die auch diejenige der frischen und reaktivierten Steinkohlen übertrifft.

Zurückgeführt wird das unterschiedliche Adsorptionsverhalten von Stein- und Kokosnussskohlen auf die unterschiedliche Porenstruktur. Frische kokosnussbasierte Aktivkohlen weisen bei den Porenradienverteilungen gegenüber frischen Steinkohlen ein geringeres Meso- und Makroporenvolumen auf, bei geringfügig größerem Mikroporenvolumen. Nach Untersuchungen der bei der RheinEnergieAG eingesetzten Aktivkohle-Reaktivate durch den Reaktivierer wird durch die Reaktivierung der Mesoporenanteil der kokosnussbasierten Kohle signifikant erhöht. Bei der Reaktivierung von Steinkohlen konnte nach Angabe des Reaktivierers hingegen keine wesentliche Porenradienverteilungsänderung beobachtet werden. Diese Angaben deuten daraufhin, dass durch den Reaktivierungsprozess bei den kokosnussbasierten Aktivkohlen die Zugänglichkeit der Mikroporen verbessert und dadurch die Adsorptionskapazität gegenüber PFOS und PFHxS erhöht wird.

Es mehren sich die Hinweise, dass der hier für PFOS und PFHxS festgestellte Effekt auch für andere Spurenstoffe zutrifft. Eigene Untersuchungen deuten auch auf eine vergleichsweise gute Entnahmewirksamkeit von reaktivierten kokosnussbasierten Aktivkohlen für den künstlichen Süßstoff Acesulfam und den $\text{SAK}_{254\text{nm}}$. Untersuchungen des Reaktivierers konnten den Effekt auch für einzelne iodierete Röntgenkontrastmittel bestätigen. Auch die Ergebnisse eines kürzlich

veröffentlichten DVGW-Forschungsprojektes bestätigen die signifikant erhöhte Adsorptionskapazität von aktivierten kokosnusssbasierten Kornkohlen für Spurenstoffe im Vergleich zu den handelsüblichen Aktivkohlen auf Steinkohlebasis [2]. Die untersuchten Kohlen wurden dabei allerdings nicht erst durch eine Reaktivierung verändert, vielmehr wurde die Porenstruktur gezielt bereits durch eine Variation der Aktivierungsbedingungen im Herstellprozess optimiert.

3.4 Zusammenfassung

Die biologisch persistenten und sowohl chemisch als auch thermisch stabilen PFC besitzen eine hohe Wasserwerksrelevanz. Umfangreiche Laborversuche und eine intensive Filterüberwachung in den betroffenen Wasserwerken im Kölner Süden zeigen aber, dass PFC trotz ihrer Polarität auch beim Einsatz von Aktivkohlen auf Kokosnusssbasis, selbst bei mittleren spezifischen Durchsätzen von ca. 80 m³/kg, in den Wasserwerken gut entfernbar und beherrschbar sind. Eine reaktivierte Aktivkohle auf Kokosnusssbasis zeigte im vorliegenden Fall nachweislich eine signifikant bessere Aufbereitungswirksamkeit als die untersuchten Frischkohlen auf Steinkohlebasis. Da dieser Effekt offenbar auch für andere polare Spurenstoffe von Bedeutung ist, kann er von den Herstellern gezielt dazu genutzt werden, den Einsatzbereich von Aktivkohlen aus Kokosnussschalen über einen höheren Aktivierungsgrad und eine Optimierung der Porenstruktur der Kohlen zu erweitern und sie so generell auch für die Entfernung von polaren Spurenstoffen attraktiver zu machen.

3.5 Literatur

- [1] B. Haist-Gulde, G. Baldauf: Aktuelle Anforderungen an den Betrieb von Aktivkohleadsorbern zur Spurenstoffentfernung. Energie Wasser Praxis 62/6,40-43 (2011)
- [2] G. Baldauf, B. Haist-Gulde: Entwicklung einer Testmethode für Kornaktivkohlen mit Berücksichtigung der Adsorptionskinetik – Festlegung der Anforderungen an Wasserreinigungskohlen. Abschlussbericht zum DVGW-Forschungsvorhaben W4/02/09, 2013
- [3] LANUV NRW: Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse - Maßnahmen, LANUV-Fachbericht 34, 2011

- [4] P. Marcus: Entwicklung und Validierung eines Labor-Schnelltests zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen an Aktivkohle, Dissertation TU Dresden, 2005
- [5] W. Poggenburg, B. Fokken, B. Strack, H. Sontheimer: Untersuchungen zur Optimierung der Aktivkohleanwendung bei der Trinkwasseraufbereitung am Rhein unter besonderer Berücksichtigung der Regeneration nach thermischen Verfahren, Abschlussbericht zu den Forschungsvorhaben 02 WT 601 - 02 WT 604 des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, 1979