

SUMMARY

Adsorption to activated carbon

Activated carbon is applied in drinking water purification for the elimination of taste, odour and colour, either in powder or in granular form. Powdered activated carbon is utilized quite well, but small doses can not be applied as this would require rather long periods of contact. Granular activated carbon is used in down flow and up flow filters. For good results it must satisfy specific requirements with regard to grain size, specific gravity and resistance against abrasion. The consumption of activated carbon depends upon raw water quality and the possibility of regeneration. Chlorination has little effect on efficiency of activated carbon, but pre-ozonation saves large amounts of carbon and makes a separate demanganation superfluous. The required backwashing moreover removes iron and manganese deposits, allowing the carbon to be regenerated several times. The cost of activated carbon treatment does depend on the type applied and the possibility of regeneration.

Activated carbon is not suited for the treatment of domestic wastes. In the chemical and in the oil industry it could be used to advantage but examples of these are still quite rare.

Aktivkohle in der Wasseraufbereitung *)

Hauptsächlich zur Entfärbung, aber auch zur Beseitigung störender Geruchs- und Geschmacksstoffe aus Flüssigkeiten sind schon seit langer Zeit verkohlte Produkte verschiedener Herkunft benutzt worden, die ausser aus Holz vorzugsweise aus tierischen Rohstoffen als Tierkohle, Blutkohle, Lederkohle, Knochenkohle hergestellt wurden. Diese Kohlearten wurden zunächst nur in kleinem Masstabe, z.B. in Apotheken, gelegentlich auch zur Schönung von Branntwein und dergl. verwendet, bis dann im vorigen Jahrhundert ihre grosstechnische Benutzung, in erster Linie in der Zuckerindustrie begann. Die lange Zeit ausschliesslich gebrauchte Knochenkohle erwies sich dabei auf die Dauer als zu teuer und mengenmässig nicht mehr beschaffbar, so dass die seit Beginn des 20. Jahrhunderts entwickelten eigentlichen Aktivkohlen, obwohl anfänglich teurer, die alte Knochenkohle inzwischen praktisch vollkommen verdrängt haben.

In der Wasseraufbereitung werden Aktivkohlen erst seit relativ kurzer Zeit, d. h. seit etwa 30 Jahren, in zunehmendem Masse angewendet.

Früher stand fast überall Wasser von guter Qualität reichlich zur Verfügung; war das Wasser örtlich nicht ganz einwandfrei, etwa durch Humusstoffe gefärbt, so handelte es sich meist um kleine Wasserversorgungen, bei

denen man die Kosten der Aufbereitung scheute und mit deren Qualität man sich abfand.

In den letzten Jahrzehnten hat sich das gründlich geändert, da durch die vermehrte Einleitung von Abwässern, besonders der chemischen Industrie und der Petrochemie, die direkte und indirekte Wasserversorgung aus Oberflächenwässern mehr und mehr geschädigt wird, ohne dass es möglich wäre, auf Wasser besserer Qualität auszuweichen. Dies gilt insbesondere für die am Rhein gelegenen Wasserwerke, die ihr Wasser grösstenteils (z.B. Düsseldorf zu 85-90 %) als Uferfiltrat aus dem Rhein entnehmen. Die Verschlechterung der Uferfiltrate war schon im Jahre 1952 nicht mehr zu übersehen, und die in 1953 gegründete „Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke“, machte es sich unter Leitung von Herrn Prof. Holluta zur Aufgabe, einerseits die Qualitätsveränderung des Rheinwassers zu überwachen, andererseits nach Mitteln zu suchen, auf wirtschaftliche Weise das Uferfiltrat zunächst von störenden Geruchs- und Geschmacksstoffen zu befreien.

Zu diesem Zweck wurden damals alle bisher bekannten Aufbereitungsverfahren durchprobiert, von der Fällung und Flockung mit und ohne Chlorung bis zur Intensivbelüftung und bis zur Filterung durch aktive Kohle. Ausser letzterer brachte allen diesen herkömmlichen Verfahren nur die Belüftung, aber mit dem grosstechnisch unmöglichen Aufwand von 200-300 m³ Luft für 1 m³ Wasser, einen guten Erfolg; das Missverhältnis zwischen Luft- und Wassermenge ist verständ-

lich, wenn man sich klarmacht, dass es sich dabei um eine Wasserdampfdestillation, aber nicht bei Siedehitze, wie sie jeder Chemiker kennt, sondern bei gewöhnlicher Temperatur, handelt!

Die Filtration durch Aktivkohle dagegen ergab ein brauchbares Wasser mit technisch und wirtschaftlich tragbaren Mitteln. Da die Versuche dazu in grossem Masstabe bei den Stadtwerken Düsseldorf angestellt worden sind, sei es gestattet, auf die dabei gemachten Beobachtungen zurückzugreifen.

2. Verschiedene Arten von Aktivkohle

Die heute zur Verfügung stehenden Aktivkohlen sind zwar alle den alten Tier- und Knochenkohlen und auch den einfachen, durch Meilerbetrieb gewonnenen Holzkohlen weit überlegen; trotzdem ist aber nicht jede Aktivkohle für jeden Zweck gleich gut geeignet. Schon vom Rohmaterial her gibt es grosse Unterschiede: die meist verwendeten Stoffe sind Laub- und Nadelhölzer, auch in Form von Sägemehl, Torf, Braunkohle, Holz- und Steinkohle, Grudekoks und Fruchtschalen, meist von Kokosnüssen und Mandeln. Die Aktivierung geschieht entweder durch Erhitzen mit Luft auf 350-450° bzw. mit Wasserdampf auf 800-1000°, oder aber chemisch durch Behandlung mit Chlorzinklösung bzw. Phosphorsäure, auch mit konzentrierter Schwefelsäure bei 400-1000° C u.a.m.; dabei werden zur Gasaktivierung vorverkokte Stoffe (Holzkohle, Torfkohle), zur chemischen Aktivierung aber Torf, Holz oder Fruchtschalen verwendet.

*) 20e Vacantiecursus in Drinkwatervoorziening, gehouden door de Afdeling der Weg- en Waterbouwkunde van de T.H. Delft, op 4 en 5 januari 1968, Les no. 8. Laatste les.

Dass dabei Kohlen sehr verschiedener Typen entstehen, ist eigentlich selbstverständlich. Obwohl alle sich durch eine sehr grosse innere Oberfläche auszeichnen, die zwischen 200 und 700 m²/g beträgt, kann doch die Porenverteilung und die Porenstruktur, insbesondere der wirksamen Anteile von Kapillaren zwischen 2 und 100 μ einerseits und unter 2 μ andererseits grosse Unterschiede in der Wirksamkeit der Kohlen mit sich bringen.

Schiesslich kommen die Aktivkohlen auch äusserlich betrachtet in ganz verschiedener Form in den Handel, teils im Originalzustand, evtl. gebrochen und auf Kornklassierung gesiebt, aber auch gemahlen als Pulverkohle, oder aber als geformte Kohle, die meist aus Torf, Holzmehl und dergl. in sehr gleichmässigen, harten und abriebfesten Körnern hergestellt wird.

Die Herstellung der Aktivkohlen erfordert angesichts der vielfältigen Möglichkeiten grosse Erfahrung. Bei der Auswahl geeigneter Aktivkohlen ist es deshalb durchaus richtig, sich der Erfahrungen der Herstellerfirmen zu bedienen, sich aber auch nicht unbedingt auf deren Angaben zu verlassen; Vorversuche sind in jedem Falle notwendig. Wir haben mancherlei Kohlen bekommen, die sich nach Beschaffenheit und Preis für andere Zwecke sehr gut eignen, in unserer Aufbereitungsanlage aber nicht verwendet werden konnten.

3. Technische Verwendung von gekörnten Aktivkohle

Da wir vor unseren ersten Versuchen noch keinerlei Aufbereitungsanlagen hatten, haben wir von vornherein von der Benutzung der Pulverkohle abgesehen, weil diese eine besondere Filteranlage erfordert. Nimmt man natürliche oder geformte Kornkohle, so muss man sich zwischen Schwebeschichtfilter oder Raumfilter entscheiden. Schwebeschichtfilter haben den Vorteil, dass sie nicht gespült werden müssen; enthält das Wasser jedoch Schwebestoffe, z. B. geflocktes Eisen und Mangan, so muss hinter dem Schwebeschichtfilter noch ein mechanisches Filter angeordnet werden, das auch wegen des evtl. im Schwebeschichtfilter anfallenden Kohlestaubs aus Abrieb, nötig ist. Infolgedessen kam das Schwebeschichtfilter für uns ebensowenig in Frage wie die Anwendung von Pulverkohle, so dass wir uns von vornherein für das normale Raumfilter entschieden haben.

Die Düsseldorf-Versuche sind an anderer Stelle [1, 2] ausführlich beschrieben worden; es sollen deshalb hier nur einige Angaben gemacht werden, die sich im Betrieb als brauchbar erwiesen haben und unter normalen Bedingungen, evtl. mit kleinen Änderungen, allgemein gelten können.

Für die Bauart der Filter empfiehlt sich unbedingt der Einbau von Düsenböden, da nur diese eine gleichmässige Filterung durch den ganzen Querschnitt des Filters und umgekehrt eine vollständige Spülung der Filterschicht ohne tote Ecken gewährleisten; auch sollte eine Luftspülung möglich sein bzw. richtiger eine Wirbelung der Filterschicht mit Luft vor dem Spülen mit Wasser. Als günstigste Filtergeschwindigkeit hat sich 30-35 m/h erwiesen. Für die Rückspülung spielt die Beschaffenheit der Kohle eine ausschlaggebende Rolle, da das Filterbett möglichst vollständig angehoben werden soll, ohne dass Kohleteilchen weggeschwemmt werden. Die Kohle soll deshalb möglichst gleichmässig gekörnt sein, etwa von 1,5-3,0 mm, mit Hauptanteil von 2-2,5 mm. Der Filterwiderstand liegt dann für 3 m Schichthöhe meist unter 1 m; gespült wird in der Regel, wenn der Widerstand 6 m erreicht hat. Um mit gleicher Spülwie Filtergeschwindigkeit von 30-35 m/h auszukommen, soll das Schüttgewicht der Kohle möglichst zwischen 0,3 und 0,45 liegen; das Filterbett dehnt sich dann bei der Spülung um 50-40% aus. Ist die Kohle leichter, wird sie evtl. teilweise mitgenommen, so dass die Spülwassergeschwindigkeit vermindert werden muss (wodurch die Spülung weniger intensiv wird); ist die Kohle schwerer, muss schneller gespült werden, da sonst das Filterbett sich zu wenig anhebt und ungespülte Nester darin verbleiben können; dies verursacht aber höheren Spülwasserverbrauch. In jedem Fall muss ausreichender freier Spülraum oberhalb der Kohleschicht vorhanden sein; es ist nicht zu empfehlen, weggeschwemmte Kohlekörnchen durch Siebe abfangen zu wollen, da diese sich leicht verstopfen und sogar ganz zusetzen können.

Ein hoher Anteil an Feinkorn ist unerwünscht. Bei jedem Spülvorgang tritt eine Klassierung der Filterschicht nach Korngrösse ein, wobei die Feinstanteile sich schliesslich in der obersten Schicht wiederfinden und den Filterwiderstand unnötig erhöhen. Die feinsten Teilchen bis etwa 0,2-0,3 mm \varnothing werden allerdings beim Spülen meist entfernt; doch

sollte bei jeder Kohle auf gute mechanische Festigkeit gegen Abrieb geachtet werden, da sonst nicht nur merkliche Verluste an Kohle eintreten können, sondern ein Zerfall der Kohle zu kleineren Körnungen auch Schwierigkeiten bei der eigentlichen Filterung mit sich bringt.

4. Technische Verwendung von gepulverten Aktivkohle

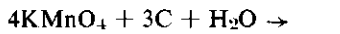
Die Anwendung von Pulverkohle scheint auf den ersten Blick vielversprechend und sehr viel rationeller als die von Kornkohle zu sein, und sie wird auch tatsächlich in der Wasseraufbereitung oft mit Erfolg verwendet.

Die Pulverkohle wird durch Mahlen ungeformter aktivierter Kohle in verschiedener Feinheit hergestellt; für die Wasseraufbereitung werden in der Regel die feinsten Körnungen gewählt. Von diesen geht ein sehr grosser Teil durch das Sieb DIN 4188 mit 0,04 mm Maschenweite. Unter Berücksichtigung eines Porenvolumens von rd. 30% kommen dann wenigstens 10-15.000 Teilchen auf 1 mm³, so dass bei einem angenommenen Schüttgewicht von 0,3 (1 mm³ = 0,3 mg) das einzelne Teilchen nur etwa 0,02-0,03 γ wiegt. Da diese feinen Partikel sich meist schlecht abfiltrieren lassen, wird oft nach ausreichender Einwirkzeit vor der Filterung geflockt (z. B. mit Eisen) oder Kieselgur zugesetzt.

Da die verfügbare Oberfläche der Pulverkohle unvergleichlich grösser ist als bei Kornkohle, sollte die Pulverkohle besonders gut ausgenutzt werden. Dies trifft im allgemeinen auch zu; doch ergeben sich gerade aus der kleinen Teilchengrösse Schwierigkeiten für die Aufbereitung, falls nicht eine gewisse Mindestmenge an Kohle von vornherein benötigt wird, die bei etwa 5 g/m³ liegen mag. Das Verhältnis von Masse zu Oberfläche — die im Wasser für die Reibung des einzelnen Teilchens ausschlaggebend ist — wird nämlich bei der feinsten Pulverkohle so klein, dass daraus nur eine minimale Sinkgeschwindigkeit, d.h. Eigenbewegung gegen Wasser resultiert. Infolgedessen schwimmt jedes winzige Kohlepartikelchen, auch wenn das Wasser, etwa im Accelator, bewegt wird, in der Wasserhülle mit, von der es umgeben ist. Es dauert deshalb sehr lange, bis jedes Wasserpartikelchen (das man sich recht klein vorstellen muss, z.B. 1/1000 mm³) mit einem Kohleteilchen in Kontakt gekommen ist, was aber doch die Vor-

aussetzung für jede Reaktion, also auch für die Adsorption der im Wasser gelösten Stoffe ist. Aus diesem Grunde bringt auch „fein verteilte Pulverkohle im Wasser“ — „praktisch keine Entchlorung“.

An einem einfachen Experiment lässt sich dies leicht demonstrieren. Permanganat wird von aktiver Kohle glatt zu Braunstein reduziert nach der Gleichung:



Man gibt in 1000 ml Wasser z. B. 2 ml

$\frac{n}{100}$ KMnO_4 (= 0,22 mg Mn). Dazu

fügt man 1 ml einer Aufschwemmung von 1 g Pulverkohle in 1000 ml Wasser (= 1 mg C), das ist etwa das 60-fache der für die Reaktion erforderlichen Menge. In einem zweiten, dritten und vierten Kolben werden zu der gleichen Permanganatmenge ($\frac{n}{100}$ — Lösg.) nun 2,5 und 10 ml der

Kohlaufschwemmung gegeben. Dann werden alle 4 Kolben möglichst gleichzeitig langsam geschwenkt. Es zeigt sich, dass die Lösung 4 schnell entfärbt wird, bei 3 dauert es etwas länger, während bei 2 und besonders 1 lange Zeit (bis zu 15 Min. und mehr) erforderlich ist. Der Kohleüberschuss ist auch bei 1 mehr als ausreichend; der Unterschied beruht darauf, dass in Probe 1 nur 15-20, in Probe 4 aber ca 150-200 Teilchen in 1 ml Lösung suspendiert sind. Selbstverständlich muss man mit Abweichungen rechnen, die durch die Art der Kohle, und den Schüttelvorgang bedingt sind. Die Tendenz wird jedoch sichtbar; auch kann man sich nach beendeter Reaktion leicht davon überzeugen, dass die Lösung alkalisch geworden ist, ein Vorgang, der bei der Entmanganung nach dem Düsseldorfer Verfahren eine Rolle spielt.

Ob man Pulverkohle oder besser Kornkohle benutzt, wird demnach wesentlich vom effektiven Bedarf abhängen. Man darf dabei nicht übersehen, dass die Pulverkohle aus technischen Gründen nicht regeneriert werden kann; auch die nochmalige Aufschlammung der vom Filter abgespülten Kohle kommt, obwohl man daran denken könnte, in den meisten Fällen nicht in Betracht, weil sie dann mit Eisen- und Manganoxiden verunreinigt ist.

5. Bedarf an Aktivkohle in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit

Der Bedarf an Aktivkohle muss möglichst mit mehreren verschiedenen Typen und unter verschiedenen Bedingungen festgestellt werden. In den Düsseldorfer Vorversuchen [1] hat sich Hydriffin BD am besten bewährt; gleichwertig ist eine auch in der endgültigen Aufbereitung eingesetzte Kohle der „Norit“ und die LW-Kohle von Bayer Leverkusen. Die Versuche können hier nicht im einzelnen beschrieben werden; doch sei gesagt, dass sich von 3 verschiedenen Filtergeschwindigkeiten (15, 30 und 50 m/h) die mittlere am besten bewährt hat, so dass wir auch die endgültige Aufbereitung mit 30-35 m/h betreiben.

Der spezifische Kohleverbrauch — bis zum Durchbruch von Geruch- und Geschmack durch eine 3,50 m hohe Kohleschicht — betrug in einem 1. Versuch ca 6,5 g/m³ Wasser, in einem 2. aber 13 g/m³, wobei die Beschaffenheit des Uferfiltrats von ausschlaggebender Bedeutung war. Die bekannten Erscheinungen der selektiven Adsorption konnten dabei deutlich beobachtet werden, da die Filter in Abständen von je 50 cm mit Probierhähnen versehen waren. Die Verdrängung anfänglich adsorbierter Stoffe durch andere, die in geringerer Konzentration vorlagen, führte wiederholt zu auffallenden Geruchs- und Geschmacksveränderungen am Ablauf: Wasser, das am Filtereintritt einen muffig-chemischen Geruch hatte, roch nach der Filterung etwa nach Sellerie oder Meerrettig (nicht immer unangenehm). War ein Filter bei besonders schlechter Qualität des Rohwassers schon durchgeschlagen, so erholte es sich bei Besserung des Uferfiltrats (die von der Wasserführung des Rheines abhängt) mitunter soweit, dass es dann noch wochen- und monatelang in Betrieb bleiben konnte. Trotzdem muss ein solches Filter, dessen Kohle an sich ja noch aufnahmefähig ist, erneuert bzw. regeneriert werden, weil es für den Fall einer abermaligen Verschlechterung des Uferfiltrats nicht mehr genügend Reserven an Adsorptionskapazität hat. Dies ist übrigens bei stark schwankender Wasserqualität ein entscheidender Nachteil des Kornkohlefilters; bei Verwendung von Pulverkohle kann der Bedarf leicht der Wasserbeschaffenheit angepasst werden, immer vorausgesetzt, dass wenigstens 5-10 g/m³ zugesetzt wer-

den und ausreichende Reaktionszeit gewährleistet ist.

Inzwischen hat sich die Beschaffenheit unserer Uferfiltrate verändert; der KMnO_4 -Verbrauch ist kaum schlechter, mitunter sogar besser geworden; für Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte trifft dies jedoch nicht zu, der Charakter von Geruch und Geschmack ist eher unangenehmer geworden. Die Ursache dafür ist in den Abwässern der chemischen Industrie und besonders der Petrochemie zu suchen; wollten wir heute unsere Uferfiltrate nur mit Kohle allein aufbereiten, so müssten wir mit einem spezifischen Kohleverbrauch von 30-40 g/m³ rechnen.

6. Lebensdauer der Aktivkohle

Mit dem spezifischen Kohleverbrauch hängt die Lebensdauer einer Filterfüllung unmittelbar zusammen; beide Werte verhalten sich einander entgegengesetzt. Arbeitet man mit Pulverkohle, so wird man im Endeffekt etwa ebensoviel verbrauchen, wie dem spezifischen Kohleverbrauch im Kornkohlefilter entspricht. Die Pulverkohle ist jedoch in der Regel verloren, während man die Kornkohle regenerieren und damit ihre Lebensdauer verlängern kann. Ob sich das Regenerieren lohnt, hängt in erster Linie davon ab, ob die Kohle relativ sauber geblieben oder aber mit störenden Ablagerungen mehr oder weniger bedeckt ist. Hierfür kommen in seltenen Fällen Kalkabscheidungen, häufig dagegen Eisen- und Manganoxide in Betracht. Da die Regeneration thermisch, meist bei mindestens 7-800° C erfolgt, werden Kalkablagerungen wenigstens teilweise zu CaO, das bei der erstmaligen Spülung des Regenerates in Lösung geht. Abgeschiedene Oxidhydrate von Eisen und Mangan werden dagegen unlöslich festgebrannt und mindern die Qualität des Regenerates schliesslich soweit, dass eine nochmalige Aufbereitung nicht mehr lohnt.

So haben wir bei unseren ersten Versuchen ein Erstregenerat mit noch gut 90 % des Aufnahmevermögens einer Frischkohle erhalten; bei der 2. Regeneration derselben Kohle war der Erfolg jedoch nur noch etwa 60 %ig, verursacht durch Eisen und Mangan. Wir hatten damals wenig darauf geachtet, weil die Uferfiltrate trotz schlechten Geruchs und Geschmacks noch frei von Eisen und Mangan waren; das Auftreten von Eisen und Mangan fing gerade erst an, und wir

hätten durch häufigeres Spülen wenigstens das Eisen entfernen und dadurch ein besseres Zweitregenerat erhalten können. Heute wäre das nicht mehr möglich; der Mangangehalt ist meist 4-6 mal so hoch wie der Eisengehalt, und Mangan lässt sich von der Kohle nicht mehr abspülen, wenn erst einmal die katalytische Entmanganung in Gang gekommen ist.

7. Verlängerung der Wirksamkeit von Aktivkohle durch Vorbehandlung des Wassers mit Chlor bzw. Ozon

Es liegt nahe, die Lebensdauer der Kohle durch eine geeignete Vorbehandlung des Wassers zu verlängern.

Eine Hochchlorung bringt dabei oft gute Erfolge, was von dem alten Adler'schen ADM-Verfahren schon lange bekannt ist; allerdings hat bei diesem Verfahren die Aktivkohle nur die Entchlorung, aber praktisch nichts für die Adsorption zu leisten. Die Hochchlorung bringt in den Uferfiltraten des Rheins nur einen Teilerfolg, auch sind die Chemikalienkosten nicht unbedeutend, da von vornherein mit wenigstens 10-20 g/m³ gearbeitet werden muss. Wir haben deshalb von der Hoch-Chlorung abgesehen, nicht zuletzt auch deshalb, weil wir bei einer mittleren Tagesförderung von 220000 m³ täglich rd. 3 t Chlor hätten umsetzen müssen; Transport und Lagerung entsprechend grosser Vorräte erfordern besondere Sicherheitsmassnahmen und sind nicht gerade angenehm.

Eine kleine Vorchlorung mit 0,5 g/m³ brachte eine deutliche Verzögerung des Durchschlagens der Kohle, wobei der Geschmack dem Geruch vorauseilte, während es sonst immer umgekehrt war. Am Beladungszustand der Filter wurde aber durch die Vorchlorung nichts geändert; dies wurde festgestellt, indem die Vorchlorung auf bis dahin mit ungechlortem Wasser, aber unter sonst gleichen Bedingungen betriebene Filter geschaltet wurde und umgekehrt. Die beiden Filtergruppen zeigten dann Geruch und Geschmack so, als ob sie von Anfang an, statt mit gechlortem, mit ungechlortem Wasser und umgekehrt beaufschlagt worden wären. Die kleine Vorchlorung hat demnach kaum eine eigentliche Veränderung der Molekülgrössen (und damit der Adsorptionsbedingungen) bewirkt, sondern nur eine Verminderung der Geruchsintensität, vielleicht durch Absättigung von Doppelbindungen. Tatsächlich lässt sich damit eine

längere Laufzeit der Kohlefilter erreichen, die etwa 20-25 % ausmacht; bei einer starken Verschlechterung des Rohwassers nützt das aber nicht viel, da die Vorbelastung der Kohle mit oder ohne Vorchlorung praktisch die gleiche ist.

Ganz anders sieht es aus, wenn das Wasser mit Ozon vorbehandelt wird. Die Ozonierung war in Düsseldorf ursprünglich als selbständiges Aufbereitungsverfahren erprobt worden [4]; es soll hier nicht mehr darüber gesagt werden, als dass es erstmalig gelungen ist, mit relativ geringem Aufwand und in einem einzigen Arbeitsgang weit grössere Ozonmengen als früher üblich in Anwendung zu bringen. Die Erfolge waren recht gut, doch gelang es nicht immer, auch bei schlechter Rohwasserqualität Geruch und Geschmack vollständig aus dem Wasser zu entfernen. Ein nachgeschaltetes Aktivkohlefilter brachte dann den gewünschten Effekt, noch verbliebene Geruchs- und Geschmacksstoffe, aber auch evtl. neugebildete Ozonide zurückzuhalten und gleichzeitig kleine Mengen von Restozon zu zerstören.

Der Ozonzusatz kann sich dabei einigermassen nach dem KMnO₄-Verbrauch richten; für Düsseldorfer Uferfiltrat hat sich ein Zusatz von 0,1-0,12 g O₃/m³ für je 1 mg/l KMnO₄-Verbrauch als zweckmässig erwiesen, doch muss seit etwa 2 Jahren etwas mehr O₃ gegeben werden weil bei etwa gleichbleibendem KMnO₄-Verbrauch der Geruchsschwellenwert erheblich angestiegen ist.

Der Kohleverbrauch ist hinter der Ozonierung nur noch ein kleiner Bruchteil der Menge, die man ohne Vorozonierung braucht, im Mittel nur etwa 1/10. Beim Bau unserer ersten Aufbereitungsanlage rechneten wir mit einem Kohlebedarf von ca. 1,5 g/m³; der Verbrauch bis zum ersten Durchschlagen betrug damals bei nicht ozoniertem Wasser zwischen 10 und 20 g/m³. Heute wären für unbehandeltes Wasser schätzungsweise 30-40 g Kohle erforderlich, im ozonierten demnach 3-4 g/m³; tatsächlich war der Kohleverbrauch der zuletzt gewechselten Filterfüllungen in den verschiedenen Aufbereitungsanlagen 2,8-3,4 g/m³.

Als die erste Aufbereitungsanlage „Am Staad“ bereits im Bau war, drohte der im Zusammenhang mit der Rheinverschmutzung ansteigende Mangangehalt [5] das ganze Projekt

zu stören, da allgemein eine Verschmutzung der Kohlefilter mit Mangan und damit vorzeitiges Versagen der Kohle vorausgesagt wurde. Nun wird aber Mangan⁺⁺ von Ozon sofort zu Permanganat oxydiert, das dann an der Kohle wieder zu Braunstein reduziert wird (Gleichung wie oben, mit dem Unterschied, dass es sich im Trinkwasser nicht um Kaliumpermanganat handelt, sondern wegen der Umsetzung der primär gebildeten Uebermangansäure mit der Carbonathärte um Calciumpermanganat). Bei diesem Vorgang wird die Oberfläche der Kohlekörner dauernd abgebeizt, der Braunstein kann sich nicht festsetzen und lässt sich gut abspülen.

Das Verfahren der Behandlung mit Ozon + Kohle leistet also nicht nur eine Beseitigung von Geruch und Geschmack, sondern auch von Eisen und Mangan; zur Entmanganung allein ist es sogar ggf. der herkömmlichen Entmanganung überlegen [6].

8. Regeneration der Aktivkohle

Schon sehr geringe Gehalte an Eisen und besonders Mangan können die Regenerierbarkeit der Kohle stark beeinträchtigen und sehr bald unwirtschaftlich machen. Auch eine Vorchlorung ändert daran nichts, da die Abscheidung des Mangans auch in diesem Falle nur unter Mitwirkung bereits vorgebildeten Braunsteins rasch und einigermassen vollständig verläuft. Das bedeutet aber, dass das Kohlekorn mehr und mehr von festhaftendem Braunstein bedeckt und dabei für die Regeneration untauglich wird. Mit vorheriger Ozonbehandlung wird das Eisen sofort abgeschieden und vom Kohlefilter nur mechanisch festgehalten; der Braunstein entsteht, soweit er nicht teilweise schon vorher durch Reduktion des Permanganats an restlicher organischer Substanz gebildet wird, in der obersten Schicht des Kohlefilters (bis etwa 10-15 cm Tiefe). Die Abscheidung des Mangans erfolgt dabei absolut vollständig und in sehr grober, leicht abspülbarer Flocke. Die im Vergleich zur herkömmlichen Entmanganung erstaunlich glatte und sichere Abscheidung beruht vermutlich darauf, dass durch die Reduktion des Permanganats tatsächlich MnO₂ entsteht, während bei der üblichen katalytischen Entmanganung das Verhältnis Mn : O = 1 : 2 nie erreicht wird, d. h. die Oxydation zu Braunstein nicht vollständig verläuft [7].

Die in Düsseldorf angewandte Teilung der Aktivkohlefilter in Ober- und Unterschicht erlaubt eine getrennte Spülung beider, wobei die 1 m starke Oberschicht, die die Mangan- und Eisenoxide aufnimmt, im Mittel alle 2-3 Tage gespült wird, die Unterschicht dagegen, die nur als Adsorptionsfilter dient und mechanisch sehr wenig verschmutzt wird, nur alle 3-4 Wochen. Die Spülung erfolgt in Abhängigkeit vom wachsenden Filterwiderstand bei etwa 5-6 m, nach der Spülung geht der Widerstand auf 0,7-1,2 m WS zurück. Die untere Schicht muss jedoch nach 3-4 Wochen auch dann gespült werden, wenn der Widerstand von 5-6 mWS noch nicht erreicht ist, weil Eisen (Mangan nicht!) allmählich durch die Filterschichten wandert und nach mehreren Wochen Betriebszeit durchschlagen kann.

Die mit einer Geschwindigkeit von 30 m/h rückgespülten Filter werden so sauber, dass die gut gespülte Kohle einwandfrei regeneriert werden kann.

Dies ist in unserer ältesten Aufbereitungsanlage Am Staad mit den unteren Schichten schon mehrmals geschehen, so dass ein Teil der Filterkohle jetzt schon zum 4. Male eingesetzt ist. Die oberen Schichten sind bis heute schon fast 7 Jahre in Betrieb; ihre Regeneration war bisher nicht erforderlich, weil die Kohle durch das „Abbeizen“ dünnster Oberflächen der Kohlekörner bei der Reduktion des Permanganats stets wirksam bleibt.

Auf einen besonderen Effekt der Kohlefilter muss noch hingewiesen werden: nach 2-3 Wochen hat sich in der frisch eingefüllten Kohle ein reges biologisches Leben entwickelt, so dass im Filter Ammoniak restlos abgebaut wird. Der Nitratgehalt steigt dabei nicht an, da, sobald ein wenig Nitrit gebildet ist, Selbstzersetzung des Ammoniumnitrits zu Stickstoff und Wasser erfolgt.

Durch die Regeneration der Kohle, die mit Wasserdampf thermisch bei 800-1000° C vorgenommen wird, geht die gesamte Biologie des Filterkörpers verloren, doch ist sie nach 14 Tagen Betriebszeit so weit aufgebaut, dass der Abbau des Ammoniaks wieder glatt verläuft. Der benötigte Sauerstoff wird dabei von der Ozonierung geliefert, die den Sauerstoffgehalt des Wassers auf ca 8 mg/l bringt.

9. Kosten der Aktivkohle unter Berücksichtigung ihrer Qualität und ihrer Regenerierbarkeit

Die Möglichkeit, eine Kohle mehrfach zu regenerieren, ist von erheblicher Bedeutung für den Kostenaufwand. Zunächst aber wird es sich um den Anschaffungspreis der erstmaligen Filterfüllungen handeln, bei dem selbstverständlich die Leistung der Kohle für den speziellen Zweck der Wasseraufbereitung berücksichtigt werden muss. Von den gebräuchlichen Prüfverfahren wie Feststellung von Entfärbungskurven, Methylenblauprobe usw. ist für Aktivkohlen zur Wasseraufbereitung die Bestimmung des Phenol-Adsorptionsvermögens die gebräuchlichste. Wir haben jedoch gefunden, dass die Phenol-Halbwertslänge (Höhe der Kohleschicht, die unter festgelegten Durchflussbedingungen die Konzentration einer Phenollösung von 10 mg/l auf die Hälfte herabsetzt) sich für die Beurteilung einer im Schichtfilter verwendeten Kohle besser eignet, da sie den Verhältnissen im dynamisch betriebenen Filter näher kommt. Für uns brauchbare Kohlen sollen eine Phenol-Halbwertslänge unter 20 cm haben; tatsächlich liegt sie bei den von uns verwendeten Sorten durchweg zwischen 10 und 14 cm. Die Regenerate sind übrigens fast immer etwas besser als die frischen Kohlen; ihre Phenol-Halbwertslänge beträgt meist 8-10 cm, unter 8 cm ist auch schon vorgekommen. Die zu regenerierenden Kohlen haben Halbwertslängen über 60 cm, sie wären in diesem Zustand sicherlich für viele andere Zwecke noch brauchbar, da wir schon öfters frische Kohlen im Angebot hatten, die nach Korngrösse und Schüttgewicht geeignet gewesen wären, deren Halbwertslänge aber z. T. weit über der für uns schon ausgetragenen Kohle lag.

Da die Aktivkohlen durchweg nach Gewicht und nicht nach Volumen gehandelt werden, ist die Phenolbelastung, die nach Gewicht bestimmt wird, auch schon deswegen weniger aufschlussreich als die Phenol-Halbwertslänge; wir wollen ja schliesslich wissen, wieviel Leistung man in ein Filter packen kann. Es kann z. B. eine Kohle angeboten werden, die zwar die doppelte Halbwertslänge einer anderen hat, dafür aber weit weniger als die Hälfte kostet. In diesem Falle wäre die *eigentliche Leistung* der Kohle entschieden billiger als bei der höherwertigen Kohle; trotzdem wür-

de man sie wahrscheinlich nicht einsetzen, weil ihre Laufzeit voraussichtlich nur halb so lang wäre. Selbst wenn man diese Kohle ebensooft regenerieren könnte wie die andere, müsste sie jeweils nach der halben Zeit regeneriert werden und wäre damit im Dauergebrauch zu teuer.

Die von uns meistgebrauchte Kohle kostet z. Zt. DM 1.300,—/t, das Regenerieren einschliesslich Transport DM 700,—/t für fertiges Regenerat; da beim Regenerieren im Mittel mit 15 % Schwund zu rechnen ist, muss dieser durch Frischkohle ergänzt werden, so dass die t in der Filterfüllung insgesamt auf rd. DM 800,— zu stehen kommt. Diesem Wert nähert sich der Kohlepreis immer mehr, je öfter die Kohle regeneriert wird. Wir haben eine andere Kohle im Gebrauch, die bei gleicher Halbwertslänge ein höheres Schüttgewicht hat; die Filterfüllung kostet trotzdem das gleiche, weil der Preis pro t soviel niedriger ist, dass dadurch das kleinere Volumen pro t ausgeglichen ist. Leider ist die Lieferfirma ausserstande, diese Kohle zu regenerieren (weil mit Herstellung von Frischkohle überbeschäftigt)!

Aus diesem und anderen Gründen wird die Beschaffung einer eigenen Regenerieranlage erwogen, die gerade so gross (oder um wenig grösser) sein muss, dass sie praktisch ununterbrochen betrieben werden kann. Dies würde dann auch eine laufende Erneuerung der Filterfüllungen erlauben, die jetzt gruppenweise geschieht. Eine Ueberschneidung der Laufzeiten der Filter ermöglicht insgesamt längere Betriebszeiten, da die am längsten laufenden Filter, wenn sie z. B. nur 1/4 bis 1/3 der Gesamtkapazität ausmachen, ohne Nachteil überzogen werden können, da ein geringer Geruchs- oder Geschmacks-Durchbruch sich dann in der Gesamtwassermenge noch nicht störend bemerkbar macht.

An der Entwicklung von Kohlesorten, die eine bessere Adsorption gegenüber oleophilen Stoffen haben, möglicherweise auch wegen ihrer mechanischen Fertigkeit noch häufiger regeneriert werden können, sind wir begreiflicherweise sehr interessiert. Es wird auch daran gearbeitet, doch können wir darüber noch nichts Endgültiges sagen.

10. Verwendung von Aktivkohle zur Aubereitung von Abwasser

Leider wird es wohl in der ganzen Welt den Verbrauchern überlassen,

mit der Verschmutzung von Luft und Wasser fertig zu werden, die von den Missbrauchern verursacht wird. Wenn wir auch mit einigem Aufwand an Ueberlegungen, viel Arbeit und grossen Kosten unser Wasser wieder einigermassen in Ordnung gebracht haben, so ist doch zu befürchten, dass unsere ganze Aufbereitung eines Tages nicht mehr ausreicht, weil auf der Abwasserseite zu wenig getan wird.

Zwar sind überall biologische Reinigungsanlagen im Bau, doch sind diese in erster Linie auf häusliches Abwasser zugeschnitten, während die Abwässer der Industrie darin nur mangelhaft abgebaut werden und oft sogar schaden. Infolgedessen hat im offenen Rhein der KMnO_4 -Verbrauch in den letzten Jahren nicht merklich zugenommen, der Geruchsschwellenwert dafür desto mehr. Die Bemühungen, in die Auflagen für die Einleitung von Chemie-Abwässern auch den Geruchsschwellenwert hineinzubekommen, sind bisher erfolglos geblieben.

Von einzelnen Ausnahmen abgesehen, kann man der Industrie insgesamt den Vorwurf nicht ersparen, dass sie für die Reinigung ihrer Abwässer nicht nur zu wenig Mittel, sondern auch zu wenig Phantasie aufwendet. Es werden allgemein nur die althergebrachten Verfahren der Neutralisation, der Fällung, Flockung und Filtration angewandt; die so vorbehandelten Wässer gelangen dann mitunter, mit häuslichem Abwasser gemischt, in biologische Anlagen. Ganz ausnahmsweise werden chemische bzw. petrochemische Abwässer auch in Strippkolonnen von einem grossen Teil ihrer organischen Inhaltsstoffe befreit; das ist sehr zu loben, aber eben seltene Ausnahme.

Dabei ist es doch eigentlich selbstverständlich, dass gelöste und emulgierte organische Stoffe dort am leichtesten erfasst und entfernt werden können, wo sie in den höchsten Konzentrationen anfallen. Das Mittel der Wahl ist dafür (ausser einer intensiven Oxydation, wofür Ozon sich in den meisten Fällen besser eignen wird als Chlor) ohne Zweifel die Aktivkohle. Sie wird aber so gut wie nie angewandt, obwohl manche der Verunreiniger Aktivkohle im eigenen Betrieb oder wenigstens im Konzern selbst herstellen und deshalb billiger als andere zur Verfügung haben. Dabei kommt wegen der hohen Konzentration der zu entfernenden Stoffe in erster Linie Pulverkohle in Be-

tracht, die hier viel wirksamer eingesetzt werden kann als in der Trinkwasseraufbereitung. Geringe Mengen von Schwebestoffen sollten dabei nicht stören, eine Flockung mit Eisen wäre vor der Filtration angebracht.

Für häusliches Abwasser lohnt übrigens eine Behandlung mit Aktivkohle nicht. Die grosse Menge der Schwebestoffe stört, und der überflüssige Effekt der Entfärbung würde den der Beseitigung üblen Geruchs übertreffen. Für häusliches Abwasser käme allenfalls ein Zusatz von Pulverkohle mit anschliessender Flockung und Filtration **hinter** einer biologischen Aufbereitung in Betracht, aber das wäre mit Kanonen nach Spatzen geschossen, weil mit Einsatz der gleichen Kohlemenge bei chemischen Abwässern eine unvergleichlich höhere Wirkung zu erzielen ist. Wir können nur hoffen, dass die Industrie für die Aufbereitung ihrer so schädlichen Abwässer nicht nur die alten Methoden (die deshalb nicht zu verwerfen sind), sondern auch einmal spezifisch wirksame Mittel anwendet und vor allen Dingen sich endlich daran gewöhnt, die Beseitigung von Abfallstoffen als Betriebsvorgang und die Aufwendungen dafür als Betriebskosten zu betrachten, statt sie der Allgemeinheit aufzubürden.

Schliesslich möchte ich nicht versäumen, hier auf ein Verfahren hinzuweisen, das wir für unser Ueberfiltrat nicht anwenden konnten, das aber für Abwässer speziell der chemischen Industrie sehr gut geeignet sein kann. Es handelt sich um das Verfahren nach prof. H. I. Waterman der TH Delft, bei welchem dem Wasser eine kleine Menge fettes oder Mineral-Öl zugesetzt, dieses durch schnelle Mischung mit dem Wasser emulgiert und schliesslich durch Flockung und Eisen und anschliessende Filtration wieder herausgeholt wird.

Im Wasser gelöste organische Stoffe (und zwar gerade die oleophilen, die am meisten stören) werden dabei vom Öl aufgenommen und zu einem sehr grossen Teil (ihrer Löslichkeitsverteilung in Öl und Wasser entsprechend) aus dem Wasser entfernt.

Auch dieses Verfahren ist, ähnlich wie Pulverkohle, nur dann lohnend anwendbar, wenn die organischen Stoffe in einigermassen hoher Konzentration vorliegen. Ist dies aber der Fall, und steht ein geeignetes Öl billig zur Verfügung, so sollte das Verfahren für die Aufbereitung chemischer Abwässer ernsthaft in Erwägung gezogen werden.

Literatur

1. Hopf, W., *Versuche mit Aktivkohle zur Aufbereitung des Düsseldorfer Trinkwassers*. GWF 101 (1960), H. 14, S. 330/36.
2. Schenk, P., *Die Wasseraufbereitungsanlage des Wasserwerkes Düsseldorf „Am Staud“*. GWF 103 (1962), H. 30, S. 791/98.
3. Baillend, G., Bratzler, K., Herbert, W., Vollmer, W., *Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962.
4. Hopf, W., *Probleme der Wasseraufbereitung mit Ozon*. Kommunalwirtschaft, Düsseldorf, 1958, H. 6, 233/38.
5. Hopf, W., *Der Einfluss des Abwassers auf die Trinkwasserversorgung*. Kommunalwirtschaft, Düsseldorf, 1960, H. 9, 350/55.
6. Hopf, W., *Ueber die Wasseraufbereitung der Stadtwerke Düsseldorf und ihre Vorgesichte*. Neue Deliwa-Zeitschrift ndz, H. 10, 1. Okt. 1966, S. 3-7.
7. Haberer, K., *Vorgänge bei der Entmanganung*. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie der TH Karlsruhe, 1966, H. 1, S. 151/98.