



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN

***Entwicklung und Validierung eines
Labor-Schnelltests zur Beurteilung der
Adsorbierbarkeit von organischen
Einzelstoffen an Aktivkohle***

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

der Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften

der Technischen Universität Dresden

vorgelegt von

MSc Dipl.-Ing. (FH) Patrick Marcus

Dresden 2005

**Entwicklung und Validierung eines
Labor-Schnelltests zur Beurteilung der
Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen an
Aktivkohle**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

der Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften

der Technischen Universität Dresden

vorgelegt von

MSc Dipl.-Ing. (FH) Patrick Marcus

geb. am 24.01.1976

in Karlsruhe

Ort der Verteidigung: Dresden

Tag der Verteidigung: 24.06.05

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. E. Worch, Dresden
Prof. Dr.-Ing. H.-J. Brauch, Karlsruhe
Prof. Dr. U. Trägner, Mannheim

Die vorliegende Dissertation ist mit der beim Dekan der Fakultät am 09.02.05 eingereichten Version identisch.

**The Answer to the Great Question of Life,
the Universe and Everything is forty-two.**

Douglas Adams

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Förderkennzeichen: 02WT0193) und der Deutschen Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW, F&E-Forschungsvorhaben: W 7/01/01) geförderten Forschungsvorhabens „Entwicklung von schnellen und kostengünstigen Methoden zur Bewertung von organischen Einzelstoffen hinsichtlich ihrer Entfernbarkeit bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle (BETA) - Teilprojekt 1: Entwicklung eines Labor-Schnelltests (BETA 1)“ durchgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Eckhard Worch von der TU Dresden, der als Referent meine wissenschaftliche Betreuung übernahm. Er stand mir bei den Versuchsdurchführungen, den Versuchsauswertungen und der Erstellung des Berichts immer mit Rat und Tat zur Seite. Ich werde die Zusammenarbeit in bester Erinnerung behalten.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Peter Werner von der TU Dresden danke ich für die Übernahme des zweiten Fachgebiets für das Rigorosum.

Bedanken möchte ich mich auch herzlich bei Herrn Dr. Heinz-Jürgen Brauch vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe, der mir die Möglichkeit gegeben hat die Doktorarbeit im Rahmen des BETA-Projekts am TZW durchzuführen und für meine Anliegen immer ein offenes Ohr besaß.

Ein besonders herzlicher Dank geht an Herrn Dr. Frank Sacher ebenfalls vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe, der durch seine hervorragende Betreuung einen erheblichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatte.

Bei Herrn Professor Dr. Ulrich Trägner von der Fachhochschule Mannheim möchte ich mich recht herzlich für die fachliche und administrative Unterstützung innerhalb der letzten fünf Jahre bedanken.

Durch die zahlreichen und interessanten Fachdiskussionen und Anmerkungen, die bei der Durchführung dieser Doktorarbeit unentbehrlich waren, gebührt Frau Dr. Brigitte Haist-Gulde (TZW) ein herzliches Dankeschön.

Bei Frau Dipl.-Ing. Irene Slavik und Herrn Dr. Hilmar Börnick von der TU Dresden möchte ich mich für die sehr gute dreijährige Zusammenarbeit im Rahmen des BETA-Verbundprojekts bedanken.

Da ohne das qualifizierte und freundliche Personal des TZW die Erstellung dieser Arbeit gar nicht möglich gewesen wäre, möchte ich mich bei allen TZW-Angestellten bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zum Abschluss möchte ich meiner Familie, meiner Freundin und meinen Freunden Danke sagen, denn ohne sie wäre ich niemals soweit in meinem Leben gekommen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen angegeben habe.

Karlsruhe, den 08. Februar 2005

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Patrick Marcus', written in a cursive style.

Patrick Marcus

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	3
2.1	Aktivkohle - Charakterisierung und Herstellung	3
2.2	Methoden zur Bestimmung der Adsorbierbarkeit von Stoffen an Aktivkohle	5
2.2.1	Methoden mit reiner Gleichgewichtsbetrachtung	5
2.2.1.1	Isothermen für Einzelstoffsysteme	5
2.2.1.2	Isothermen für Mehrstoffsysteme	7
2.2.1.3	Die m/L-Methode	8
2.2.1.4	Einstufung von organischen Einzelsubstanzen in wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe - Adsorptionsanalyse	9
2.2.2	Adsorptionskinetik	10
2.2.2.1	Äußerer Stofftransport - Filmdiffusion	11
2.2.2.2	Innerer Stofftransport - Intrapartikeldiffusion	12
2.2.3	Adsorptionsverhalten in Festbettfiltern - Durchbruchskurven	14
2.2.4	Methoden mit Gleichgewichtsbetrachtung und kinetischen Einflüssen - Filterversuche	16
2.2.4.1	Filterversuche im halbtechnischen Maßstab	17
2.2.4.2	Rapid Small-Scale Column Tests	17
2.2.5	Methoden zur rechnerischen Vorhersage von Durchbruchskurven	18
2.2.5.1	Pore Surface Diffusion Model (PSDM)	19
2.2.5.2	Linear Driving Force (LDF) Modell	19
2.2.5.3	Berücksichtigung der Konkurrenzadsorption zwischen einem organischen Einzelstoff und der Matrix	21
2.2.5.4	Verwendete Computerprogramme	22
2.2.6	Überprüfung der bisherigen Methoden auf Vorhersagbarkeit der Adsorbierbarkeit eines organischen Einzelstoffes mittels Aktivkohlefiltration	24

3	Aufgabenstellung	26
4	Allgemeine Angaben zur experimentellen Durchführung..	28
4.1	Adsorbentien	28
4.2	Adsorptive	29
4.3	Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe (DOC).....	30
4.4	Analysenmethoden	34
4.4.1	Benzol.....	34
4.4.2	Nitrobenzol	35
4.4.3	1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen.....	36
4.4.4	MTBE und ETBE	36
4.4.5	EDTA	37
4.4.6	Iopamidol und Amidotrizoesäure.....	38
4.4.7	Atrazin und Isoproturon	39
4.4.8	Oxalsäure	40
4.4.9	Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe (DOC)	41
4.5	Probenverdünnung für die Analytik	41
5	Auslegung und Aufbau des Aktivkohle-KleinfILTERtests	42
5.1	Für die Auslegung benötigte Begriffe und Definitionen	42
5.2	Theoretische Überlegungen zum Versuchsaufbau und zur Filterdimensionierung.....	44
5.3	Filterdimensionierung.....	47
5.3.1	Auswahl der Filterparameter mittels Adsorptions-Simulation	48
5.3.2	Überprüfung der gewählten Filterparameter	49
5.3.3	Durchführung des Filteraufbaus	51

5.4	Versuchsaufbau für die Aktivkohle-Kleinfilteranlage.....	53
5.4.1	Auslegung des Vorratsgefäß.....	53
5.4.2	Auswahl der Pumpe	55
5.4.3	Verwendete Mess- und Regeltechnik-Einrichtungen	56
5.4.4	Verwendete Schläuche und Anschlüsse.....	57
5.4.5	Anordnung der Probenahmestellen und Durchführung der Probennahme	57
5.4.6	Die Aktivkohle-Kleinfilteranlage im Verfahrensfliessbild.....	58
5.4.7	Festlegung der frei wählbaren Versuchsparameter	59
5.4.7.1	Auswahl der verwendeten Aktivkohlesorte	60
5.4.7.2	Festlegung der Zulaufkonzentration für den Aktivkohle-Kleinfiltertest.....	60
5.4.7.3	Auswahl des verwendeten Wassers beziehungsweise DOC-Gehalt der Hintergrundmatrix.....	62
5.5	Vorversuche zum Betrieb des Aktivkohle-Kleinfiltertests	64
5.5.1	Überprüfung der Filterzulaufkonzentration.....	64
5.5.2	Untersuchungen zur Überprüfung des Festbetts	66
5.5.3	Überprüfung der Wirksamkeit der Art der Probennahme und der Natriumazid-Zugabe	67
6	Validierung des Aktivkohle-Kleinfiltertests.....	69
6.1	Kleinfilter-Durchbruchskurven von Substanzen mit bekanntem Adsorptionsverhalten bei der Trinkwasseraufbereitung	69
6.1.1	Durchbruchskurven für 1,1,1-Trichlorethan.....	70
6.1.1.1	Durchbruchskurve in demineralisiertem Leitungswasser	70
6.1.1.2	Durchbruchskurve in Karlsruher Leitungswasser	72
6.1.1.3	Durchbruchskurve in Rheinwasser	73
6.1.2	Durchbruchskurven für EDTA	74
6.1.2.1	Durchbruchskurve in demineralisiertem Leitungswasser ohne Natriumazid-Zugabe	76
6.1.2.2	Durchbruchskurve in demineralisiertem Leitungswasser mit Natriumazid-Zugabe	78

6.1.2.3	Durchbruchskurve in Karlsruher Leitungswasser	80
6.1.3	Durchbruchskurve für Trichlorethen in Karlsruher Leitungswasser	82
6.1.4	Durchbruchskurven für Atrazin.....	84
6.1.4.1	Durchbruchskurve in demineralisiertem Leitungswasser	84
6.1.4.2	Durchbruchskurve in Karlsruher Leitungswasser	85
6.1.5	Durchbruchskurve für Isoproturon in Karlsruher Leitungswasser.....	89
6.2	Schlussfolgerungen aus der Methoden-Validierung.....	90
7	Das Kleinfilter-Bewertungskonzept	92
8	Anwendung des Kleinfilter-Bewertungskonzepts	95
8.1	MTBE.....	95
8.2	ETBE	97
8.3	Amidotrizoesäure	98
8.4	Iopamidol.....	99
8.5	Nitrobenzol.....	103
8.6	Oxalsäure	104
8.7	Schlussfolgerungen.....	107
9	Aktivkohle-Kleinfiltertest-Versuche mit veränderten Versuchsbedingungen	109
9.1	Durchbruchskurven bei unterschiedlicher Matrix.....	109
9.2	Durchbruchskurven an verschiedenen Aktivkohlen.....	110
9.2.1	Durchbruchskurven an frischer CC 8x30-Aktivkohle	111

9.2.2	Durchbruchskurven an frischer F 100-Aktivkohle	113
9.2.3	Durchbruchskurven an vorbeladener F 300-Aktivkohle	114
9.2.3.1	Auswirkungen der Korngrößenfraktionierung auf die Restkapazität von vorbeladener F 300-Aktivkohle.....	115
9.2.3.2	1,1,1-Trichlorethan-Durchbruchskurven an vorbeladenen 300-500 µm F 300-Aktivkohle-Fraktionen	118
9.2.3.3	Durchbruchskurven mit vorbeladener F 300-Aktivkohle	120
9.2.4	Schlussfolgerungen	122
9.3	Durchbruchskurven bei veränderter Filterzulauf-Konzentration	123
9.3.1	1,1,1-Trichlorethan	124
9.3.2	MTBE	125
9.3.3	Iopamidol	126
9.3.4	Schlussfolgerungen	127
9.4	Durchbruchskurven eines 3-Stoffsystems	128
9.5	Schlussfolgerungen	130
10	Zusammenfassung	132
11	Ausblick	137
12	Abbildungsverzeichnis	138
13	Tabellenverzeichnis	141
14	Literaturverzeichnis	142

Anhang A (zu Kapitel 5) I

Anhang B (zu Kapitel 6) VI

Anhang C (zu Kapitel 8) XIII

Anhang D (zu Kapitel 9) XIX

Tabellarischer Lebenslauf

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
A_F	Querschnittsfläche des Aktivkohlefilters	$[m^2]$
C_F	Kapazitätsfaktor ($\rightarrow C_F=(q_0 \cdot \rho_F)/(C_0 \cdot \varepsilon_F)$)	$[-]$
c	Sorptiv-Konzentration in der freien Lösung	$[mg/l]$
c_0	Sorptiv-Gleichgewichtskonz. in der freien Lösung	$[mg/l]$
$D_{L,i}$ bzw. D_L	Diffusionskoeffizient in der freien Lösung	$[m^2/s]$
$D_{P,i}$ bzw. D_P	Porendiffusionskoeffizient	$[m^2/s]$
$D_{S,i}$ bzw. D_S	Oberflächendiffusionskoeffizient	$[m^2/s]$
$D_{Z,i}$ bzw. D_Z	Axialer Dispersionskoeffizient	$[m^2/s]$
d_P	Partikeldurchmesser	$[m]$
K bzw. K_F	Freundlich-Koeffizient	$[(g/kg)/(mg/l)^n]$
L	Eingesetztes Flüssigkeitsvolumen der Probe	$[l]$
l bzw. h_F	Länge des Aktivkohlefilterbetts	$[m]$
l_{MTZ}	Länge der Massenübergangszone (engl. MTZ)	$[m]$
m	Eingesetzte Aktivkohlemenge	$[g]$
n bzw. n_F	Freundlich-Exponent	$[-]$
$\dot{n}_{L,i}$ bzw. \dot{n}_L	Stoffmengenstromdichte für Filmdiffusion	$[mol/(m^2s)]$
$\dot{n}_{P,i}$ bzw. \dot{n}_P	Stoffmengenstromdichte für Porendiffusion	$[mol/(m^2s)]$
$\dot{n}_{S,i}$ bzw. \dot{n}_S	Stoffmengenstromdichte für Oberflächendiffusion	$[mol/(m^2s)]$
$\dot{n}_{S+P,i}$ bzw. \dot{n}_{S+P}	Stoffmengenstromdichte für kombinierte Poren- und Oberflächendiffusion	$[mol/(m^2s)]$
q	Sorptiv-Beladung der Aktivkohle	$[mg/g]$
q_0	Sorptiv-Gleichgewichtsbiladung der Aktivkohle	$[mg/g]$
r	Partikelradius	$[m]$
t	Versuchslaufzeit	$[s]$
v_F bzw. \bar{v}_F	Strömungsgeschwindigkeit im Aktivkohlefilter	$[m/h]$

Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
β_L	Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion	[m/s]
δ	Grenzfilmdicke bei Filmdiffusion	[m]
ε_F	Filterporosität	[-]
ε_P	Partikelporosität	[-]
η_W	dynamische Viskosität des Wassers	[kg/(m*s)]
μ	Diffusionswiderstandsfaktor (Labyrinthfaktor)	[-]
ρ_B	Filterbettdichte	[kg/m ³]
ρ_P	Partikeldichte oder scheinbare Dichte	[kg/m ³]
ρ_W	Dichte des Wassers	[kg/m ³]
τ	Effektive Aufenthaltszeit im Filter	[s]

1 Einleitung

In der heutigen Zeit wird der Zugang zu sauberem Trinkwasser immer wichtiger. Schon jetzt leiden auf der Erde über 1 Milliarde Menschen (18% der Weltbevölkerung) unter akutem Wassermangel¹. In Deutschland wird von weiten Teilen der Bevölkerung sauberes Trinkwasser als selbstverständlich angesehen. Doch auch hier muss das Wasser oft mit einem großen verfahrenstechnischen Aufwand aufbereitet werden, damit es eine unbedenkliche Anzahl an Bakterien, keine schädlichen Chemikalien und keine Geruchs- und Geschmacksstoffe enthält. In Deutschland wird daher Rohwasser häufig in mehreren Verfahrensstufen zu Trinkwasser aufbereitet¹.

Bei der Verwendung von Grund- oder Quellwasser zur Trinkwasseraufbereitung muss meist nur ein relativ geringer verfahrenstechnischer Aufwand betrieben werden. In solchen Wasserwerken erfolgt im ersten Schritt eine Entsäuerung, in der zweiten Aufbereitungsstufe werden Eisen und Mangan entfernt und im letzten Schritt wird, beispielsweise durch die Zugabe von Chlor oder Chlordioxid, die Anzahl der Keime und Bakterien im Wasser auf ein für den Menschen unbedenkliches Maß abgesenkt².

Bei der Gewinnung von Trinkwasser aus Oberflächenwasser oder Uferfiltrat muss meist ein deutlich größerer Aufwand betrieben werden, um den Verbraucher wirksam vor anthropogenen chemischen Verunreinigungen, Parasiten und anderen Krankheitserregern zu schützen¹⁻³. Oft werden zuerst die im Wasser enthaltenen Partikel abgeschieden und danach die gelösten Schadstoffe entfernt. Dies erfolgt häufig in einem zweistufigen Prozess, mittels einer chemischen Oxidation beispielsweise mit Ozon und einer anschließenden Aktivkohlefiltration, welche die Aufgabe hat, gelöste anthropogene Stoffe zu entfernen, die nach den bisher durchlaufenen Aufbereitungsstufen noch im Wasser vorhanden sind. Aktivkohlefilter sind besonders gut geeignet, eine Vielzahl von organischen Chemikalien aus wässriger Lösung zu adsorbieren⁴.

Doch neben organischen, nicht mikrobiell abbaubaren Schadstoffen, die durch anthropogene Einträge in die Gewässer gelangen, enthält das Rohwasser auch natürliche organische Wasserinhaltsstoffe (engl.: **n**atural **o**rganic **m**atter; NOM). Die meisten dieser natürlichen Stoffe gelangen durch Auswaschungs- und Abbauprozesse von pflanzlichem Material ins Wasser. Da die Adsorption von

organischen Wasserinhaltsstoffen an Aktivkohle vergleichsweise unselektiv ist, hat dies zur Folge, dass praktisch alle organischen Wasserinhaltsstoffe (anthropogene Stoffe und NOM) um die aktiven Zentren der Aktivkohle konkurrieren. Durch dieses Konkurrenzverhalten ist es schwierig, vorherzusagen, ob eine einzelne organische Substanz bei der Adsorption in einem Aktivkohlefilter sicher entfernt werden kann.

Ein zusätzliches Problem, das sich bei der Wasseraufbereitung für Wasserwerksbetreiber stellt, ist, dass sich die Anforderungen an die Aktivkohlefilter im Laufe der Zeit ändern. Bedingt durch die immer rascher verlaufende Entwicklung empfindlicher Analysensysteme und Analysentechniken einerseits und durch den stetigen Wechsel in der Produktpalette der chemischen Industrie andererseits wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl „neuer“ Einzelstoffe und Stoffklassen in Gewässern nachgewiesen^{5,6}, die bei der Trinkwasseraufbereitung effektiv eliminiert werden müssen. Zu nennen sind hier beispielsweise Arzneimittelrückstände⁷⁻¹¹, hormonell wirksame Verbindungen^{9,12}, synthetische organische Komplexbildner¹³⁻¹⁵, neue Pestizidwirkstoffe und -metabolite¹⁶ und Verbindungsklassen wie die aromatischen Sulfonate¹⁷⁻²⁰, die organischen Phosphonate²¹⁻²⁴, die Sulfonamide²⁵, die aliphatischen Amine²⁶⁻²⁹ oder die aromatischen Amine³⁰.

Um das Vorkommen von neuen Stoffen und Stoffgruppen beurteilen zu können, benötigt man Daten, welche die Eigenschaften und das Verhalten dieser organischen Substanzen in der Umwelt beschreiben. Aus Sicht der Trinkwasserversorgung sind dabei neben Daten zur Toxizität und den physikochemischen Eigenschaften insbesondere Informationen über das Verhalten der Stoffe bei der Aufbereitung von Interesse³¹. Diese Daten werden jedoch im Rahmen einer Stoffprüfung oder eines Zulassungsverfahrens in der Regel nicht erhoben und sind deshalb auch meist nicht einfach zugänglich. Vor diesem Hintergrund ist die Verfügbarkeit eines schnellen und kostengünstigen Tests zur Vorhersage der Entfernbarkeit organischer Spurenstoffe durch Adsorption in einem Aktivkohlefilter für die Trinkwasserversorgung von großer Bedeutung.

2 Stand des Wissens

2.1 Aktivkohle - Charakterisierung und Herstellung

Die Adsorption von organischen Einzelstoffen an Aktivkohle hängt im Wesentlichen von den physikochemischen Eigenschaften der Aktivkohle (Sorbens) und des zu adsorbierenden Stoffes (Sorptiv) ab.

Aktivkohle besteht aus kleinen Graphitkristallen und amorphem Kohlenstoff. Die Gitterstruktur ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

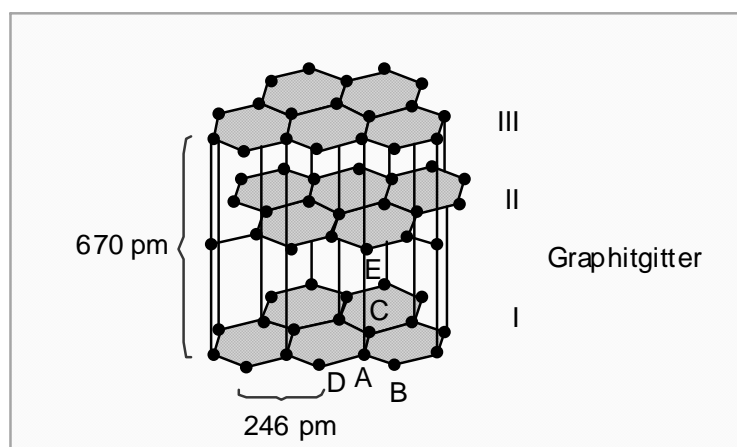


Abbildung 2.1: Graphit-Kristallstruktur der Aktivkohle (hexagonale Anordnung)³²

Innerhalb des Graphitgitters liegt ein delokalisiertes π -Elektronensystem vor, welches auch die elektrische Leitfähigkeit des Graphits erklärt. Die Moleküle einer Ebene sind über chemische Bindungen miteinander verknüpft und die einzelnen Schichten des Kristalls werden durch van-der-Waals-Kräfte zusammen gehalten. Aktivkohle besteht aus einer Vielzahl dieser Kristalle, die untereinander durch mindestens eine chemische Bindung verknüpft sind. Durch die Freiräume zwischen den einzelnen Kristallen ergeben sich Mikroporen. Das Volumen dieser Mikroporen sowie die Größe der Porenöffnungen wird zum einen durch die Abstände zwischen den Kristallkanten und zum anderen durch den Grad der Vernetzung der Kristalle bestimmt.

Die Aktivkohle-Poren lassen sich nach IUPAC (**I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**ppplied **C**hemistry) entsprechend ihrer Größe in drei Kategorien einteilen:

- Mikroporen: $d_{\text{Pore}} \leq 2 \text{ nm}$
- Mesoporen: $2 \text{ nm} < d_{\text{Pore}} < 50 \text{ nm}$
- Makroporen: $d_{\text{Pore}} \geq 50 \text{ nm}$

Durch die Porenstruktur liegt die spezifische Gesamtoberfläche von handelsüblichen Wasserreinigungsaktivkohlen zwischen 600 und $1500 \text{ m}^2/\text{g}^3$. Allerdings werden die hohen Werte von verschiedenen Autoren angezweifelt, da selbst eine zwei Atomlagen starke Aktivkohleschicht, bei der alle C-Atome an der Adsorption beteiligt sind, nur eine Oberfläche von $1340 \text{ m}^2/\text{g}$ hat³.

Die in der Wasseraufbereitung eingesetzten Aktivkohletypen werden hauptsächlich mit Wasserdampf bei 850 bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch aktiviert. Durch den Wasserdampf und die hohe Energiezufuhr entsteht eine große Oberfläche und es bilden sich funktionelle Gruppen, die hauptsächlich Sauerstoff beinhalten (oft in Verbindung mit Wasserstoff)³³. Drei typische funktionelle Gruppen, die aktiven Zentren der Aktivkohle, sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

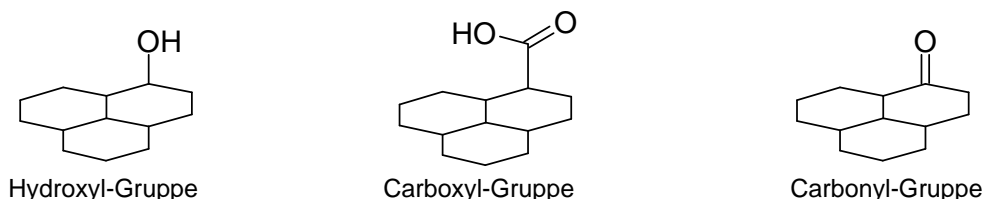


Abbildung 2.2: Typische funktionelle Gruppen auf der Aktivkohleoberfläche

Die Adsorption an Aktivkohle beruht auf zwei unterschiedlichen Mechanismen^{34;35}. Zum einen können elektrostatische Wechselwirkungen (Polarisation, Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen) zwischen den organischen Wasserinhaltsstoffen (Sorbentien) und den aktiven Zentren der Aktivkohle (Sorbens) auftreten³⁵. Dieser Mechanismus ist zum Beispiel bei der Adsorption von Phenol relevant. Die Adsorption von dipollosen Molekülen an Aktivkohle (z.B. von Benzol) beruht dagegen auf Dispersionskräften, die durch die nicht zeitlich konstante Ladungsverteilung im Sorptivmolekül hervorgerufen werden. Durch die stetige Fluktuation der Elektronen im Sorptivmolekül bilden sich temporäre Dipole, die dann in ihren Nachbarmolekülen ebenfalls Dipole induzieren können³⁴.

Durch elektrostatische Wechselwirkungen werden die Sorptive stärker von der Aktivkohleoberfläche angezogen als dies bei Dispersionskräften der Fall ist³⁴.

2.2 Methoden zur Bestimmung der Adsorbierbarkeit von Stoffen an Aktivkohle

Insgesamt existieren drei unterschiedliche Ansätze zur Bestimmung der Adsorbierbarkeit von Stoffen an Aktivkohlen, nämlich Methoden, die auf einer reinen Gleichgewichtsbetrachtung beruhen, Methoden, die zusätzlich zum Gleichgewicht kinetische Effekte berücksichtigen und theoretische Berechnungsmethoden, die auf verschiedenen Gleichgewichts- und Kinetik-Modellen basieren.

2.2.1 Methoden mit reiner Gleichgewichtsbetrachtung

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden Methoden vorgestellt, die auf einer reinen Gleichgewichtsbetrachtung der Adsorption basieren. Kinetische Effekte, die beim Adsorptionsprozess auftreten, werden hierbei nicht berücksichtigt.

2.2.1.1 Isothermen für Einzelstoffsysteme

Gibt man zu einer bestimmten Menge einer Sorptivlösung (z.B. eine organische Verbindung in Wasser gelöst) eine definierte Menge an Adsorbens (z.B. Aktivkohle), so stellt sich, wenn man lange genug wartet, ein Gleichgewichtszustand zwischen der Konzentration an Sorptiv in der Lösung und der Beladung der Adsorbensoberfläche mit Sorptiv ein. Die Dauer bis zum Erreichen dieses stabilen Gleichgewichtszustands hängt dabei sowohl von den Eigenschaften des Adsorbens (z.B. mittlere Korngröße, Porosität, Porendurchmesser) als auch von den Sorptiveigenschaften (z.B. Polarität, Molekülgröße, Diffusionskoeffizient in wässriger Lösung) ab.

Mit Hilfe einer Massenbilanz kann die spezifische Beladung q des Adsorbens mit Sorptiv berechnet werden (siehe Gleichung [2.1]).

$$q = \frac{L}{m} \cdot (c_0 - c) \quad [2.1]$$

Dabei bezeichnet c_0 die Ausgangskonzentration an Sorptiv, L das Volumen der Lösung und m die Masse des Adsorbens. Gleichung [2.1] gilt nur, wenn das Adsorbens zu Versuchsbeginn unbeladen gewesen ist ($q_0(t=0)=0$).

Der Gleichgewichtszustand beim Adsorptionsprozess wird im Allgemeinen durch eine Adsorptionsisotherme beschrieben. Dabei wird die Gleichgewichtsbeladung q des Adsorbens bei konstanter Temperatur T als Funktion der verbleibenden Restkonzentration c des Sorptivs in der Lösung ausgedrückt. Dieser Zusammenhang lässt sich allgemein durch Gleichung [2.2] beschreiben.

$$q = f(c) \quad T = \text{const.} \quad [2.2]$$

Zur mathematischen Beschreibung der experimentell ermittelten Gleichgewichtsdaten gibt es bei der Einzelstoff-Adsorption aus wässriger Lösung an Aktivkohle zwei grundlegende Ansätze. Zum einen den Ansatz von Langmuir³⁶ und zum anderen den rein empirischen Potenzansatz nach Freundlich³⁷. Neben diesen beiden Ansätzen existieren noch weitere experimentelle Isothermengleichungen, zum Beispiel von Toth^{38;39}, Myers⁴⁰ und von Radke und Prausnitz⁴¹. Da in der Praxis der Ansatz von Freundlich die Daten meist am besten beschreibt, wird im folgenden nur auf diesen Ansatz näher eingegangen³³.

Die Freundlich-Isotherme

Die dem Ansatz zu Grunde liegende mathematische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Beladung des Adsorbens q und Restkonzentration in der Lösung c ist in Gleichung [2.3] dargestellt.

$$q = K_F \cdot c^{n_F} \quad [2.3]$$

In dieser empirisch abgeleiteten Gleichung bezeichnet K_F (meist nur K) die Freundlich-Konstante und n_F (meist nur n) den Freundlich-Exponenten. K ist dabei ein Maß für die Affinität zwischen Adsorbens und Sorptiv³³.

Für einen Einzelstoff resultieren K und n aus der experimentell ermittelten Isotherme. Wie aus Gleichung [2.4] und Abbildung 2.3 hervorgeht, entspricht bei einer doppelt-logarithmischen Auftragung der Beladung der Kohle als Funktion der Restkonzentration

tration in der Lösung K dem Achsenabschnitt (üblicherweise bei einer Restkonzentration von 1 mg/l) und n der Isothermensteigung.

$$\log q = \log K + n \cdot \log c$$

[2.4]

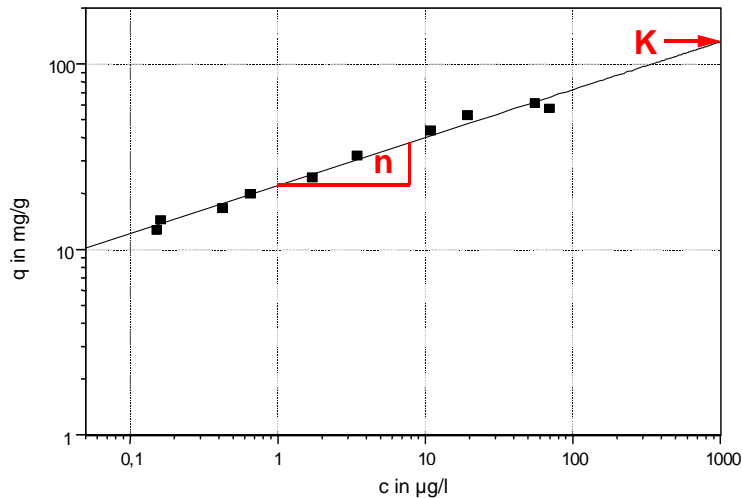


Abbildung 2.3: Bestimmung der Freundlich-Parameter K und n

Eine Einschränkung des Freundlich-Ansatzes ist, dass die Freundlich-Parameter nur über einen gewissen Konzentrationsbereich konstant sind. Gegebenenfalls muss die Isotherme daher in verschiedene lineare Bereiche (in doppeltlogarithmischer Darstellung) aufgeteilt werden, die dann jeweils einen eigenen Satz an Freundlich-Parametern haben.

2.2.1.2 Isothermen für Mehrstoffsysteme

Um den Einfluss der natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe bei der Bestimmung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen berücksichtigen zu können, werden in der Literatur unterschiedliche Methoden vorgeschlagen. Für die Konkurrenz-Adsorption eines Mehrstoffsystems aus wässriger Lösung wird sehr oft die ideal adsorbed solution theory (IAST) verwendet^{42;43}. Diese basiert auf einem Ansatz von Myers und Prausnitz, der zur Bestimmung von Gasadsorptions-Isothermen in Mehrstoffsystemen entwickelt wurde⁴⁴. Dieser wurde von Radke und Prausnitz so modifiziert, dass er auch in wässrigen Lösungen verwendet werden

kann⁴⁵. Zur Berechnung der verschiedenen Gleichgewichtsbeladungen kann bei der IAST der Freundlich-Ansatz verwendet werden.

Neben der IAST gibt es auch noch das **simplified competitive adsorption model** (SCAM), das von Baldauf entwickelt wurde⁴⁶. Dieses Modell basiert auf der Annahme, die durch theoretische Überlegungen und experimentelle Ergebnisse für 2-Stoffgemische belegt werden kann, dass in einem Mehrstoffgemisch das Adsorptionsgleichgewicht der einzelnen Substanzen mit ein und derselben Freundlich-Isothermengleichung beschrieben werden kann.

Es lässt sich meist nicht vorhersagen, welches der beiden Modelle die experimentellen Isothermen in Mehrstoffgemischen besser beschreibt⁴⁶. Es ist sogar möglich, dass keines der beiden Modelle die experimentellen Daten korrekt wiedergeben kann⁴⁶⁻⁴⁸.

2.2.1.3 Die m/L-Methode

Im Rahmen eines von ARW (**A**rbeitsgemeinschaft **R**hein-**W**asserwerke e.V.) und VCI (**V**erband der **C**hemischen **I**ndustrie) geförderten Vorhabens wurde eine Methode erarbeitet, die es erlaubt, Substanzen hinsichtlich ihrer Adsorbierbarkeit zu vergleichen⁴⁹⁻⁵¹. Hierbei werden Freundlich-Isothermen der Einzelstoffe an vorbeladenen Aktivkohlen aufgenommen und unter Vorgabe einer zu erreichenden Restkonzentration der erforderliche Kohlebedarf berechnet. Die berechnete Kohlemenge m wird ins Verhältnis zum Probevolumen L gesetzt. Daraus ergibt sich ein für das untersuchte Sorptiv spezifisches m/L -Verhältnis. Durch einen Vergleich des m/L -Verhältnisses der untersuchten Substanz mit den m/L -Verhältnissen von Substanzen, deren Verhalten in Wasserwerksfiltern bereits bekannt ist, lässt sich die Adsorbierbarkeit des organischen Einzelstoffes relativ einstufen. Ein Problem stellt hierbei die Auswahl der vorbeladenen Aktivkohle aus einer Großanlage dar, da die verbleibende Restadsorptionskapazität der vorbeladenen Aktivkohle für den betrachteten Einzelstoff neben der Rohwasserqualität und der spezifischen Beaufschlagung auch von der Aktivkohlequalität zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme des Filters abhängt⁵².

2.2.1.4 Einstufung von organischen Einzelsubstanzen in wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe - Adsorptionsanalyse

Nach einer von Völker und Sontheimer entwickelten Labormethode können in biologisch gereinigten Abwässern die natürlichen und anthropogenen organischen Wasserinhaltsstoffe zusammen bestimmt werden, die bei der Uferfiltration und bei der nachfolgenden Aufbereitung im Wasserwerk nicht oder nur unvollständig entfernt werden können⁵³⁻⁵⁶. Zur Bestimmung der „**wasserwerksrelevanten**“ **Abwasserinhaltsstoffe** (Stoffe, die bei einer Bodenpassage nicht mikrobiell abgebaut werden) werden biologisch arbeitende Festbettreaktoren (Testfilter) eingesetzt, die Bestimmung der „**trinkwasserrelevanten**“ **Abwasserinhaltsstoffe** (mikrobiell nicht abbaubare und schlecht bis nicht an Aktivkohle adsorbierbare Stoffe) erfolgt mit Hilfe der sogenannten Adsorptionsanalyse im Testfilterablauf⁵⁷. Bei der Charakterisierung der trinkwasserrelevanten Wasserinhaltsstoffe wird analog der Vorgehensweise für Huminstoffgemische und Gemische unbekannter Zusammensetzung die Unterteilung des Gemischs in Gruppen unterschiedlicher Adsorbierbarkeit vorgeschlagen^{47;58-60}. Die konkurrierende Adsorption dieser fiktiven Komponenten, deren Anteile nur über einen Summenparameter erfasst werden können, wird dabei mit Hilfe der IAS-Theorie^{42;43} oder des SCA-Modells⁴⁶ beschrieben (siehe Kapitel 2.2.1.2). Die Charakterisierung der Adsorptionsgleichgewichte der Einzelkomponenten erfolgt nach Freundlich über die Parameter K und n³⁷. In der Praxis wird für ein Vielstoffgemisch sehr oft eine Isotherme für die Adsorption aller organischer Wasserinhaltsstoffe, die über den Parameter DOC (gelöst organischer Kohlenstoff) erfasst werden, aufgenommen. Für die Adsorptionsanalyse wird das Gemisch der organischen Wasserinhaltsstoffe dann meist in fünf fiktive Bestandteile zerlegt, die alle denselben Freundlich-Parameter n (meist 0,2), aber unterschiedliche vorgegebene K-Werte (z.B.: 0, 15, 40, 70 und 100) haben. Die Berechnung der Ausgangskonzentrationen der fiktiven Komponenten ($c_{i,0}$) erfolgt durch eine Anpassungsrechnung des fiktiven 5-Stoffgemischs an die experimentelle DOC-Isotherme mittels IAS-Theorie oder SCA-Modell³.

Dieses Charakterisierungsverfahren ist jedoch nicht von Summen- und Gruppenparametern auf Einzelstoffe übertragbar, da Isothermen verschiedener Einzelstoffe unterschiedliche Isothermensteigungen aufweisen und somit, abhängig vom

Konzentrationsbereich, eine unterschiedliche Bewertung der Adsorbierbarkeit abzuleiten ist⁴.

2.2.2 Adsorptionskinetik

Bei der Bestimmung von Adsorptions-Isothermen nach den Methoden von Freundlich oder auch Langmuir handelt es sich um reine Gleichgewichtsbetrachtungen. Das bedeutet, dass die Gleichgewichtsbeladung der Aktivkohle ohne Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufs des Adsorptionsvorgangs angegeben wird. Dadurch haben die Freundlich- oder Langmuir-Isothermen nur eine bedingte Aussagekraft für das tatsächliche Durchbruchverhalten in kontinuierlich betriebenen Aktivkohlefiltern, da hier die Adsorptionskinetik neben der Gleichgewichtsbeladung eine sehr große Rolle spielt. Da die Filter nur relativ kurze Leerrohr-Aufenthaltszeiten (engl.: **empty bed contact time, EBCT**) haben, kann es dazu kommen, dass Substanzen, die eine recht hohe Gleichgewichtsbeladung an einer bestimmten Aktivkohle aufweisen, trotzdem nur mäßig mit einem Aktivkohlefilter zurückgehalten werden, wenn der Adsorptionsvorgang entsprechend langsam abläuft.

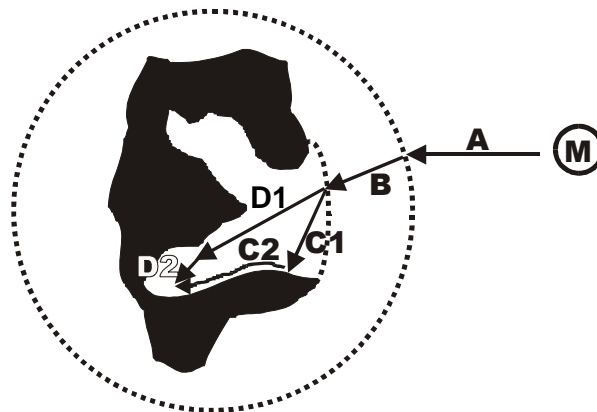


Abbildung 2.4: Schematischer Verlauf der Adsorption

Wie Abbildung 2.4 zeigt, laufen beim Adsorptionsprozess folgende Vorgänge ab³³:

- Schritt A: Transport des Sorptiv-Moleküls (M) bis zum äusseren Rand der laminaren Grenzschicht des Sorbens-Korn durch Diffusion in wässriger Lösung

- Schritt B: Transport des Sorptiv-Moleküls durch den laminaren Grenzfilm aufgrund von Filmdiffusion
- Schritt C oder D: Transport des Sorptiv-Moleküls im Korninneren aufgrund von Intrapartikeldiffusion (Oberflächen- oder Porendiffusion):
 - Oberflächendiffusion:
 - Schritt C1: Sorptiv-Molekül adsorbiert an einem aktiven Zentrum der Sorbens-Oberfläche durch physikochemische Wechselwirkungen
 - Schritt C2: Transport des adsorbierten Moleküls entlang der aktiven Zentren ins Korninnere durch Oberflächendiffusion
 - Porendiffusion:
 - Schritt D1: Stofftransport des Sorptiv-Moleküls innerhalb der Pore aufgrund von Porendiffusion
 - Schritt D2: Adsorption des Moleküls an einem aktiven Zentrum der Sorbens-Oberfläche durch physikochemische Wechselwirkungen

Auf die drei wichtigen Transportschritte Film-, Poren- und Oberflächendiffusion wird in den nachfolgenden Unterkapiteln genauer eingegangen.

2.2.2.1 Äußerer Stofftransport - Filmdiffusion

Der äußere Stoffübergang lässt sich mit Hilfe des 1. Fick'schen Gesetzes beschreiben (siehe Gleichung [2.5]).

Die Modellvorstellung, die diesem Gesetz zu Grunde liegt, ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

$$\dot{n}_{L,i} = D_{L,i} \cdot \frac{dc_i}{d\delta} \quad [2.5]$$

Wie aus Abbildung 2.5 zu ersehen ist, ist $\dot{n}_{L,i}$ der Stoff- beziehungsweise der Massenstrom bezogen auf die Flächeneinheit. Der Diffusionskoeffizient des Sorptivs i in der wässrigen Phase wird mit $D_{L,i}$ bezeichnet. Die Dicke des Grenzfilms erhält den griechischen Buchstaben δ .

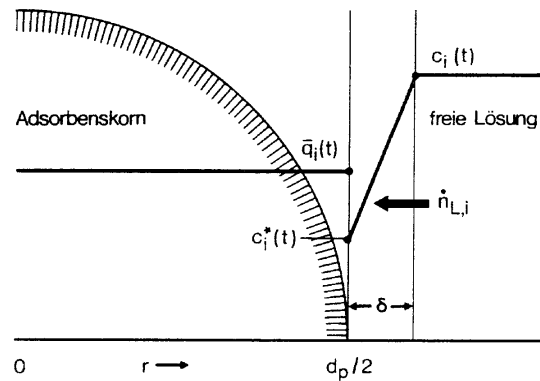


Abbildung 2.5: Stofftransport an die äußere Aktivkohleoberfläche nach dem Modell Filmdiffusion; keine inneren Stofftransportwiderstände vorhanden³³

Geht man von einem linearen Konzentrationsgefälle in der Grenzschicht aus, erhält man durch Integration von Gleichung [2.5] den Stofftransportansatz nach Gleichung [2.6].

$$\dot{n}_{L,i} = \frac{D_{L,i}}{\delta} \cdot (c_i - c_i^*) = \beta_L \cdot (c_i - c_i^*) \quad [2.6]$$

Die Dicke der Grenzschicht und damit die Filmdiffusion selbst hängen im Wesentlichen von der Geometrie des Kohlekorns und vom Turbulenzgrad in der Flüssigkeit ab.

2.2.2.2 Innerer Stofftransport - Intrapartikeldiffusion

Porendiffusion

Bei der Porendiffusion steht die Stoffkonzentration des Porenwassers $c_{p,i}$ an jeder Stelle innerhalb des Aktivkohlekorns im Gleichgewicht mit der Adsorbensbeladung q_i . Dadurch kommt es zur Ausbildung von Konzentrations- und Beladungsprofilen im Adsorbens Korn, die beide in Abbildung 2.6 dargestellt sind.

Der Stofftransportvorgang lässt sich dabei wieder mit Hilfe des 1. Fick'schen Gesetzes darstellen (siehe Gleichung [2.7]).

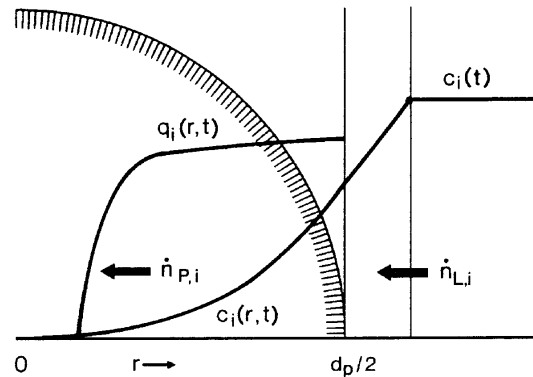


Abbildung 2.6: Stofftransport nach dem Modell der Porendiffusion³³

$$\dot{n}_{P,i} = D_{P,i} \cdot \frac{dc_{P,i}}{dr} = D_{L,i} \cdot \frac{\varepsilon_P}{\mu} \cdot \frac{dc_{P,i}}{dr} \quad [2.7]$$

Dabei ist μ der sogenannte Labyrinthfaktor (Tortuosity). Dieser ist ein Maß für die Verringerung der Porendiffusionsgeschwindigkeit aufgrund des räumlichen Aufbaus der Pore (sterische Hinderung). μ muss durch Kinetik-Experimente bestimmt werden. Mit ε_P wird die innere Porosität der verwendeten Aktivkohle bezeichnet.

Die Grundgleichung des Porendiffusionsmodells (siehe Gleichung [2.8]) erhält man, indem man die Gleichung für den Stofftransport mit einer differentiellen Massenbilanz um eine Kugelschale der Dicke dr verknüpft. Dabei ist ρ_P die Partikeldichte (scheinbare Dichte) des Adsorbenskorns.

$$\rho_P \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} + \varepsilon_P \frac{\partial c_{P,i}}{\partial t} = D_{P,i} \left(\frac{\partial^2 c_{P,i}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_{P,i}}{\partial r} \right) \quad [2.8]$$

Oberflächendiffusion

Es lässt sich auch hier wieder für den Transport auf der Aktivkohleoberfläche das 1. Fick'sche Gesetz anwenden (siehe Gleichung [2.9]).

$$\dot{n}_{S,i} = \dot{D}_{S,i} \cdot \rho_P \cdot \frac{dq_i}{dr} \quad [2.9]$$

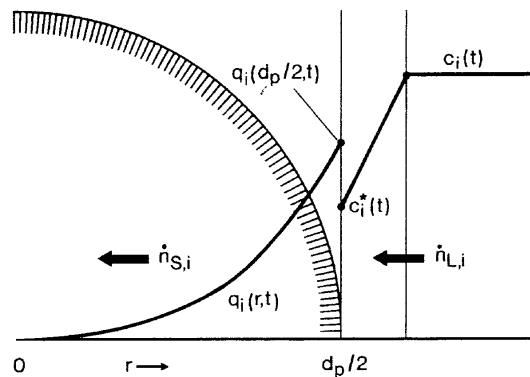


Abbildung 2.7: Stofftransport nach dem Modell der Oberflächenendiffusion³³

Auch kann man Gleichung [2.9] wieder mit einer differentiellen Massenbilanz um eine Kugelschale mit der Dicke dr verknüpfen. Die sich daraus ergebende Gleichung [2.10] ist analog zu Gleichung [2.8] aufgebaut. Zum besseren Verständnis der Gleichung [2.10] ist in Abbildung 2.7 das Modell der Oberflächenendiffusion dargestellt.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{s,i} \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad [2.10]$$

2.2.3 Adsorptionsverhalten in Festbettfiltern - Durchbruchkurven

In Aktivkohlefiltern kann solange Sorptiv an der Aktivkohle adsorbieren, bis die Sorptivbeladung der Kohlekörner im Gleichgewicht mit der Zulaufkonzentration des Sorptivs steht. Durch das Beladen der Adsorbenskörner mit Sorptiv nimmt die Sorptivkonzentration in Fließrichtung ab. Dadurch kommt es zur Bildung von Beladungs- und Konzentrationsprofilen mit zunehmender Filterschütthöhe. Diese Profile wandern mit steigender Filterbetriebszeit durch das Aktivkohlebett, bis sie schließlich am Ende der Schüttung ankommen. Sobald die Profile am Filterablauf aus der Aktivkohleschüttung hervortreten, kann Sorptiv im Filtrat nachgewiesen werden, das heißt die Substanz beginnt durch den Filter durchzubrechen. Bestimmt man regelmäßig die Sorptivkonzentration c im Filterablauf, lässt sich damit eine Durchbruchkurve aufzeichnen (siehe Abbildung 2.8).

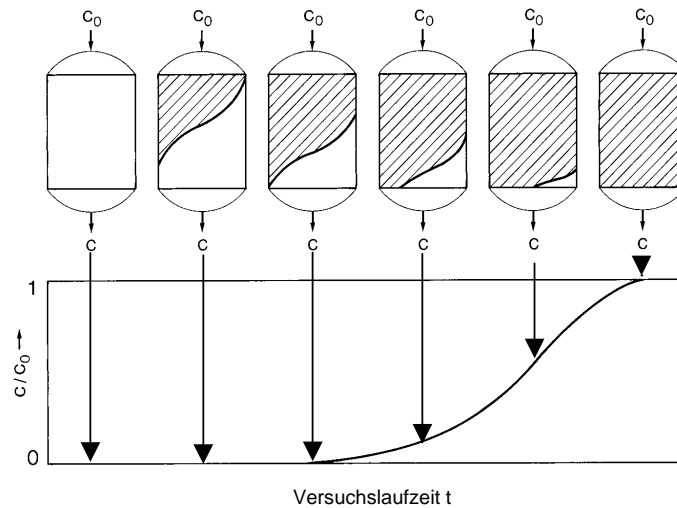


Abbildung 2.8: Konzentrationsprofil und Durchbruchkurve für einen Aktivkohle-Festbettadsorber (reales Filterverhalten dargestellt)³³

Die Kenntnis der Durchbruchkurvenverläufe, die für jedes untersuchte Sorptiv und den vorgegebenen Aktivkohlefilter charakteristisch sind, ist eine wichtige Voraussetzung für das Auslegen von Aktivkohlefiltern und anderen Adsorbentien.

Die Beladung der Aktivkohle mit Sorptiv entspricht dabei der Fläche, die durch die Gerade $c/c_0=1$ und der Durchbruchkurve eingeschlossen wird. Mathematisch lässt sich dieser Zusammenhang mit einem Integral beschreiben, die dafür notwendige Gleichung ist unter [2.11] zu finden.

$$q_0 = \frac{Q}{m_0} \int_0^{\infty} (c_0 - c(t)) dt \quad [2.11]$$

Bei einer reinen Einzelstoffadsorption im Aktivkohlefilter und bei vorgegebenen Filterparametern muss ein Stoff eine hohe Gleichgewichtsbeladung und eine geringe kinetische Hemmung aufweisen, damit er gut entfernbar ist. Bei der Adsorption von mehreren Stoffen in einem Aktivkohlefilter lässt sich eine solche allgemeine Aussage nicht mehr treffen. Denn hier konkurrieren mehrere Sorptive um die aktiven Zentren. Das bedeutet, dass zum Beispiel bei gleicher Affinität von zwei Sorptiven zur Aktivkohloberfläche derjenige Stoff eine höhere molare Beladung erreichen wird, der den schnelleren Stofftransport hat. Allerdings lässt sich auch mit diesem Wissen nur schwer eine Aussage über das tatsächliche Durchbruchverhalten von Stoffen

machen. Denn aufgrund der unterschiedlichen Kinetiken kommt es bei solchen Stoffen zu einem chromatographischen Effekt innerhalb des Aktivkohlefilterbetts. Das bedeutet, dass das Konzentrationsprofil des Stoffes, der im Filterbett schlechter zurückgehalten wird (Grund: schlechtere kinetische Eigenschaften und/oder geringere Affinität zu den aktiven Zentren), dem Konzentrationsprofil des besser adsorbierenden Stoffes vorseilt. Ist das Filterbett lang genug, wird der schlechter adsorbierende Stoff dann als Einzelstoff an der Aktivkohle adsorbieren. Der Stoff, der im Filter besser zurückgehalten wird, trifft dann bei seinem Weg durch das Filterbett nur noch auf Aktivkohle, die mit dem schlechter entfernbaren Stoff vorbeladen ist. Somit kann es dann entweder zu einer Desorption des schlechter zurückgehaltenen Stoffes kommen (Affinität dieses Stoffes zu den aktiven Zentren muss geringer sein), oder aber der besser entfernbare Stoff erreicht die Gleichgewichtsbeladung des Einzelstoffsystems nicht und bricht somit schneller durch das Filterfestbett durch (bei gleicher Affinität der beiden Sorptive zu den aktiven Zentren).

Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei der Konkurrenzadsorption von organischen Spurenstoffen und natürlichen Wasserinhaltsstoffen (Huminstoffen). Die Konzentrationsfront der großen Huminstoffmoleküle läuft aufgrund des gehemmten Stofftransports relativ schnell durch den Filter. Die Einzelstoffe hingegen haben meist eine schnellere Kinetik und werden dadurch stärker durch die Aktivkohleschüttung zurückgehalten. Dadurch kommt es zu einer Vorbeladung der Aktivkohle mit Huminstoffen. Da sich die Huminstoffe aufgrund ihrer Größe nur noch sehr schwer aus den Aktivkohleporen verdrängen lassen, kommt es oft zu einem starken Rückgang der Sorptionskapazität für die organischen Spurenstoffe^{16;61-74}. Diese Beobachtung wird auch als Faulen der Aktivkohle (engl.: carbon fouling) bezeichnet.

2.2.4 Methoden mit Gleichgewichtsbetrachtung und kinetischen Einflüssen - Filterversuche

Eine praxisnahe Bewertungsmethode für die Adsorbierbarkeit eines organischen Einzelstoffes an Aktivkohle sollte neben der reinen Gleichgewichtsbetrachtung immer auch noch die kinetischen Effekte des Adsorptionsvorganges berücksichtigen. Dies ist letztlich nur durch Filterversuche im Festbett möglich^{3;4;33}.

2.2.4.1 Filterversuche im halbtechnischen Maßstab

Praxisrelevante Aussagen über das Durchbruchverhalten definierter Einzelstoffe können aus halbtechnischen Filterversuchen abgeleitet werden. Unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Gesichtspunkte geht man bei der Trinkwasseraufbereitung davon aus, dass ein definierter Einzelstoff dann gut in der Aktivkohlefilterstufe zu entfernen ist, wenn mindestens ein spezifischer Durchsatz von 30 bis 50 m³ Wasser pro kg Aktivkohle erreicht wird⁷⁵. Die Durchführung von Filterversuchen ist sehr zeitaufwändig, insbesondere dann, wenn praxisrelevante Bedingungen hinsichtlich der Schadstoffkonzentrationen, das heißt vergleichsweise geringe Konzentrationen, berücksichtigt werden. Für gut an Aktivkohle adsorbierbare Stoffe ist unter diesen Voraussetzungen von Versuchszeiten bis zu über einem Jahr auszugehen.

2.2.4.2 Rapid Small-Scale Column Tests

Um eine schnelle Auslegung von Aktivkohlefiltern in Wasserwerken zu ermöglichen, wurde in den USA, basierend auf einer theoretischen Betrachtung von Frick⁷⁶, ein Kleinfiltertest (**R**apid **S**mall-**S**cale **C**olumn **T**est: RSSCT) entwickelt⁷⁷⁻⁷⁹. Hierbei wird ausgehend von der Dimensionierung des Großfilters eine Maßstabsverkleinerung vorgenommen, sodass im Kleinfilter identische kinetische Bedingungen herrschen und damit die Durchbruchkurven aus dem RSSCT auf den Großfilter übertragen werden können. Mit diesem Ansatz wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von Versuchen durchgeführt. Für die DOC-Entfernung kann eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen halbtechnischer Versuche und dem RSSCT festgestellt werden^{18;58;72;74;80;81}. Für definierte Einzelstoffe hingegen kann nicht generell von einer Übertragbarkeit der Daten aus dem Kleinfiltertest auf die Praxis ausgegangen werden. Während für einige Einzelstoffe eine gute Übereinstimmung zwischen Kleinfilterexperiment und halbtechnischen Versuchen festgestellt wurde^{18;19;63;81-84}, wurden bei anderen Substanzen Kapazitätsunterschiede von bis zu 50% beobachtet^{18;19;71;85-87}. In einigen Arbeiten wurde der RSSCT auch zur Bewertung von Aktivkohlen hinsichtlich ihrer Adsorptionskapazität eingesetzt^{74;88;89}. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Durchbruchverhalten definierter Einzelstoffe in Kleinfilterversuchen nach dem RSSCT-Konzept nicht vorhergesagt

werden kann. Auch ist der experimentelle und apparative Aufwand für einen RSSCT recht groß. Beispielsweise muss für die Herstellung (Aufmahlen der Originalkornkohle) und vor allem für die Aufbereitung der entsprechenden Partikelfraktion sehr viel Zeit investiert werden^{65,90}. Für das Ziel einer vergleichenden Bewertung von Adsorptiven und Adsorbentien auf der Basis eines einfachen standardisierten Schnelltests ist der RSSCT somit nicht geeignet.

2.2.5 Methoden zur rechnerischen Vorhersage von Durchbruchkurven

Ein einfacher und schneller Weg zur Bestimmung der Entfernbarkeit von organischen Einzelstoffen mittels Aktivkohlefiltration wäre die Vorausberechnung der Durchbruchkurve unter praxisrelevanten Bedingungen. Durch die Charakteristik der Durchbruchkurve (Beginn des Durchbruchs und Verlauf der Kurve) ließe sich eine Aussage bezüglich der Trinkwasserrelevanz einer untersuchten organischen Substanz treffen. Für die Vorausberechnung muss ein Computeralgorithmus vorliegen, der die Gleichgewichtsbeladung, die Kinetik im Filterfestbett und die Konkurrenz zwischen dem organischen Einzelstoff und den natürlichen Wasserinhaltsstoffen berücksichtigt. Die Daten zur Gleichgewichtsbeladung können mittels eines Isothermenversuchs gewonnen werden. Das Berücksichtigen der kinetischen Vorgänge im Filterfestbett gestaltet sich bei der Berechnung recht schwierig. Während die Filmdiffusion bei jedem Adsorptionsprozess vorkommt und sich die Transportgeschwindigkeit durch relativ einfache Experimente bestimmen lässt, verhält es sich mit dem inneren Stofftransport deutlich schwieriger. Um die beiden in Kapitel 2.2.2.2 vorgestellten Ansätze direkt verwenden zu können, muss davon ausgegangen werden, dass entweder nur Poren- oder aber nur Oberflächendiffusion vorliegt. In Wirklichkeit jedoch werden sich beim Stofftransport von Sorptivmolekülen im Korninneren in den meisten Fällen beide Transportmechanismen überlagern. Dadurch ergibt sich das Problem, dass die beiden Transportgeschwindigkeiten nicht einzeln experimentell bestimmt werden können.

2.2.5.1 Pore Surface Diffusion Model (PSDM)

Basierend auf den beiden Extremfällen (reine Poren- oder reine Oberflächendiffusion) wurde ein weiteres Modell entwickelt. Es handelt sich um das kombinierte Poren- und Oberflächendifusionsmodell (engl.: **pore surface diffusion model**, PSDM)^{77-79;91;92}. Bei diesem Ansatz wurde berücksichtigt, dass Poren- und Oberflächendifusion bei einem Adsorptionsvorgang gleichzeitig ablaufen. Die Grundgleichung dieses Modells, das auch für den RSSCT verwendet wird, ist in Gleichung [2.12] zu finden.

$$\dot{n}_{S+P} = \rho_P D_S \frac{\partial q}{\partial r} + D_P \frac{\partial c_P}{\partial r} \quad [2.12]$$

Der erste Term auf der rechten Seite in Gleichung [2.12] beschreibt dabei den Anteil der Oberflächendifusion am gesamten Stoffstrom, während der zweite Term den Anteil der Porendiffusion charakterisiert. Wenn man davon ausgeht, dass zwischen der Porenwand und der wässrigen Lösung in den Poren an jeder Stelle ein lokales Gleichgewicht herrscht, kann Gleichung [2.12] in Gleichung [2.13] überführt werden.

$$\dot{n}_{S+P} = \left[\rho_P D_S \frac{\partial q}{\partial c_P} + \frac{D_L \varepsilon_P}{\mu} \right] \cdot \left(\frac{\partial c_P}{\partial r} \right) \quad [2.13]$$

Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten in der freien Lösung (D_L) und dem Porendiffusionskoeffizienten (D_P) ist in Gleichung [2.7] wiedergegeben.

2.2.5.2 Linear Driving Force (LDF) Modell

Geht man von einer linearen Triebkraft (engl.: **linear driving force**; LDF) für den intrapartikularen Stofftransport aus, kann man unter der Bedingung, dass die Akkumulation von Sorptiv in den Poren und die Längsdiffusion vernachlässigbar sind, eine Gleichung für die Massenbilanz ([2.14]), zwei Gleichungen für den Stofftransport ([2.15] und [2.16]) und eine für das Adsorptionsgleichgewicht (Freundlich für Einzelstoff- ([2.17]), IAST für Mehrstoffsysteme) aufstellen⁹³⁻⁹⁵.

$$v_F \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon \cdot \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_B \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad [2.14]$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_F a_V}{\rho_B} \cdot (c - c_S) \quad [2.15]$$

$$\frac{dq}{dt} = k_S a_V \cdot (q_S - q) \quad [2.16]$$

$$q_S = K \cdot c_S^n \quad [2.17]$$

Durch entsprechende Korrelationen von Worch⁹⁶ ($\rightarrow D_L$; siehe [2.18]), Gnielinski⁹⁷ oder Wilson und Geankoplis⁹⁸ ($\rightarrow k_F$; in Zusammenhang mit [2.21]) beziehungsweise Heese⁹⁹ oder Sierig¹⁰⁰ ($\rightarrow k_S a_V$; siehe z.B. [2.19]¹⁰⁰) ist es möglich, die benötigten kinetischen Eingangsdaten für das LDF-Modell zu berechnen ([2.18] bis [2.20]). Für diese Berechnungen muss von den physikochemischen Eigenschaften des Sorptivs lediglich die Molmasse M bekannt sein.

$$D_L = \frac{3,595 \cdot 10^{-14} T}{\eta_w \cdot M^{0,53}} \quad [2.18]$$

$$k_S a_V = 0,00129 \cdot \sqrt{\frac{D_L \cdot c_0}{r_K^2 \cdot q_0}} \quad [2.19]$$

$$a_V = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon_B)}{d_K} \quad [2.20]$$

Die kinetischen Zusammenhänge zwischen dem LDF- und dem PSDM-Modell sind in den Gleichungen [2.21] bis [2.23] wiedergegeben.

$$k_F \equiv \beta_L \quad [2.21]$$

$$k_S a_V = \frac{15 \cdot D_P}{r_K^2} \cdot \frac{c_0}{\rho_P \cdot q_0} \quad [2.22]$$

$$k_S a_V = \frac{15 \cdot D_S}{r_K^2} \quad [2.23]$$

2.2.5.3 Berücksichtigung der Konkurrenzadsorption zwischen einem organischen Einzelstoff und der Matrix

Die Bestimmung des Konkurrenzverhaltens zwischen organischem Einzelstoff und dem adsorbierbaren Anteil des DOC kann auf drei Arten erfolgen. Die erste ist, die Freundlich-Parameter über eine Korrelationen mit schon vorhandenen Isothermendaten für DOC-haltige Wässer so zu verändern, dass damit dem Kapazitätsverlust der Aktivkohle für den organischen Einzelstoff durch den Einfluss des DOC (carbon fouling; siehe Kapitel 2.2.3) Rechnung getragen wird. Zusätzlich wird noch die verringerte Porendiffusion des organischen Einzelstoffes, die auf einer sterischen Hinderung durch die großen DOC-Moleküle im Porenwasser beruht, durch Erhöhung des Labyrinthfaktors μ (Tortuosity) berücksichtigt^{33;101}. Dies ist zugleich auch die einfachste Methode, da hier keine weiteren Versuche nötig sind. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass man für das verwendete Wasser eine Adsorptionsanalyse durchführt (siehe Kapitel 2.2.1.4). Anschließend kann die Durchbruchkurvensimulation des Mehrstoffsystems (organischer Einzelstoff und unterschiedliche fiktive Komponenten des DOC) unter Berücksichtigung von Konkurrenzeffekten im Filterfestbett erfolgen. Die dritte Möglichkeit ist die Aufnahme einer Adsorptionsisotherme für den zu untersuchenden Einzelstoff in dem Wasser, das auch für die Filterversuche verwendet wird. Mit den daraus ermittelten Freundlich-Parametern wird dann eine neue Einstoffsystem-Durchbruchskurve berechnet. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass für einige organische Einzelstoffe eine Vorausberechnung der Durchbruchskurve im Mehrstoffsystem und somit der Entfernbarkeit durch Aktivkohle möglich ist^{18;102}. Dafür sind jedoch Anpassungen der Gleichgewichts- und Kinetikdaten, die in die Berechnung des jeweiligen Simulationsprogramms einfließen, notwendig. Diese Anpassungen lassen sich allerdings nicht auf alle Stoffe übertragen¹⁸. Ein weiteres Problem bei der Vorausberechnung von Durchbruchkurven ist die mangelnde Genauigkeit der angepassten Eingangsdaten. Dies führt zum Teil zu großen Unterschieden zwischen simulierter und experimenteller Durchbruchskurve⁸⁷. Die berechneten Durchbruchkurven müssen deshalb immer mit Daten von experimentell bestimmten Durchbruchkurven verglichen werden.

2.2.5.4 Verwendete Computerprogramme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Vorausberechnung der Durchbruchkurven die beiden Simulationsprogramme EDBK (Version 1.2) und AdDesignS (Version 1.0) verwendet. Sowohl das Programm EDBK in der Version 1.2 als auch das zugrunde liegende mathematische Modell wurden von E. Worch entwickelt^{93;94}. Für die Berechnungen dieses Programms wird das Linear Driving Force (LDF) Modell verwendet⁹³⁻⁹⁵. Für die Durchbruchkurvensimulation müssen bei dem EDBK-Programm folgende Eingangsdaten bekannt sein:

- Eingangskonzentration des Sorptivs (veränderbar)
- Freundlich-Parameter K und n des untersuchten organischen Einzelstoffs (fest)
- Filmdiffusionskoeffizient k_{FaV} berechnet über:
 - Lineare Strömungsgeschwindigkeit v_l (veränderbar)
 - Diffusionskoeffizient D_L des Sorptivs in wässriger Lösung (Berechnung über Molmasse des Sorptivs und Temperatur, bei der die Adsorption stattfindet → dann Korrelation nach Worch⁹⁶) (fest)
 - Bettporosität ε (durch Kohleart und Korngröße festgelegt)
 - Korndurchmesser d_K der Aktivkohle (veränderbar)
 - Temperatur, bei der die Adsorption stattfindet (fest → Raumtemperatur) → Korrelation (z.B. Gnielinski⁹⁷ oder Wilson und Geankoplis⁹⁸)
- Intrapartikeldiffusionskoeffizient k_{sA_V} berechnet über:
 - Freundlich-Parameter K und n des untersuchten Sorptivs (fest)
 - Diffusionskoeffizient D_L des Sorptivs in wässriger Lösung (fest)
 - Partikelradius r_K der Aktivkohle (veränderbar)
 - Eingangskonzentration des organischen Einzelstoffs (veränderbar) → Korrelation (Heese⁹⁹ oder Sierig¹⁰⁰)
- Adsorbensmasse m_A (veränderbar)
- Volumenstrom V (veränderbar)
- Filterbettdichte (durch Kohleart und Korngröße festgelegt)

AdDesignS (Version 1.0), das zweite Programm, wurde von Crittenden und Mitarbeitern an der MichiganTech University (Houghton, Michigan, USA) entwickelt. Dieser Algorithmus basiert auf dem pore surface diffusion model (PSDM). Das Adsorptionsgleichgewicht wird auch hier entweder über die Freundlich-Beziehung oder über die IAS-Theorie berechnet. Für die Adsorptionssimulation im Aktivkohlefestbett mit AdDesignS müssen folgende Eingangsgrößen bekannt sein:

- Wassertemperatur und –druck (veränderbar)
- Bettlänge und –durchmesser (veränderbar)
- Adsorbensmasse (veränderbar)
- Volumenstrom oder Leerrohraufenthaltszeit (EBCT) (veränderbar)
- Partikeldichte der verwendeten Aktivkohle (durch Kohleart festgelegt)
- Mittlerer Radius der Aktivkohlekörner (veränderbar)
- Porosität des Adsorbens (durch Kohleart festgelegt)
- Gleichförmigkeitsfaktor der Körner (durch Kohleart und Korngröße festgelegt)
- Freundlich-Koeffizienten K und n des Sorptivs (fest)
- Stoffdaten des Sorptivs zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten mittels Korrelationen:
 - Molare Masse (fest)
 - Molares Volumen bei der normalen Siedepunktstemperatur (fest)
 - Normale Siedepunktstemperatur (fest)
 - Zulaufkonzentration (veränderbar)
 - Dichte der Flüssigkeit (fest)
 - Wasserlöslichkeit (fest)
 - Dampfdruck (fest)
 - Brechungsindex (fest)

Es werden bei beiden Programmen neben den frei wählbaren Versuchsbedingungen, den physikalischen Kenngrößen der Aktivkohle und den Freundlich-Koeffizienten also auch kinetische Größen benötigt. Die benötigten Simulationsparameter, die für alle Berechnungen identisch waren (z.B. Kohlemenge), sind in Anhang A zu finden. Nach der Eingabe der Eingangsdaten berechnen die beiden Programme mit Hilfe der jeweiligen Kinetikmodelle die Durchbruchkurve des organischen Einzelstoffs.

2.2.6 Überprüfung der bisherigen Methoden auf Vorhersagbarkeit der Adsorbierbarkeit eines organischen Einzelstoffes mittels Aktivkohlefiltration

In einer Reihe von Projekten wurden in der Vergangenheit wesentliche Erkenntnisse zum Adsorptionsverhalten wichtiger Stoffgruppen gewonnen, die hauptsächlich auf der Aufnahme von Adsorptionsisothermen basierten^{18;21;22;27;62;103-108}. Die Ergebnisse dieser Vorhaben zeigen, dass die Adsorbierbarkeit verschiedener Substanzen bereits im Einzelstoffsystem eine unterschiedliche Abhängigkeit von den Versuchsrandbedingungen aufweist. Während beispielsweise für Pestizidwirkstoffe⁶² und aromatische Sulfonate¹⁸ bei der Adsorption aus demineralisiertem Wasser bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen sehr unterschiedliche Isothermenparameter resultieren, ist das Adsorptionsgleichgewicht bei den leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen weitgehend unabhängig von der Ausgangskonzentration^{103;105;108}. Handelt es sich bei den Sorptiven um Substanzen, die, abhängig vom pH-Wert der Lösung, als Ionen vorliegen können, hat der pH-Wert Einfluss auf die zu erreichende Gleichgewichtsbeladung der Adsorption^{21;22;27;104;109}. Es kommt hinzu, dass bei der Aufnahme von Adsorptionsisothermen viele polare Stoffe, wie beispielsweise EDTA, unter standardisierten Bedingungen in demineralisiertem Leitungswasser noch vergleichsweise gut an frischer Aktivkohle adsorbierbar sind⁴⁹. Aus der Praxis der Trinkwasseraufbereitung ist jedoch bekannt, dass es sich bei EDTA um eine trinkwasserrelevante Verbindung handelt, d.h. um eine Verbindung, die schlecht durch Aktivkohle entfernbar ist^{13;14}. Es lässt sich somit ableiten, dass Laboruntersuchungen im Einzelstoffsystem, wie sie derzeit durchgeführt werden, zur Bewertung eines Stoffes hinsichtlich seines Verhaltens in der Trinkwasseraufbereitung allein nicht ausreichen.

Die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Laborexperimente und den Erfahrungen in einer Großanlage sind im Wesentlichen auf konkurrierende Adsorptionsvorgänge des definierten Einzelstoffs und der weiteren Wasserinhaltsstoffe zurückzuführen, wobei insbesondere die natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe einen deutlichen Kapazitätsverlust im Filter gegenüber dem Einzelstoffsystem verursachen^{16;18;61-65;67;69-71;73;74;81;87;103;105;108}. Dieser Kapazitätsverlust führt gegenüber dem Einzelstoffsystem zu einer verkürzten Filterlaufzeit und muss somit für eine Bewertung der Trinkwasserrelevanz eines Stoffes berücksichtigt werden. Die Höhe des

Kapazitätsrückgang ist für verschiedene Substanzen sehr unterschiedlich. Während in der Literatur für aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe und chlorierte Benzole^{105;108;110-115} widersprüchliche Effekte festgestellt wurden, wurden für Pestizidwirkstoffe⁶², die Geruchsstoffe 2-Methyl-Isoborneol und Geosmin¹¹⁶ sowie die aromatischen Sulfonate¹⁸ große Kapazitätsverringernungen bei Vorhandensein von Huminstoffen gefunden.

3 Aufgabenstellung

Bei der Trinkwasseraufbereitung von Oberflächenwasser und Uferfiltrat muss eine Vielzahl von anthropogenen organischen Verunreinigungen aus dem Wasser entfernt werden. Da in Wasserwerken, die solche Wässer als Rohwasserquelle verwenden, Aktivkohleadsorber einen sehr wichtigen Verfahrensschritt darstellen, um die Verunreinigungen zu entfernen, ist die Kenntnis über die Entfernbarkeit der einzelnen Substanzen mit dem Aktivkohlefilter von elementarer Bedeutung für die Betreiber. Zusätzlich wäre es wünschenswert, eine solche Einstufung schon bei den Untersuchungen im Rahmen der Stoffzulassung für einen neuen organischen Einzelstoff vornehmen zu können. Dafür ist allerdings Grundvoraussetzung, dass sich diese Klassifizierung durch einen schnellen, kostengünstigen und robusten Test, der sich durch einen geringen experimentellen Aufwand auszeichnet, vornehmen lässt. Es muss weiterhin sichergestellt sein, dass die Einstufungen der Entfernbarkeit, die durch diese Methode vorgenommen werden, immer auf die Großfilter in einem Wasserwerk übertragbar sind.

Die bisher entwickelten Methoden (siehe Kapitel 2.2) können aus verschiedenen Gründen gar nicht oder nur teilweise als schnelle und kostengünstige Testverfahren zur Vorhersage der Entfernbarkeit von organischen Einzelstoffen unter wasserwerksnahen Bedingungen in einem Aktivkohlefilter eingesetzt werden. Deshalb soll im Rahmen dieser Arbeit ein standardisierter Schnelltest entwickelt werden, der bei geringem experimentellen Aufwand eine Einordnung eines neuen oder bislang nicht untersuchten organischen Wasserinhaltsstoffs gemäß einer zu entwickelnden Klassifizierung der Entfernbarkeit mit Aktivkohle zulässt. Voraussetzung für den Schnelltest sind die bereits eingangs erwähnten Kriterien Kostengünstigkeit, schnelle Durchführbarkeit und Robustheit.

Der zu wählende Lösungsansatz sollte berücksichtigen, dass die Entfernbarkeit eines organischen Einzelstoffs im Aktivkohlefilter eines Wasserwerks sowohl durch die Lage des Gleichgewichts als auch durch die Geschwindigkeit des Stofftransports (Kinetik) beeinflusst wird. Als Lösungsweg bietet sich deshalb die Entwicklung eines Aktivkohle-Kleinfiltertests an. Aus den daraus erhaltenen Durchbruchkurven sollte man durch die Anwendung eines vorher zu definierenden Kriteriums für die Trinkwasserrelevanz die organischen Einzelstoffe klassifizieren können.

Bei der praktischen Umsetzung muss zunächst der Aktivkohle-KleinfILTER und die Gesamtanlage ausgelegt und aufgebaut werden. Mit dem neu entwickelten Schnelltest kann man dann Durchbruchkurven von Substanzen aufnehmen, deren Adsorptionsverhalten in Aktivkohlefiltern von Wasserwerken bekannt ist. Der Schnelltest ist hinreichend validiert, wenn sich die Einstufungen in trinkwasserrelevante und nicht-trinkwasserrelevante Substanzen, die sich aus den Durchbruchkurven des Aktivkohle-KleinfILTERtests ergeben, mit den Ergebnissen aus Großfiltern decken.

Nach der Validierung des Aktivkohle-KleinfILTERs soll ein Bewertungskonzept erstellt werden, mit dem es möglich ist, Stoffe mit unbekanntem Adsorptionsverhalten hinsichtlich ihrer Entfernbarkeit bei der Aktivkohlefiltration in einem Wasserwerk einzustufen. Kernstück des KleinfILTER-Bewertungskonzeptes ist dabei das Kriterium für die Trinkwasserrelevanz, das sich direkt aus den Verläufen der Durchbruchkurven der Stoffe ableiten lässt, die zur Validierung des KleinfILTERtests eingesetzt wurden. Dieses Kriterium muss für alle mit dem KleinfILTER aufgenommenen Durchbruchkurven allgemein gültig sein.

In weiteren praktischen Versuchen sollen dann mit dem Aktivkohle-KleinfILTERtest Durchbruchkurven von Substanzen aufgenommen werden, deren Adsorptionsverhalten in Aktivkohle-Großfiltern gar nicht oder nur unzureichend bekannt ist. Durch den jeweiligen Verlauf der Durchbruchkurve werden dann die untersuchten organischen Einzelstoffe unter Anwendung des neu erstellten Bewertungskonzeptes in trinkwasserrelevante und nicht-trinkwasserrelevante Stoffe eingestuft.

Zum Abschluss der Arbeit soll noch der Einfluss von Veränderungen innerhalb der Standard-Methode (Variation der verwendeten Aktivkohlesorte, Variation der Filterzulaufkonzentration und Verwendung eines Stoffgemischs als Ausgangslösung) auf den Verlauf der Durchbruchkurven verschiedener Einzelstoffe untersucht werden.

4 Allgemeine Angaben zur experimentellen Durchführung

4.1 Adsorbentien

Für die Aufnahme von Isothermen in Batch-Versuchen und für die Kleinfiltersversuche wurde hauptsächlich eine handelsübliche Aktivkohle vom Typ Filtrasorb 300 (F 300) der Firma Chemviron Carbon, Feluy, Belgien eingesetzt. Bei der F 300-Aktivkohle handelt es sich um eine Bruchkohle, die aus Steinkohle gewonnen und anschließend mit Wasserdampf aktiviert wird. Bei den Versuchen wurden unterschiedliche Korngrößen-Fractionen verwendet. Für den Kleinfiltertest selbst wurde eine Kornfraktion von 300 bis 400 μm gewählt (siehe auch Kapitel 5.3). Die Stoffeigenschaften der F 300-Aktivkohle sind in Tabelle 4.1 sowohl für die Originalfraktion als auch für die 300-400 μm Fraktion zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Stoffeigenschaften der verwendeten Aktivkohle (Filtrasorb 300)

	Filtrasorb 300 Originalfraktion	Filtrasorb 300 Fraktion 300-400 μm
Rohmaterial	Steinkohle ^a	Steinkohle ^a
Form	Bruchkohle ^a	Bruchkohle ^a
BET-Oberfläche [m^2/g]	1000 ^a	770 ^d
Rütteldichte [kg/m^3]	540 ^a	482 ^d
Mittlerer Partikeldurchmesser [mm]	1,60 ^a	0,389 ^d
Spezifisches Porenvolumen [cm^3/g], davon:	0,760 - 0,837 ^a	0,555 ^d
- Mikroporen ($d_p < 2 \text{ nm}$) [cm^3/g]	0,330 ^b bzw. 0,350 ^c	-
- Mikroporen ($d_p < 4 \text{ nm}$) [cm^3/g]	-	0,265 ^d
- Mesoporen ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) [cm^3/g]	0,150 ^c	-
- Mesoporen ($4 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) [cm^3/g]	-	0,225 ^d
- Makroporen ($d_p \geq 50 \text{ nm}$) [cm^3/g]	0,291 ^b	0,065 ^d

^a Angaben vom Hersteller (F 300-Datenblatt; Versuchsprotokolle)

^b nach Hölzel¹¹⁷

^c nach Cao et al.¹¹⁸

^d Eigene bzw. an der TU Dresden durchgeführte Messungen¹¹⁹

Einige der Aktivkohle-Kleinfiltertest-Durchbruchskurven für organische Einzelstoffe wurden mit einer Hydriffin CC 8x30-Aktivkohle von DonauCarbon, Frankfurt aufgenommen, beziehungsweise mit einer Filtrasorb 100 (F 100), die auch von Chemviron Carbon hergestellt wird. Auch hier kam jeweils eine 300-400 μm Kornfraktion zum Einsatz. Die physikalischen Kenndaten dieser Kohlen sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben.

Vor Verwendung der Kohlen in den Versuchen wurden repräsentative Mengen durch Probenteilung (Probenteiler der Firma Retsch, Haan, Typ PT) gewonnen.

Tabelle 4.2: Stoffeigenschaften der verwendeten Aktivkohlen (CC 8x30 und F 100)

	Hydraffin CC 8x30	Filtrisorb 100
Rohmaterial	Kokosnussschalen ^a	Steinkohle ^a
Form	Bruchkohle ^a	Bruchkohle ^a
BET-Oberfläche [m ² /g]	1000 ^a	900 ^a
Rütteldichte [kg/m ³]	462 ^b	453 ^b
Mittlerer Partikeldurchmesser [mm]	-	-
Spezifisches Porenvolumen [cm ³ /g], davon:	0,790 ^a	0,660 ^a
- Mikroporen (d _p ≤ 2 nm) [cm ³ /g]	0,460 ^a	0,280 ^a
- Mesoporen (2 nm < d _p < 50 nm) [cm ³ /g]	0,100 ^a	0,150 ^a
- Makroporen (d _p ≥ 50 nm) [cm ³ /g]	0,230 ^a	0,230 ^a

^a Angaben vom Hersteller (CC 8x30- bzw. F 100-Datenblatt; Versuchsprotokolle)

^b Eigene Messungen (für 300-400 µm Fraktion)

Anschließend wurden die Frischkohlen bei 110 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dieser Vorgang dauerte je nach Aktivkohlemenge zwischen 24 und 72 Stunden. Vorbeladene Kohlen hingegen wurden gefriergetrocknet (Gefriertrockner der Firma Christ, Osterode, Typ BETA 2-16), um das Desorbieren von adsorbierten Substanzen zu vermeiden. Der Zeitaufwand für die Gefriertrocknung betrug circa 4 Tage. Für die Herstellung der gewünschten Korngrößenfraktionen wurde die Kohleprobe in eine Achatmühle (Firma Retsch, Typ BMO) gegeben, aufgemahlen und danach mit Hilfe einer Rüttelsiebmaschine (Firma Retsch, Typ AS 200 basic) in die entsprechende Fraktion aufgetrennt. Die Kohlen wurden bis zu Ihrer Verwendung in einem Exsikkator aufbewahrt, um das Aufnehmen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

4.2 Adsorptive

Zuerst wurden organische Einzelstoffe ausgewählt, mit deren Hilfe der Kleinfiltertest validiert werden sollte. Dabei wurde darauf geachtet, dass für diese Test-Substanzen genügend Erkenntnisse über ihr Adsorptionsverhalten in Wasserwerksfiltern beziehungsweise in Versuchsfiltren im halbtechnischen Maßstab vorlagen und dass eine große Bandbreite der Adsorbierbarkeit abgedeckt wurde. Die Adsorbierbarkeit reichte von schlecht (1,1,1-Trichlorethan und EDTA), über mäßig (Trichlorethen) bis hin zu gut (Atrazin und Isoproturon) adsorbierbar.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden dann organische Einzelstoffe, deren Adsorptionsverhalten in Wasserwerksfiltern nicht oder nur unzureichend bekannt ist, mit Hilfe des entwickelten Aktivkohle-Kleinfiltertests und des Kleinfilter-Bewertungskonzepts eingestuft.

Es wurden sowohl aliphatische wie auch aromatische Substanzen ausgewählt. Die Strukturformeln der verwendeten Substanzen können Abbildung 4.1 entnommen werden. In Tabelle 4.5 sind die physikochemischen Stoffeigenschaften aller Sorptive zusammengefasst, deren Durchbruchverhalten im Aktivkohle-Kleinfiltertest untersucht wurde.

Von der Firma Fluka, Buchs, Schweiz, wurden die folgenden Chemikalien bezogen: 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Benzol, Nitrobenzol, EDTA und Natriumazid. Atrazin und ETBE wurden bei der Firma Dr. Ehrenstorfer, Augsburg bestellt. Die Firma Riedel-de Haen, Seelze, lieferte Isoproturon. Iopamidol kam von der Firma U.S.P.C., Rockville, USA und Amidotrizoesäure von der Firma Sigma-Aldrich, St. Louis, USA. Oxalsäure und MTBE wurden von der Firma Merck, Darmstadt bezogen. Die verwendeten Reinstoffe hatten alle den Reinheitsgrad pro analysi (p.a.).

4.3 Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe (DOC)

Um den Einfluss der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe (DOC (engl.): **d**issolved **o**rganic **c**arbon) auf die Adsorption zu untersuchen, wurde bei den Versuchen Wasser mit verschiedenen DOC-Gehalten eingesetzt. Hauptbestandteil des DOC sind die natürlichen Wasserinhaltsstoffe (NOM (engl.): **n**atural **o**rganic **m**atter), die durch Auswaschungs- und Abbauprozesse von pflanzlichen Material ins Wasser gelangen. Zum einen kam demineralisiertes Karlsruher Leitungswasser zum Einsatz. Dieses wurde mit Hilfe einer Umkehrosmoseanlage und nachgeschaltetem Ionentauscher aufbereitet und wies einen DOC-Gehalt von circa 0,3 mg/l auf. Des Weiteren wurde für die Versuche Karlsruher Leitungswasser mit einem DOC-Gehalt von etwa 0,9 mg/l verwendet, das vorher nicht speziell aufbereitet wurde. Auch Rheinwasser (Probenahmestelle: Rhein bei Karlsruhe) mit einem DOC-Gehalt von 2,2 mg/l kam zum Einsatz. In Tabelle 4.3 werden diese Wässer durch die Angabe einiger wichtiger physikalischer und chemischer Kenndaten genauer charakterisiert.

In Tabelle 4.4 findet sich eine Adsorptionsanalyse für den DOC des Karlsruher Leitungswassers.

Tabelle 4.3: Physikalische und chemische Kenndaten der verwendeten Wässer

Parameter	Rheinwasser (Karlsruhe)	Karlsruher Leitungswasser	Demin. Leitungswasser
Fluorid [mg/l]	0,10	0,06	< 0,05
Nitrat [mg/l]	8,7	4,1	< 0,5
Aluminium [mg/l]	0,05	< 0,02	< 0,02
Ammonium [mg/l]	0,07	< 0,01	< 0,01
Barium [mg/l]	0,04	0,07	< 0,01
Bor [mg/l]	0,03	0,02	< 0,02
Calcium [mg/l]	57,4	111	< 0,5
Chlorid [mg/l]	39,1	17,4	< 1,0
Eisen [mg/l]	0,06	0,02	< 0,01
Kalium [mg/l]	2,8	1,7	< 0,3
Magnesium [mg/l]	7,8	11,4	< 0,5
Mangan [mg/l]	0,009	< 0,005	< 0,005
Natrium [mg/l]	25,9	9,9	< 0,3
Phosphor, gesamt P [mg/l]	0,18	0,02	< 0,01
Sulfat [mg/l]	32,5	62	< 1,0
Sauerstoff [mg/l]	10,4	7,8	6,0
Silicium, gesamt Si [mg/l]	2,4	5,5	< 0,1
pH-Wert [-]	7,97	7,30	5,00
Leitfähigkeit (25 °C) [$\mu\text{s}/\text{cm}$]	434	667	1,5
Basekapazität bis pH 8,2 $K_{B,8,2}$ [mmol/l]	0,061	0,57	< 0,005
Säurekapazität bis pH 4,3 $K_{S,4,3}$ [mmol/l]	2,79	5,2	< 0,005
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) [mg/l]	2,2	0,85	0,31
Spektraler Absorptions- koeffizient (SAK) bei 254 nm [m^{-1}]	4,5	1,3	0,1

Tabelle 4.4: Adsorptionsanalyse für das Karlsruher Leitungswasser an F 100-Aktivkohle nach Zimmer⁵⁸ mit dazugehörigen Stofftransportkoeffizienten

Adsorptionsklassen nach K-Wert der fiktiven Komponenten	0	15	40	70	100
Anteil am gesamten DOC [%]	18,8	16,9	27,5	27,5	9,4
Angenommener Freundlich-Parameter n für alle fiktiven Komponenten	0,25				
Stoffübergangskoeffizient Filmdiff. β_l [m/s]	$1,8 \cdot 10^{-5}$				
Oberflächendiffusionskoeffizient D_s [m^2/s]	$4 \cdot 10^{-14}$				

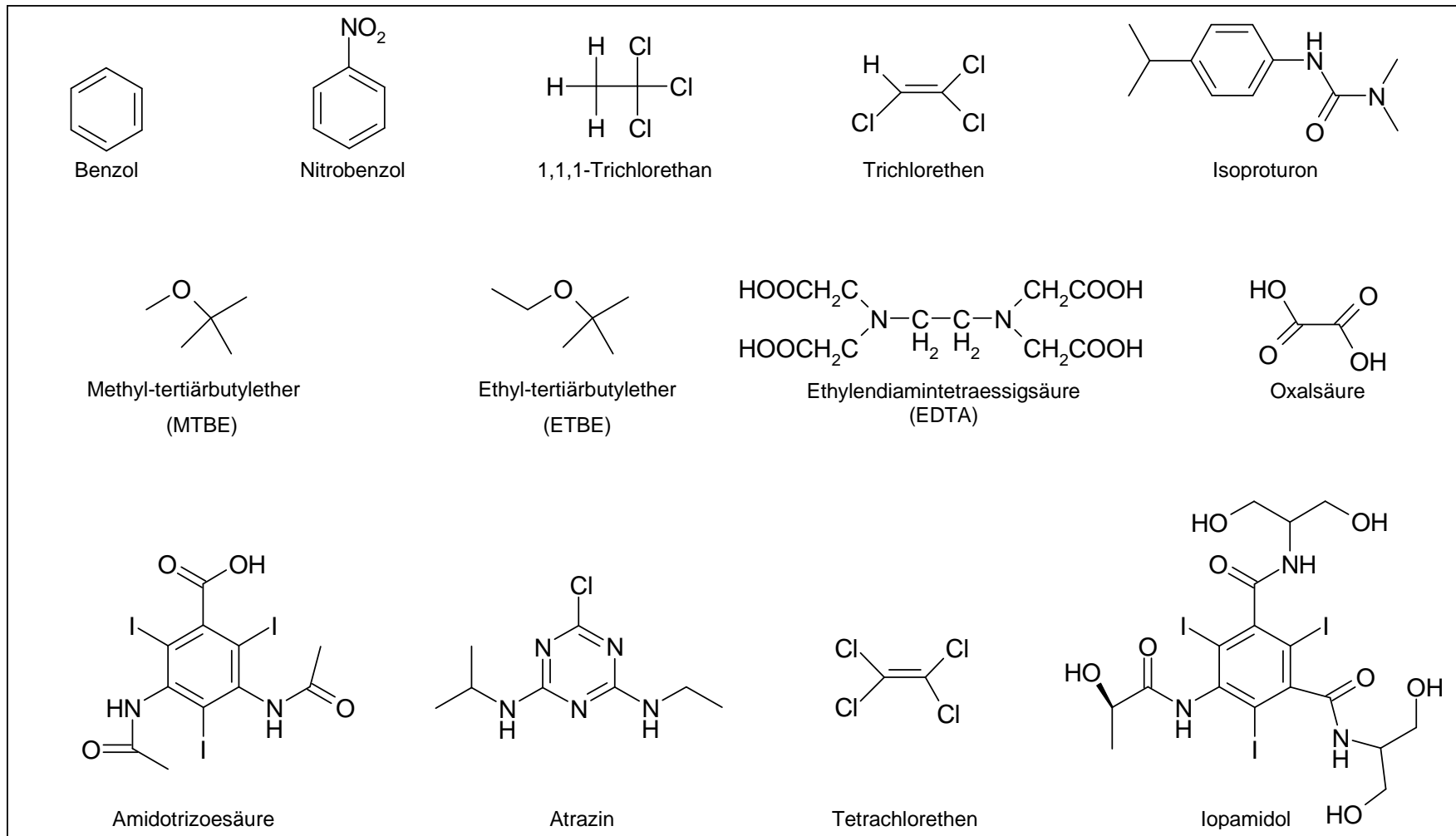


Abbildung 4.1: Strukturformeln der untersuchten organischen Einzelstoffe

Tabelle 4.5: Stoffdaten der verwendeten Sorptive

	Benzol	Nitrobenzol	1,1,1-Trichlorethan	Trichlorethen	Tetrachlorethen	Methyl-tertiärbutylether	EDTA
Summenformel	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ NO ₂	C ₂ H ₃ Cl ₃	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄	C ₅ H ₁₂ O	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈
Molmasse ^a [g/mol]	78,1	123,1	133,4	131,4	165,8	88,1	292,2
Kohlenstoffmassenanteil [%]	92,2	58,5	18,0	18,3	14,5	68,2	41,1
Wasserlöslichkeit ^a [g/l]	1,80	1,90	1,50	1,10	0,15	51	Sehr gut
Dichte bei 20 °C ^a [kg/m ³]	878,6	1196	1325	1460	1623	741	k.A.
Dampfdruck bei 20°C ^a [Pa]	9944	19,73	13329	8130	1733	32656	k.A.
Freundlich-Parameter K _F [(g/kg)/(mg/l) ⁿ]	14 ^c bzw. 45 ^b	178 ^b	28,3 ^d	139 ^d	388 ^d	9,2 ^e bzw. 7,6 ^f	100 ^g
Freundlich-Parameter n _F	0,47 ^c bzw. 0,51 ^b	0,40 ^b	0,64 ^d	0,75 ^d	0,63 ^d	0,67 ^e bzw. 0,64 ^f	0,34 ^g

	Iopamidol	Amidotrizoesäure	Atrazin	Ethyl-tertiärbutylether	Isoproturon	Oxalsäure
Summenformel	C ₁₇ H ₂₂ I ₃ N ₃ O ₈	C ₁₁ H ₉ I ₃ N ₂ O ₄	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	C ₆ H ₁₄ O	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	C ₂ H ₂ O ₄
Molmasse ^a [g/mol]	777,1	613,7	215,7	102,2	206,3	90,0
Kohlenstoffmassenanteil [%]	26,3	21,5	44,5	70,5	69,8	26,7
Wasserlöslichkeit ^a [g/l]	> 700	Sehr gut	0,07	< 1	0,055	100
Dichte bei 20 °C ^a [kg/m ³]	k.A.	k.A.	1187	752	k.A.	1000
Dampfdruck bei 20°C ^a [Pa]	k.A.	k.A.	k.A.	16528	k.A.	k.A.
Freundlich-Parameter K _F [(g/kg)/(mg/l) ⁿ]	119 ^b	146 ^h	185 ⁱ	k.A.	167 ⁱ	k.A.
Freundlich-Parameter n _F	0,17 ^b	0,39 ^h	0,23 ⁱ	k.A.	0,25 ⁱ	k.A.

^a Quelle: www.chemfinder.com; ^b eigene Messungen; ^c nach Brauch¹²⁰; ^d nach Haist-Gulde⁶²; ^e nach Hung et al.¹²¹; ^f nach Baus et al.¹²²; ^g nach Sacher et al.⁴⁹;

^h nach Baus et al.¹²³; ⁱ Messungen an der TU Dresden; k.A.: keine Daten vorhanden

4.4 Analysenmethoden

Um die Durchbruchkurven der verschiedenen organischen Einzelstoffe und des DOC aufnehmen zu können, ist es unabdingbar, die Stoffkonzentrationen im Filterzulauf und –ablauf genau bestimmen zu können. Dafür waren unterschiedliche Analysenmethoden nötig, die in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt werden.

4.4.1 Benzol

Die Bestimmung von Benzol erfolgte nach DIN 38407–9¹²⁴. Die Vorgehensweise ist im Folgenden beschrieben.

- 100 ml Wasserprobe
- Zugabe von 1 µl einer Lösung von deuteriertem Benzol (C_6D_6) und deuteriertem Naphthalin ($C_{10}D_8$) in Aceton ($c_{Benzol}=0,475 \mu\text{g}/\mu\text{l}$, $c_{Naphthalin}=0,496 \mu\text{g}/\mu\text{l}$) als Interne Standards
- Zugabe von 1 ml n-Pentan
- 20 min Ausschütteln über Kopf (Flüssig-Flüssig-Extraktion)
- 150 µl der Pentanphase werden in 200 µl-Vial überführt
- GC/MS-Analyse nach Tabelle 4.6

Tabelle 4.6: Analysenbedingungen für die Bestimmung von Benzol

Gaschromatograph	6890 (Agilent, Waldbronn)
Autosampler	7683 (Agilent)
Injektor	split / splitless
Injektionsvolumen	1 µl
Injektortemperatur	280 °C
Trennsäule	ZB 5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) (Phenomenex, Torrance, USA)
Trägergas	Helium
Temperaturprogramm	50 °C (2 min), 2 °C/min → 78 °C (0 min), 5 °C/min → 185 °C (0 min), 70 °C/min → 300 °C (5 min)
Detektor	5973 N (Agilent)
Detektortemperatur	280 °C
Scan Modus	single ion monitoring (SIM)
m/z	78

4.4.2 Nitrobenzol

Die Methode zur Bestimmung von Nitrobenzol ist im folgenden kurz beschrieben.

- 500 ml Wasserprobe
- pH-Wert von 8,5 einstellen (mit Ammoniumchlorid + Ammoniak)
- Zugabe von 1 ml Ethanol
- Festphasenanreicherung an 2 g C18-Material (Separtis, Grenzach-Wyhlen) in Plastikkartuschen (Konditionierung des C18-Materials: 1 x 5 ml Aceton, 2 x 5 ml ausgekochtes demin. H₂O durchlaufen lassen, 1 x 5 ml ausgekochtes demin. H₂O stehen lassen)
- Trocknen der Kartuschen mit Stickstoff (1,5 h bei 1,5 bar)
- Eluieren mit insgesamt 6 ml Aceton (1 x 4 ml + 1 x 2 ml)
- Zugabe von 1 µl Chlordecan / Chlortetradecan-Lösung als Interner Standard (jeweils c=0,1 µg/µl in Aceton)
- Extrakt wird im TurboVap II (Zymark, Hopkinton, USA) auf circa 200 µl eingengt
- GC/MS-Analyse nach Tabelle 4.7

Tabelle 4.7: Analysenbedingungen für die Bestimmung von Nitrobenzol

Gaschromatograph	AutoSystem XL (PerkinElmer, Egelsbach)
Injektor	PSSI (split)
Injektionsvolumen	2 µl
Injektortemperaturprogramm	60 °C (0,03 min), 999 °C /min → 300 °C (60,1 min)
Trennsäule	ZB 5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) (Phenomenex, Torrance, USA)
Trägergas	Helium
Temperaturprogramm	40 °C (4 min), 5 °C/min → 140 °C (10 min), 8 °C/min → 320 °C (5 min)
Detektor	MS TurboMass Gold (PerkinElmer)
Detektortemperatur	180 °C
Scan Modus	Fullscan
m/z	77, 123

4.4.3 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen

Die Bestimmung von 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen erfolgte in Übereinstimmung mit DIN EN ISO 10301¹²⁵ nach folgender Vorgehensweise.

- 100 ml Wasserprobe
- Zugabe von 1 ml n-Pentan
- Zugabe von 5 µl CCl₃Br-Lösung ($c_0=0,0643 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ in n-Pentan) als Interner Standard in die Pentanphase
- 10 min Ausschütteln über Kopf (Flüssig-Flüssig-Extraktion)
- 150 µl der Pentanphase werden in 200 µl-Vial überführt
- GC/ECD-ECD-Analyse nach Tabelle 4.8

Tabelle 4.8: Analysenbedingungen für die Bestimmung von 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen

Gaschromatograph	AutoSystem XL (PerkinElmer, Egelsbach)
Injektor	PSSI
Injektionsvolumen	2 µl
Injektortemperatur	220 °C
Trennsäulen	Rtx-VGC (75 m x 0,45 mm x 2,55 µm) (Restek, Bellefonte, USA) und ZB5 (60 m x 0,32 mm x 1 µm) (Phenomenex, Torrance, USA)
Trägergas	Helium
Temperaturprogramm	36 °C (0 min), 1,0 °C/min → 55 °C (0 min), 5,0 °C/min → 100 °C (25 min), 45 °C/min → 170 °C (5 min)
Detektor	ECD (make-up gas: Ar/CH ₄ ; 30 ml/min)
Detektortemperatur	330 °C

4.4.4 MTBE und ETBE

Die Bestimmung der Kraftstoffadditive MTBE und ETBE erfolgte mittels Purge&trap-GC/MS-Technik¹²⁶. Die wesentlichen Verfahrensschritte und die Analysenbedingungen sind im folgenden dargestellt.

- 10 ml Wasserprobe
- Zugabe von 1 µl CCl₃Br-Lösung ($c_0=3 \text{ ng}/\mu\text{l}$ in Methanol) als Interner Standard

- Purge&trap/GC/MS-Analyse nach Tabelle 4.9

Tabelle 4.9: Analysenbedingungen für die Bestimmung von MTBE und ETBE

purge&trap-Einheit	PTA-3000 (IMT, Moosbach)
Probenvolumen	10 ml
purge-Temperatur	35 °C
purge-Gas	CO ₂
purge-Gasfluss	20 ml/min
purge-Zeit	15 min
trap-Typ	M8T-08
trap-Material	Tenax
trap-Temperatur	-65 °C
Desorptionstemperatur	200 °C
Desorptionszeit	7 min
transfertime	80 s
Gaschromatograph	TraceGC (ThermoFinnigan, Egelsbach)
Trennsäulen	Rtx-VRX (30 m x 0,32 mm x 1,8 µm) und Rtx-624 (30 m x 0,32 mm x 1,8 µm) (beide Restek, Bellefonte, USA)
Trärgas	Helium
Temperaturprogramm	40 °C (2 min), 25 °C/min → 100 °C (0 min), 10 °C/min → 220 °C (5 min)
Detektor	Trace DSQ (ThermoFinnigan)
Temp. der Ionenquelle	220 °C
Scan Modus	single ion monitoring (SIM)
m/z (MTBE)	<u>73</u> , 57
m/z (ETBE)	<u>59</u> , 87

4.4.5 EDTA

Das Analysenverfahren zur Bestimmung des synthetischen Komplexbildners Ethylendiamintetraacetat (EDTA) erfolgte nach DIN 38413-3¹²⁷. Die wesentlichen Verfahrensschritte sind in der nachfolgenden Zusammenstellung beschrieben.

- 50 ml Wasserprobe
- Zugabe von 1 µg 1,2-Diaminopropanetraessigsäure als Interner Standard für das Gesamtverfahren
- Eindampfen zur Trockne bei 105 °C

- Aufnehmen des Rückstandes in 10 ml 1 mM Salzsäure
- Abdampfen der Salzsäure bei 90 °C im Stickstoffstrom
- Zugabe von 4 ml n-Butanol/Acetylchlorid (9:1)
- 1 h Veresterung bei 90 °C
- Zugabe von 25 ml demin. Wasser
- Extraktion mit 2 x 1 ml MTBE
- Zugabe von 1 µg Heptadecansäurenitril als Interner Standard für die Gaschromatographie
- Einengen im Stickstoffstrom auf ca. 0,5 ml
- GC/NPD-Analyse nach Tabelle 4.10

Tabelle 4.10: Analysenbedingungen für die Bestimmung von EDTA

Gaschromatograph	5890 (Agilent, Waldbronn)
Autosampler	7673 A (Agilent)
Injektor	Kaltaufgabesystem KAS 3 (Gerstel, Mülheim an der Ruhr)
Injektionsvolumen	1 µl
Injektortemperaturprogramm	60 °C (0,3 min), 10 °C/s → 290 °C (5 min)
Trennsäule	DB 5 (30 m x 0,32 mm x 0,1 µm) (J&W Scientific, Waldbronn)
Trägergas	Helium
Temperaturprogramm	150 °C (0,4 min), 30 °C/min → 180 °C (0 min), 10 °C/min → 290 °C (8,6 min)
Detektor	Stickstoff-Phosphor-selektiver Detektor (NPD)
Detektortemperatur	290 °C

4.4.6 Iopamidol und Amidotrizoesäure

Zur Bestimmung der Iopamidol- und Amidotrizoesäure-Konzentration wurde die Probe ohne weitere Probenvorbereitung gemessen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte mittels IC-ICP-MS-Analyse¹²⁸. Die Bedingungen dieser Methode sind in Tabelle 4.11 wiedergegeben.

Tabelle 4.11: Analysenbedingungen für die Bestimmung von Iopamidol und Amidotrizoesäure

Ionenchromatograph	DX-300 (Dionex, Idstein)
Injektionsvolumen	100 µl
Flussrate	1 ml/min
Suppressor	ASRS-Ultra II (Dionex)
Suppression mode	AutoSuppression; External Water Mode
Vorsäule	IonPac AG9-HC (4 mm x 50 mm) (Dionex)
Trennsäule	IonPac AS9-HC (4 mm x 250 mm) (Dionex)
Eluent für Iopamidol	0,8 mmol/l Na ₂ CO ₃ / 2 mmol/l NaHCO ₃
Eluent für Amidotrizoesäure	30 mmol/l Na ₂ CO ₃ / 5 mmol/l NaHCO ₃
ICP-MS	Elan 6000 (PerkinElmer, Egelsbach)
RF Leistung	1150 W
Plasma Gas	Argon
Plasma Gasfluss	15 l/min
Auxiliary Gasfluss	1 l/min
Zerstäuber Gasfluss	0,85 l/min (cross-flow)
Detektormodus	pulse counting
Linse	Linsen scan eingeschaltet
m/z	126,9
Scanmodus	peak hopping
Messeinheit	Counts
readings/replicate (Iopamidol)	145
Dwell Time (Iopamidol)	2500 ms
Integrationszeit (Iopamidol)	6 min
readings/replicate (Amidotrizoesäure)	216
Dwell Time (Amidotrizoesäure)	2500 ms
Integrationszeit (Amidotrizoesäure)	9 min

4.4.7 Atrazin und Isoproturon

Die Bestimmung von Atrazin und Isoproturon erfolgte nach DIN EN ISO 11369¹²⁹ entsprechend der folgenden Vorgehensweise.

- 500 ml Wasserprobe
- Festphasenanreicherung an 1 g C18-Material in Plastikkartuschen (Separtis, Grenzach-Wyhlen)
- Trocknung der Kartuschen für 1 bis 2 Stunden im Stickstoffstrom
- Elution der Kartuschen mit 3 ml Aceton
- Zugabe von 500 ng Flurenol-butylester als Interner Standard

- Eindampfen zur Trockne bei circa 28 °C im Stickstoffstrom
- Aufnahme in 50 µl Methanol und 50 µl H₂O
- Filtration mit 1 ml Einwegspritze über Membranfilteraufsätze
- HPLC/DAD-Analyse nach Tabelle 4.12

Tabelle 4.12: Analysenbedingungen für die Bestimmung von Atrazin und Isoproturon

Flüssigkeitschromatograph	1100 (Agilent, Waldbronn)
Injektionsvolumen	50 µl
Vorsäule	C18 (120 mm x 10 mm x 10 µm) (Bischoff, Leonberg)
Trennsäule	Zorbax SB-C18 (250 mm x 3 mm x 5 µm) (Agilent)
Laufmittel	A: Acetonitril / B: Wasser
Laufmittelprogramm	0-14 min: 10% A / 90% B, Fluss: 0,4 ml/min 15-26 min: 30% A / 70% B, Fluss: 0,4 ml/min 27-49 min: 40% A / 60% B, Fluss: 0,4 ml/min 50-59 min: 50% A / 50% B, Fluss: 0,4 ml/min 60-64 min: 65% A / 35% B, Fluss: 0,6 ml/min 65-79 min: 100% A / 0% B, Fluss: 0,6 ml/min 80-90 min: 10% A / 90% B, Fluss: 0,4 ml/min
Temperatur im Säulenofen	40 °C
Detektor	Diode-Array-Detektor (DAD)
Scan Modus	4 Wellenlängen: 220, 230, 245 und 280 nm (Spektrenaufnahme: 190-350 nm)

4.4.8 Oxalsäure

Zur Bestimmung der Oxalsäure-Konzentration wurde die Probe ohne weitere Probenvorbereitung gemessen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte mittels einer IC/Leitfähigkeits-Analyse. Die Bedingungen dieser Methode sind in Tabelle 4.13 wiedergegeben.

Tabelle 4.13: Analysenbedingungen für die Bestimmung von Oxalsäure

Ionenchromatograph	DX-300 (Dionex, Idstein)
Injektionsvolumen	100 µl
Flussrate	2 ml/min
Suppressor	ASRS-Ultra II (Dionex)
Suppression mode	AutoSuppression; External Water Mode
Vorsäule	AG 9SC (50 x 4 mm) (Dionex)
Trennsäule	AS 9SC (250 x 4 mm) (Dionex)
Eluent	2 mmol/l Na ₂ CO ₃ / 0,75 mmol/l NaHCO ₃
Detektion	Leitfähigkeitsdetektor CDM 3 (Dionex)

4.4.9 Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe (DOC)

Die Bestimmung der DOC-Konzentration erfolgte nach der Methode, die in DIN EN 1484¹³⁰ beschrieben wird. Dabei wurde ein TOC/DOC-Analysator (Typ: TOC-V_{CPH}) der Firma Shimadzu (Duisburg) verwendet. Die Proben wurden mittels eines ASI-V Autosamplers (Shimadzu) in das Messgerät überführt.

4.5 Probenverdünnung für die Analytik

Die obere Messgrenze der oben beschriebenen Methoden war oft geringer als die zu erwartenden Konzentrationen der Proben aus den Durchbruchkurven-Versuchen. Um die Analysenmethoden für die jeweiligen Messgeräte verwenden zu können, mussten die Proben entweder mit Wasser verdünnt oder aber das angereicherte Probenvolumen verringert werden. Wenn die Probenkonzentration viel höher als die obere Kalibriergrenze war (z.B. für Atrazin), wurden beide Möglichkeiten miteinander kombiniert.

Für die Verdünnung wurde entsprechend der jeweiligen Methode entweder Leitungswasser oder Ultrapureinst-Wasser verwendet. Dieses Ultrapureinst-Wasser wurde mit einer Milli-Q_{Plus}-Anlage der Firma Millipore, Schwalbach hergestellt. Dabei wird das demineralisierte Wasser durch eine UV-Kammer ($\lambda=185$ nm und 254 nm), in der organische Substanzen photochemisch oxidiert werden, geleitet. Danach durchläuft das Wasser noch eine Aktivkohle-Einheit, zwei Mischbettionentauscher und ein spezielles Harz zur Entfernung organischer Stoffe. Durch diese Aufbereitung erhöht sich der Leitfähigkeitswiderstand des Wassers, der ein Maß für die Gesamtzahl an ionischen Wasserverunreinigungen ist, auf 18,2 M Ω .

5 Auslegung und Aufbau des Aktivkohle-Kleinfiltertests

Beim Aufbau des Kleinfilters waren zwei Vorgaben zu berücksichtigen. Zum einen sollte der Aufbau möglichst einfach und kostengünstig sein. Einfach bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sich der Arbeitsaufwand für den Aufbau der Versuchsanlage und des Filters in Grenzen hält. Auch die eigentliche Versuchsdurchführung sollte wenig arbeitsintensiv und unkompliziert sein, sodass die Versuche auch von Nicht-Fachleuten nach einer kurzen Einführung beziehungsweise Einlernphase durchgeführt werden können.

Des Weiteren galt es bei der Auslegung und Dimensionierung des Versuchsaufbaus zu berücksichtigen, dass der Kleinfiltertest dieselbe Durchbruchreihenfolge für alle getesteten Substanzen wie der Großfilter und gleichzeitig eine möglichst kurze Versuchslaufzeit haben sollte. Dabei muss der Test für die Beurteilung des Adsorptionsverhaltens eines Einzelstoffs nicht unbedingt die realen Durchbruchkurven von Substanzen in Großfiltern nachbilden. Es muss nur möglich sein, das unbekannte Adsorptionsverhalten eines Stoffes in einem Wasserwerksfilter vorherzusagen. Wenn zum Beispiel der noch nicht eingestufte Stoff B im Labor-Schnelltest ein schlechteres Adsorptionsverhalten als der bereits gemessene Stoff A zeigt, dafür aber besser adsorbiert als der ebenfalls bestimmte Stoff C, muss per Definition die Durchbruchreihenfolge im Großfilter die gleiche sein (A vor B vor C).

In diesem Punkt unterscheidet sich die Methodenentwicklung für den Aktivkohle-Kleinfiltertest deutlich von der bereits bekannten Methode des Rapid-Small-Scale-Column Tests (RSSCT; siehe Kapitel 2.2.4.2 und Kapitel 5.2), bei dem eine komplett auf den Großfilter übertragbare Durchbruchkurve erhalten werden soll.

5.1 Für die Auslegung benötigte Begriffe und Definitionen

Um Festbettfilter miteinander vergleichen zu können, müssen mehrere Parameter bekannt sein. Bei Sontheimer et al.³³ finden sich folgende charakteristische Größen, die den Aufbau und die Betriebsweise eines Aktivkohlefilters beschreiben:

- Dem Filter zufließende Wassermenge (Volumenstrom) [m³/h]: Q_F
- Filterdurchmesser [m]: d_F
- Eingewogene Kohlemenge [g]: m_{Kohle}
- Verwendete Korngrößenfraktion / mittlerer Korndurchmesser [μm]: $d_{P,\text{min}}-d_{P,\text{max}} / d_{P,m}$
- Filterporosität [-]: ε_F
- Filterlaufzeit [d]: t_F
- Durchgesetztes Wasservolumen [m³]: V_L

Aus diesen messbaren Größen lassen sich folgende (abhängige) Größen berechnen:

- Filterfläche [m²]: $A_F = \pi \cdot (d_F/2)^2$
- Filterhöhe [m]: $h_F = (m_{\text{Kohle}}/\rho_B)/A_F$
- Filtervolumen [m³]: $V_F = A_F \cdot h_F$
- Filtergeschwindigkeit [m/h]: $v_F = Q_F/A_F$
- Leerrohr-Aufenthaltszeit (engl.: **E**mpy **B**ed **C**ontact **T**ime) [s]: $EBCT = V_F/Q_F$

Um unterschiedlich dimensionierte Filter miteinander vergleichen zu können, ist es zweckmäßig, einige Parameter zu normieren. Dies geschieht normalerweise, indem man den entsprechenden Wert durch die eingesetzte Kohlemasse m_{Kohle} , die Zulaufkonzentration c_0 oder aber durch das Filtervolumen V_F dividiert:

- Spezifischer Durchbruch [-]: c/c_0
- Durchgesetzte Bettvolumina (engl.: BVT) [-]: $BVT = V_L/V_F$
- Spezifischer Durchsatz [m³/kg]: $V_{\text{sp.}} = V_L/m_{\text{Kohle}}$

In Tabelle 5.1 sind die Betriebsparameter eines typischen Aktivkohlefilters, wie er in Wasserwerken zum Einsatz kommt, zusammengefasst³³.

Tabelle 5.1: Betriebsparameter eines typischen Wasserwerks-Aktivkohlefilters

Parameter	Wert
Filterkorndurchmesser d_P [mm]	0,5 – 2,5
Filterdurchmesser d_F [m]	1,25 – 6,00
Schütthöhe h [m]	1 – 4
Bettvolumen V_F [m ³]	10 – 50
Kohlemenge m_{Kohle} [kg] (mit: $\rho_B=505 \text{ kg/m}^3$)	5050 – 25250
Filtergeschwindigkeit v_F [m/h]	5 – 15
EBCT (Leerrohraufenthaltszeit) [min]	5 – 30

5.2 Theoretische Überlegungen zum Versuchsaufbau und zur Filterdimensionierung

Um die gleiche Durchbruchreihenfolge der Substanzen bei einer gegebenen Konzentration gewährleisten zu können, müssen im Kleinfilter dieselben Transportmechanismen geschwindigkeitsbestimmend sein wie im Wasserwerksfilter. Dabei hat die Korngröße der Aktivkohle eine bedeutende Rolle für das Adsorptionsverhalten eines Einzelstoffs. Wie von Benz gezeigt wurde, bewirkt eine Änderung der Korngröße gleichzeitig eine Änderung der Geschwindigkeiten der einzelnen Stofftransportmechanismen⁵⁸. Dadurch kommt es zu einer veränderten Kinetik für den Adsorptionsvorgang.

Die Korngröße im Kleinfilter muss dabei so gewählt werden, dass Randeinflüsse und Kanalbildung, so genanntes channeling, sicher ausgeschlossen werden können. Deshalb muss sichergestellt sein, dass das Verhältnis des Säulendurchmessers zum Partikeldurchmesser mindestens 7 zu 1 beträgt. Arbuckle und Mitarbeiter haben gezeigt, dass bei diesem Durchmesser Verhältnis sämtliche Nebeneffekte vernachlässigt werden können¹³¹. Auch der Druckverlust im Festbett hängt ganz entscheidend von der Korngröße ab. Je kleiner der Partikeldurchmesser der Aktivkohle, desto geringer ist die Bettporosität ε_F und desto größer der Druckverlust Δp .

Zur Überprüfung des Ähnlichkeitskriteriums wurden die für den Stofftransport wichtigen dimensionslosen Kennzahlen eines Großfilters mit denen von Kleinfiltern verglichen, die sich hinsichtlich ihrer Filterparameter (z.B. Korngröße) unterschieden. Zu diesem Vergleich wurden folgende dimensionslose Kennzahlen herangezogen:

- Péclet-Zahl: Pe
- Modifizierte Stanton-Zahl: St^*
- Oberflächen-Diffusionsmodul: Ed_S
- Poren-Diffusionsmodul: Ed_P
- Biot-Zahl für Oberflächendiffusion: Bi_S
- Biot-Zahl für Porendiffusion: Bi_P

Die Péclet-Zahl gibt dabei das Verhältnis der Transportraten von Advektion (durch Pumpenförderung) und axialer Dispersion an. Die Formel für die Péclet-Zahl ist in Gleichung [5.1] dargestellt. Die in den folgenden Gleichungen verwendeten Symbole sind im Symbolverzeichnis erläutert.

$$Pe = \frac{l^2}{\tau \cdot D_Z} \quad [5.1]$$

Die modifizierte Stanton-Zahl setzt sich aus der Filmtransportrate, geteilt durch die Transportrate der Advektion zusammen (Gleichung [5.2]).

$$St^* = \frac{2 \cdot \beta_L \cdot \tau \cdot (1 - \varepsilon_F)}{\varepsilon_F \cdot d_P} \quad [5.2]$$

Bei den beiden Diffusionsmodulen handelt es sich um das Verhältnis der Transportrate von einer der beiden Intrapartikeldiffusionsarten (Oberflächen- oder Porendiffusion) geteilt durch die Advektionstransportrate. Die mathematischen Gleichungen sind unter [5.3] (Oberflächendiffusion) und [5.4] (Porendiffusion) dargestellt.

$$Ed_S = \frac{4 \cdot D_S \cdot C_F \cdot \tau}{d_P^2} \quad [5.3]$$

$$Ed_P = \frac{4 \cdot D_P \cdot \tau \cdot (1 - \varepsilon_F) \cdot \varepsilon_P}{d_P^2 \cdot \varepsilon_F} \quad [5.4]$$

Die beiden Biot-Zahlen geben das Transportverhältnis von Filmdiffusion zu einer der beiden Intrapartikeldiffusionsarten an. Die Formel für die Biot-Zahl der Oberflächendiffusion ist in Gleichung [5.5] dargestellt, während mit Gleichung [5.6] die Biot-Zahl der Porendiffusion berechnet werden kann.

$$Bi_S = \frac{St^*}{Ed_S} = \frac{d_P \cdot c_0}{2 \cdot \rho_P \cdot q_0} \cdot \frac{\beta_L}{D_S} \quad [5.5]$$

$$Bi_P = \frac{St^*}{Ed_P} = \frac{d_P}{2 \cdot \varepsilon_P} \cdot \frac{\beta_L}{D_P} \quad [5.6]$$

Aus den Gleichungen [5.1] bis [5.6] lässt sich ermitteln, welcher Transportmechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Adsorption ist. Dazu müssen die einzelnen dimensionslosen Kennzahlen zueinander ins Verhältnis gesetzt werden, wie dies in Gleichung [5.7] erfolgt ist. Wenn Gleichung [5.7] erfüllt ist, sind alle Transportmechanismen gleich schnell. Wird aus Gleichung [5.7] jedoch eine Ungleichung, bestimmt die dimensionslose Kennzahl, die mit ihrem jeweiligen Faktor multipliziert am kleinsten ist, die Geschwindigkeit des gesamten Adsorptionsprozesses. Durch diese Vorgehensweise kann dann der geschwindigkeitsbestimmende Transportschritt bestimmt werden. Der Transportschritt, der sich im Zähler des kleinsten Produkts aus dimensionsloser Kennzahl und jeweiligem Faktor befindet, bestimmt die Geschwindigkeit des gesamten Adsorptionsvorgangs.

$$Pe = 3 \cdot St^* = 15 \cdot Ed_S = 15 \cdot Ed_P = \frac{1}{5} \cdot Bi_S = \frac{1}{5} \cdot Bi_P \quad [5.7]$$

Dabei ist zu beachten, dass Poren- und Oberflächendiffusion zwei parallele Vorgänge sind. Deshalb ist für den Vergleich mit den anderen Stofftransportarten nur die schnellere der beiden Intrapartikeldiffusionsarten von Interesse.

In den meisten Aktivkohle-Großfiltern ist die axiale Dispersion vernachlässigbar. Damit dies auch für den Kleinfiler der Fall ist, muss nach Berrigan et al. das Produkt aus der dimensionslosen Reynoldszahl ($Re = (d_P \cdot v_F) / \nu$) und der dimensionslosen Schmidtzahl ($Sc = \nu / D_L = \text{const}$) größer als tausend sein⁷⁷. Wie aus den Definitionen für die beiden Kennzahlen ersichtlich ist, kann nur die Reynoldszahl durch

Versuchsparameter variiert werden, die Schmidtzahl ist durch das verwendete Medium (wässrige Lösungen organischer Spurenstoffe) festgelegt.

In diesem Punkt unterscheiden sich die Ansätze des Aktivkohle-Kleinfiltertests und des Rapid Small-Scale Column Tests. Während die Durchbruchkurven und somit auch die Kinetik des RSSCT und die des modellierten Wasserwerksfilters absolut identisch sein müssen, müssen bei dem innerhalb dieser Arbeit entwickelten Kleinfiltertest die kinetischen Verhältnisse nur ähnlich derer im Großfilter sein. Das bedeutet, dass im Kleinfilter derselbe molekulare Transportvorgang geschwindigkeitsbestimmend sein muss wie im Wasserwerksfilter. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Filterbettlänge drastisch zu reduzieren. Da die modifizierte Stantonzahl (St^*) linear proportional zur Filterbettlänge ist, kommt es durch die Verkürzung des Filterbetts im Kleinfilter zu einer Aufweitung der Durchbruchkurven. Für die Aussagefähigkeit des Kleinfiltertests spielt dies jedoch keine Rolle, solange sich auch im Kleinfilter ein konstantes Beladungsprofil ausbildet. Wird die modifizierte Stantonzahl allerdings zu klein (St^* kleiner 2), wird die Filmdiffusionsrate im Vergleich zu der Stofftransportrate durch mechanische Advektion ebenfalls zu klein. Dies hat zur Folge, dass es direkt nach Versuchsstart zu einem sofortigen Stoffdurchbruch am Filterablauf kommt. Der Grund hierfür ist, dass aufgrund der langsamen Filmdiffusion nicht alle Sorptivmoleküle an die Aktivkohleoberfläche heran transportiert werden können. Wenn dies der Fall sein sollte, ist der Kleinfilter falsch ausgelegt und für eine Klassifizierung von Substanzen hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften unter Wasserwerksbedingungen unbrauchbar.

5.3 Filterdimensionierung

Da der Aktivkohle-Kleinfilter das Herzstück der Versuchsanlage darstellt, wurde mit seiner Dimensionierung begonnen. Für den weiteren Versuchsaufbau kam dann die klassische bottom-up Methode zur Anwendung, bei der das Verfahren und die entsprechenden Komponenten um den Kleinfilter herum entwickelt wurden.

Die folgenden Parameter mussten für den Aktivkohle-Kleinfilter dimensioniert werden:

- Volumenstrom Q_F
- Filterdurchmesser d_F

- Eingesetzte Kohlemenge m_{Kohle}
- Verwendete Korngrößenfraktion $d_{P,\text{min}} - d_{P,\text{max}}$ / mittlerer Korndurchmesser $d_{P,m}$

5.3.1 Auswahl der Filterparameter mittels Adsorptions-Simulation

Durch die Anzahl an Gleichungen in Kapitel 2.2.2 und Kapitel 5.2 lässt sich erkennen, dass der Rechenaufwand für den Vergleich zweier Filter miteinander recht groß ist. Bei der Bestimmung eines für den Kleinfilter geeigneten Parametersatzes müssen für jeden neuen Satz die ganzen Berechnungen wiederholt werden. Würde dieser geeignete Parametersatz durch eine manuelle Berechnung der Gleichungen ermittelt werden, wäre der gesamte Vorgang folglich sehr zeitaufwändig. Deshalb ist die Verwendung eines Computeralgorithmus von Vorteil, der aus den festzulegenden Filterparametern die davon abhängigen Variablen und dimensionslosen Kennzahlen, unter Berücksichtigung von Kinetikmodellen gemäß den vorgegebenen Gleichungen, automatisch berechnet. In der vorliegenden Arbeit wurden die Berechnungen mit Hilfe der Programme EDBK und AdDesignS durchgeführt, die in Kapitel 2.2.5.4 ausführlich vorgestellt wurden.

Obwohl unterschiedliche Transportmodelle verwendet werden, liefern beide Programme für einen Einzelstoff in demineralisiertem Leitungswasser fast identische Durchbruchkurven (siehe Kapitel 6). Im Vergleich der Anwendung beider Programme kann festgestellt werden, dass das EDBK-Programm einfacher zu bedienen ist. Dies liegt daran, dass zur Berechnung der kinetischen Daten (D_L , k_{FaV} und k_{SaV}) von den physikochemischen Eigenschaften des Sorptivs nur die Molmasse M benötigt wird. Durch entsprechende Korrelationen können dann die Kinetik-Daten direkt (D_L) beziehungsweise indirekt (k_{FaV} und $k_{SaV} \rightarrow$ über D_L) bestimmt werden^{96;99;100}. Die Molmasse ist dabei eine physikalische Kenngröße, die immer sehr leicht berechnet werden kann. Die zur Berechnung der Kinetik-Daten aus der Molmasse verwendeten Gleichungen wurden in Kapitel 2.2.5.2 vorgestellt.

Falls bei AdDesignS hingegen die benötigten physikochemischen Kenndaten des zu untersuchenden Sorptivs nicht in der mitgelieferten Datenbank (StEPP) hinterlegt sind, bereitet das Beschaffen dieser Daten sehr große Probleme, da diese nur mit einem sehr hohen experimentellen Aufwand zu bestimmen und auch in der Literatur äußerst selten zu finden sind. Abhilfe schafft hier die Berechnung der

Stofftransportkoeffizienten (β_i , D_S und D_P) aus D_L , $k_F a_V$ und k_{SAV} , die wiederum mit Hilfe des EDBK-Programms berechnet werden können (siehe auch Kapitel 2.2.5.2). Durch eine Sensitivitätsanalyse für die Eingangsgrößen beider Programme war es möglich, die Auswirkungen einer Änderung von einzelnen Parametern auf die dimensionslosen Kennzahlen im voraus abzuschätzen. Dadurch konnte die Parameteranpassung relativ schnell durchgeführt werden. Unter Berücksichtigung der Vorgaben für den Kleinfiltertest (Ähnlichkeit zum Großfilter, möglichst kurze Versuchslaufzeit und einfache Durchführbarkeit) wurden schließlich die in Tabelle 5.2 angegebenen Parameter ausgewählt.

Tabelle 5.2: Für den Kleinfiltertest ausgewählte Versuchsparameter

Parameter	Wert
Volumenstrom Q_F [ml/min]	8
Filterdurchmesser d_F [mm]	10
Eingesetzte Kohlemenge m_{Kohle} [g]	1,65
Verwendete Korngrößenfraktion $d_{P,\min} - d_{P,\max}$ / mittlerer Korndurchmesser $d_{P,m}$ [μm]	300 – 400 / 385

Durch diese Werte sind die abhängigen Filterparameter automatisch festgelegt. Die sich ergebenden Werte sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Tabelle 5.3: Werte der abhängigen Filterparameter

Parameter	Wert
Filterfläche A_F [cm^2]	0,79
Filterhöhe h_F [cm]	4,16
Filtervolumen V_F [cm^3]	3,27
Filtergeschwindigkeit v_F [m/h]	6,1
EBCT (Leerrohraufenthaltszeit) [s]	24,5

5.3.2 Überprüfung der gewählten Filterparameter

Um zu überprüfen, ob der Filter mit den in Kapitel 5.3.1 festgelegten Parametern die in Kapitel 5.2 postulierten Anforderungen erfüllt, wurde der Kleinfilter mit einem RSSCT für den Fall konstanter Intrapartikeldiffusion (CD: constant diffusivity) und einem RSSCT verglichen, bei dem die Intrapartikeldiffusionsrate proportional zum

Partikeldurchmesser (PD: proportional diffusivity) ist. Die Berechnungen der Werte wurden exemplarisch für die Substanz 1,1,1-Trichlorethan durchgeführt. Die Gleichungen, die jeweils für die Dimensionierung der Tests benötigt wurden, sind bei Berrigan⁷⁷ detailliert beschrieben. Die Dimensionen der drei Schnelltests und die des zu simulierenden Großfilters sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. In Tabelle 5.5 sind die für den Vergleich notwendigen berechneten Kennzahlen zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Dimensionen der verschiedenen Filter

Parameter	Großfilter	Kleinfilter	RSSCT (CD)	RSSCT (PD)
d_F [cm]	2500	1	1	1
h_F [cm]	2500	4,16	14,9	60,0
m_{Kohle} [g]	6040000	1,65	5,91	23,8
Q_F [ml/min]	500040	8	8	8
v_F [m/h]	6,11	6,11	6,11	6,11
EBCT [s]	1472	24,5	87,7	354
d_p [mm]	1,6	0,389	0,389	0,389

Tabelle 5.5: Vergleich der drei Kleinfilter anhand der dimensionslosen Kennzahlen und der Massentransferkoeffizienten für 1,1,1-Trichlorethan ($c_0=500 \mu\text{g/l}$)

Parameter	Kleinfilter	RSSCT (CD)	RSSCT (PD)
k_f [cm/s]	6,06E-03	6,06E-03	6,06E-03
D_s [cm ² /s]	3,71E-09	3,71E-09	3,71E-09
D_p [cm ² /s]	8,20E-06	8,20E-06	8,20E-06
St^* [-]	3,45	12,35	49,79
Ed_s [-]	0,48	1,72	6,92
Ed_p [-]	0,10	0,34	1,38
$3*St^*/15*Ed_s$ [-]	1,44	1,44	1,44
MTZ [cm]	3,85	3,95	4,28

Da der Zahlenwert des Kleinfilters für das Verhältnis von dreimal modifizierter Stanton-Zahl (St^*) zu fünfzehnmals Oberflächendiffusions-Modul (Ed_s) identisch zu denen in den beiden RSSCT ist (siehe vorletzte Zeile in Tabelle 5.5), sind nach Gleichung [5.7] auch die kinetischen Verhältnisse in allen drei Filtern gleich. Die unterschiedlichen Absolutwerte der dimensionslosen Kennzahlen lassen sich mit den differierenden Filterhöhen h_F begründen. Dies ergibt sich aus dem Verhältnis in Gleichung [5.8].

$$\frac{h_{F,RSSCT}}{h_{F,Kleinfiler}} = \frac{St_{RSSCT}^*}{St_{Kleinfiler}^*} = \frac{Ed_{S,RSSCT}}{Ed_{S,Kleinfiler}} \approx \frac{Ed_{P,RSSCT}}{Ed_{P,Kleinfiler}} \quad [5.8]$$

Die kinetischen Zusammenhänge erklären auch, weshalb bei allen drei Schnelltests die Massenübergangszonen ungefähr gleich lang sind.

5.3.3 Durchführung des Filteraufbaus

Bei der Auslegung des Filterkörpers war zunächst eine geeignete Werkstoffauswahl zu treffen. Diese wurde maßgeblich durch den zu erwartenden hydrodynamischen Druck im System bestimmt. Der Druckverlust über dem Aktivkohlefestbett kann näherungsweise mit der Gleichung von Ergun (siehe [5.9]) bestimmt werden¹³².

$$\Delta p = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_F)^2}{\varepsilon_F^3} \cdot \eta_w \cdot \bar{v}_F \cdot \frac{h_F}{d_P^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon_F}{\varepsilon_F^3} \cdot \rho_w \cdot \bar{v}_F^2 \cdot \frac{h_F}{d_P} \quad [5.9]$$

Dabei ist η_w die dynamische Viskosität von Wasser in der Einheit kg/(m*s) und ρ_w die Dichte von Wasser in kg/m³.

Für die gewählten Filterparameter ergibt sich ein Druckverlust von 0,31 mbar. Dabei ist zu beachten, dass der tatsächliche Druckverlust des Aktivkohlebettes meist weitaus größer ist als der mit Gleichung [5.9] berechnete. Hinzu kommt, dass Druckverluste durch weitere Filtereinbauten (z.B. Fritte, Stützsichten) nicht berücksichtigt wurden. Trotz dieser Einschränkungen konnte man annehmen, dass der Gesamt-Druckverlust im Filter nicht über 1 bar liegen sollte. In diesem Druckbereich kann Glas als Material für den Filterkörper eingesetzt werden. Die Vorteile, die sich durch Glas ergeben, sind:

- Inerte Oberfläche (→ keine Abgabe bzw. Aufnahme von Stoffen)
- Variabilität bei der Gestaltung durch hervorragende Formbarkeit
- Kostengünstige und schnelle Herstellung durch versierten Glasbläser
- Sichtkontrolle des Filterbettes möglich
- Standardanschlüsse (GL-Gewinde, Rotulex-Kupplungen) verwendbar
- Poröse Glasfritte kann als Filterboden in Filterkörper eingeschmolzen werden

Durch diese Punkte ist gewährleistet, dass der Filterkörper ohne größere Probleme nachgebaut werden kann und dass beim Einbau des Filters in die Versuchsanlage keine teuren Spezialanschlüsse verwendet werden müssen.

Da die meisten Aktivkohlefilter in Wasserwerken vertikal von oben nach unten (downflow) durchströmt werden, wurde auch bei dem Versuchsaufbau für die Kleinfilteranlage der vertikale Einbau des Filters gewählt. Da der Durchfluss von 8 ml pro Minute im downflow allerdings nicht ausreichen würde, um den gesamten Filterquerschnitt mit wässriger Lösung zu bedecken, wird der Filter von unten nach oben (upflow) durchströmt. Um dabei eine bessere Anströmung der Aktivkohlekörner über den gesamten Querschnitt zu erreichen, wird unterhalb des Aktivkohlebetts eine Glaskugelschüttung ($d_{\text{Glaskugeln}}=1 \text{ mm}$) eingebracht. Damit die Aktivkohle sich nicht mit der Glaskugelschüttung vermischt, wird etwas Quarzwolle mit einem darauf liegenden Drahtgitter (Maschenweite: $100 \text{ }\mu\text{m}$) als Zwischenschicht verwendet, erst darüber wird dann die Aktivkohleschüttung eingebracht. Am Ende des Adsorberbetts kommt nochmals ein Drahtgitter zum Einsatz, dann wieder Quarzwolle und abschließend eine Glaskugelschüttung. Diese beiden Stützsichten haben die Aufgabe, das Fluidisieren der Aktivkohleschüttung zu verhindern. Der komplette Filteraufbau ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

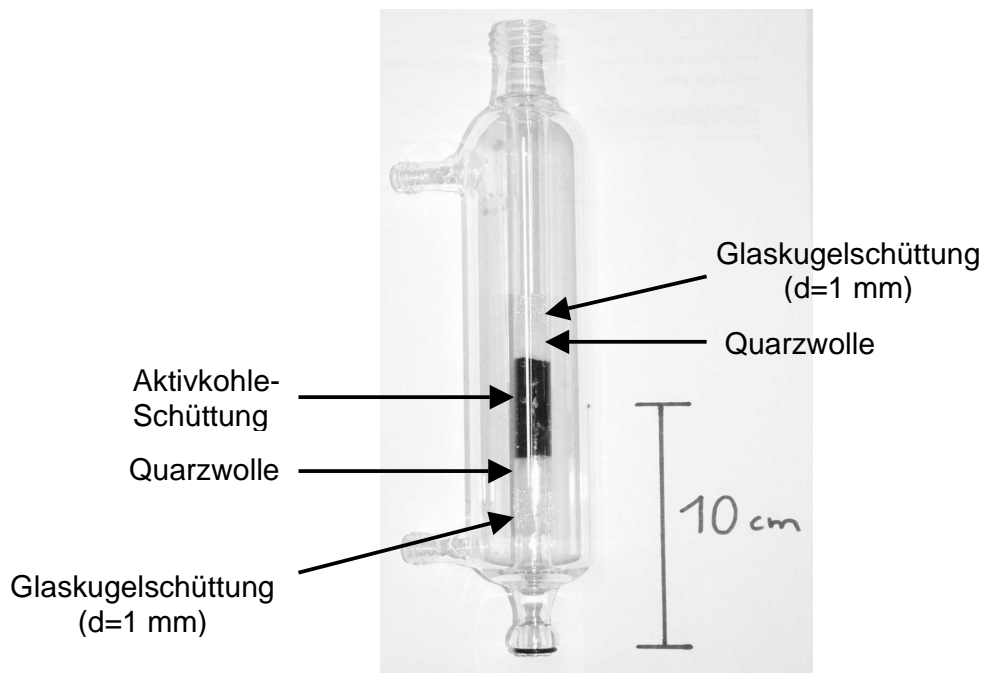


Abbildung 5.1: Aufbau des Filterbetts im Aktivkohlekleinfilter

5.4 Versuchsaufbau für die Aktivkohle-Kleinfilteranlage

Nachdem im vorangegangenen Kapitel der Aktivkohlefilter dimensioniert wurde, steht in diesem Kapitel die Beschreibung des gesamten Versuchsaufbaus und der dabei verwendeten Komponenten im Vordergrund. Im Vorfeld des Versuchsaufbaus mussten folgende Dinge abgeklärt werden:

- Die Art und Gestaltung des Vorratsgefäßes
- Das Förderprinzip der Pumpe / Auswahl der Pumpe
- Die benötigten Einrichtungen für die Mess- und Regeltechnik (MRT)
- Das Material und die Durchmesser der verwendeten Schläuche
- Die Anschlüsse der Schläuche an die restlichen Komponenten
- Die Realisierung der Probennahmen (Zu- und Ablauf des Filters)
- Festlegung der frei wählbaren Versuchsparameter

Alle für den Versuchsaufbau verwendeten Materialien müssen chemisch inert sein. Das bedeutet, dass es weder zu einer Adsorption von gelöster Substanz an mediumsberührten Materialien kommen darf, noch dass eine Abgabe von chemischen Substanzen aus diesen Materialien an die wässrige Lösung, sogenanntes leaching, erfolgt.

In den folgenden Unterkapiteln wird genauer auf die einzelnen Komponenten des Versuchsaufbaus eingegangen. Zum besseren Verständnis der einzelnen Ausführungen sei an dieser Stelle auf Abbildung 5.4 verwiesen, die den gesamten Versuchsaufbau im Verfahrensfliessbild zeigt.

5.4.1 Auslegung des Vorratsgefäß

Das Vorratsgefäß sollte mehrere Eigenschaften in sich vereinen. Einerseits sollte es ein ausreichendes Flüssigkeitsvolumen aufnehmen können. Andererseits sollte das Befüllen, das Anschließen an das Schlauchsystem und das Reinigen nach beendetem Versuch möglichst einfach durchzuführen sein. Da geplant war, im Laufe des Projekts Durchbruchkurven auch mit volatilen Substanzen aufzunehmen, musste durch geeignete Maßnahmen sichergestellt sein, dass es nicht zu einem Ausgasen von gelösten Stoffen kommt.

In Frage kamen ein Gasprobessack aus teilfluoriertem Kunststoff und ein Vorratsgefäß, das aus Glas gefertigt wird. Die Vorteile des Probessacks liegen in seiner kostengünstigen Anschaffung, der schnellen Verfügbarkeit (Zukaufteil), dem einfachen Anschluss an das Schlauchsystem über eine Olive und seinem „integrierten“ Schutz gegen Ausgasen. Der Schutz besteht darin, dass der Probessack sich nahezu luftfrei mit wässriger Lösung füllen lässt und dass sich beim Entleeren mittels einer Pumpe das Sackvolumen dem jeweiligen Restvolumen der Lösung anpasst ($V_{\text{Luft in Probessack}} = \text{const}$). Nachteile des Probessacks sind häufig auftretende Undichtigkeiten, die entstehen, da dessen Nähte nicht für die Beanspruchung einer Wasserfüllung ausgelegt sind ($F_{\text{G,H}_2\text{O}} = 1000 \cdot F_{\text{G,Luft}}$). Den Probessack in ein ausreichend großes Wasserbad zu geben, ist die einzige Möglichkeit die Belastung auf die Nähte zu reduzieren. Da dies nicht praktikabel und sehr aufwendig erschien, wurde von dieser Möglichkeit Abstand genommen.

Bei der Auslegung des Vorratsgefäßes aus Glas wurde nach einer Möglichkeit gesucht, das Ausgasen effizient zu verhindern. In der Literatur wird, unter anderem bei Summers et al.⁷⁴, ein schwimmender Teflondeckel beschrieben, durch den das Ausgasen aufgrund einer drastischen Reduktion der stoffaustauschenden Oberfläche nahezu verhindert werden kann. Durch eigene Berechnungen wurde ein Teflondeckel konzipiert, der genügend Auftrieb hat, um auf der Flüssigkeitsoberfläche zu schwimmen. Der Einsatz eines Teflondeckels setzt ein zylindrisches Vorratsgefäß mit geringen Fertigungstoleranzen bezüglich des Innendurchmessers voraus. Dabei sollte der Abstand zwischen Glaswand und dem Rand des schwimmenden Deckels möglichst gering sein. Mit diesen Vorgaben wurde ein entsprechendes Vorratsgefäß und ein dazu passender Teflondeckel gefertigt. Das Fassungsvermögen des Vorratsgefäßes liegt bei 50 Liter. Die technischen Zeichnungen des Teflondeckels und des Glasvorratsgefäßes sind im Anhang A zu finden. In Abbildung 5.2 sind das Vorratsgefäß mit Teflon-Schwimmdeckel in der Seitenansicht und in der Draufsicht dargestellt.

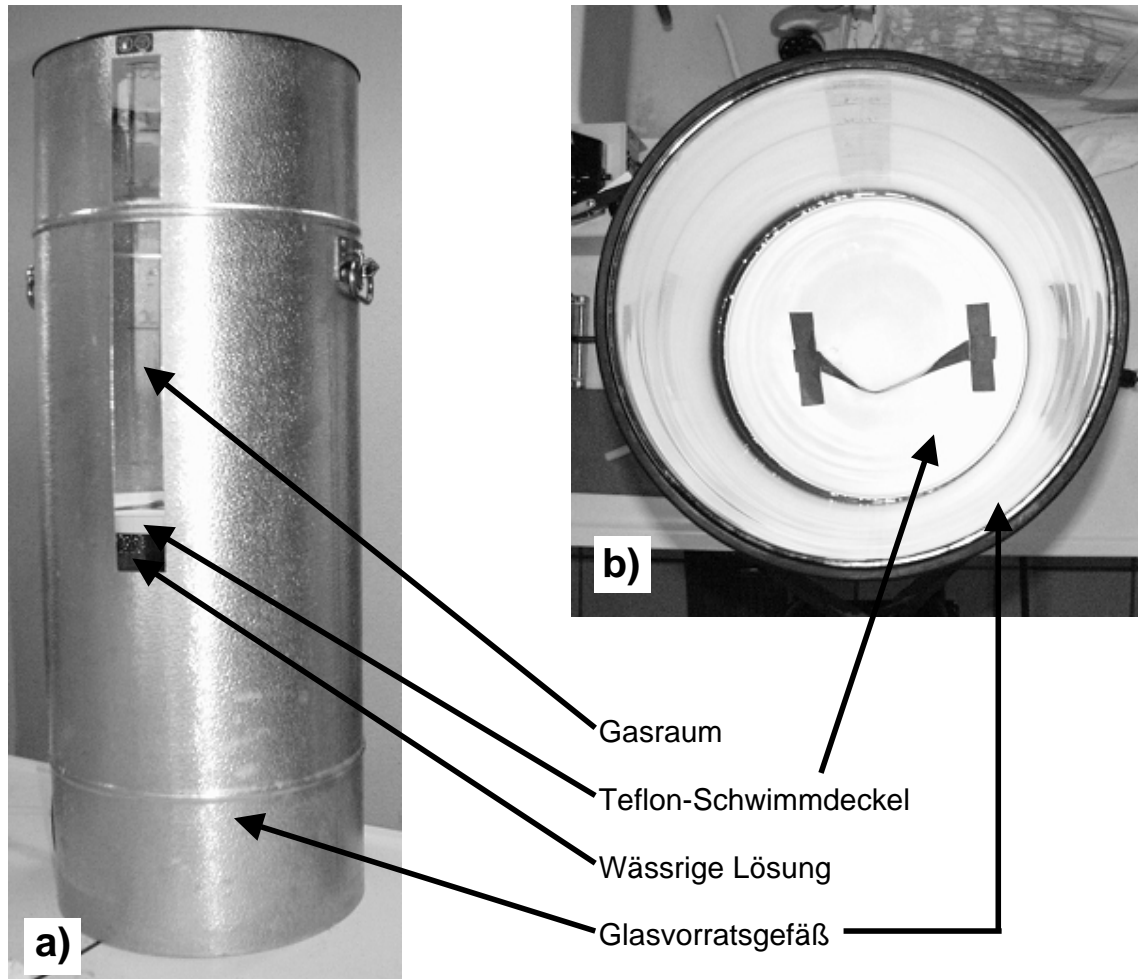


Abbildung 5.2: Glasvorratsgefäß mit Metallummantelung und Teflon-Schwimmdeckel (Seitenansicht (a) und Draufsicht (b))

5.4.2 Auswahl der Pumpe

Die Auswahl der Pumpe gestaltete sich recht schwierig, da der gewählte Durchfluss von 8 ml/min über einen längeren Versuchszeitraum in der Praxis nicht sehr häufig vorkommt. Entweder hatten die handelsüblichen Pumpen einen zu geringen Durchsatz (Mikrodosierpumpen) oder schon die kleinste Flussmenge der Pumpe war zu groß. Schließlich konnte doch eine Pumpe gefunden werden, welche die gewünschte Förderleistung hatte und für den Dauerbetrieb ausgelegt war, eine Minipuls3 Schlauchpumpe von Gilson, Middleton, USA. Da für diese Pumpe teilfluorierte Schläuche (Material: Isoversinic) von Gilson angeboten werden, kann

sowohl eine Wandadsorption als auch die Abgabe von Stoffen vom Pumpenschlauchmaterial ausgeschlossen werden. Der eingesetzte Isoversinic-Pumpenschlauch hatte einen Innendurchmesser von 2 mm.

Der Nachteil des Schlauchpumpenprinzips ist, dass das Fördervolumen pro Umdrehung mit der Versuchszeit abnimmt. Durch die Ausdehnung des Pumpenschlauches im laufenden Betrieb kommt es zu einer Reduzierung der Vorspannung des eingespannten Schlauchs, die wiederum eine Verminderung des Schlauchanpressdrucks an den Rollen des Pumpenkopfs zur Folge hat. Um das Fördervolumen konstant zu halten, muss deshalb das Fördervolumen ständig kontrolliert und die Drehzahl entsprechend angepasst werden.

Da es bei den peristaltischen Pumpen aufgrund des Förderprinzips zu Druckschwankungen auf der Druckseite kommt, wurde ein Pulsationsdämpfer eingesetzt. Als Dämpfer kam ein Membranspeicher der Firma Hydac, Sulzbach/Saar (Typ: SBO210-0,16E1/346U1-180AK), dessen Membran ebenfalls aus Isoversinic-Kunststoff besteht, zum Einsatz. Das Gehäuse ist, genau wie alle anderen Stahlbauteile in der Anlage, aus V4A-Stahl (Typ: 1.4571) gefertigt. Die Werkstoffeigenschaften dieses Edelstahl lassen Wandadsorption und leaching ausschließen. Das Volumen des Speichers beträgt 0,16 Liter und der Vordruck entspricht dem Umgebungsdruck.

5.4.3 Verwendete Mess- und Regeltechnik-Einrichtungen

Zur Überwachung der Versuchsparameter und zur Absicherung der Anlage gegen Beschädigungen wurden verschiedene mess- und regeltechnische Einbauten benötigt.

Zur Messung des Druckverlustes über dem Filterbett beziehungsweise über der gesamten Druckseite der Versuchsanlage wurden zwei Edelstahl-Manometer (Typ: 232.50.100 4 Bar G1/2B) der Firma Wika, Klingenberg eingesetzt. Die Manometer konnten an drei verschiedenen Stellen der Anlage eingebaut werden.

Wie im vorherigen Abschnitt bereits beschrieben, muss bei einer Schlauchpumpe der Volumenstrom in regelmäßigen zeitlichen Abständen, mindestens aber einmal am Tag, überprüft werden. Zu diesem Zweck wurde ein Kleinstmengendurchflussmesser (Typ: SGK-1) der Firma Kirchner und Tochter, Duisburg in den Versuchsaufbau integriert, der nach dem Schwebkörper-Prinzip funktioniert und aus Edelstahl (V4A;

1.4571) sowie Borosilikatglas besteht. Der Messbereich liegt zwischen 0,1 und 1,5 Liter pro Stunde. Die Messeinrichtung muss, damit sie die Durchflussmenge korrekt anzeigt, ganz exakt vertikal eingebaut werden. Während der ersten Versuche stellte sich heraus, dass das verwendete System extrem sensibel auf Einbauabweichungen reagiert und es deshalb nicht möglich war, exakte Anzeigewerte zu bekommen. Es reichte hier nicht aus, den Durchflussmesser mit der Wasserwaage vertikal auszurichten. Somit musste der Durchfluss zusätzlich durch Auslitern bestimmt werden.

Da die verwendete Schlauchpumpe einen maximalen Förderdruck von 5 bar hat, der Glasfilterkörper, insbesondere aufgrund der eingeschmolzenen Fritte, jedoch nur circa 1,5 bar Überdruck aushält, war der Einbau eines Überströmventils notwendig. Das Ventil ist aus vollfluoriertem Kunststoff (PTFE/Teflon) gefertigt und wurde von der Firma Bohlender, Grünsfeld bezogen. Der Öffnungsdruck des Ventils wurde auf 1,5 bar eingestellt (einstellbarer Bereich: 0,1 bar – 10 bar).

5.4.4 Verwendete Schläuche und Anschlüsse

Es wurden inerte PTFE-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 8 mm verwendet. Da darauf geachtet wurde, dass alle Apparate und Armaturen mit Standardgewindeanschlüssen (Gewindetypen: GL oder G) versehen sind, erfolgte der Anschluss an die Schlauchleitungen mittels GL-Gewindeverschraubungen und bei Bedarf entsprechenden Adapterstücken (G- auf GL-Gewinde), die ebenfalls aus PTFE oder Edelstahl gefertigt sind. Alle diese Teile sind Zukaufteile, die über die Firma Bohlender bezogen wurden.

5.4.5 Anordnung der Probenahmestellen und Durchführung der Probennahme

Da die verwendeten Schläuche einen Außendurchmesser von 10 mm haben und somit in die Schlichfhäse der verschiedenen Messkolben und Steilbrustflaschen (50 und 100 ml) passen, konnte die Probennahme direkt über den Schlauch erfolgen. Für die Messung der Zulaufkonzentration wurde ein 3-Wege-Hahn in die Filterzulaufleitung eingesetzt. Dadurch konnte der Volumenstrom vor dem Filterfestbett bei Bedarf in ein Probennahmegefäß eingeleitet werden.

Da die Sorptive zum Teil sehr hohe Henry-Konstanten besitzen, musste dafür gesorgt werden, dass es während der Probennahme nicht zu einer unerwünschten Konzentrationsverminderung durch Ausgasen kommt. Falls die Flüssigkeit bei der Probennahme in die Messkolben getropft werden würde, wäre die stoffaus-tauschende Fläche zwischen Flüssig- und Gasphase aufgrund der Oberfläche der einzelnen Tropfen viel zu groß. Dies wurde verhindert, indem bei der Aufnahme von Durchbruchkurven volatiler Substanzen die Probe per Unterschichten in den Messkolben eingefüllt wurde. Hierfür wurde eine definierte Menge an Wasser im Messkolben vorgelegt, in das der Schlauch eintauchte. Es kam also zu keinem Kontakt der Probe mit der Umgebungsluft. Um das exakte Verhältnis der Verdün-nung bestimmen zu können, wurde das Füllgewicht des Wassers und der Probe mit Hilfe einer Waage ermittelt.

5.4.6 Die Aktivkohle-Kleinfilteranlage im Verfahrensfliessbild

In Abbildung 5.3 ist ein Bild des Versuchsaufbaus im Labor und in Abbildung 5.4 der Versuchsaufbau als Verfahrensfliessbild dargestellt.

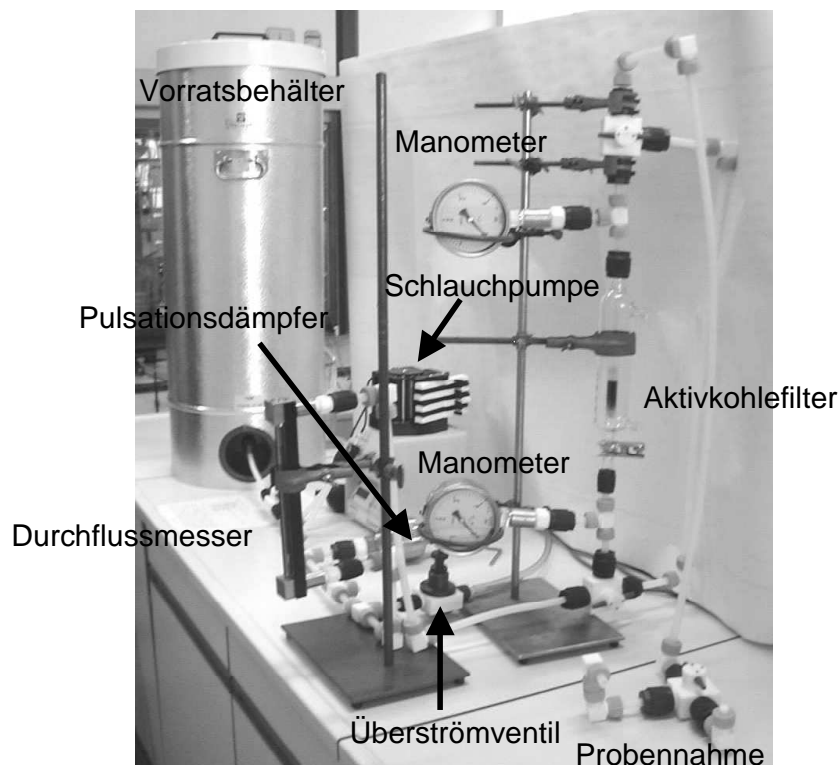


Abbildung 5.3: Bild der Aktivkohle-Kleinfilteranlage im Labor

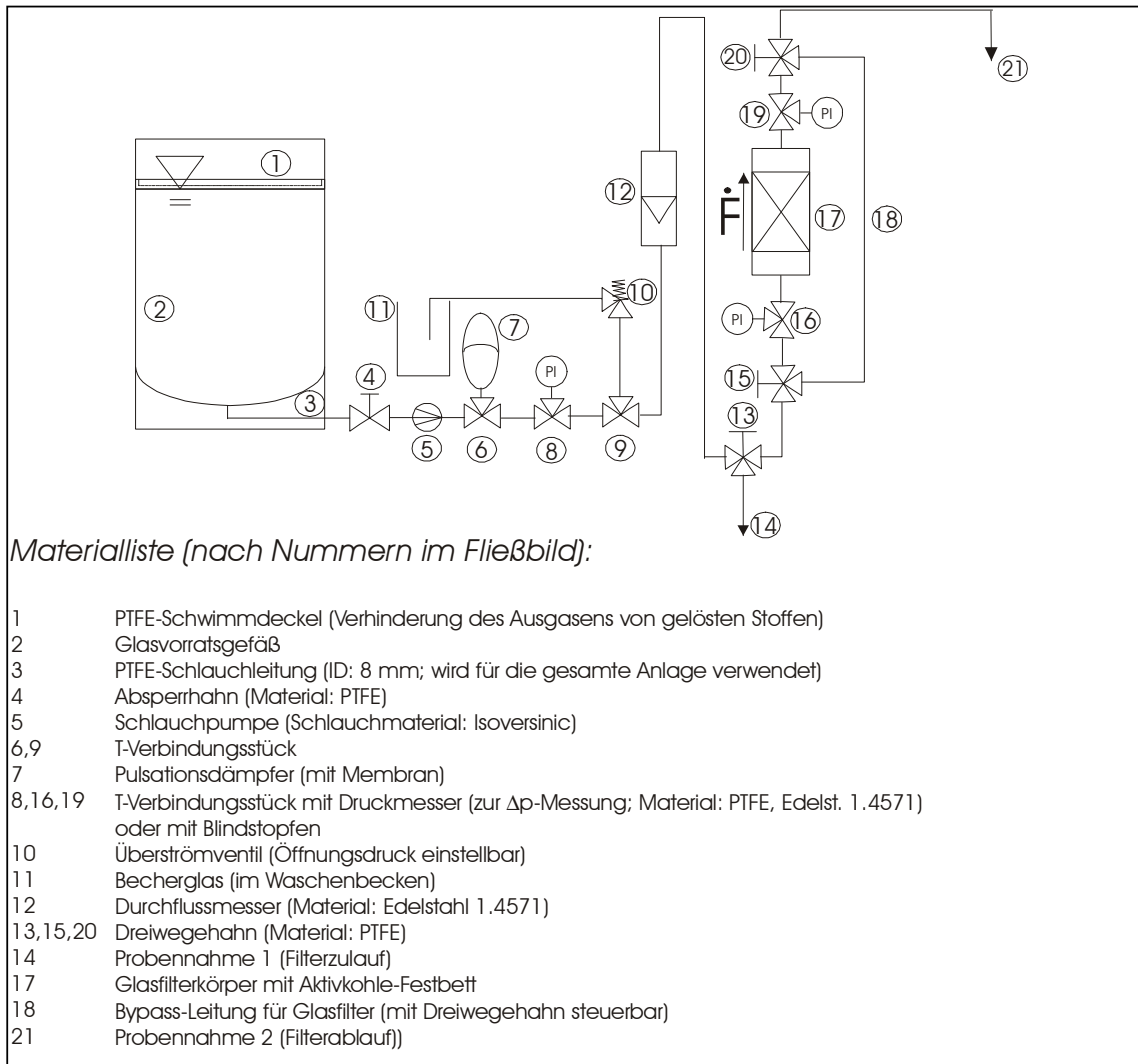


Abbildung 5.4: Versuchsaufbau im Verfahrensfließbild

5.4.7 Festlegung der frei wählbaren Versuchsparameter

Für den standardisierten Aktivkohle-Kleinfiltertest waren einige Versuchsparameter frei wählbar. Bei der Festlegung dieser Parameter galt es, die Vorgaben für den Kleinfiltertest (schnelle und kostengünstige Durchführbarkeit unter möglichst praxisrelevanten Bedingungen) zu beachten. Folgende drei Parameter mussten festgelegt werden:

- Verwendete Aktivkohlesorte
- Zulaufkonzentration des Aktivkohle-Kleinfilters

- Verwendetes Wasser beziehungsweise DOC-Gehalt der Hintergrundmatrix

5.4.7.1 Auswahl der verwendeten Aktivkohlesorte

Für den standardisierten Aktivkohle-Kleinfiltertest sollte eine Kohle eingesetzt werden, die in der Trinkwasseraufbereitung weit verbreitet ist. Zu diesem Zweck wurde, wenn bei der Versuchsdurchführung nicht extra erwähnt, immer die Filtrasorb 300 (F 300)-Aktivkohle von Chemviron verwendet. Der Einfluss der verwendeten Aktivkohle auf die Durchbruchkurven einiger ausgewählter Substanzen wird in Kapitel 9.2 eingehend untersucht.

5.4.7.2 Festlegung der Zulaufkonzentration für den Aktivkohle-Kleinfiltertest

Bei der Wahl einer Zulaufkonzentration für den Kleinfilter galt es, für zwei gegenläufige Anforderungen ein gemeinsames Optimum zu finden.

Die Konzentrationen der Sorptive sollten nicht zu hoch gewählt werden, da in der aquatischen Umwelt die meisten organischen Verunreinigungen als Spurenstoffe vorliegen. Weicht die Konzentration eines bestimmten Stoffes im Kleinfiltertest um mehrere Größenordnungen von der Konzentration im Wasserwerksfilter ab, kann es aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit der Koeffizienten der Freundlich-Isotherme zu unterschiedlichen Aussagen hinsichtlich der Adsorbierbarkeit kommen.

Wenn allerdings die Konzentration des organischen Einzelstoffes im Filterzulauf sehr niedrig ist, wird es für einen Schnelltest sehr lange dauern, bis die Kapazität der Aktivkohle im Filter für gut beziehungsweise sehr gut adsorbierbare Sorptive erschöpft ist und die Substanz im Filterablauf analytisch bestimmt werden kann. Um einen Durchbruch nach einer realistischen Filterlaufzeit zu erreichen, sollte die Filter-Zulaufkonzentration für solche Substanzen zumindest im hohen $\mu\text{g/l}$ -Bereich liegen.

Aus den beiden genannten Gründen wurde die Zulaufkonzentration für den Kleinfiltertest auf $500 \mu\text{g/l}$ festgesetzt. Wie stark die Zulaufkonzentration den Durchbruchzeitpunkt einiger ausgewählter Substanzen beeinflusst, wurde im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich untersucht. In Kapitel 9.3 werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Wie aus Tabelle 4.5 zu ersehen ist, sind einige für die Versuche verwendete Substanzen relativ schlecht wasserlöslich. Zudem haben manche Substanzen einen hohen Dampfdruck. Aus diesen beiden physikalischen Eigenschaften der Sorptive lässt sich schließen, dass bei der Lösungsherstellung zum einen sehr lange gerührt werden muss, bis sich der Einzelstoff vollständig im Wasser gelöst hat und zum anderen, dass dabei ein Ausgasen durch geeignete Maßnahmen verhindert werden muss. Da diese beiden Vorgaben im Vorratsgefäß selbst nur sehr schwer hätten realisiert werden können, musste nach einer anderen Möglichkeit für die Herstellung der Ausgangslösung gesucht werden.

Es zeigte sich, dass der im Folgenden beschriebene Weg der praktikabelste ist. Zuerst stellt man eine konzentrierte Stammlösung ($C_{\text{St.-Lsg.}} = 10$ bis 50 mg/l; je nach Löslichkeit des organischen Einzelstoffs) in einer nahezu luftfrei befüllten Steilbrustflasche her. Das Durchmischen geschieht dabei durch einen Magnetrührer und einen Rührfisch. Die Drehzahl wird auf 1000 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Durch diese Drehzahl ist gewährleistet, dass die Lösung homogen durchmischt wird. Nach 24 Stunden kann die Flasche vom Rührer genommen und die Konzentration der Lösung mit dem entsprechenden Analysenverfahren bestimmt werden. Eine Ausnahme bilden hier extrem schlecht wasserlösliche Substanzen, wie zum Beispiel Atrazin, die bis zu 12 Tage gerührt wurden. Auch hat sich bei solchen Substanzen zur Verbesserung der Löslichkeit die Verwendung von Ultraschall (im Bad) bei leichter Wärmezufuhr als hilfreich erwiesen. Mit der Konzentration der Stammlösung, dem vorgelegten Wasservolumen im Vorratsbehälter und der gewünschten Konzentration der Zulauflösung wird dann das Volumen an Stammlösung berechnet, das dem Vorratsbehälter zugegeben werden muss. Um einen mikrobiellen Abbau der Substanzen in wässriger Lösung und ein Algenwachstum in Anlagenteilen zu verhindern, gibt man vor der Zugabe der Stammlösung in den Vorratsbehälter 50 mg Natriumazid (NaN_3) pro Liter vorgelegten Wassers zu. Anschließend wird die Lösung im Vorratsbehälter für 5 Minuten mit einem langen Glasstab kräftig durchmischt und zum Schluss der Teflondeckel auf die Wasseroberfläche gesetzt.

Bei volatilen Substanzen hat sich eine um 20%ige höhere Stammlösungszugabe bewährt. Dadurch kann das Ausgasen beim Umfüllen in den Vorratsbehälter und beim Durchmischen der Zulauflösung weitgehend kompensiert werden.

5.4.7.3 Auswahl des verwendeten Wassers beziehungsweise DOC-Gehalt der Hintergrundmatrix

Wie in der Literatur beschrieben, kann der DOC-Gehalt des verwendeten Wassers einen großen Einfluss auf das Durchbruchverhalten eines organischen Einzelstoffes haben^{16;61-74}. Es lässt sich anmerken, dass der DOC-Gehalt alleine oft noch keine Aussage über den Einfluss der Hintergrundmatrix auf die Adsorption von organischen Einzelstoffen zulässt^{33;73}. Vielmehr muss auch noch die Zusammensetzung des DOC, der zu einem großen Teil aus natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen besteht, berücksichtigt werden. Die verschiedenen organischen Wasserinhaltsstoffe unterscheiden sich häufig hinsichtlich ihrer Adsorbierbarkeit an Aktivkohle⁷³. Für einen standardisierten Test wäre es auf den ersten Blick von Vorteil, demineralisiertes Leitungswasser einzusetzen. Denn nur dieses Wasser lässt sich durch Umkehrosmose und Ionenaustausch überall in fast identischer Qualität herstellen und ist somit selbst standardisierbar. Allerdings muss untersucht werden, inwieweit Durchbruchkurven in demineralisiertem Leitungswasser mit Durchbruchkurven aus Wasserwerksfiltern vergleichbar sind. Aus bisherigen Arbeiten lässt sich erkennen, dass dies bei vielen organischen Einzelstoffen nicht möglich zu sein scheint^{49-51;62;108}. Eine Alternative zu demineralisiertem Leitungswasser stellt Leitungswasser dar. Zwar lässt sich das Wasser hier nicht standardisieren, jedoch sind alle Trinkwässer von ihrer DOC-Konzentration und Zusammensetzung zumindest ähnlich. Der Unterschied zwischen demineralisiertem Leitungswasser und Karlsruher Leitungswasser zeigt sich beispielsweise bei der Aufnahme von DOC-Durchbruchkurven mit dem Aktivkohle-Kleinfiltertest. Die beiden DOC-Durchbruchkurven sind in Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 dargestellt.

Wie sich aus den Schaubildern erkennen lässt, bricht der DOC des demineralisierten Wassers fast augenblicklich durch das Filterfestbett durch, während beim Karlsruher Leitungswasser nur circa 30% des DOC sofort durchbrechen. Danach steigt die Durchbruchkurve innerhalb von 4,5 Tagen auf circa 80% an. Die restlichen 20% DOC kann der Aktivkohlefilter auch noch nach einer Filterlaufzeit von über 7 Tagen entfernen. Dieses Ergebnis deckt sich dabei mit den Beobachtungen von Roberts und Summers¹³³. Sie postulierten, dass die konstante Entfernung von 10 bis 35% des DOC über der gesamten Filterlaufzeit nicht durch Adsorption, sondern vielmehr durch biologische Abbauprozesse im Filterfestbett erreicht wird.

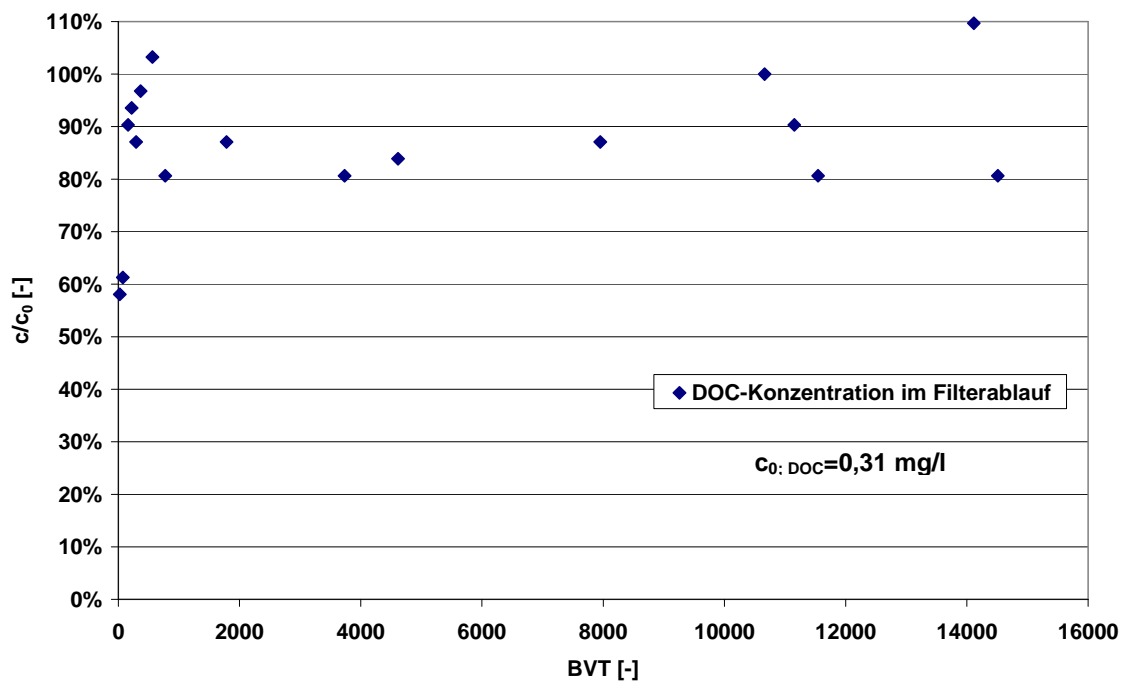


Abbildung 5.5: DOC-Durchbruchskurve für demineralisiertes Leitungswasser

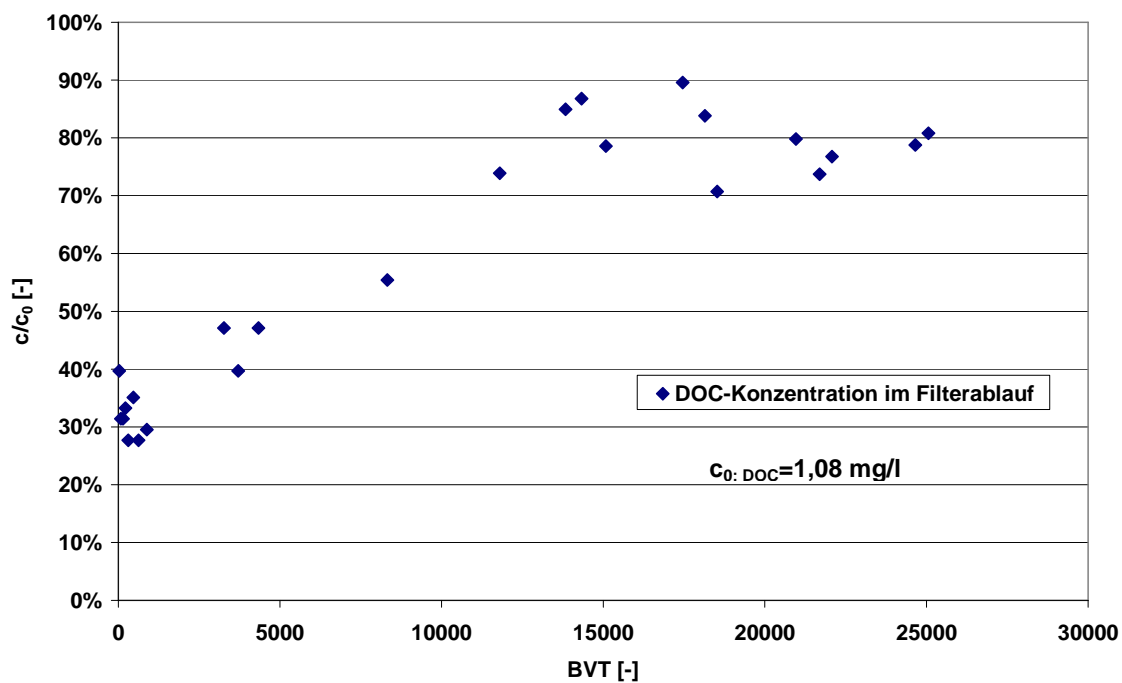


Abbildung 5.6: DOC-Durchbruchskurve für Karlsruher Leitungswasser

Die Ergebnisse der beiden DOC-Durchbruchskurven-Versuche lassen den Schluss zu, dass demineralisiertes Leitungswasser keinen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten eines organischen Einzelstoffes im Filterfestbett hat und somit von einer reinen Einzelstoff-Adsorption ausgegangen werden kann. Bei der Adsorption aus Leitungswasser liegt hingegen vermutlich eine Konkurrenz-Adsorption zwischen dem organischen Einzelstoff und dem adsorbierbaren Anteil des DOC vor.

Für den Aktivkohle-Kleinfiltertest wurde Karlsruher Leitungswasser als Standard-Wasser festgelegt. Der Grund für diese Wahl ergibt sich aus den Ergebnissen zur Untersuchung des Matrixeinflusses auf die Durchbruchskurven verschiedener organischer Einzelstoffe, die in Kapitel 6 vorgestellt werden.

5.5 Vorversuche zum Betrieb des Aktivkohle-Kleinfiltertests

Bevor mit dem Aktivkohle-Kleinfiltertest Durchbruchskurven nach der Standard-Methode aufgenommen wurden, waren mehrere Vorversuche durchgeführt worden. Dabei wurde zum einen überprüft, ob die Zulaufkonzentration des Filters mit der Zeit konstant bleibt und damit ein Ausgasen aus dem Vorratsbehälter und eine Wandadsorption innerhalb der Versuchsanlage ausgeschlossen werden können. Nur so kann sichergestellt werden, dass die mit dem Kleinfiltertest aufgenommenen Durchbruchskurven reproduzierbar sind. Reproduzierbar bedeutet, dass die Form der Durchbruchskurve für ein vorgegebenes Sorptiv bei vorgegebenen Versuchsbedingungen nur von dessen Gleichgewichtsbeladung und seinen jeweiligen Stofftransportwiderständen im Filter abhängt. Zum anderen sollte untersucht werden, ob durch die hydrodynamischen Eigenschaften des Filteraufbaus die in Kapitel 5.2 beschriebenen unerwünschten Nebeneffekte (Kanalbildung, Wandeffekte und verfrühter Durchbruch) verhindert werden können. Die Durchführung und Ergebnisse dieser Versuche sind im Folgenden beschrieben.

5.5.1 Überprüfung der Filterzulaufkonzentration

Nur wenn die Konzentration im Zulauf des Filters im Rahmen der Messgenauigkeit konstant ist, lässt sich eine Massenbilanz für das Filterfestbett aufstellen. Mit Hilfe dieser Bilanz lassen sich dann Aussagen über das Adsorptionsverhalten einer Substanz im Filter machen. Zu diesem Zweck wurde in einem Vorversuch bei einer

Versuchslaufzeit von einigen Tagen mehrmals täglich eine Probe am Probenhahn des Filterzulaufs entnommen. Als organischer Einzelstoff wurde bei diesem Vorversuch 1,1,1-Trichlorethan eingesetzt, da diese Substanz einen hohen Henry-Koeffizienten besitzt. Das bedeutet, dass ein Ausgasen für 1,1,1-Trichlorethan ohne geeignete Gegenmaßnahmen sehr wahrscheinlich ist. Die ermittelte Zulaufkonzentration ist in Abbildung 5.7 über der Versuchslaufzeit aufgetragen.

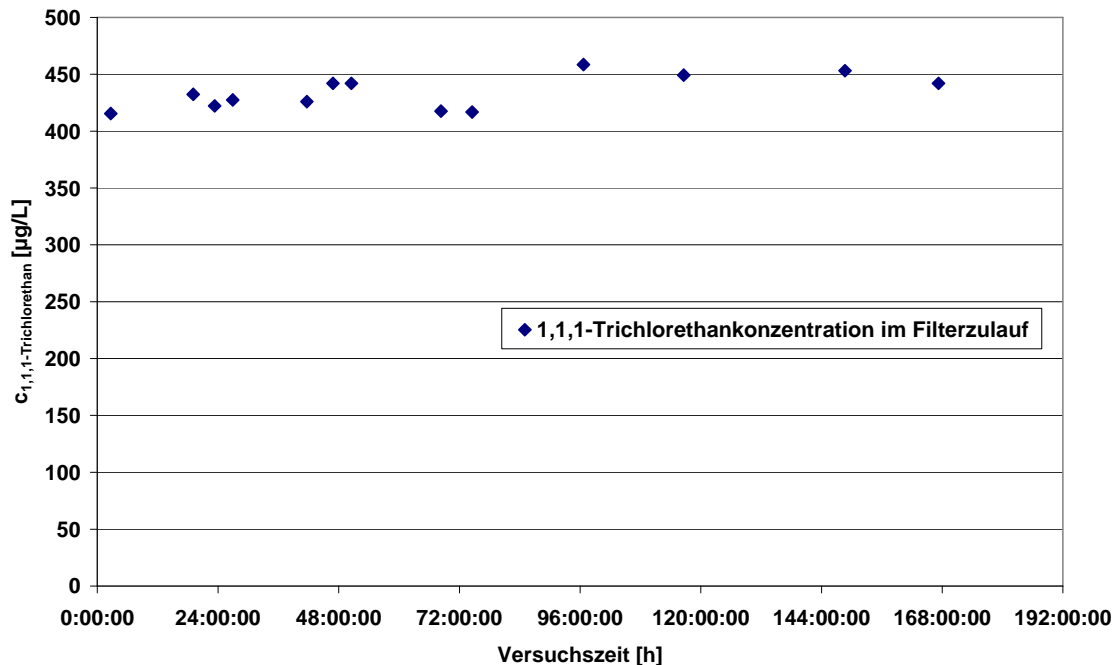


Abbildung 5.7: Zeitlicher Verlauf der 1,1,1-Trichlorethankonzentration im Filterzulauf

Aus dem Schaubild lässt sich erkennen, dass die Zulaufkonzentration über die gesamte Versuchsdauer nahezu konstant ist. Die Ergebnisse zeigen, dass zum einen der Vorratsbehälter in Kombination mit dem schwimmenden Teflondeckel ein Ausgasen der organischen Einzelstoffe sicher verhindert und dass es zum anderen zu keiner Adsorption von Sorptiv an einem der für den Versuchsaufbau verwendeten Materialien kommt. Die zweite Aussage lässt sich treffen, da nach der Zulauf-Probennahmestelle dieselben Materialien mit dem geförderten Medium in Berührung kommen wie vor der Probennahmestelle.

5.5.2 Untersuchungen zur Überprüfung des Festbetts

Bei dieser Versuchsreihe wurde eine erste Nitrobenzol-Durchbruchskurve aufgenommen und mit der simulierten Durchbruchskurve für identische Versuchsbedingungen verglichen. Die gewählte Ausgangskonzentration war mit 10 mg/l zwar vergleichsweise hoch, jedoch sollten diese Versuche nur zur Überprüfung der strömungsmechanischen Eigenschaften des Filters dienen und daher schnell und einfach durchzuführen sein. Durch die hohe Konzentration im Filterzulauf war es möglich, die Konzentrationsbestimmung mittels UV-VIS Spektroskopie durchzuführen. Der Verlauf der beiden Kurven ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

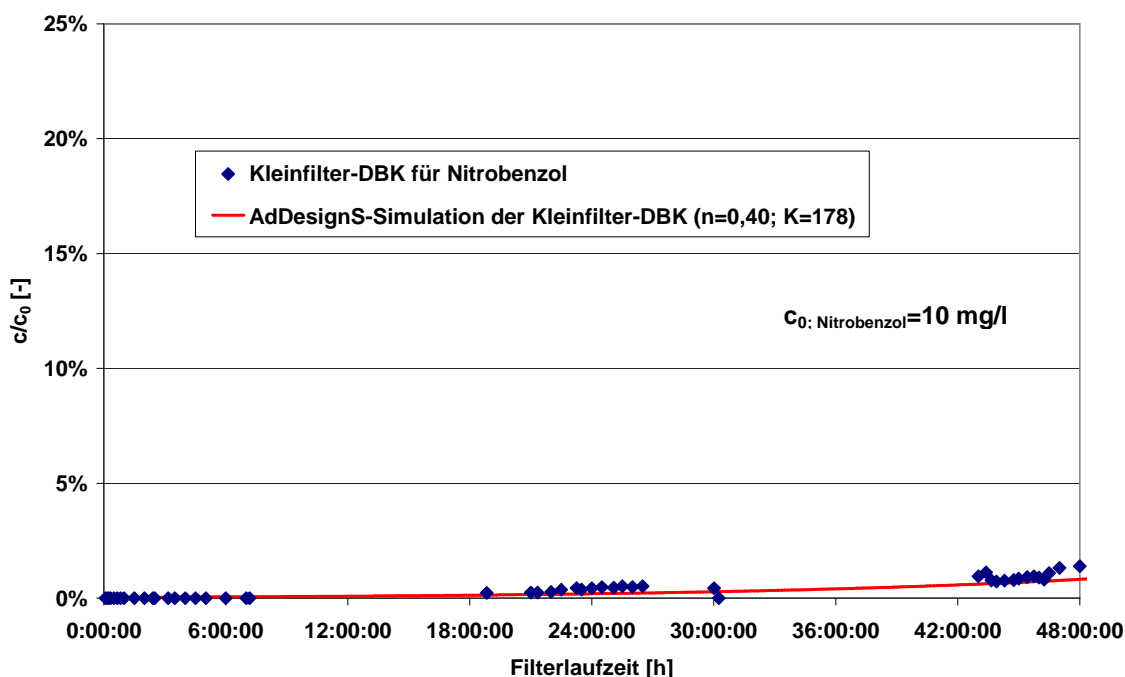


Abbildung 5.8: Beginn des Nitrobenzol-Durchbruchs ($c_0=10$ mg/l) für Kleinfilter und Simulation

Aufgrund der beiden nahezu identischen Verläufe der experimentell ermittelten und der berechneten Durchbruchskurve können Kanalbildung oder Randeinflüsse bei dem gewählten Versuchsaufbau ausgeschlossen werden. Beide Effekte hätten zu einem sofortigen Teildurchbruch von Nitrobenzol geführt.

5.5.3 Überprüfung der Wirksamkeit der Art der Probennahme und der Natriumazid-Zugabe

Für Benzol variieren die in der Literatur angegebenen Freundlich-Parameter, wie in Tabelle 4.5 angedeutet, trotz ähnlicher Versuchsbedingungen (gleiche Aktivkohle und Matrix; annähernd gleicher Konzentrationsbereich) und gleicher Berechnungsmethode sehr stark. Deshalb sollte innerhalb dieser Arbeit zusätzlich eine Benzol-Isotherme aufgenommen werden. Es zeigte sich, dass aufgrund des hohen Dampfdrucks und Henry-Koeffizienten ein Ausgasen unter normalen Versuchsbedingungen bei der Isothermenaufnahme nicht zu verhindern war. Da auch bekannt ist, dass Benzol durch im Wasser vorkommende Mikroorganismen mikrobiell abgebaut werden kann¹³⁴⁻¹³⁷, wurde zur weiteren Überprüfung der Versuchsbedingungen eine Kleinfilter-Durchbruchskurve von Benzol aufgenommen. Nur wenn der Teflon-Schwimmdeckel und das Unterschichten bei der Probennahme ein Ausgasen und die Natriumazid-Zugabe den mikrobiellen Abbau sicher verhindern, kann mit der Versuchsanordnung eine plausible und reproduzierbare Durchbruchskurve aufgenommen werden. Die experimentelle Kurve ist Abbildung 5.9 dargestellt.

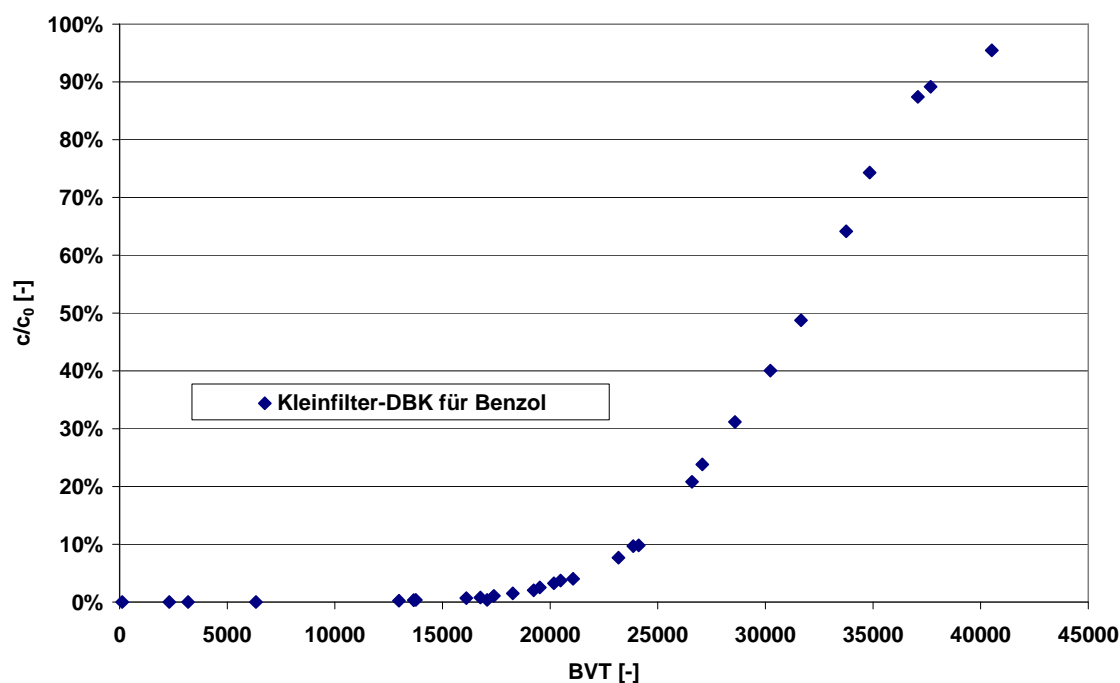


Abbildung 5.9: Kleinfilter-Durchbruchskurve für Benzol nach der Standard-Methode

Da die vorhandenen Freundlich-Parameter zu stark differieren, wurde bei Benzol auf die Simulation des Durchbruchkurvenverlaufs verzichtet. Die Zulaufkonzentration des Benzols war über die gesamte Versuchslaufzeit im Rahmen der Messgenauigkeit der Analysenmethode konstant. Daraus kann geschlossen werden, dass die beim Kleinfiltertest getroffenen Vorkehrungen ein Ausgasen und einen mikrobiellen Abbau des untersuchten organischen Einzelstoffes sicher verhindern. Dies zeigt sich auch durch den Verlauf der Durchbruchkurve, der keinerlei Unstetigkeiten aufweist.

Daraus lässt sich ableiten, dass die Aufnahme von Durchbruchkurven mit dem Kleinfiltertest für Substanzen mit für die Versuchsdurchführung sehr ungünstigen physikochemischen Eigenschaften (mikrobiell leicht abbaubar, hoher Henry-Koeffizient), bei denen sich die Aufnahme von Adsorptionsisothermen sehr schwierig gestaltet, ohne Probleme durchgeführt werden kann.

6 Validierung des Aktivkohle-Kleinfiltertests

Zu Beginn der Aufnahme von Durchbruchkurven musste sichergestellt werden, dass das Durchbruchverhalten eines organischen Einzelstoffes im Aktivkohle-Kleinfiltertest dem im Wasserwerksfilter ähnlich ist. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist, ist eine sichere Einstufung des Adsorptionsverhaltens einer Substanz möglich. Bei der Methodvalidierung wurden Kleinfilter-Durchbruchkurven von organischen Einzelstoffen aufgenommen, deren Adsorptionsverhalten in einem Aktivkohle-Großfilter hinreichend bekannt ist. Anschließend erfolgte ein Vergleich dieser Durchbruchkurven mit den bereits bekannten Untersuchungsergebnissen aus halb- und großtechnischen Anlagen. Ist das Verhalten bei der Entfernung mittels Aktivkohle für alle diese Stoffe zwischen Klein- und Großfilter vergleichbar, ist der Test hinreichend validiert.

Wenn nicht anders erwähnt, wurde die Aufnahme von Durchbruchkurven mit der in Kapitel 5 vorgestellten Aktivkohle-Kleinfilteranlage und den beschriebenen Standard-Bedingungen (z.B. bezüglich Matrix, Kohleart) durchgeführt. Die Schaubilder der Durchbruchkurven sind zum besseren Vergleich verschiedener Filter mit normierten Achsen dargestellt. Die Abkürzung BVT steht dabei für die durch den Filter durchgesetzten Bettvolumina (engl.: **bed volumes treated**). Die Gleichung zur Berechnung der BVT ist in Kapitel 5.1 zu finden. Für den verwendeten Aktivkohle-Kleinfilter entsprach eine Versuchslaufzeit von 24 Stunden 3527 BVT. Bei einem Füllvolumen des Vorratsbehälters von 50 Liter bedeutet dies, dass nach circa 4 Tagen und 8 Stunden Laufzeit (15307 BVT; 30,25 m³/kg) der Behälter wieder neu befüllt werden musste.

6.1 Kleinfilter-Durchbruchkurven von Substanzen mit bekanntem Adsorptionsverhalten bei der Trinkwasseraufbereitung

Zur Methodvalidierung wurden organische Einzelstoffe verwendet, die das gesamte Spektrum der Entfernungsleistung eines Aktivkohle-Adsorbers abdecken. Als schlecht mit einem Aktivkohlefilter entfernbare Substanzen wurden 1,1,1-Trichlorethan und EDTA verwendet. Mit der Durchbruchkurve von Trichlorethan wurde das Verhalten eines mäßig in einem Aktivkohle-Adsorber zurückgehaltenen Stoffes untersucht. Für den Bereich der gut beziehungsweise sehr gut entfernbaren

Substanzen wurde das Durchbruchverhalten der beiden Pflanzenschutzmittel Atrazin und Isoproturon mit dem Kleinfilter getestet.

6.1.1 Durchbruchkurven für 1,1,1-Trichlorethan

In den letzten beiden Jahrzehnten wurde das Adsorptions- und Filterverhalten der drei leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW) 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen eingehend untersucht. Dabei wurde zum einen die reine Gleichgewichtsbeladung der Aktivkohle mit Sorptiv in Einzelstoff- und in Mehrstoffsystemen^{62;103;105;107;108;138;139} als auch das Verhalten dieser Substanzen in Aktivkohlefiltern^{62;82;140} untersucht. Aus den Arbeiten geht hervor, dass es sich bei 1,1,1-Trichlorethan um eine organische Substanz handelt, die unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht mit einem Aktivkohlefilter aus dem Wasser entfernt werden kann.

6.1.1.1 Durchbruchkurve in demineralisiertem Leitungswasser

Für eine erste Validierung des Aktivkohle-Kleinfiltertests wurde eine Durchbruchkurve für 1,1,1-Trichlorethan in demineralisiertem Leitungswasser aufgenommen. Der Unterschied in der Auswahl der Matrix war dabei die einzige Abweichung von den in Kapitel 5.3 und 5.4.7 beschriebenen Standard-Bedingungen. Demineralisiertes Leitungswasser wurde verwendet, damit ein einfacher Vergleich mit den Ergebnissen der Simulationen möglich ist. Für die Simulationen wurden die Computerprogramme EDBK und AdDesignS verwendet (siehe Kapitel 2.2.5.4). Die experimentell ermittelte und die vorausgerechneten Durchbruchkurven sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Die beiden für die vorhergesagten Durchbruchkurven verwendeten Freundlich-Parametersätze wurden aus den Isothermendaten von Haist-Gulde generiert⁶². Die beiden unterschiedlichen Parametersätze ergeben sich durch die zwei verschiedenen Arten der Freundlich-Parameterberechnung aus den Isothermendaten. In einem Fall erfolgte die Berechnung der Freundlich-Parameter durch eine direkte Anpassung an die experimentell ermittelten Isothermendaten, im anderen Fall durch eine logarithmische Anpassung.

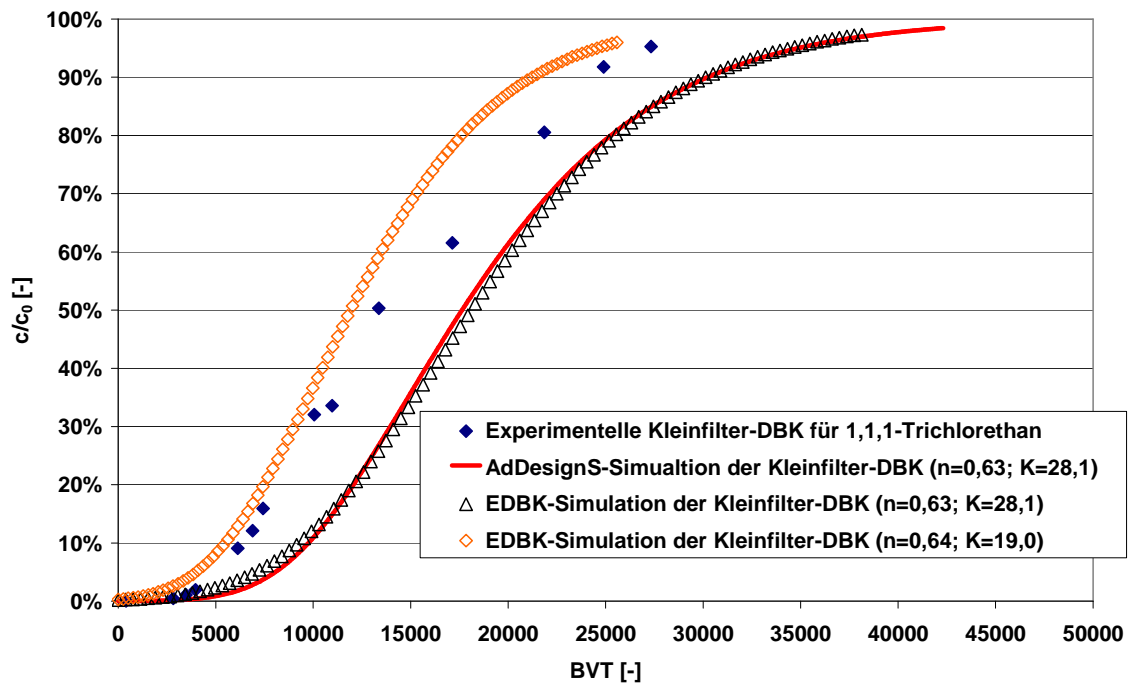


Abbildung 6.1: Vergleich der experimentellen Kleinfiler-Durchbruchkurve von 1,1,1-Trichlorethan in demineralisiertem Wasser mit simulierten Durchbruchkurven für den Kleinfiler

Aus dem Schaubild lässt sich erkennen, dass die experimentelle Durchbruchkurve innerhalb der erreichbaren Messgenauigkeit stetig ist und die Form der Durchbruchkurve keine Besonderheiten (z.B. keinen sofortigen Durchbruch) aufweist. Nach einer Laufzeit von knapp 4 Tagen (circa 14000 BVT) ist die Substanz schon zu über 50% durch das Filterbett gebrochen. Diese Beobachtung ist insofern wichtig, als dass dadurch davon ausgegangen werden kann, dass alle mit einem Aktivkohlefilter schlecht zu entfernenden Substanzen innerhalb einer Füllung des Vorratsgefäßes im Ablauf des Kleinfilters analytisch nachgewiesen werden können. Dadurch ist die Vorgabe einer möglichst kurzen Versuchslaufzeit für schlecht adsorbierbare Verbindungen umgesetzt. Diese Aussage lässt sich unabhängig von der Wahl der Matrix treffen, da bei einem Wechsel von DOC-freiem zu DOC-haltigem Wasser das Durchbruchverhalten einer Substanz aufgrund der Konkurrenzadsorption mit den adsorbierbaren Komponenten des DOC lediglich zu kürzeren Zeiten hin verschoben werden kann.

Der Verlauf der Kleinfiler-Durchbruchkurve lässt sich mit Hilfe der simulierten Durchbruchkurven gut beschreiben. Es zeigt sich, dass, wie bereits in Kapitel 5.3.1

erwähnt, die Durchbruchkurven der beiden verwendeten Simulationsprogramme für dieselben Eingangsdaten (z.B. gleiche Freundlich-Parameter und gleiche Zulaufkonzentration) trotz unterschiedlicher zugrundeliegender Berechnungsmodelle nahezu identische Kurvenverläufe aufweisen. Da die experimentellen Datenpunkte zwischen den beiden vorausgerechneten Durchbruchkurven mit unterschiedlichen Freundlich-Parametern, die aber auf demselben Isothermendatensatz beruhen, liegen, kann man annehmen, dass die experimentell erhaltene Durchbruchkurve plausibel ist und somit der Kleinfilter alle kinetischen Vorgaben erfüllt. Dies wird durch die Berechnung der 1,1,1-Trichlorethan-Beladung der Aktivkohle im Filter bestätigt. Die Massenbeladung im Filter erreicht die Gleichgewichtsbeladung des Isothermenversuchs zu 74% ($n=0,63$; $K=28,1$) beziehungsweise zu 110% ($n=0,64$; $K=19,0$). Aufgrund dieses Ergebnis kann davon ausgegangen werden, dass man mit dem Kleinfilter bei der vorgegebenen Konzentration von 500 µg/l und der Zugabe von 50 mg/l Natriumazid plausible Durchbruchkurven aufnehmen kann.

6.1.1.2 Durchbruchkurve in Karlsruher Leitungswasser

Da der Aktivkohle-Kleinfiltertest bisher keine Auffälligkeiten zeigte, wurde eine 1,1,1-Trichlorethan-Durchbruchkurve nach der Standard-Methode für den Aktivkohle-Kleinfiltertest, also mit Karlsruher Leitungswasser statt demineralisiertem Wasser, aufgenommen. Die gemessene Durchbruchkurve ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

Der Verlauf der Kleinfilter-Durchbruchkurve für 1,1,1-Trichlorethan in Karlsruher Leitungswasser ist dem der Durchbruchkurve in demineralisiertem Leitungswasser ähnlich. Der Zeitpunkt des Durchbruchbeginns verschiebt sich leicht zu kürzeren Filterlaufzeiten, was auf eine nur geringe Konkurrenz zwischen organischem Einzelstoff und DOC bei der Adsorption im Filterfestbett schließen lässt.

Die Berechnung der 1,1,1-Trichlorethan-Beladung der Aktivkohle im Kleinfilter für diese Durchbruchkurve bestätigt den geringen Unterschied im Vergleich zu der Durchbruchkurve in demineralisiertem Leitungswasser. Die Beladung aus dem Leitungswasser-Versuch liegt nämlich nur 10% unterhalb derer aus der Durchbruchkurve, die mit demineralisiertem Leitungswasser aufgenommen wurde.

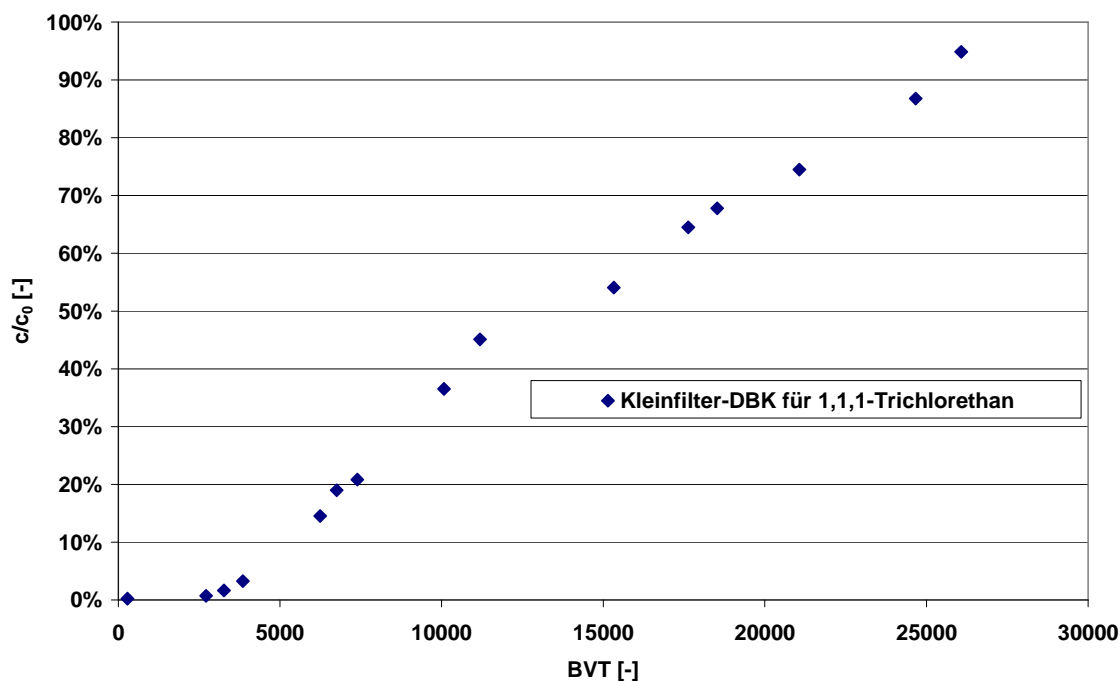


Abbildung 6.2: Kleinfilter-Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan nach der Standard-Methode

6.1.1.3 Durchbruchskurve in Rheinwasser

Um den Einfluss des DOC auf die Kleinfilter-Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan eingehender untersuchen zu können, wurde auch ein Kleinfilterversuch mit 1,1,1-Trichlorethan und Rheinwasser als Matrix durchgeführt. Das Rheinwasser wurde bei der Probennahmestelle in Karlsruhe entnommen. Der DOC-Gehalt des Rheinwassers lag mit 2,2 mg/l um mehr als den Faktor zwei höher als der des Karlsruher Leitungswassers. Der Verlauf der Durchbruchskurve für diesen Versuch ist in der Abbildung 6.3 wiedergegeben. Zum Vergleich sind zusätzlich die Durchbruchskurven von 1,1,1-Trichlorethan für die anderen beiden Wässer in das Schaubild aufgenommen worden. Obwohl es sich bei Rheinwasser im Vergleich zu Karlsruher Leitungswasser um ein Wasser mit deutlich höherem DOC-Gehalt und einer anderen DOC-Zusammensetzung handelt, fällt der Unterschied im Verlauf der Durchbruchskurven gering aus. Zu beachten ist hier auch, dass die Filterzulauf-

konzentration mit $390 \mu\text{g/l}$ etwas geringer war als in den beiden vorangegangenen Versuchen.

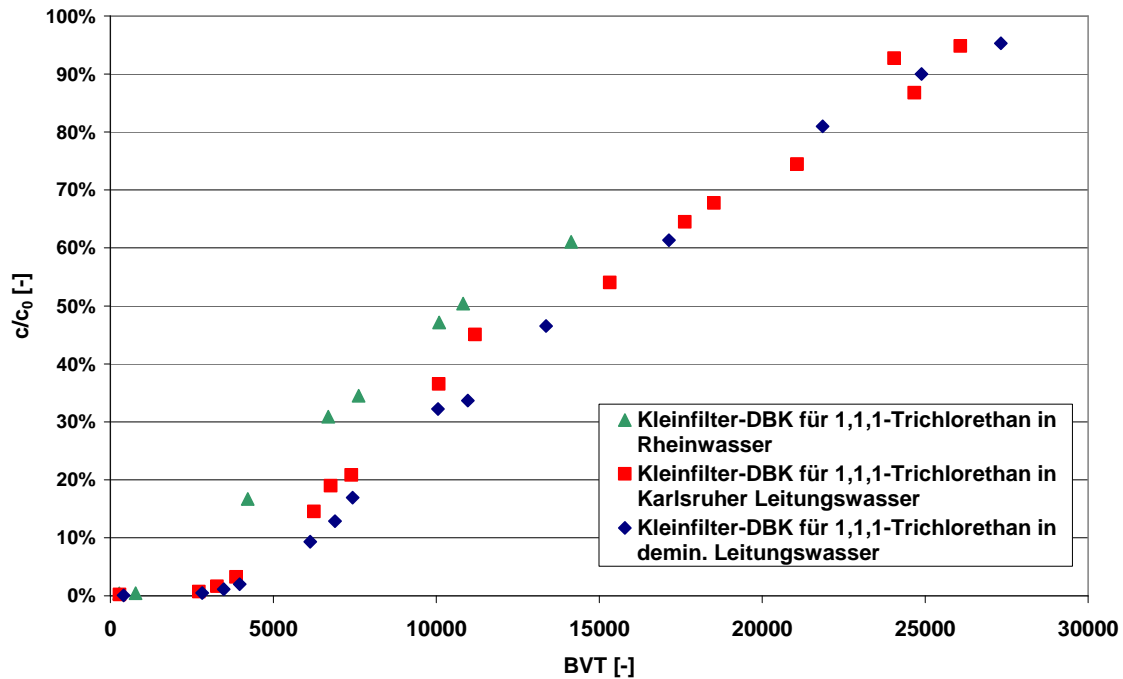


Abbildung 6.3: Kleinfilter-Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan in Rheinwasser im Vergleich zu den beiden Durchbruchskurven in Karlsruher Leitungswasser und demineralisiertem Leitungswasser

Trotz der geringen zeitlichen Unterschiede ist die Durchbruchsreihenfolge für die drei unterschiedlichen Wässer wie erwartet, 1,1,1-Trichlorethan bricht in Rheinwasser mit dem höchsten DOC-Gehalt am schnellsten und in demineralisiertem Wasser mit dem geringsten DOC-Gehalt am langsamsten durch den Aktivkohle-Kleinfilter.

6.1.2 Durchbruchskurven für EDTA

Nachdem mit 1,1,1-Trichlorethan das Durchbruchsverhalten eines relativ kleinen und nicht-ionischen Moleküls, das praktisch nicht mit organischen Wasserinhaltsstoffen in Wechselwirkung tritt, untersucht wurde, sollte als zweite in Wasserwerksfiltern schlecht zu entfernende Substanz EDTA getestet werden. EDTA liegt in wässriger Lösung aufgrund seiner physikochemischen Eigenschaften als mehrfach geladenes Anion vor. In natürlichen Wässern bildet EDTA Chelatkomplexe mit gelösten Kationen als Zentralatom, die aus natürlichen und/oder anthropogenen Quellen

stammen. Dies ist auch der Grund, warum in der Vergangenheit viele Arbeitsgruppen, die sich mit dem Thema der EDTA-Adsorption an Aktivkohle auseinandergesetzt haben, den Einfluss von EDTA auf die Entfernung von Schwermetallkationen (z.B. Cadmium) untersucht haben¹⁴¹⁻¹⁴⁷. Dabei wurde festgestellt, dass sich für alle untersuchten Metalle das Adsorptionsverhalten durch die Anwesenheit von EDTA bei einem pH-Wert um 7 verschlechterte^{142;144}.

Der Komplex aus EDTA-Molekül und Zentralatom bildet räumlich gesehen einen Oktaeder. Dieser ist in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt.

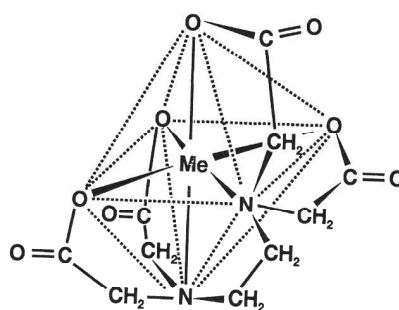


Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau des Metall-EDTA Chelatkomplexes¹⁵

Wie man aus der Abbildung erkennen kann, hat der Komplex eine deutlich größere sphärische Ausdehnung als das gestreckte Molekül des freien EDTA (siehe Abbildung 4.1). Der Effekt, dass freies EDTA besser an Aktivkohle adsorbiert als ein Cd-EDTA-Komplex¹⁴⁴, könnte daher durch sterische Effekte bedingt sein. Wenn man nun den Einfluss der Matrix auf die Entfernung von EDTA in einem Aktivkohlefilter untersucht, muss beachtet werden, dass in demineralisiertem Leitungswasser nur eine vernachlässigbare Anzahl von Ionen vorliegt und EDTA deshalb in dieser Matrix als gestrecktes und mehrfach negativ geladenes Molekül vorkommt, während es in Leitungswasser als Komplex vorliegt, der ebenfalls meist negativ geladen ist¹⁴⁸. Dadurch könnten sich Unterschiede in den Durchbruchkurvenverläufen für die beiden Matrices aufgrund der verschiedenen räumlichen Anordnungen ergeben. Um dies ausschließen zu können, wurden bei der Herstellung der Stammlösung im stöchiometrischen Verhältnis Zink-Ionen (als Zinksulfat*Heptahydrat) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung für 72 Stunden gerührt, da das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts der verschiedenen EDTA-Komplexe kinetisch gehemmt ist¹⁴⁹⁻¹⁵². Zink (Zn)-Ionen wurden deshalb verwendet, da der Zn-EDTA-

Komplex bei einem pH-Wert der wässrigen Lösung um 7 ein thermodynamisch sehr stabiler Komplex ist^{153;154}. Dadurch kann angenommen werden, dass sowohl im demineralisierten Leitungswasser als auch im Leitungswasser derselbe Komplex in derselben Konzentration vorliegt und somit sterische Effekte, die durch eine unterschiedliche Raumanordnung des Moleküls bedingt wären, ausgeschlossen sind.

6.1.2.1 Durchbruchkurve in demineralisiertem Leitungswasser ohne Natriumazid-Zugabe

Zuerst wurde eine Zn-EDTA-Durchbruchkurve in demineralisiertem Leitungswasser mit dem Aktivkohle-Kleinfiltertest aufgenommen. Um jegliche Störung der Adsorption im Filterfestbett ausschließen zu können, wurde bei diesem Versuch auf die Zugabe von Natriumazid verzichtet. Die EDTA-Konzentration im Filterablauf des Kleinfilters aufgetragen über der Versuchslaufzeit ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

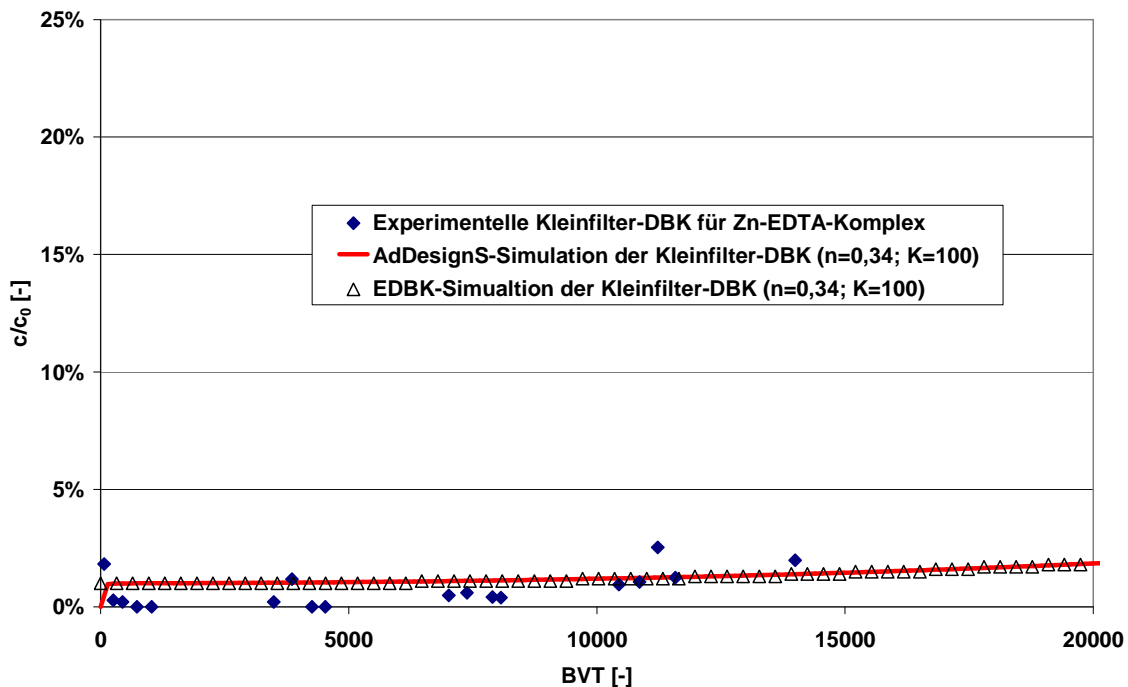


Abbildung 6.5: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchkurve des Zn-EDTA-Komplexes in demineralisiertem Wasser ohne Natriumazid-Zugabe mit simulierten Durchbruchkurven für den Kleinfilter

Auch für den Zn-EDTA-Komplex stimmen die experimentellen Daten und die der beiden Simulationen innerhalb der dargestellten Filterlaufzeit sehr gut miteinander überein. Die beiden Simulationen liefern, genau wie für die Durchbruchkurve von 1,1,1-Trichlorethan, wieder nahezu identische Ergebnisse. Daraus ergibt sich, dass die räumliche Ausdehnung des Moleküls auf den Durchbruch keinen beziehungsweise nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Adsorptionsverhalten im Filter hat. Denn für die simulierten Durchbruchkurven kamen Freundlich-Parameter aus Isothermendaten, die mit EDTA in demineralisiertem Leitungswasser aufgenommen wurden (→ EDTA liegt als gestrecktes Molekül vor), zur Anwendung⁴⁹. Die experimentellen Daten hingegen wurden für den oktaedrischen Zn-EDTA-Komplex bestimmt.

Beim Kleinfiltertest in demineralisiertem Wasser lassen sich innerhalb der Versuchslaufzeit von knapp 15000 BVT (ca. 30 m³/kg) nur Spuren an EDTA im Filterablauf nachweisen. Einige wenige positive Analysenergebnisse liegen gerade an der Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens. Vergleicht man dieses Durchbruchverhalten von EDTA für den Kleinfilter allerdings mit der Entfernungsleistung von Großfiltern, stellt man fest, dass die Ergebnisse absolut nicht kongruent sind. Im Großfilter bricht EDTA nach einem spezifischen Durchsatz von ungefähr 15 m³/kg durch den Filter¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. Das bedeutet, dass es durch den Kleinfiltertest, der mit demineralisiertem Leitungswasser betrieben wird, zu einem falschen Ergebnis in Bezug auf die Einstufung der Entfernbarekeit von EDTA in einem Aktivkohlefilter kommt. Somit ist der mit demineralisiertem Leitungswasser betriebene Kleinfiltertest für die Bewertung von organischen Einzelstoffen hinsichtlich ihrer Entfernbarekeit bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle nicht geeignet. Im Folgenden muss geklärt werden, ob der Kleinfiltertest durch einen Fehler in der Auslegung zu diesem falschen Ergebnis kommt, oder ob es ausschließlich an der Wahl der Matrix liegt. Demineralisiertes Leitungswasser hat keinen adsorbierbaren DOC-Anteil und somit liegt im Gegensatz zu Großfiltern keine Konkurrenzadsorption zwischen EDTA und natürlichen Wasserinhaltsstoffen vor.

6.1.2.2 Durchbruchkurve in demineralisiertem Leitungswasser mit Natriumazid-Zugabe

Da die Kleinfilter-Durchbruchkurve des Zn-EDTA-Komplexes die im vorherigen Kapitel beschriebene starke Abweichung zum Großfilter-Verhalten zeigte, sollte untersucht werden, ob alleine die Zugabe von Natriumazid (NaN_3) zu demineralisiertem Leitungswasser und eine damit verbundene Erhöhung des Salzgehaltes schon eine Veränderung im Adsorptionsverhalten des Komplexes hervorruft. Die so aufgenommene Kleinfilter-Durchbruchkurve findet sich in Abbildung 6.6.

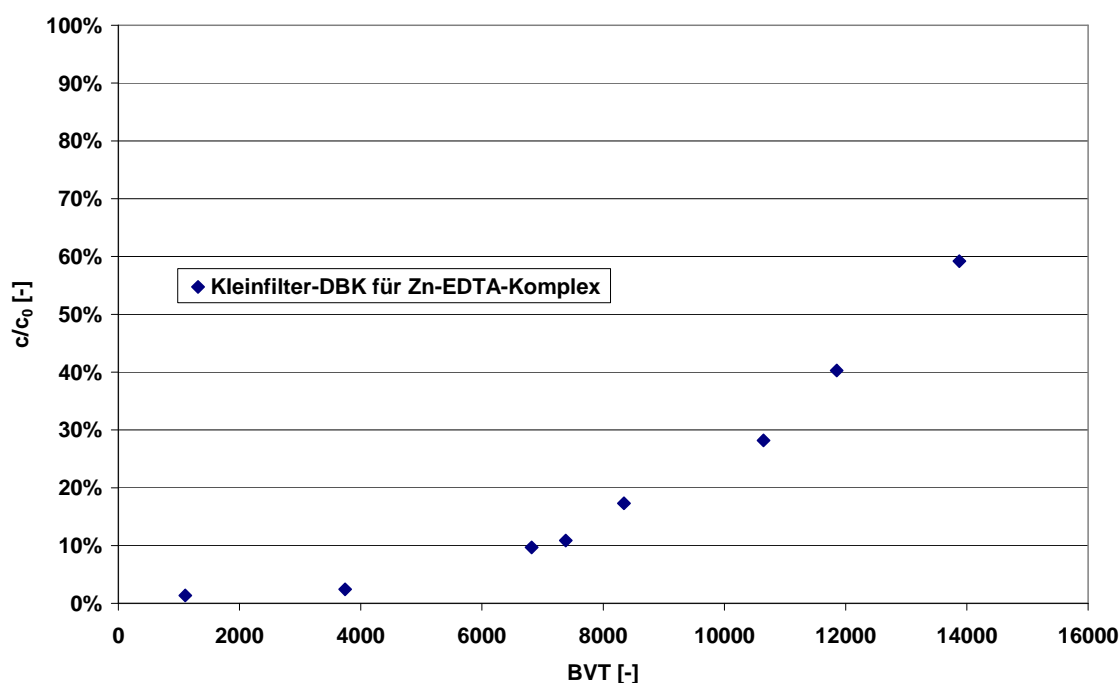


Abbildung 6.6: Kleinfilter-Durchbruchkurve des Zn-EDTA-Komplexes in demineralisiertem Leitungswasser bei einer Natriumazid-Zugabe von 50 mg/l

Das Ergebnis dieses Versuchs ist überraschend, denn alleine durch eine geringfügige Veränderung im Salzgehalt (zum Vergleich: Calciumgehalt des Karlsruher Leitungswassers: 111 mg/l) ändert sich das Durchbruchverhalten des Zn-EDTA-Komplexes deutlich. Innerhalb einer Versuchslaufzeit von knapp über 4 Tagen erreicht man einen Durchbruch von fast 60%. Ein Ionenaustausch innerhalb des Komplexes und eine damit verbundene eventuelle Veränderung im Adsorptions-

verhalten ist auszuschließen, da unter den gegebenen Bedingungen der Zn-EDTA-Komplex thermodynamisch stabiler ist als der Na-EDTA-Komplex¹⁴⁸.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Adsorption von Schwermetallen an Aktivkohle durch eine Erhöhung der Ionenstärke vermindert wird¹⁴². Dieser Effekt tritt allerdings erst bei sehr großen Ionenstärken auf, wie sie zum Beispiel in Abwässern von galvanischen Betrieben vorliegen. Von daher ist diese Erklärung für das Verhalten des Zn-EDTA-Komplexes im Kleinfilter wahrscheinlich nicht zutreffend, da hier die Ionenstärke bei nur 0,00077 mol/l liegt. Auch die geringfügige Erhöhung des pH-Werts von circa 5 auf 5,8, die durch die Natriumazid-Zugabe bedingt ist, sollte so gut wie keinen Einfluss auf die Adsorptionskapazität des Zn-EDTA-Komplexes haben. Beide pH-Werte liegen noch unterhalb des pK_S -Wertes des dritten Deprotonierungsschritts ($pK_S=6,16^{15}$) und des isoelektrischen Punktes der F 300-Aktivkohle ($pH=6,8^{158}$). Somit liegen in beiden Fällen nahezu identische elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Sorptiv und Aktivkohleoberfläche vor.

Durch die zweifach negative Ladung des Zn-EDTA-Komplexes¹⁴⁸ ist eine Anlagerung von Alkali-Kationen (z.B. Na^+) möglich¹⁵⁹, durch die es zu einem Ladungsausgleich kommt. Erhöht man, zum Beispiel durch die Zugabe von Natriumazid, die Natriumionenkonzentration sehr stark, könnte die Gleichgewichtsreaktion bevorzugt in Richtung der Bildung des ungeladenen Na_2 -Zn-EDTA-Komplexes ablaufen. Das hätte ein abgeschwächte Affinität zwischen Chelatkomplex und Aktivkohleoberfläche zur Folge.

Da die Konzentration des Natriumazids um den Faktor hundert höher ist als die des Zn-EDTA-Komplexes wäre eine weitere mögliche Erklärung, dass Azid-Anionen (N_3^-) durch elektrostatische Wechselwirkungen an die bei diesem pH-Wert positiv geladene Oberfläche der Aktivkohle gebunden werden. Diese würden zu den ebenfalls auftretenden Wechselwirkungen zwischen dem negativ geladenen Zn-EDTA-Komplex¹⁴⁸ und der Aktivkohle-Oberfläche in Konkurrenz stehen.

Ein eindeutiger Beleg, welcher Effekt für den beobachteten verfrühten Durchbruch verantwortlich ist, kann aus den vorliegenden Ergebnissen allerdings nicht abgeleitet werden. Es bleibt festzuhalten, dass das Durchbruchverhalten in demineralisiertem Leitungswasser, dem Natriumazid zugesetzt wurde, deutlich näher an das Adsorptionsverhalten von EDTA in einem Großfilter herankommt als dies bei den Ergebnissen in demineralisiertem Leitungswasser der Fall war.

6.1.2.3 Durchbruchkurve in Karlsruher Leitungswasser

Wenn das Adsorptionsverhalten des Zn-EDTA-Komplexes alleine durch die Zugabe von 50 mg/l Natriumazid so stark beeinflusst wird, lässt sich vermuten, dass sich durch die Verwendung eines natürlichen Wassers der Beginn des Durchbruchs noch einmal hin zu kürzeren Laufzeiten verschiebt. Es wurde daher eine Kleinfilter-Durchbruchkurve für den Zn-EDTA-Komplex nach der Standard-Methode (Kleinfilter mit Karlsruher Leitungswasser und 50 mg/l Natriumazidzugabe) aufgenommen. Diese ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

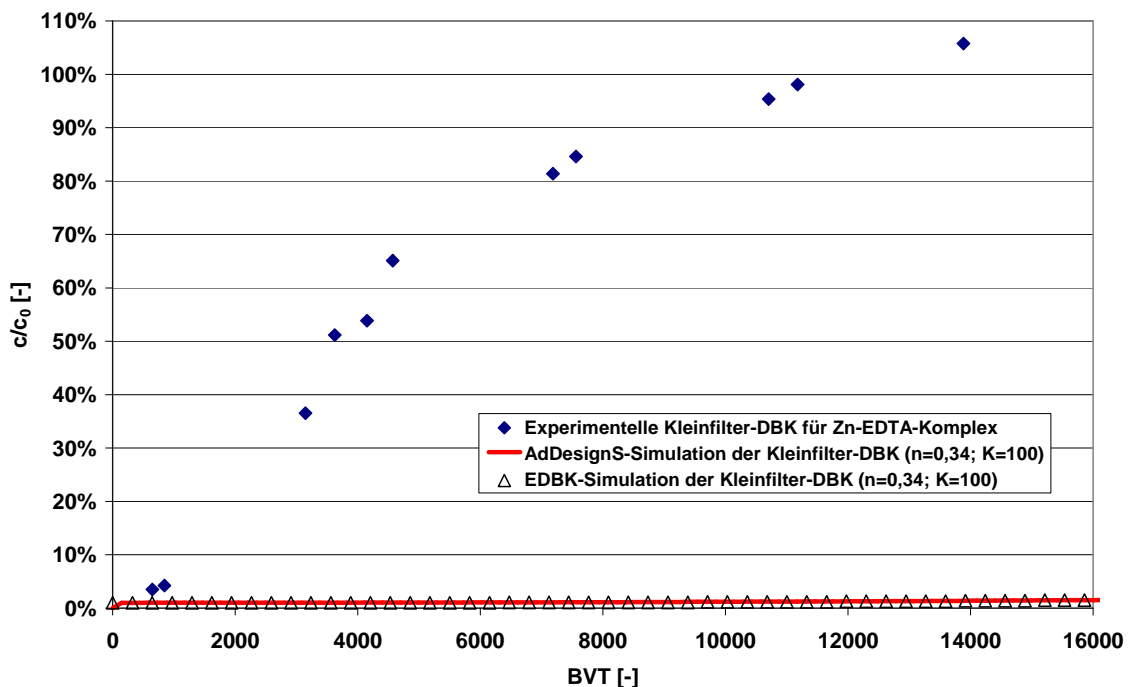


Abbildung 6.7: Kleinfilter-Durchbruchkurve des Zn-EDTA-Komplexes nach der Standard-Methode

Es bestätigt sich bei diesem Versuch, dass der Durchbruchbeginn deutlich früher als in demineralisiertem Leitungswasser erfolgt. Ein weiterer Grund könnte hier der höhere pH-Wert des verwendeten Wassers sein, durch den die Aktivkohle-Oberfläche negativ geladen ist, wodurch es zu einer Abstoßung zwischen dem negativ geladenen Sorptiv und der Oberfläche kommt. Das Durchbruchverhalten des Zn-EDTA-Komplexes nach der Kleinfilter-Standard-Methode deckt sich sehr gut mit den Erfahrungen aus Wasserwerksfiltern. Mit den beiden Adsorptions-Simulationen,

die Freundlich-Parameter verwenden, die aus den Isothermendaten einer Einzelstoffadsorption berechnet wurden, lässt sich diese Durchbruchskurve allerdings nicht einmal annähernd beschreiben.

Die drei grundsätzlichen Möglichkeiten, die es ermöglichen, Effekte, die zu einer Verschiebung der Durchbruchskurve aufgrund des DOC-Einflusses des verwendeten Wassers führen können, in der Adsorptionssimulation zu berücksichtigen, wurden bereits in Kapitel 2.2.5 vorgestellt. In Abbildung 6.8 sind die simulierten Durchbruchskurven für alle drei Möglichkeiten im Vergleich zur experimentellen Durchbruchskurve dargestellt.

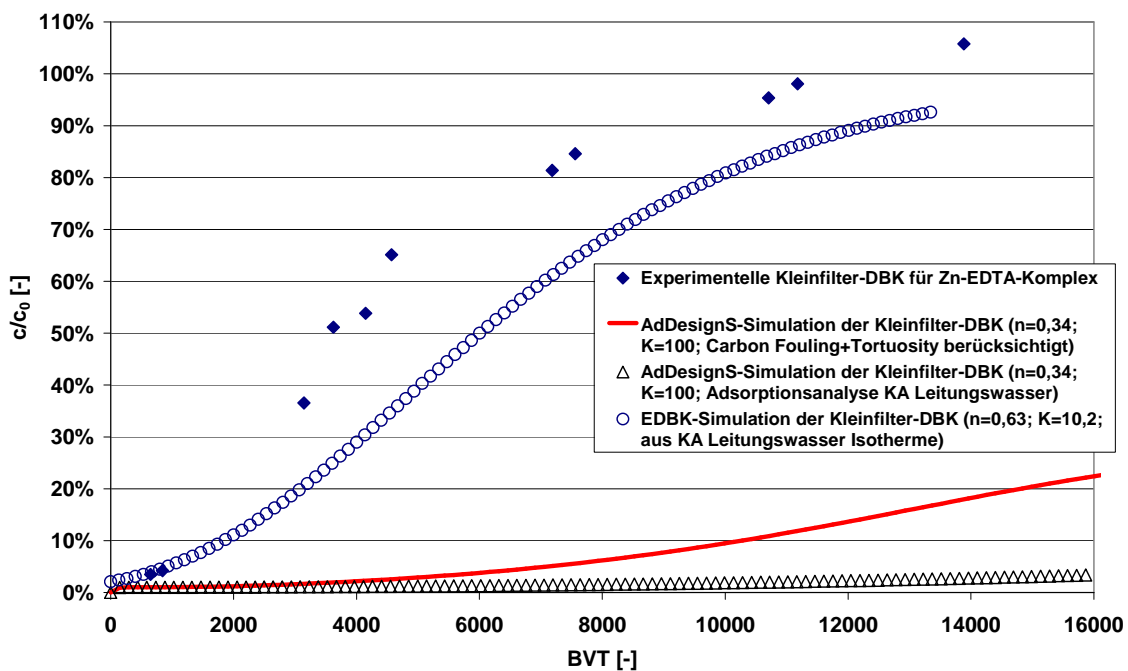


Abbildung 6.8: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve des Zn-EDTA-Komplexes nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter

Für die beiden AdDesignS-Simulationen (Berücksichtigung des carbon foulings; Konkurrenzadsorption durch Adsorptionsanalyse) wurden dabei die bereits bekannten Freundlich-Parameter verwendet, die für freies EDTA in demineralisiertem Wasser aufgenommen wurden. Die carbon fouling-Korrelation (für EDTA wurde die für Säuren gewählt) und die Berechnung des Porendiffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung der Tortuosity sind aus dem AdDesignS-Handbuch¹⁰¹ zu entnehmen. Die verwendete Adsorptionsanalyse für das Karlsruher Leitungswasser

stammt von Zimmer⁵⁸. Für die EDBK-Simulation mit Freundlich-Parametern aus Karlsruher Leitungswasser wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Isotherme aufgenommen und ausgewertet. Diese Isotherme ist im Anhang B zu finden. Besonders auffällig ist, dass der in Leitungswasser ermittelte K-Wert ($K=10,2$) um fast den Faktor 10 niedriger ist als der K-Wert für die Isotherme aus demineralisiertem Leitungswasser. Somit lässt sich feststellen, dass das Adsorptionsverhalten des Zn-EDTA-Komplex im Gegensatz zu 1,1,1-Trichlorethan sehr stark von der Matrix des verwendeten Wassers und dem pH-Wert abhängt.

Die beiden Durchbruchkurven, die sich für die Simulation der konkurrierenden Adsorption von organischem Einzelstoff und natürlichem DOC beziehungsweise für die Berücksichtigung des carbon fouling über eine Korrelation ergeben, sind nicht in der Lage, das reale Durchbruchverhalten des Zn-EDTA-Komplexes hinreichend genau zu beschreiben. Die simulierten Kurven und der tatsächliche Verlauf liegen sogar so weit auseinander, dass sich nicht einmal eine Tendenz für das Durchbruchverhalten ableiten lässt.

Die Einzelstoff-Durchbruchskurve für die EDBK-Simulation, bei welcher der Einfluss der Matrix durch die Verwendung eines Freundlich-Parametersatzes berücksichtigt worden war, der aus Leitungswasser-Isothermendaten gewonnen wurde, gibt das Kleinfilter-Durchbruchverhalten dagegen gut wieder.

6.1.3 Durchbruchskurve für Trichlorethen in Karlsruher Leitungswasser

Die Durchbruchkurven der zwei schlecht mit einem Aktivkohlefilter zu entfernenden Substanzen 1,1,1-Trichlorethan und EDTA, die nach der Kleinfilter-Standard-Methode aufgenommen wurden, stimmen sehr gut mit den Erfahrungen aus Großfiltern überein. Deshalb sollte im nächsten Schritt überprüft werden, ob der Durchbruchbeginn und der Durchbruchverlauf einer mäßig adsorbierbaren Substanz wie Trichlorethen so weit von den Kurvenverläufen der schlecht adsorbierenden Substanzen entfernt liegt, dass die beiden Adsorptionsklassen klar voneinander getrennt werden können. Die Durchbruchskurve für Trichlorethen und deren Simulationen mit Freundlich-Parametern aus demineralisiertem Wasser⁶² sind in Abbildung 6.9 wiedergegeben.

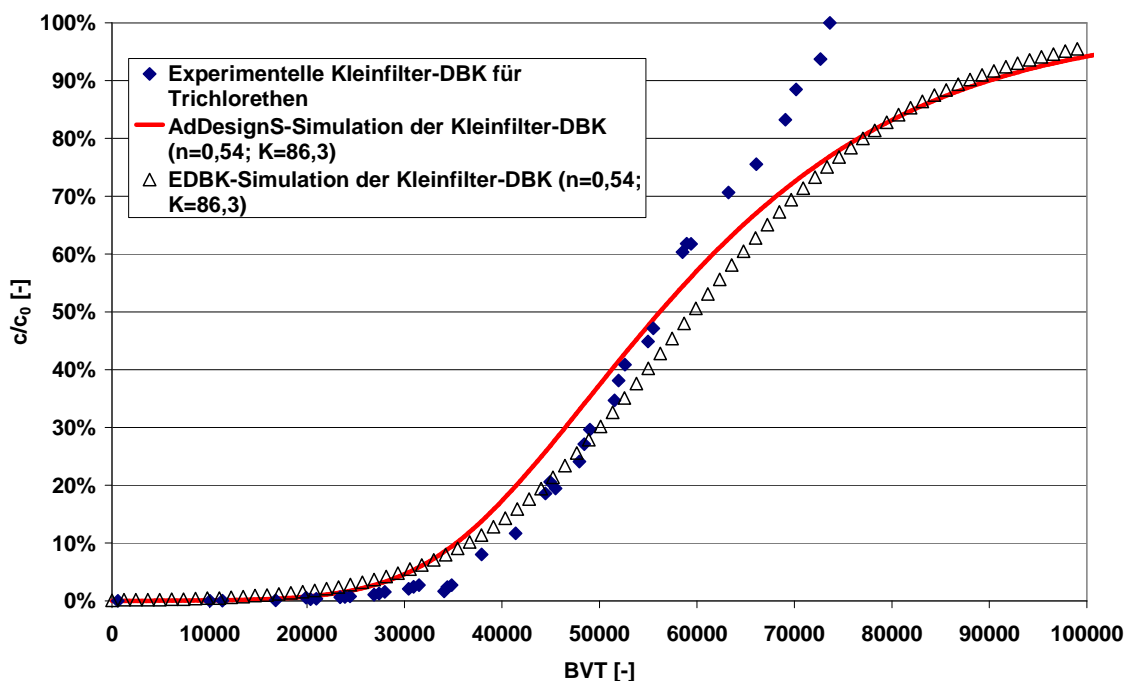


Abbildung 6.9: Vergleich der experimentellen Kleinfiler-Durchbruchskurve für Trichlorethen nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfiler

Genau wie für 1,1,1-Trichlorethan, lässt sich auch die Durchbruchskurve für Trichlorethen in Karlsruher Leitungswasser gut durch eine Simulation mit K- und n-Werten, die aus einer Isotherme in demineralisiertem Leitungswasser berechnet wurden, beschreiben. Somit kann die Aussage, dass die Adsorption von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen an Frischkohle im Kleinfiler nahezu unabhängig von der gewählten Matrix ist, bestätigt werden. Diese Aussage kann auch durch die berechnete Trichlorethen-Beladung der Aktivkohle aus dem Kleinfiltertest untermauert werden. Diese ist um nicht einmal 11% geringer als die Gleichgewichtsbeladung aus dem Isothermenversuch in demineralisiertem Leitungswasser. Berücksichtigt man noch die Messunsicherheit der Analyse-methode von circa 10%, ergeben sich nahezu identische Beladungswerte.

Die wichtigste Erkenntnis aus diesem Versuch ist, dass die Trennschärfe für schlecht und mäßig adsorbierbare Substanzen ausreichend groß ist. Diese Aussage lässt sich treffen, da nach 20000 behandelten Bettvolumina (BVT) noch nicht einmal 1% der Filterzulaufkonzentration des Trichlorethen im Filterablauf analytisch nachgewiesen

werden kann, die schlecht adsorbierbaren Substanzen 1,1,1-Trichlorethan und EDTA zu diesem Zeitpunkt aber schon zu mehr als 70% beziehungsweise vollständig durchgebrochen waren.

6.1.4 Durchbruchkurven für Atrazin

Um die Trennschärfe des Aktivkohle-Kleinfiltertests eingehender zu untersuchen, wurden auch Durchbruchkurven von Substanzen, die sich mit einem Aktivkohlefilter in Wasserwerken sehr gut entfernen lassen, aufgenommen. Begonnen wurde dabei mit dem Pflanzenschutzmittel Atrazin, das als Herbizid vor allem im Maisanbau eingesetzt wurde. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Einfluss des DOC-Gehalts der Matrix auf die Atrazin-Entfernungsleistung eines Aktivkohlefilters groß ist^{62;73}. Deshalb sollten auch für diese Substanz zwei Durchbruchkurven, einmal in demineralisiertem Leitungswasser und einmal in Karlsruher Leitungswasser aufgenommen werden, um zu überprüfen, ob der in der Literatur beschriebene DOC-Effekt auch im Aktivkohle-Kleinfilterfestbett auftritt.

6.1.4.1 Durchbruchkurve in demineralisiertem Leitungswasser

Atrazin besitzt für Einzelstoff-Isothermen, die in demineralisiertem Leitungswasser aufgenommen wurden, einen sehr hohen K-Wert (z.B.: $K=280^{62}$). Man kann daher davon ausgehen, dass Atrazin in einem Aktivkohle-Filterfestbett wirtschaftlich zu entfernen ist. Abbildung 6.10 zeigt die dimensionslose Atrazin-Konzentration im Filterablauf des Kleinfilters über der dimensionslosen Filterlaufzeit. Auch sind wieder die simulierten Durchbruchkurven, die mit den beiden verwendeten Computerprogrammen berechnet wurden, im selben Schaubild dargestellt. Der für die Simulationen verwendete Freundlich-Parametersatz ($n=0,23$; $K=185$) stammte dabei aus einer Isotherme, die in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Worch an der Technischen Universität in Dresden aufgenommen wurde. Für die AdDesignS-Simulation lagen für Atrazin die für die kinetischen Korrelationen benötigten physikochemischen Daten nicht in der StEPP-Datenbank vor. Aus diesem Grund berechnet man den Film-, Oberflächen- und Porendiffusionskoeffizient, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, über Daten, die mit Hilfe des EDBK-Programms bestimmt wurden.

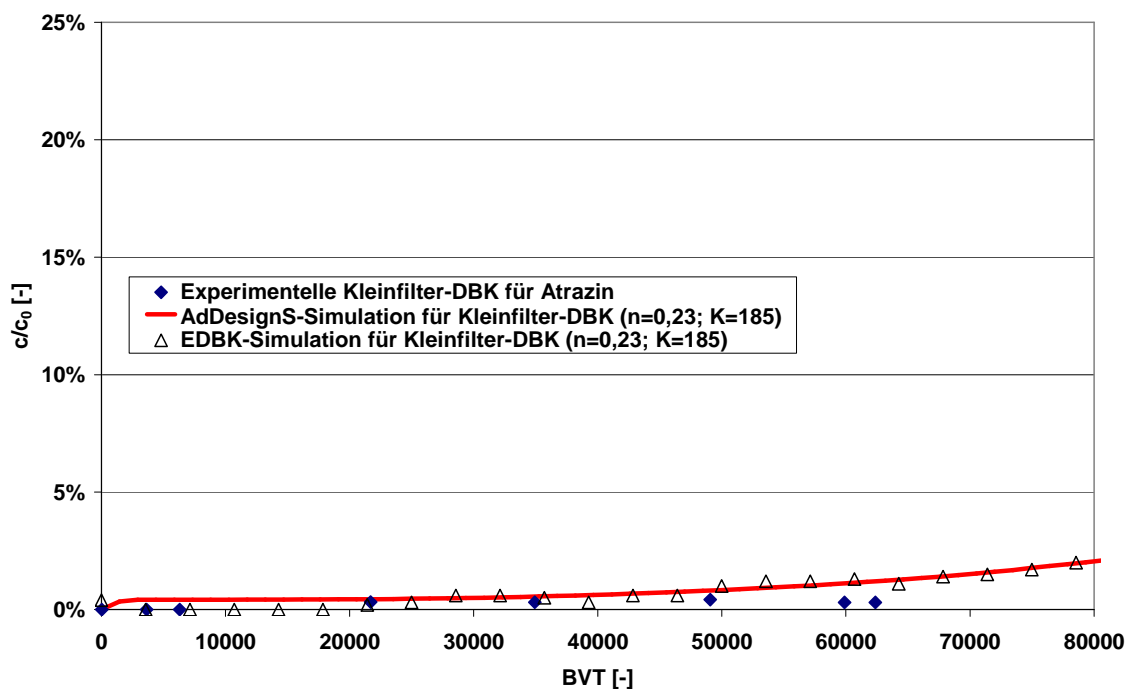


Abbildung 6.10: Vergleich der experimentellen Kleinfiler-Durchbruchskurve für Atrazin in demineralisiertem Wasser mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfiler

Man erkennt, dass sich Atrazin auch mit dem Kleinfiler sehr gut entfernen lässt, da nach über 63000 BVT noch nicht einmal 1% der Atrazin-Zulaufkonzentration durch den Filter gebrochen ist. Dieses Verhalten deckt sich sehr gut mit den Simulationsergebnissen für die Atrazin-Durchbruchskurve, die innerhalb der beobachteten Laufzeit ebenfalls nur einen minimalen Durchbruch vorhersagen. Dadurch wurde die gute Entfernbarkeit aus demineralisiertem Leitungswasser, die sich aufgrund der Freundlich-Parameter vermuten ließ, bestätigt.

6.1.4.2 Durchbruchskurve in Karlsruher Leitungswasser

In bisherigen Veröffentlichungen wurde eine deutliche Kapazitätsverringern für die Adsorption von Atrazin an Aktivkohle in Anwesenheit von natürlichen Wasserinhaltsstoffen festgestellt^{62;73}. Allerdings wurde dieser Effekt immer auf die stark unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen der um die aktiven Zentren der Aktivkohle konkurrierenden Stoffe zurückgeführt⁶². Während Atrazin bei diesen

Arbeiten in Konzentrationen im Spurenstoffbereich vorlag (um die $1 \mu\text{g/l}$), wies der DOC einen Gehalt von mindestens 1 mg/l auf. Wenn diese Theorie zur Begründung des Kapazitätsrückgangs tatsächlich die einzige Erklärung wäre, hätte dies für die Kleinfilter-Durchbruchskurve von Atrazin zur Folge, dass der Kapazitätsrückgang gar nicht auftreten beziehungsweise deutlich geringer ausfallen würde, da bei der Kleinfilter-Standard-Methode Atrazin und DOC eine fast gleich große Ausgangskonzentration besitzen. Die Kleinfilter-Durchbruchskurve für Atrazin in Karlsruher Leitungswasser ist in Abbildung 6.11 abgebildet.

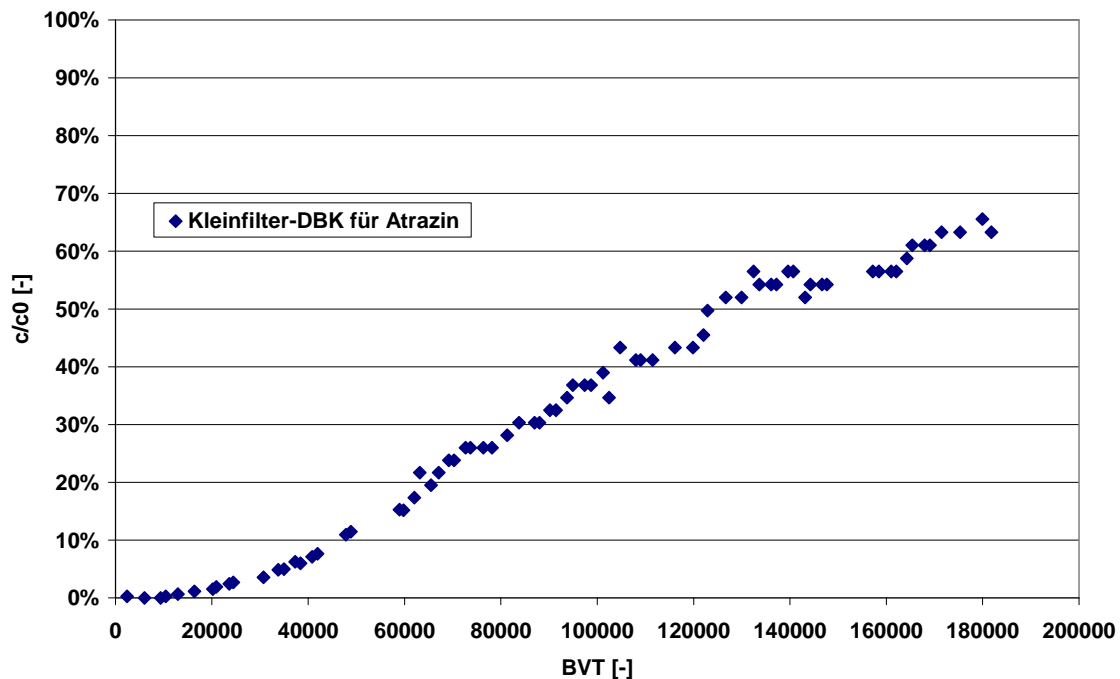


Abbildung 6.11: Kleinfilter-Durchbruchskurve für Atrazin nach der Standard-Methode

Wie aus dem Schaubild zu erkennen ist, haben die natürlichen Wasserinhaltsstoffe des Karlsruher Leitungswassers auch beim Aktivkohle-Kleinfiltertest einen großen Einfluss auf den Durchbruchverlauf von Atrazin. Der Durchbruchbeginn verschiebt sich sehr weit nach vorne. Während in demineralisiertem Leitungswasser nach über 63000 BVT erst 0,3% der Atrazin-Zulaufkonzentration im Ablauf nachgewiesen werden kann, sind dies nach ungefähr der gleichen Versuchslaufzeit bei der gleichen Versuchsanordnung aber mit Karlsruher Leitungswasser schon über 17%. Der Durchbruchbeginn liegt bei ungefähr 16000 BVT, denn zu diesem Zeitpunkt liegt die dimensionslose Ablaufkonzentration über 1%. Dies deckt sich sehr gut mit dem

Ergebnis von Haist-Gulde⁶², welche die Atrazin-Entfernung eines halbtechnischen Aktivkohlefilters in einem Uferfiltrat-Wasserwerk untersucht hat. Aufgrund dieser Ergebnisse liegt der Durchbruchbeginn des Atrazins sogar noch ganz leicht vor dem Beginn des Trichlorethen-Durchbruchs. Ein möglicher Grund für die starke Verschiebung im Vergleich zu dem Versuch mit demineralisiertem Leitungswasser könnte dabei die Bildung von Assoziaten zwischen Atrazin und den Molekülen des DOC sein, die in der Literatur beschrieben wird¹⁶⁰⁻¹⁶³.

Auch der Verlauf der Durchbruchskurve des Atrazins ist interessant, da es zu einer starken Aufweitung kommt. Obwohl der Durchbruch bereits nach circa 4,5 Tagen beginnt, sind nach über 50 Tagen Versuchslaufzeit (circa 180000 BVT) erst circa 65% der Atrazin-Zulaufkonzentration durchgebrochen. Die Aufnahme der Durchbruchskurve wurde nach dieser Laufzeit beendet, da für die Validierung des Tests und die Einstufung des Atrazins hinsichtlich seiner Entfernbarekeit mittels eines Aktivkohlefilters kein zusätzlicher Informationsgewinn mehr zu erwarten war. 50 Tage Versuchslaufzeit erscheinen für einen Schnelltest sehr lange, allerdings muss bedacht werden, dass zum einen diese lange Dauer für eine Einstufung von Atrazin nicht nötig gewesen wäre und zum anderen, dass derselbe Beobachtungszeitraum für einen halbtechnischen Filter circa 1,8 Jahre gewesen wäre⁶².

Da für Atrazin, genau wie für den Zn-EDTA-Komplex, die Durchbruchskurve in Karlsruher Leitungswasser sehr deutlich von der Durchbruchskurve in demineralisiertem Leitungswasser und den beiden dazugehörigen simulierten Durchbruchskurven abweicht, wurde auch diesmal versucht, die experimentelle Durchbruchskurve mit Hilfe der Adsorptions-Simulationen und unter Berücksichtigung des DOC-Einflusses vorzuberechnen. Für Atrazin wurden nur die Möglichkeiten der Veränderung der Freundlich-Parameter über eine Korrelation mit schon vorhandenem Isothermen-Datenmaterial aus DOC-haltigem Wasser unter Berücksichtigung der verminderten Porendiffusion (Tortuosity) und die der Adsorptionsanalyse mit anschließender Durchbruchkurvensimulation des Mehrstoffsystems (organischer Einzelstoff und unterschiedliche fiktive Komponenten des DOC) verwendet. Der Vergleich zwischen der experimentellen und den beiden simulierten Kleinfiler-Durchbruchskurven ist in Abbildung 6.12 graphisch dargestellt. Genau wie für die EDTA-Durchbruchskurve in Karlsruher Leitungswasser beschreibt auch die simulierte Atrazin-Durchbruchskurve für die Konkurrenzentfernung von Atrazin und den fünf fiktiven Komponenten des DOC, die mittels Adsorptionsanalyse

bestimmt wurden, den Verlauf der experimentellen Durchbruchskurve nur sehr schlecht.

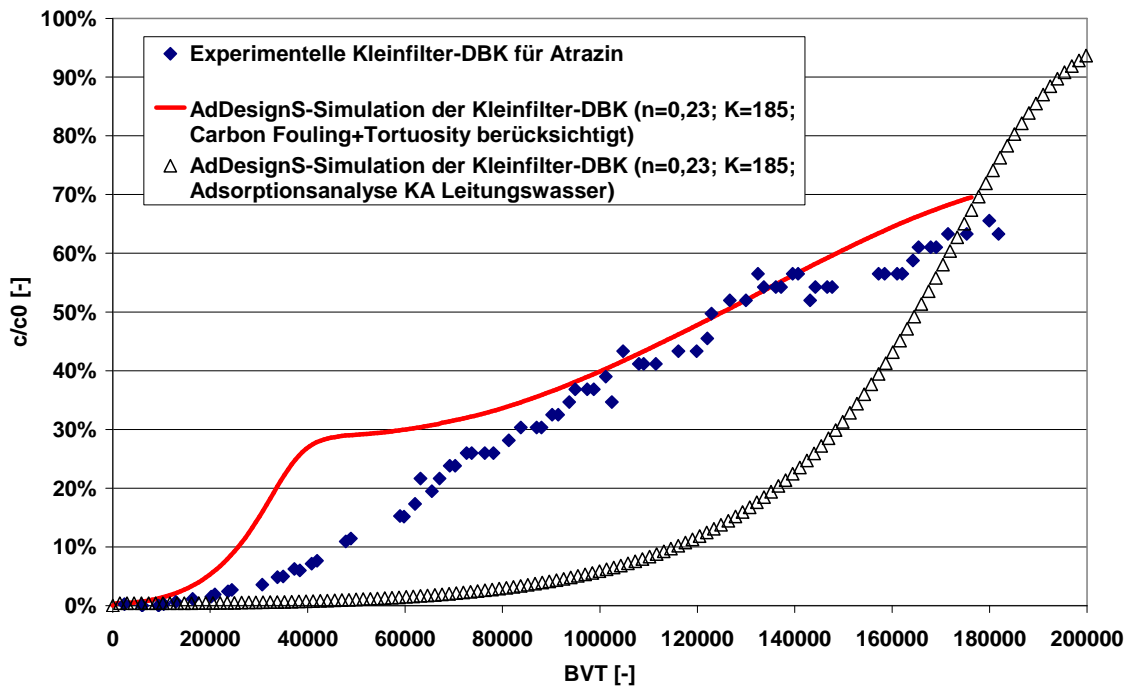


Abbildung 6.12: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Atrazin nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter

Auffallend ist, dass auch bei Atrazin die Berücksichtigung der Ergebnisse der Adsorptionsanalyse nur zu einem geringfügig früheren Durchbruchbeginn führt. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass bei der Berechnung von einer zu schnellen Kinetik des Adsorptionsvorgangs ausgegangen wird. Im Falle der Berücksichtigung der durch den DOC-Einfluss hervorgerufenen verringerten Adsorptionskapazität und des Herabsetzens des Porendiffusionskoeffizienten beschreibt die Durchbruchkurvensimulation im Gegensatz zum Zn-EDTA-Komplex den tatsächlichen Verlauf der Atrazin-Durchbruchskurve ziemlich gut. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass die Korrelation für die veränderten Freundlich-Parameter des Atrazins aus Isothermendaten stammt, die für Atrazin in DOC-haltigem Wasser aufgenommen wurden. Bei EDTA hingegen wurde die Korrelation benutzt, die allgemein für Säuren vorgeschlagen wird¹⁰¹.

6.1.5 Durchbruchskurve für Isoproturon in Karlsruher Leitungswasser

Um zu überprüfen, ob die bei Atrazin auftretende starke Beeinflussung der Durchbruchskurve durch die natürlichen Wasserinhaltsstoffe des verwendeten Wassers auch bei ähnlich gut adsorbierbaren Molekülen auftritt, wurde als weitere Verbindung mit einem hohen K-Wert für die Adsorption aus demineralisiertem Leitungswasser Isoproturon verwendet. Bei Isoproturon handelt es sich ebenfalls um ein Herbizid. Bei diesem Versuch wurde nur eine Durchbruchskurve für Isoproturon in Leitungswasser aufgenommen und diese mit den simulierten Durchbruchskurven für demineralisiertes Leitungswasser verglichen. Die drei Durchbruchskurven sind in Abbildung 6.13 zu sehen.

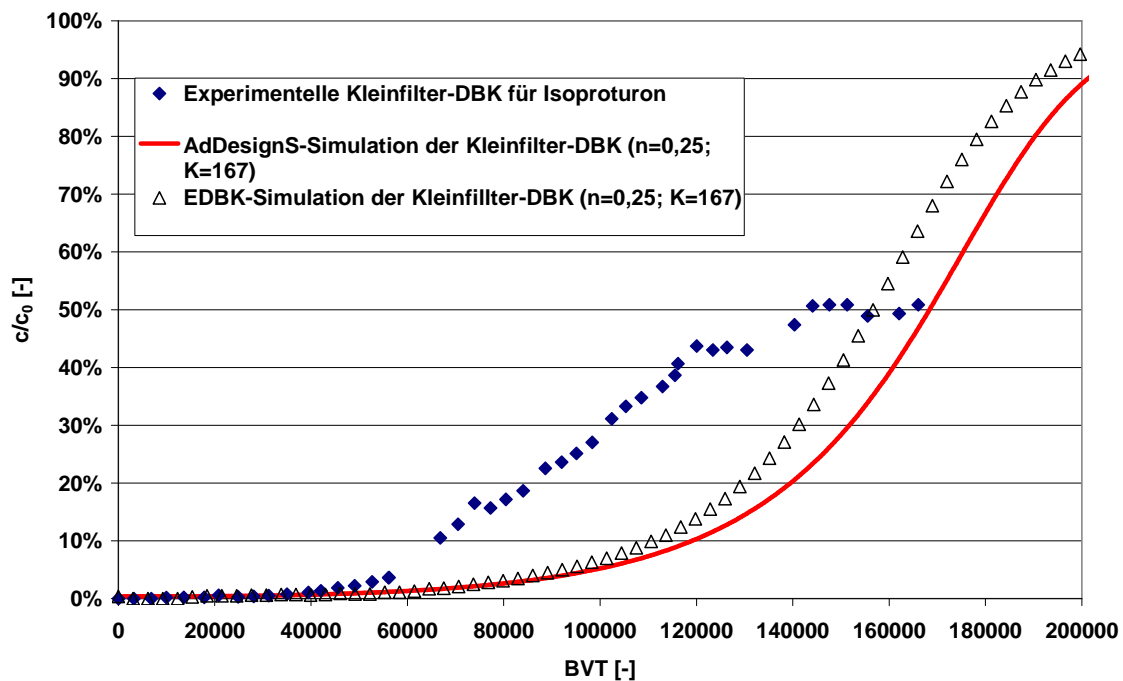


Abbildung 6.13: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Isoproturon nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter

Auf die Aufnahme einer Isoproturon-Durchbruchskurve aus demineralisiertem Leitungswasser wurde verzichtet, da durch die bisherigen Versuchsergebnisse gezeigt werden konnte, dass die Simulationen den Verlauf der experimentellen Durchbruchskurven in demineralisiertem Leitungswasser immer sehr gut

beschreiben und da die zu erwartende Versuchslaufzeit bis zu einem vollständigen Durchbruch aufgrund des hohen K-Werts sehr lange gewesen wäre.

Auch für Isoproturon stammte der für die Simulationen verwendete Freundlich-Parametersatz ($n=0,25$; $K=167$) aus der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Worch, Technische Universität Dresden. Die Diffusionskoeffizienten für die AdDesignS-Simulation mussten wiederum mit Hilfe von Daten aus dem EDBK-Programm berechnet werden.

Aufgrund des Verlaufs der drei Durchbruchskurven in Abbildung 6.13 lässt sich schliessen, dass es auch für Isoproturon bei der Verwendung von Karlsruher Leitungswasser zu einem im Vergleich zu Wasser ohne adsorbierbare DOC-Fractionen früheren Durchbruch kommt. Allerdings ist dieses Verhalten bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie bei Atrazin. Der Durchbruch erfolgt auch erst später, so wird im Ablauf 1% der Zulaufkonzentration erst nach über 35000 BVT, im Vergleich zu 16000 BVT für Atrazin, erreicht. Zumindest der Durchbruchbeginn wird von der Simulation noch recht gut vorausberechnet. Ab ungefähr 55000 BVT steigt die experimentelle jedoch deutlich stärker als die simulierten Durchbruchskurven an. Auffällig an der Kleinfilter-Durchbruchskurve ist, dass bei einer relativen Ablaufkonzentration von etwas über 40% (bei circa 120000 BVT) ein Quasi-Gleichgewicht, das für ungefähr 10000 BVT anhält, erreicht wird, bei dem die Konzentration im Filterablauf nicht weiter ansteigt. Danach nimmt die Ablaufkonzentration innerhalb von knapp 15000 BVT auf circa 50% zu und verharrt dort für über 20000 BVT bis zum Versuchsende.

6.2 Schlussfolgerungen aus der Methoden-Validierung

Durch die Kleinfiltertest-Durchbruchskurven für Substanzen mit bekanntem Verhalten in einem Aktivkohlefilter bei der Trinkwasseraufbereitung kann davon ausgegangen werden, dass die neu konzipierte Methode die kinetischen Vorgaben erfüllt. Die Durchbruchskurven zeigen nämlich keinen sofortigen Durchbruch und die Kleinfilter-Durchbruchskurven in demineralisiertem Wasser lassen sich durch simulierte Durchbruchskurven, die auf Isothermendaten aus Batch-Versuchen und auf Stofftransportmodellen für Filter beruhen, gut beschreiben. Dadurch sind die mit dem Kleinfilter aufgenommenen Durchbruchskurven plausibel. Bei den Versuchsdurchführungen zeigte sich, dass der Kleinfiltertest ohne technische Probleme (z.B. hoher

Druckverlust, Undichtigkeiten) und mit einem relativ geringen Aufwand betrieben werden kann. Um mit dem Kleinfiltertest Durchbruchskurven, die mit denen in Großfiltern vergleichbar sind, zu erhalten, musste Karlsruher Leitungswasser mit einem an Aktivkohle adsorbierbaren DOC-Anteil verwendet werden. Bei Versuchen mit demineralisiertem Leitungswasser kam es zu zum Teil sehr großen Abweichungen des Durchbruchkurvenverlaufs zwischen Klein- und Großfilter (EDTA, Atrazin, Isoproturon).

Durch den Vergleich von Kleinfiler-Durchbruchskurven, die nach der Standard-Methode (Karlsruher Leitungswasser; Zulaufkonzentration: 500 µg/l; Kleinfiler) aufgenommen wurden und simulierten Durchbruchskurven, bei deren Berechnung der DOC-Einfluss auf die Entfernungsleistung des organischen Einzelstoffs auf verschiedene Weisen berücksichtigt wurde, konnte gezeigt werden, dass die Simulationen nicht immer in der Lage sind, den Verlauf der experimentellen Durchbruchskurven korrekt zu beschreiben. Deshalb müssen bei Durchbruchskurven eines Mehrstoffgemischs (organischer Einzelstoff und natürliche Wasserinhaltsstoffe) die Simulationsergebnisse immer durch experimentelle Filterversuche überprüft werden. Damit ist die große Zeit- und Kosteneinsparung, die sich durch die alleinige Vorausberechnung von Durchbruchskurven ergeben würde, nicht mehr gegeben.

7 Das Kleinfilter-Bewertungskonzept

Die Validierung des Aktivkohle-Kleinfiltertests hat gezeigt, dass die entwickelte Methode grundsätzlich geeignet ist, für organische Einzelstoffe unter praxisnahen Bedingungen plausible Durchbruchkurven aufzunehmen, die ähnlich zu denen in Großfiltern sind. Für die Einstufung der organischen Substanzen in trinkwasserrelevante und nicht trinkwasserrelevante Stoffe muss jedoch ein Kriterium für die Beurteilung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen an Aktivkohle gefunden werden, das sich direkt aus den Untersuchungsergebnissen des Kleinfiltertests ableiten lässt. Es bietet sich an, eine definierte dimensionslose Konzentration nach einer definierten Versuchslaufzeit als Kriterium für die Entfernsbarkeit mit einem Wasserwerks-Aktivkohlefilter zu wählen. Zur Ableitung dieses Kriteriums sind in Abbildung 7.1 die Durchbruchkurven von 1,1,1-Trichlorethan, Zn-EDTA-Komplex, Trichlorethen, Atrazin und Isoproturon nach der Standard-Methode zusammen in einem Schaubild dargestellt.

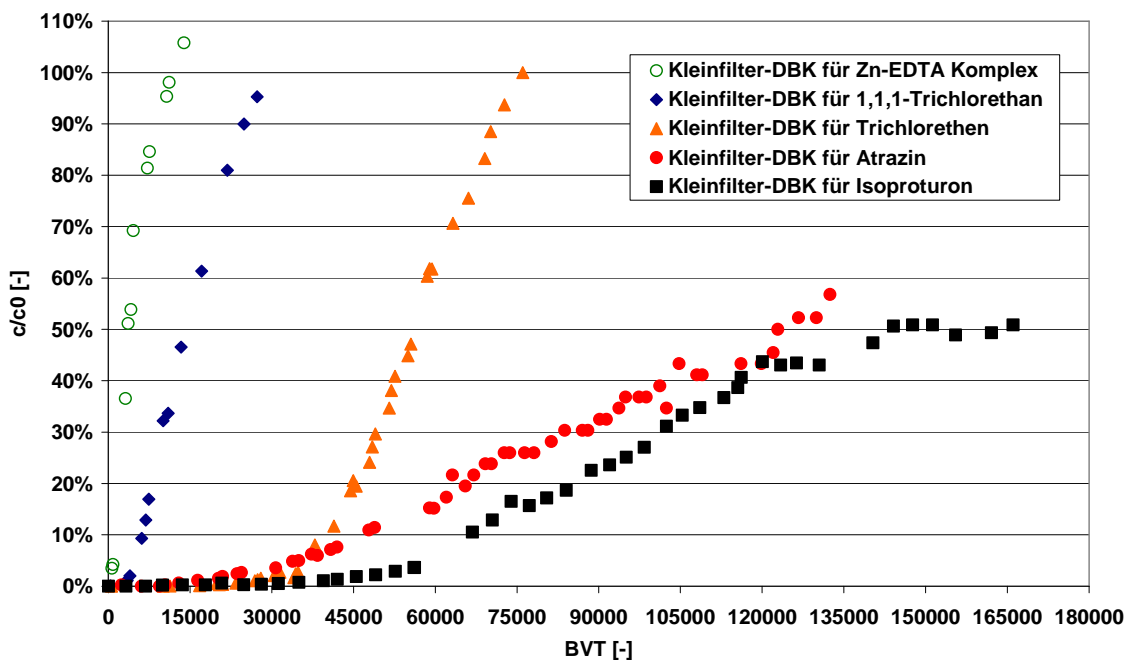


Abbildung 7.1: Nach der Standard-Methode aufgenommenen Kleinfilter-Durchbruchkurven von Substanzen, die zur Validierung des Kleinfiltertests eingesetzt wurden

Die Einstufung hinsichtlich der Entfernbarkeit bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle mit Hilfe des Aktivkohle-Kleinfiltertests muss so erfolgen, dass 1,1,1-Trichlorethan und der Zn-EDTA-Komplex als trinkwasserrelevant und Trichlorethen, Atrazin und Isoproturon als nicht trinkwasserrelevant eingestuft werden.

Dabei muss das Kriterium so gewählt werden, dass die Grenze der Ablaufkonzentration für alle untersuchten Substanzen mit der jeweiligen Analysenmethode sicher bestimmt werden kann. Da zum Beispiel bei der Analysenmethode Ionenchromatographie mit anschließender Leitfähigkeitsmessung die Bestimmungsgrenze für manche Substanzen (z.B. Oxalsäure) 20 µg/l beträgt (4% des Filterzulaufs bei $c_0=500$ µg/l) und die Grenze für die Ablaufkonzentration über der Bestimmungsgrenze liegen sollte, wurde eine **dimensionslose Ablaufkonzentration von 10% als Grenze** gewählt.

Bei der Wahl der Grenze für die Filterlaufzeit ist der Wunsch nach einer möglichst kurzen Versuchslaufzeit, die auch für die Einstufung in trinkwasser- und nicht trinkwasserrelevante Stoffe bei Großfiltern eingesetzt werden kann, zu berücksichtigen. Die **Grenze für die dimensionslose Versuchslaufzeit** wird bei **15000 BVT** gesetzt, da dann der Versuch mit einer Füllung des Vorratsgefäßes innerhalb einer Arbeitswoche (4,3 Tage) durchgeführt werden kann. Zudem entsprechen im Aktivkohle-Kleinfiltertest 15000 BVT etwas mehr als 30 m³ aufbereitetes Wasser pro Kilogramm eingesetzter Aktivkohle, ein Wert, der von Haist-Gulde et al. als untere Grenze für die wirtschaftlichen Entfernbarkeit eines organischen Einzelstoffs mittels eines Wasserwerk-Aktivkohlefilters festgelegt wurde⁷⁵.

Wendet man das Kriterium eines 10%igen Durchbruchs nach 15000 BVT auf die Stoffe 1,1,1-Trichlorethan, Zn-EDTA-Komplex, Trichlorethen, Atrazin und Isoproturon an, entspricht die Einstufung in trinkwasserrelevante und nicht-trinkwasserrelevante Stoffe genau den Erfahrungen mit diesen Substanzen in Wasserwerksfiltern. EDTA und 1,1,1-Trichlorethan sind trinkwasserrelevant, während hingegen Trichlorethen, Atrazin und Isoproturon mit Aktivkohlefiltern aus dem Wasser entfernt werden können.

Da die beiden Grenzen für das Entfernbarkeits-Kriterium aus rein empirischen Überlegungen heraus gewählt wurden, müssen die Einstufungen von Substanzen, die sehr nahe am Kriterium liegen, kritisch hinterfragt werden. Jedoch wird dieser Fall nur sehr selten auftreten, da durch die bisherigen Versuchsergebnisse gezeigt

werden konnte, dass sogar zwischen schlecht (1,1,1-Trichlorethan) und mäßig (Trichlorethen) zu entfernenden Substanzen mit dem Aktivkohle-Kleinfilter und dem dazugehörigen Bewertungskonzept eine klare Trennung möglich ist.

In Abbildung 7.2 ist die Vorgehensweise bei der Einstufung eines organischen Einzelstoffes hinsichtlich der Entfernbarkeit bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohlefiltration als Fließschema dargestellt.

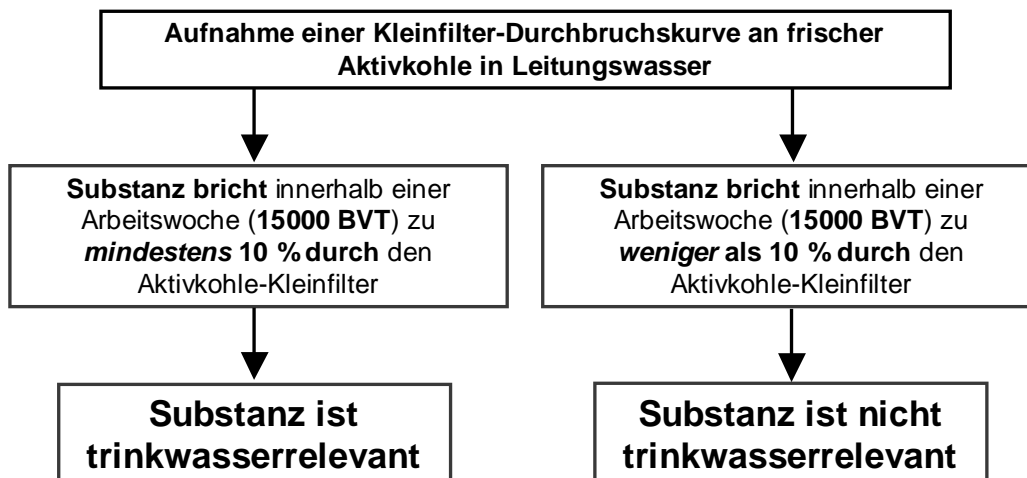


Abbildung 7.2: Vorgehensweise bei der Einstufung der Entfernbarkeit eines organischen Einzelstoffes mittels Aktivkohlefiltration durch die Anwendung des Aktivkohle-Kleinfiltertests und des dazugehörigen Bewertungskonzepts

8 Anwendung des Kleinfilter-Bewertungskonzepts

Nachdem mit dem neu vorgestellten Aktivkohle-Kleinfiltertest und dem dazugehörigen Bewertungskonzept bisher nur Substanzen untersucht wurden, deren Entfernbarkeit in Wasserwerken mittels Aktivkohlefiltration schon hinreichend bekannt war, sollen in diesem Kapitel organische Einzelstoffe, deren Trinkwasserrelevanz bisher nicht oder nur unzureichend bekannt war, eingestuft werden.

8.1 MTBE

Zuerst wurde das Benzinadditiv MTBE auf seine Entfernbarkeit in einem Aktivkohlefilter hin untersucht. Wie aus Tabelle 4.3 zu entnehmen ist, sind die Freundlich-Parameter für MTBE sehr niedrig. Daher ist davon auszugehen, dass MTBE mit einem Aktivkohlefilter nur schlecht zurückgehalten werden kann. Um zu überprüfen, ob die Natriumazid-Zugabe einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von nicht-ionischen Sorptiven hat, wurde zusätzlich eine MTBE-Durchbruchskurve nach der Standard-Methode allerdings ohne Natriumazid-Zugabe aufgenommen. Die beiden MTBE-Durchbruchskurven sind in Abbildung 8.1 dargestellt.

Die Vermutung, dass MTBE zu den trinkwasserrelevanten Stoffen zu zählen ist, kann durch den Aktivkohle-Kleinfiltertest bestätigt werden. Der Stoff bricht nach weniger als 10000 behandelten Bettvolumina vollständig durch und erfüllt somit das Kriterium des Bewertungskonzepts für die Trinkwasserrelevanz. Auch zeigt sich, dass die Zugabe von Natriumazid zum Wasser keinen Einfluss auf die MTBE-Durchbruchskurve hat.

Zusätzlich sollte für MTBE auch untersucht werden, ob der DOC-Gehalt der verwendeten Matrix einen Einfluss auf den Verlauf der Durchbruchskurve hat. Die Durchbruchskurven für verschiedene Wässer sind in Abbildung 8.2 abgebildet. Die physikalisch-chemischen Kenndaten der verwendeten Wässer sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Durch den Vergleich der Durchbruchskurven von MTBE in verschiedenen Matrices zeigt sich, dass der Verlauf der Kurve im Rahmen der Messgenauigkeit nur geringfügig durch den DOC-Gehalt des verwendeten Wassers beeinflusst wird.

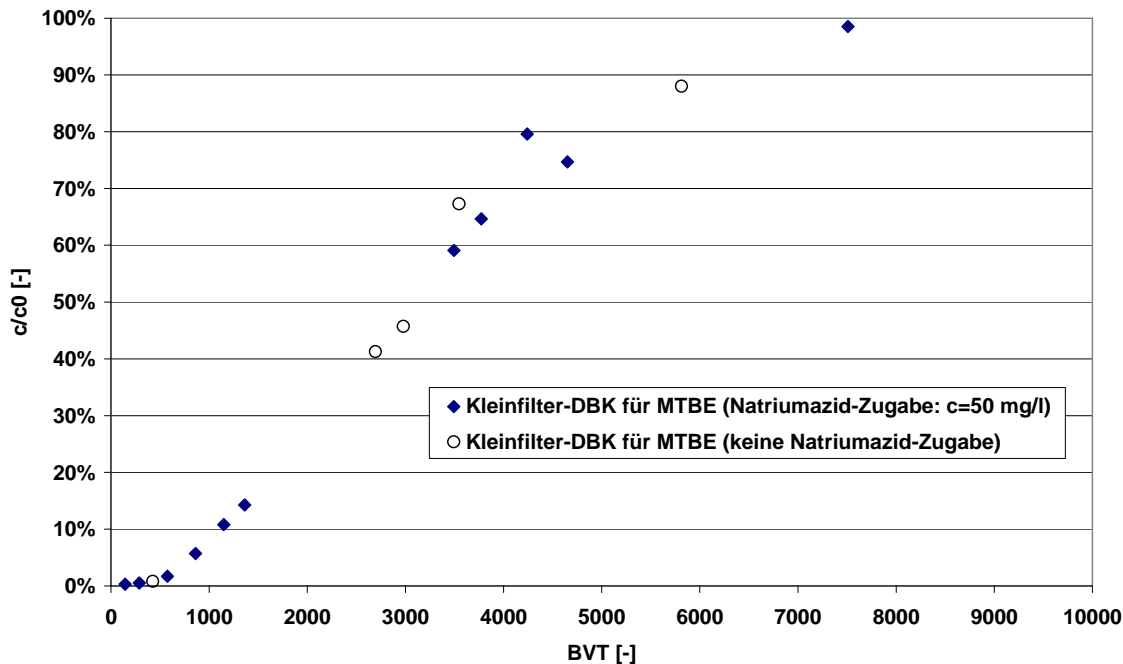


Abbildung 8.1: Kleinfilter-Durchbruchskurven für MTBE nach der Standard-Methode und ohne Natriumazid-Zugabe

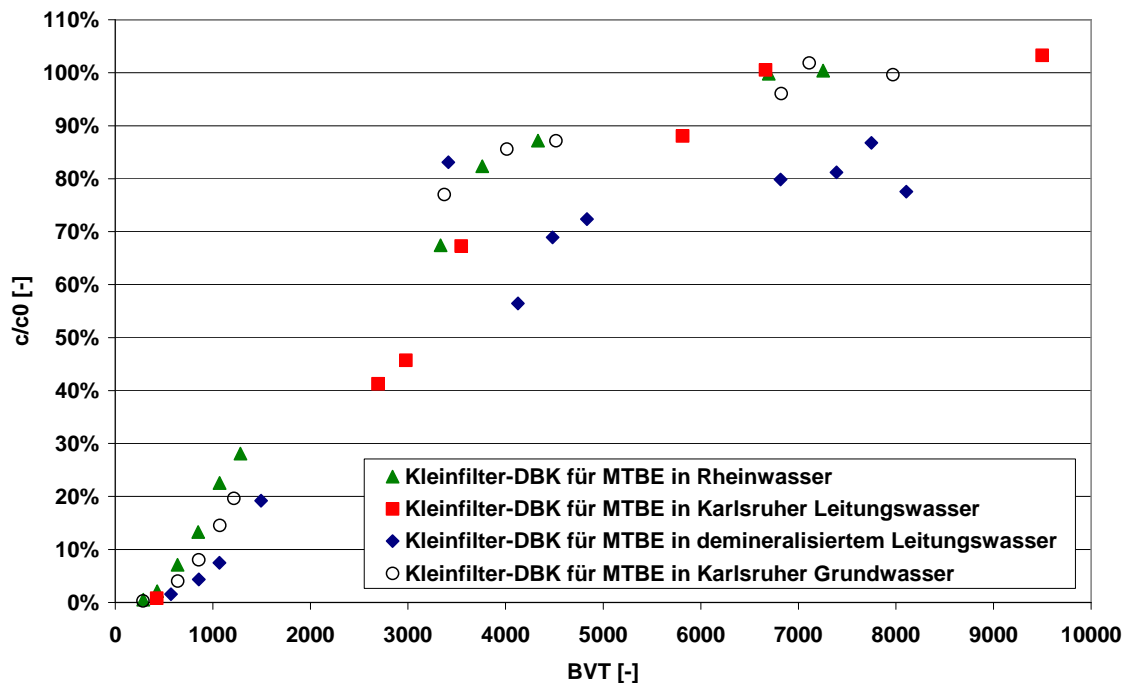


Abbildung 8.2: Kleinfilter-Durchbruchskurven von MTBE in Rheinwasser, Karlsruher Leitungswasser, demineralisiertem Leitungswasser und Karlsruher Grundwasser im Vergleich

8.2 ETBE

Da MTBE in den letzten Jahren als persistente Verbindung vermehrt in der Umwelt nachgewiesen wurde^{164;165}, wird derzeit ein Ersatz dieses Stoffes im Kraftstoff durch ETBE diskutiert¹⁶⁶. Da für ETBE in der Literatur bisher keine Daten zur Adsorbierbarkeit vorliegen, wurde zum ersten Mal die Einstufung der Entfernbarkeit eines organischen Einzelstoffes alleine anhand des Ergebnisses aus dem Aktivkohle-Kleinfiltertest vorgenommen. Die für ETBE aufgenommene Durchbruchskurve ist in Abbildung 8.3 zu ersehen.

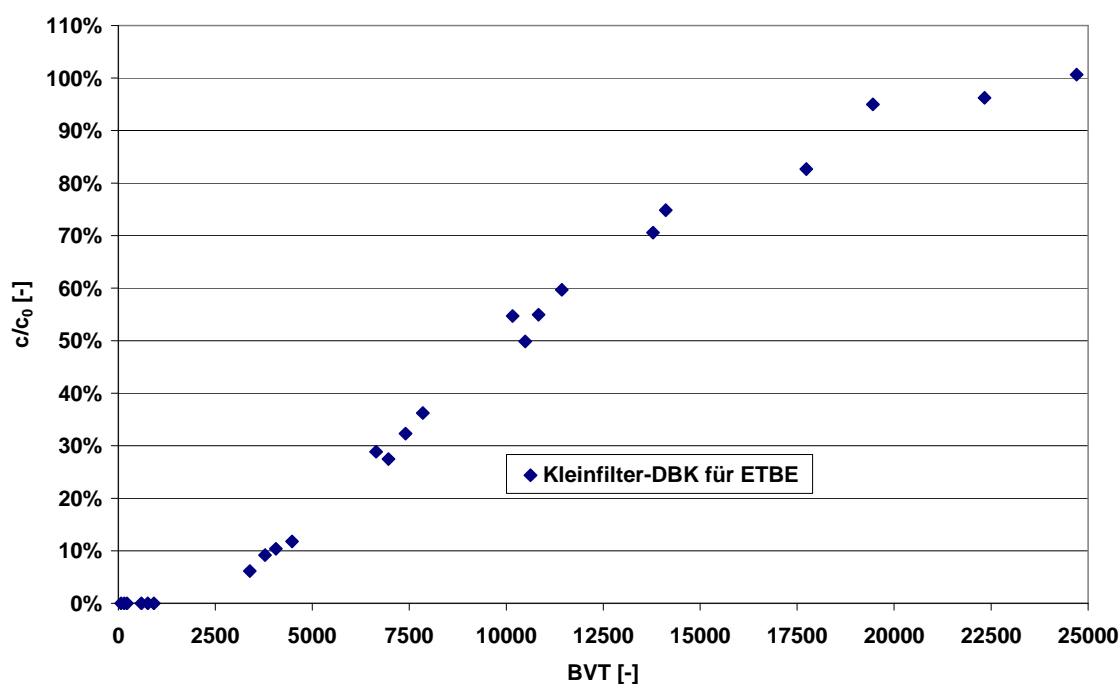


Abbildung 8.3: Kleinfilter-Durchbruchskurve für ETBE nach der Standard-Methode

Wendet man das Kleinfilter-Bewertungskonzept auf die ETBE-Durchbruchskurve an, wird ETBE in die Kategorie der trinkwasserrelevanten Stoffe eingeordnet, da nach einer Filterlaufzeit von 15000 BVT über 74% der Zulaufkonzentration im Filterablauf analytisch nachgewiesen werden konnten. Der Verlauf der Durchbruchskurve und das Einstufungs-Ergebnis sind plausibel, da ETBE sehr ähnlich wie MTBE aufgebaut ist, aber der in der Literatur gefundene Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient für ETBE ($\log K_{OW}=1,74^{166}$) etwas höher ist als der für MTBE ($\log K_{OW}=1,24^{166}$). Daraus lässt sich für ETBE eine geringere Polarität im Vergleich zu MTBE ableiten, die durch

die längere Kohlenstoff-Kette des Ethers bedingt ist. Die geringere Polarität bringt eine leichte Verbesserung der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle mit sich.

8.3 Amidotrizoesäure

Geht man von den Freundlich-Parametern ($n=0,39$; $K=146$) aus, die aus einer Isotherme in demineralisiertem Leitungswasser ermittelt wurden¹²³, müsste das iodierter ionische Röntgenkontrastmittel (RKM) Amidotrizoesäure eine organische Substanz sein, die durch den Aktivkohle-Adsorber eines Wasserwerks sicher zu entfernen ist. Der Verlauf der Kleinfilter-Durchbruchskurve für Amidotrizoesäure ist in Abbildung 8.4 wiedergegeben. Darin ist auch die EDBK-Simulation (Simulationen siehe auch Kapitel 2.2.5.4) für ein Einzelstoffsystem mit Freundlich-Parametern abgebildet, die für die Adsorption in demineralisiertem Leitungswasser ermittelt wurden.

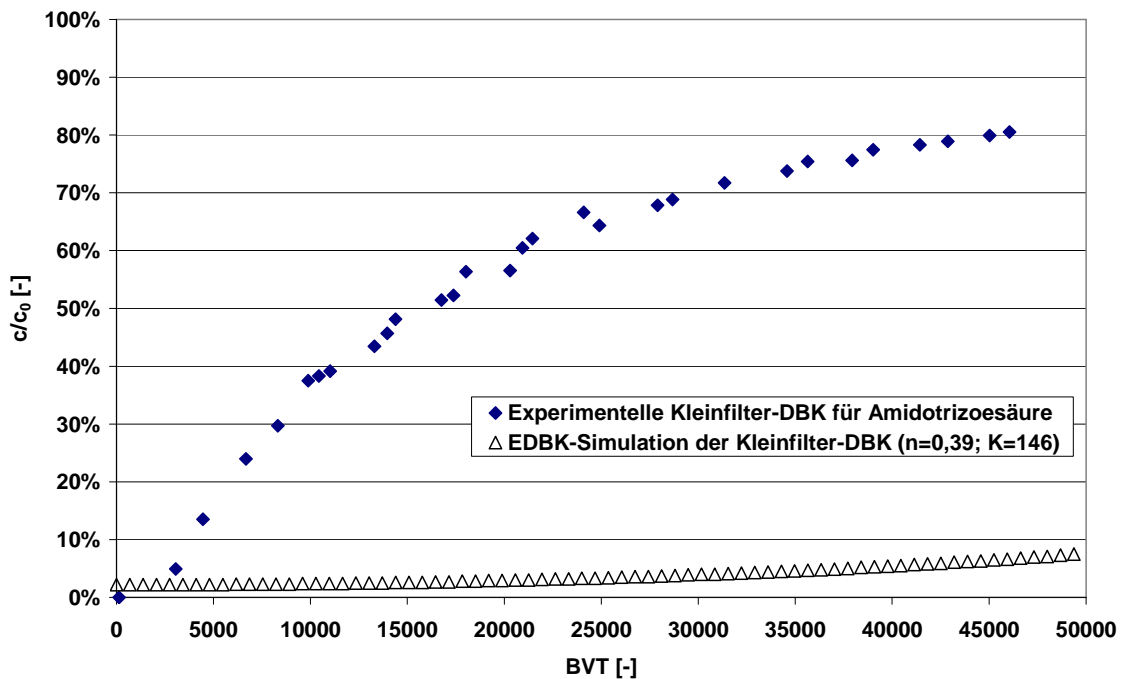


Abbildung 8.4: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Amidotrizoesäure nach der Standard-Methode mit simulierter Durchbruchskurve für den Kleinfilter

Entgegen den Schlussfolgerungen aus dem hohen K-Wert und der Vorhersage durch die Durchbruchkurven-Simulation einer Einzelstoff-Adsorption, ist Amidotrizoesäure durch die Kleinfilter-Durchbruchskurve klar als trinkwasserrelevanter Stoff einzustufen. Auch hier führt die Konkurrenz mit den natürlichen Wasserinhaltsstoffen und/oder der höhere pH-Wert des Leitungswassers also zu einer deutlich schlechteren Entfernbarkeit als dies aufgrund der Daten in demineralisiertem Leitungswasser zu erwarten gewesen wäre. Die Einstufung mit dem Kleinfiltertest deckt sich mit den Erfahrungen für Aktivkohlefilter in Wasserwerken¹²³. Die Verschiebung des Durchbruchbeginns hin zu kürzeren Laufzeiten ist ausgeprägter, als das für Atrazin zu beobachten ist. Es fällt weiterhin auf, dass der Verlauf der Durchbruchskurve für Amidotrizoesäure mit fortschreitender Versuchslaufzeit immer mehr abflacht.

8.4 Iopamidol

Nachdem für das iodierter ionische RKM Amidotrizoesäure ähnliche Effekte für den Einfluss des DOC auf den Durchbruchkurven-Verlauf wie für Atrazin und EDTA feststellbar waren, wurde das iodierter nicht-ionische RKM Iopamidol untersucht. Da für Iopamidol keine Freundlich-Parameter in der Literatur gefunden wurden, ist im Rahmen dieser Arbeit eine Isotherme in demineralisiertem Leitungswasser aufgenommen worden. Diese ist im Anhang C abgebildet. Der ermittelte K-Wert von 119 lässt auf eine gute Adsorbierbarkeit des Sorptivs schließen. Durch die Erkenntnisse aus dem Verlauf der Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol sollte geklärt werden, ob die beobachtete starke Verschiebung des Durchbruchkurvenbeginns hin zu kürzeren Laufzeiten bei Amidotrizoesäure alleine auf deren ionischem Charakter beruht oder ob auch für iodierter nicht-ionische RKM ein vergleichbarer Effekt auftritt.

In Abbildung 8.5 ist die experimentelle Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol im Vergleich zu den simulierten Durchbruchkurven der beiden Programme EDBK und AdDesignS für ein Einzelstoffsystem wiedergegeben.

Auch Iopamidol ist aufgrund der Kleinfilter-Durchbruchskurve im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der Simulation als trinkwasserrelevante Substanz einzustufen. Es kommt zu einer sehr starken Verschiebung des Durchbruchbeginns hin zu kurzen Laufzeiten. Wie für Amidotrizoesäure ist diese Einstufung auf Aktivkohleadsorber in

Wasserwerken übertragbar¹²³. Genau wie für Amidotrizoesäure flacht die Kurve für Iopamidol mit fortschreitender Versuchslaufzeit ab.

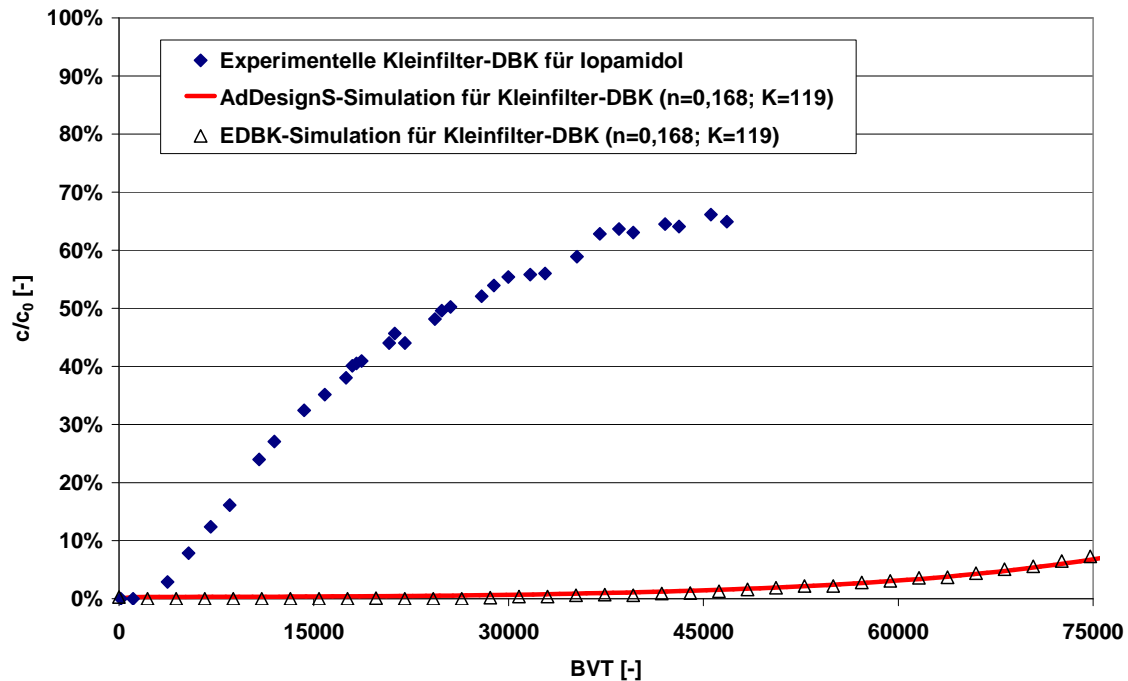


Abbildung 8.5: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter

Nach den Erfahrungen mit EDTA sollte auch für Iopamidol mit Hilfe des Adsorptionsprogramms AdDesignS versucht werden, die experimentelle Durchbruchskurve entweder durch eine Anpassung der Freundlich-Parameter und unter Berücksichtigung der verminderten Porendiffusion oder durch die Simulation einer Konkurrenzadsorption, die auf den Ergebnissen der schon vorher verwendeten Adsorptionsanalyse basiert, zu beschreiben. Parallel dazu wurde, genau wie für EDTA, eine Iopamidol-Isotherme in Karlsruher Leitungswasser aufgenommen, daraus die Freundlich-Parameter ermittelt und mit diesen Parametern eine Einzelstoff-Durchbruchskurve mit dem EDBK-Programm simuliert. Die experimentell bestimmte Isotherme ist ebenfalls im Anhang C abgebildet. Die drei simulierten Durchbruchskurven im Vergleich mit der Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol, die nach der Standard-Methode aufgenommen wurde, sind in Abbildung 8.6 dargestellt.

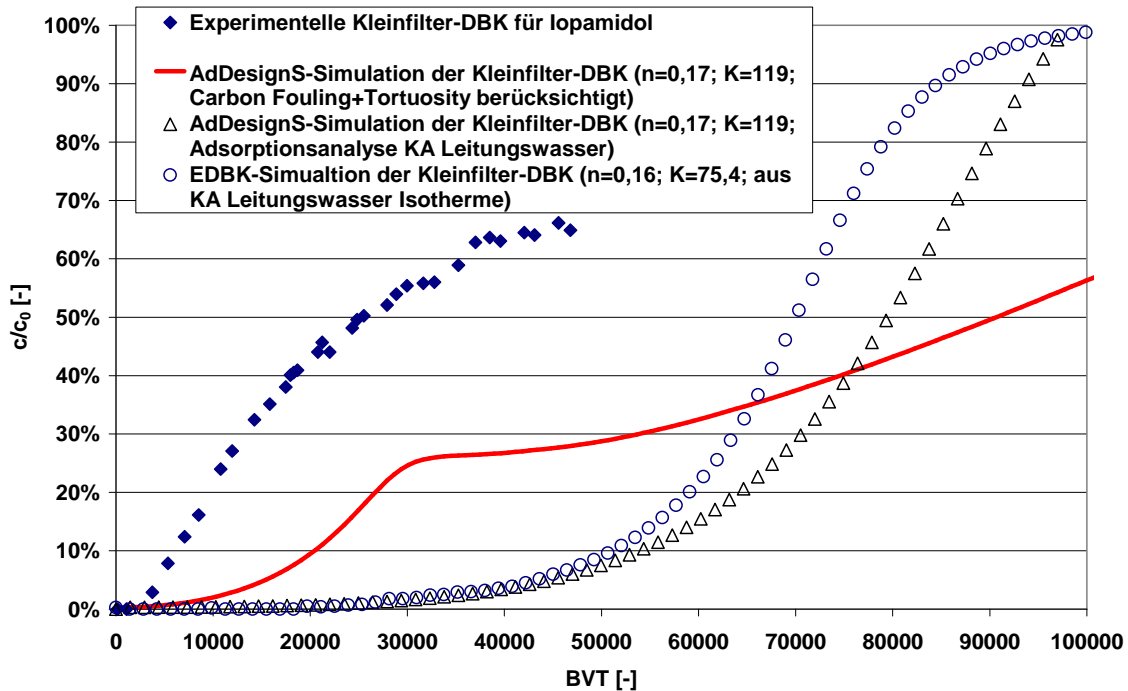


Abbildung 8.6: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter

Aus dem Schaubild geht hervor, dass keine der drei simulierten Durchbruchskurven den Verlauf der experimentellen Durchbruchskurve beschreiben kann. Am besten gelingt das noch der Simulation, die das carbon fouling durch eine Anpassung der Freundlich-Parameter (hier Korrelation für Aromaten verwendet) und die Verminderung der Porendiffusion berücksichtigt. Eine wichtige Erkenntnis aus diesem Versuch ist auch, dass der Verlauf der Iopamidol-Kleinfilter-Durchbruchskurve nach der Standard-Methode nicht durch eine Einzelstoff-Adsorptionssimulation mit Freundlich-Parametern aus einer Isotherme beschrieben werden kann, die in DOC-haltigem Wasser aufgenommen wurde. Dadurch kann auch für diese Methode ausgeschlossen werden, dass sie die Verläufe experimenteller Durchbruchskurven von organischen Einzelstoffen immer richtig beschreibt. Dass die verwendete Adsorptionsanalyse, die bereits vor einigen Jahren für das Karlsruher Leitungswasser erstellt wurde, die experimentelle Durchbruchskurve nicht beschreiben kann, könnte durch eine Änderung der DOC-Zusammensetzung im Laufe der Zeit begründet sein. Da die Durchführung einer Adsorptionsanalyse allerdings sehr

zeitaufwändig ist und für diese Arbeit nur einen Nebenaspekt darstellt, wurde auf eine neue Adsorptionsanalyse verzichtet.

Abschließend musste noch die Frage geklärt werden, ob der frühe Durchbruch von Iopamidol im Kleinfilter tatsächlich durch den adsorbierbaren Teil des DOC bedingt ist. Zu diesem Zweck wurde eine Kleinfilter-Durchbruchskurve in demineralisiertem Leitungswasser aufgenommen und mit den beiden Einzelstoffsystem-Simulationen verglichen. Die Verläufe der drei Durchbruchskurven sind aus Abbildung 8.7 zu ersehen.

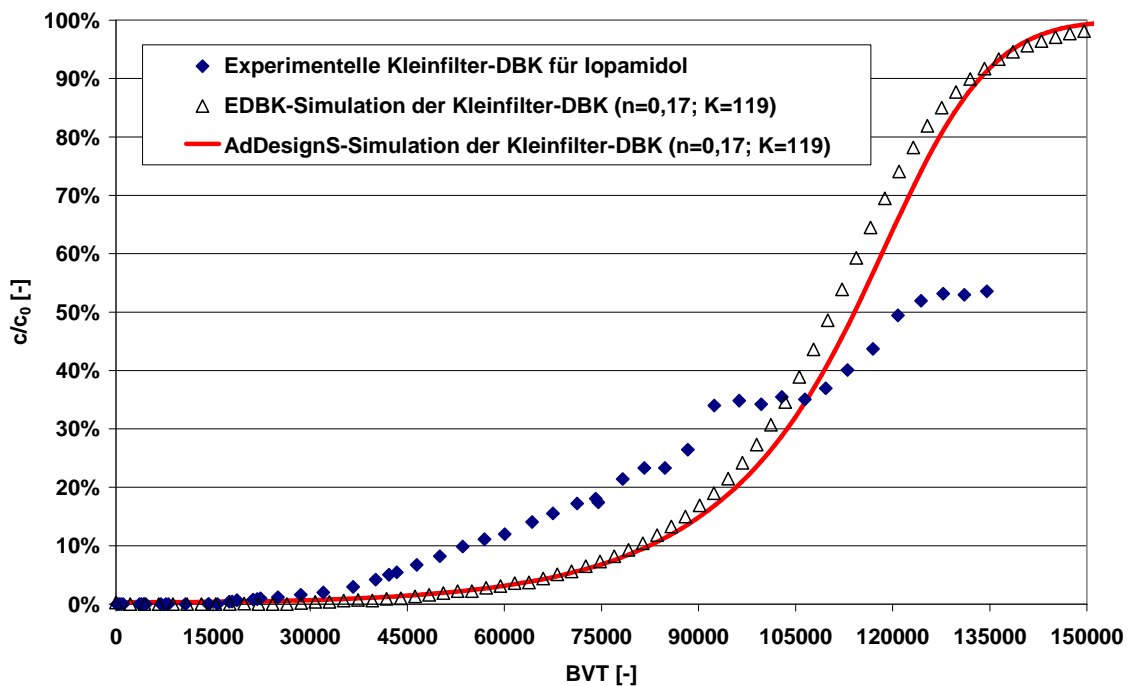


Abbildung 8.7: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol in demineralisiertem Leitungswasser mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter

Es zeigt sich, dass der Durchbruchbeginn in demineralisiertem Leitungswasser deutlich später liegt als in Karlsruher Leitungswasser und dass der Verlauf der Kurve annähernd durch die beiden Adsorptions-Simulationen beschrieben wird. Der Grund für die Abweichung zwischen den simulierten Durchbruchskurven und den experimentellen Datenpunkten könnten die in den Berechnungen als zu gut angenommen kinetischen Verhältnisse sein. Aufgrund des deutlich späteren Durchbruchbeginns in demineralisiertem Wasser im Vergleich zu Karlsruher Leitungs-

wasser kann angenommen werden, dass der frühe Durchbruch der beiden RKM alleine auf die Anwesenheit von adsorbierbarem DOC im Wasser zurückzuführen ist.

8.5 Nitrobenzol

Mit Nitrobenzol sollte ein organischer Einzelstoff untersucht werden, der in den letzten Jahren häufig zur Bewertung von Aktivkohle eingesetzt wurde¹⁶⁷. Nitrobenzol hat bei Isothermen aus demineralisiertem Wasser an frischer Aktivkohle K-Werte zwischen 150 und 200 und ist somit gut adsorbierbar. Da die Kleinfilter-Durchbruchskurve für Nitrobenzol in Karlsruher Leitungswasser aufgenommen wurde, lag die Vermutung nahe, dass es wie bei anderen gut adsorbierbaren Substanzen (z.B. Atrazin) auch bei Nitrobenzol durch den DOC-Einfluss zu einem verfrühten Durchbruchbeginn kommen sollte. Abbildung 8.8 zeigt den Verlauf der Nitrobenzol-Kleinfilter-Durchbruchskurve im Vergleich zum simulierten Kurvenverlauf des EDBK-Programms, der auf Freundlich-Parametern aus demineralisiertem Leitungswasser beruht.

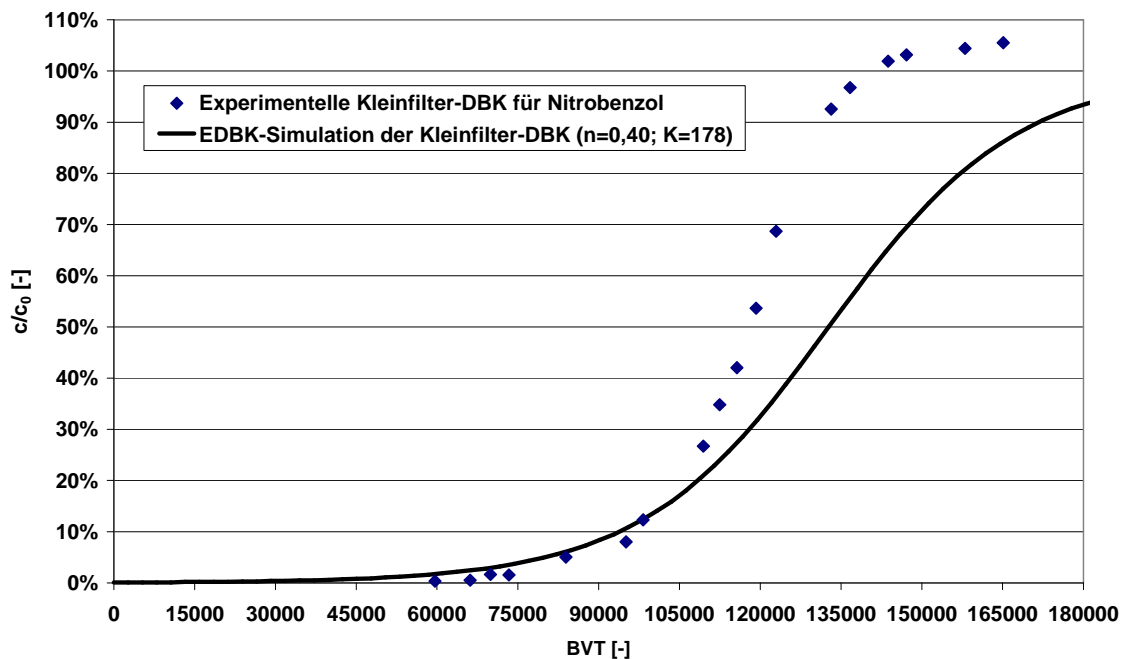


Abbildung 8.8: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Nitrobenzol nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter

Aus dem Schaubild geht hervor, dass der Verlauf der simulierten Einzelstoff-Durchbruchskurve, die aus Freundlich-Parametern aus demineralisiertem Wasser berechnet wurde, den Verlauf der experimentellen Durchbruchskurve in Karlsruher Leitungswasser recht gut beschreibt. Durch einen Vergleich der Gleichgewichtsbeladung aus dem Isothermenversuch und der Berechnung der Beladung der Aktivkohle im Kleinfiltertest zeigt sich, dass die Beladung des Sorbens im Aktivkohle-Kleinfilter knapp 88% der Gleichgewichtsbeladung erreicht. Berücksichtigt man ausserdem die Ungenauigkeit der Analysenmethode von circa 10%, liegen die Werte sehr nahe beieinander. Aus beiden Punkten kann man schliessen, dass im Gegensatz zu anderen, aus demineralisiertem Wasser heraus gut adsorbierbaren Stoffen (Atrazin, Isoproturon, EDTA, iodierter RKM) Nitrobenzol durch den adsorbierbaren Anteil des DOC der verwendeten Matrix innerhalb der Messgenauigkeit der Analysenmethode nur geringfügig beeinflusst wird.

Sowohl durch die simulierte als auch durch die experimentelle Durchbruchskurve wird Nitrobenzol mit dem Kleinfilter-Bewertungskonzept als nicht-trinkwasser-relevante Substanz eingestuft.

8.6 Oxalsäure

Aufgrund des starken Einflusses des DOC-Gehalts auf die Entfernbarkeit von EDTA im Aktivkohle-Kleinfiltertest sollte eine weitere Substanz mit vergleichbaren Eigenschaften, das heißt eine ionische, hydrophile Verbindung, untersucht werden. Aus diesem Grund wurden verschiedene Durchbruchskurven mit Oxalsäure aufgenommen. Oxalsäure ist die kleinste zweiwertige Carbonsäure und geht zum Beispiel mit Calcium einen sehr stabilen Komplex ein¹⁶⁸. In Abbildung 8.9 sind die normierten Kleinfilter-Ablaufkonzentrationen von Oxalsäure einmal in Karlsruher Leitungswasser und einmal in demineralisiertem Leitungswasser abgebildet.

Wie aus dem Schaubild zu erkennen ist, fällt der Effekt des adsorbierbaren DOC-Anteils der verwendeten Matrix auf den Durchbruchbeginn noch deutlich stärker aus, als das für EDTA der Fall war. Während im demineralisierten Wasser nach über 23000 BVT die normierte Ablaufkonzentration immer noch kleiner 4% (analytische Bestimmungsgrenze für Oxalsäure: 20 µg/l) ist, ist Oxalsäure in Karlsruher Leitungswasser nach weniger als 25 BVT (10 Minuten) komplett durch den Filter gebrochen. Durch diese extrem kurze Laufzeit bis zum vollständigen Substanz-Durchbruch ist es

so gut wie ausgeschlossen, dass der Effekt durch eine Vorbeladung der Aktivkohle mit dem adsorbierbaren Anteil des DOC erklärt werden kann.

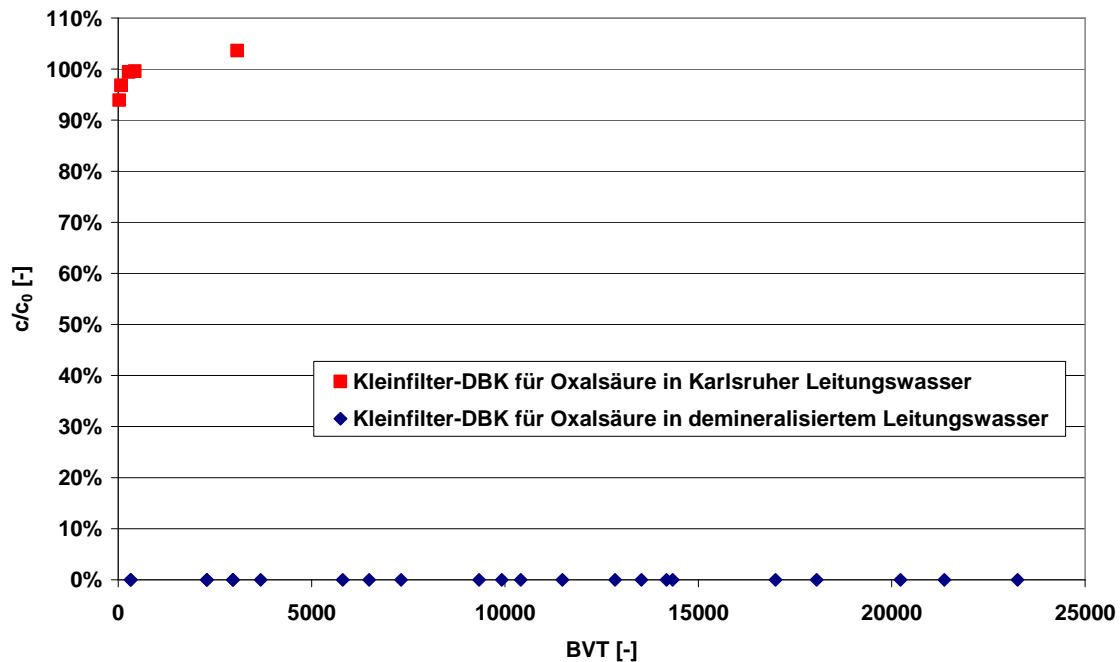


Abbildung 8.9: Kleinfilter-Durchbruchskurven von Oxalsäure nach der Standard-Methode und bei Verwendung von demineralisiertem Leitungswasser (ohne Natriumazid-Zugabe) im Vergleich

Um diese Aussage zu bestätigen, wurden zwei Durchbruchskurven mit vorbeladener Aktivkohle aufgenommen. Die Aktivkohlen wurden dabei auf zwei unterschiedliche Weisen vorbeladen. Für die erste Durchbruchskurve wurde der Aktivkohle-Kleinfilter 3 Stunden und 20 Minuten mit einer Oxalsäure-Lösung, die in Karlsruher Leitungswasser ($c_0=346 \mu\text{g/l}$) gelöst vorlag, betrieben. Beim zweiten Versuch wurde der Kleinfilter für 3 Stunden nur mit Karlsruher Leitungswasser beladen. Danach wurde in beiden Versuchen eine Oxalsäure-Lösung in demineralisiertem Leitungswasser über die vorbeladenen Kleinfilter gepumpt. Die so erzeugten Durchbruchskurven sind in Abbildung 8.10 dargestellt.

Das Ergebnis für die Kleinfilter-Durchbruchskurve an der nur mit Karlsruher Leitungswasser vorbeladenen Aktivkohle scheint die Aussage zu bestätigen, dass die Nicht-Entfernbarkeit von Oxalsäure in Leitungswasser nicht durch eine DOC-Vorbeladung verursacht wird.

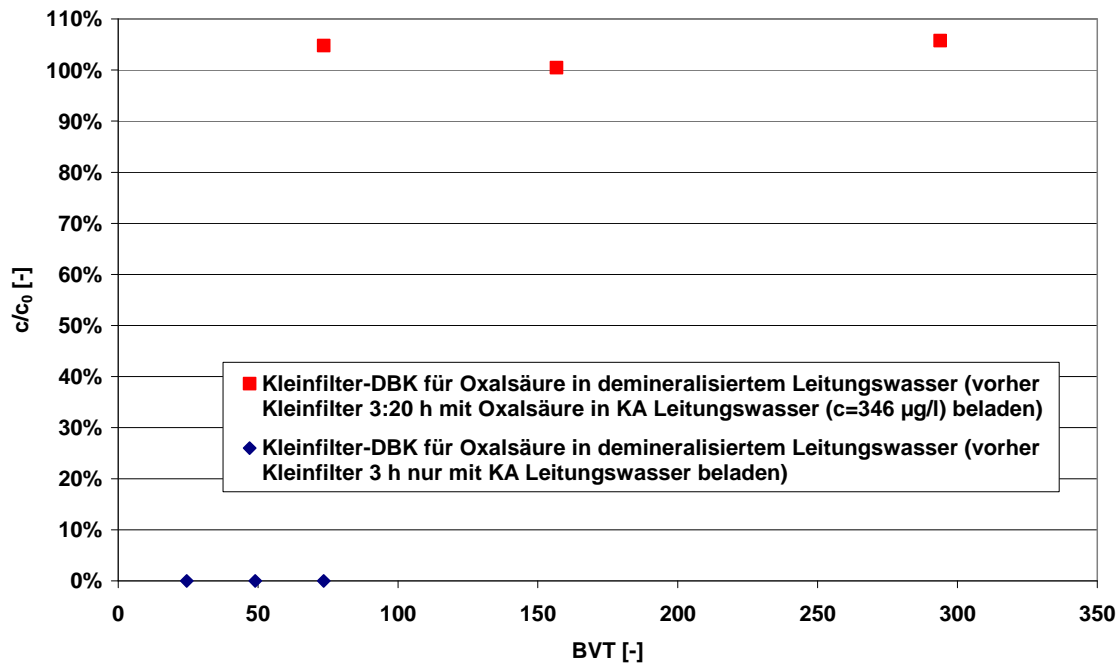


Abbildung 8.10: Kleinfilter-Durchbruchskurven von Oxalsäure in demineralisiertem Leitungswasser (ohne Natriumazid-Zugabe) an unterschiedlich vorbeladenen Aktivkohlen im Vergleich

Im Widerspruch dazu steht das Ergebnis des Versuchs, der mit einer Oxalsäure-Lösung in Karlsruher Leitungswasser vorbeladen wurde. Denn hier liegt bei einem Wechsel zur Oxalsäure-Lösung in demineralisiertem Leitungswasser keinerlei Restkapazität für den organischen Einzelstoff mehr vor. Betrachtet man das Ergebnis isoliert, wäre eine Verstopfung der Aktivkohle-Poren durch ausgefallenes Calciumoxalat während der über dreistündigen Vorbeladungsphase plausibel. In Kombination aber mit dem Ergebnis für die Durchbruchskurve der Oxalsäure in Karlsruher Leitungswasser an frischer Aktivkohle (siehe Abbildung 8.9) kann diese These nicht aufrecht erhalten werden. Denn auch hier bricht die Oxalsäure sofort durch den Filter durch. Würde es zu einem Ausfall des Calcium-Oxalat-Komplexes an der Aktivkohle-Oberfläche kommen, müsste die Ablaufkonzentration der Oxalsäure zu Versuchsbeginn deutlich unter 100% liegen.

Es gibt zwei weitere mögliche Erklärungen für die Nicht-Entfernbarkeit aus Leitungswasser. Entweder bildet die Oxalsäure mit dem nicht adsorbierbaren Anteil des DOC Assoziat, die nicht in der Lage sind, an die Aktivkohle zu adsorbieren, oder aber der

Calcium-Oxalat-Komplex, der sich im Leitungswasser ausbildet, kann aufgrund seiner physikochemischen Eigenschaften nicht an die Aktivkohle des Kleinfilters adsorbiert werden. Dies könnte durch den höheren pH-Wert des Leitungswassers im Vergleich zum demineralisierten Wasser und den daraus resultierenden veränderten elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Sorptiv und Aktivkohleoberfläche bedingt sein. Allerdings können beide Hypothesen nicht den sofortigen Durchbruch von Oxalsäure in demineralisiertem Leitungswasser in einem Aktivkohlefilter erklären, der mit Oxalsäure in Karlsruher Leitungswasser vorbeladen wurde.

Es bleibt festzuhalten, dass Oxalsäure, genau wie EDTA, in demineralisiertem Wasser als mit einem Aktivkohle-Filter gut zu entfernende Substanz, hingegen in Karlsruher Leitungswasser als trinkwasserrelevant einzustufen ist.

8.7 Schlussfolgerungen

Durch den Aktivkohle-Kleinfiltertest, der nach der Standard-Methode durchgeführt wird, ist man mit dem Kleinfilter-Bewertungskonzept in der Lage, organische Einzelstoffe unter wasserwerksnahen Bedingungen in trinkwasserrelevante und nicht-trinkwasserrelevante Stoffe einzustufen.

Für Durchbruchkurven von Substanzen, deren Entfernbarkeit bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle nicht bekannt ist und die im Rahmen dieser Arbeit mit dem Aktivkohle-Kleinfiltertest aufgenommen wurden, lässt sich kein einheitlicher Trend für den Einfluss des adsorbierbaren Anteils des DOC der verwendeten Matrix auf den Verlauf der Durchbruchkurven der organischen Einzelstoffe ableiten. Die Entfernbarkeit mancher Substanzen wird sehr deutlich durch einen adsorbierbaren DOC-Anteil negativ beeinflusst, während sich bei anderen die Durchbruchkurven in demineralisiertem und in Karlsruher Leitungswasser kaum beziehungsweise gar nicht unterscheiden. Der Grund für den auftretenden DOC-Einfluss kann dabei nicht an den physikochemischen Eigenschaften der Substanzen festgemacht werden. Die Ursache für den stark unterschiedlichen DOC-Einfluss konnte nicht abschließend geklärt werden, was aber auch nicht die Intention dieser Arbeit war. Es zeigte sich, dass bei der Anwendung des Kleinfiltertests die Verwendung von DOC-haltigem Wasser zur korrekten Einstufung der organischen Einzelstoffe hinsichtlich ihrer Entfernbarkeit mit einem Aktivkohle-Filter in der Wasserwerkspraxis unabdingbar ist.

Da die möglichen Gründe für den DOC-Einfluss (Konkurrenzadsorption, Vorbeladung, Assoziatenbildung, usw.) sehr vielschichtig sind und sich keine einheitliche Tendenz aufgrund der Stoffeigenschaften der organischen Einzelstoffe ableiten lässt, ist die Vorausberechnung von Durchbruchkurven durch Adsorptionssimulationsprogramme in DOC-haltigem Wasser sehr schwierig. Auch in diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die vorausberechneten Kurven, auch wenn sie den DOC-Einfluss auf verschiedene Weisen berücksichtigten, die experimentellen Kurven zum Teil nur unzureichend beschreiben.

9 Aktivkohle-Kleinfiltrertest-Versuche mit veränderten Versuchsbedingungen

Es sollte innerhalb dieser Arbeit zusätzlich überprüft werden, wie stark sich Änderungen in den frei wählbaren Versuchsbedingungen (verwendete Aktivkohle, Filterzulaufkonzentration und verwendete Matrix) auf die Lage der Durchbruchkurven einiger ausgewählter organischer Einzelstoffe auswirken. Bei allen in diesem Kapitel vorgestellten Durchbruchkurven wurde nur jeweils ein Versuchsparameter verändert, während die restlichen der Standard-Methode entsprachen.

9.1 Durchbruchkurven bei unterschiedlicher Matrix

Da in den Kapiteln 6.1 und 8 schon eingehend der Einfluss des DOC des verwendeten Wassers untersucht wurde, wird in diesem Kapitel auf weitere Versuche diesbezüglich verzichtet. Wird der Aktivkohle-Kleinfiltrertest mit einem anderen Wasser als Karlsruher Leitungswasser betrieben, muss überprüft werden, ob das Kriterium für die Trinkwasserrelevanz der organischen Einzelstoffe bei 10%igem Durchbruch nach 15000 BVT belassen werden kann. Dabei werden mit dem Aktivkohle-Kleinfiltrertest und dem zur Verfügung stehenden Wasser Durchbruchkurven von organischen Einzelstoffen aufgenommen, deren Entfernbarkeit mit Wasserwerks-Aktivkohlefiltern hinreichend bekannt ist. Es muss überprüft werden, ob die Trennschärfe des Kleinfiltrertests erhalten bleibt und ob das Entfernbarkeitskriterium unverändert angewendet werden kann. Es ist anzumerken, dass sich Leitungswässer zwar in der Konzentration und Zusammensetzung des DOC etwas unterscheiden, doch nicht so stark, dass sich die neu aufgenommenen Durchbruchkurven im Vergleich zu denen in Karlsruher Leitungswasser sehr stark verschieben sollten. Selbst bei der Verwendung von Wässern, die direkt aus dem Filterzulauf von unterschiedlichen Aktivkohlefiltern entnommen wurden und aus ganz verschiedenen Rohwässern mit starken Unterschieden in der Konzentration und der Zusammensetzung des DOC stammen können, sind keine sehr großen Unterschiede bei den einzelnen Durchbruchverläufen zu erwarten. Der Grund dafür ist, dass das jeweilige Rohwasser bis zum Aktivkohlefilter mehrere Aufbereitungsstufen durchläuft, durch welche die DOC-Zusammensetzung und -Konzentration der Wässer wieder ähnlich wird. Trotzdem sollte man, zur Sicherheit, für einige Kontrollsubstanzen (siehe z.B. Kapitel 6) Durchbruchkurven aufnehmen, um die Anwendbarkeit des

Kleinfiltrertests in Kombination mit dem Bewertungskonzept auf das neu zu untersuchende Wasser zu bestätigen. Ist diese Validierung einmal erfolgt, kann eine neu zu untersuchenden Substanz immer sofort mit dem Kleinfiltrertest eingestuft werden. Obwohl diese Überprüfung einen geringfügig höheren Arbeitsaufwand darstellt, liegen die Vorteile klar auf der Hand, denn der Aktivkohle-Kleinfiltrertest kann dadurch auch immer direkt in einem Wasserwerk mit dem jeweiligen Wasser, das dem Aktivkohlegroßfilter zuläuft, betrieben werden.

9.2 Durchbruchkurven an verschiedenen Aktivkohlen

Aktivkohlen unterscheiden sich aufgrund von differierenden Ausgangsmaterialien (Stein- bzw. Braunkohle, Torf, Kokosnussschalen, etc.) und Art und Dauer des Aktivierungsprozesses hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften. Diese Unterschiede bringen bei der Verwendung verschiedener Aktivkohlesorten in Isothermenversuchen unterschiedliche Gleichgewichtsbeladungen für einen bestimmten organischen Einzelstoff mit sich. Aus Großfiltern ist bekannt, dass diese Unterschiede auch auf die Entfernungsleistung der verschiedenen Aktivkohlen im Filter übertragbar sind¹⁶⁹. Das bedeutet für den Aktivkohle-Kleinfiltrertest, wenn er tatsächlich auf den Großfilter übertragbare Ergebnisse liefert, dass sich für verschiedene Aktivkohlesorten auch unterschiedliche Durchbruchkurven ergeben müssen. Die auftretenden Abweichungen zu der Durchbruchkurve nach der Standard-Methode müssen dabei alleine durch die Unterschiede in den physikochemischen Eigenschaften der untersuchten Aktivkohlen erklärt werden können.

Um den Einfluss der Aktivkohle zu untersuchen, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten kam eine Aktivkohle zum Einsatz, die aus einem anderen Ausgangsmaterial hergestellt wird als die bisher verwendete F 300-Aktivkohle (siehe Tabelle 4.1). In der zweiten Versuchsreihe wurde eine Aktivkohle verwendet, die aus demselben Ausgangsmaterial wie die F 300 hergestellt wird, allerdings weicht der Aktivierungsprozess von dem der F 300 ab.

In beiden Versuchsreihen wurden Durchbruchkurven für jeweils die gleichen zwei Sorptive durchgeführt. Zum einen war das 1,1,1-Trichlorethan und zum anderen Iopamidol. Diese beiden Sorptive wurden deshalb gewählt, da sie sich deutlich in ihren physikochemischen Eigenschaften, ihrem molekularen Aufbau, ihrem Aktivkohle-Adsorptionsverhalten in demineralisiertem Leitungswasser und in der Art, wie

die Anwesenheit von adsorbierbarem DOC die jeweilige Durchbruchskurve beeinflusst, voneinander unterscheiden.

9.2.1 Durchbruchskurven an frischer CC 8x30-Aktivkohle

Wie aus Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 zu ersehen ist, hat die Aktivkohle CC 8x30, die aus Kokosnussschalen hergestellt wird, ein deutlich höheres Mikroporenvolumen als die standardmäßig verwendete F 300- und die ebenfalls untersuchte F 100-Aktivkohle. Betrachtet man in diesem Zusammenhang nun den räumlichen Aufbau der beiden untersuchten Sorptive, lässt sich vermuten, dass die Entfernbarekeit von 1,1,1-Trichlorethan bei der Verwendung der CC 8x30-Aktivkohle im Vergleich zur F 300 verbessert werden müsste. 1,1,1-Trichlorethan ist aufgrund seiner Größe in der Lage, in die Mikroporen der jeweiligen Aktivkohle zu diffundieren. Laut Sontheimer et al. adsorbieren räumlich kleine Moleküle bevorzugt an den aktiven Zentren der Mikroporen, hingegen findet die Adsorption großer Moleküle hauptsächlich in den Mesoporen statt^{3,33}. Da die CC 8x30-Aktivkohle ein um 33% geringeres Mesoporenvolumen im Vergleich zu den anderen beiden Aktivkohlen besitzt (→ Originalfraktionen), bedeutet dies im Umkehrschluss, dass die Kleinfilter-Entfernungsrates von Iopamidol für die CC 8x30-Kohle schlechter sein müsste als für die F 300-Aktivkohle.

In Abbildung 9.1 ist die 1,1,1-Trichlorethan-Kleinfilter-Durchbruchskurve der CC 8x30-Kohle im Vergleich zur Durchbruchskurve für die F 300-Aktivkohle abgebildet. Abbildung 9.2 zeigt die beiden Kleinfilter-Durchbruchskurven für Iopamidol, die einmal mit einer F 300- und das andere mal mit einer CC 8x30-Aktivkohle aufgenommen wurden. Mit den beiden Schaubildern kann die vorher aufgestellte These bestätigt werden, dass sich mit der CC 8x30-Aktivkohle 1,1,1-Trichlorethan besser und Iopamidol schlechter als mit der F 300-Kohle im Kleinfilter entfernen lassen. Überraschend ist, dass der Unterschied zwischen den beiden Aktivkohlen für 1,1,1-Trichlorethan recht gering ausfällt, während er für Iopamidol sehr deutlich zu Tage tritt. Es fällt auf, dass es in dem Verlauf der 1,1,1-Trichlorethan-Durchbruchskurve für die CC 8x30-Aktivkohle ab circa 20500 BVT zu einem Abflachen der normierten Ablaufkonzentrations-Kurve kommt. Der Grund dafür könnte eine veränderte Kinetik des Adsorptionsvorgangs sein.

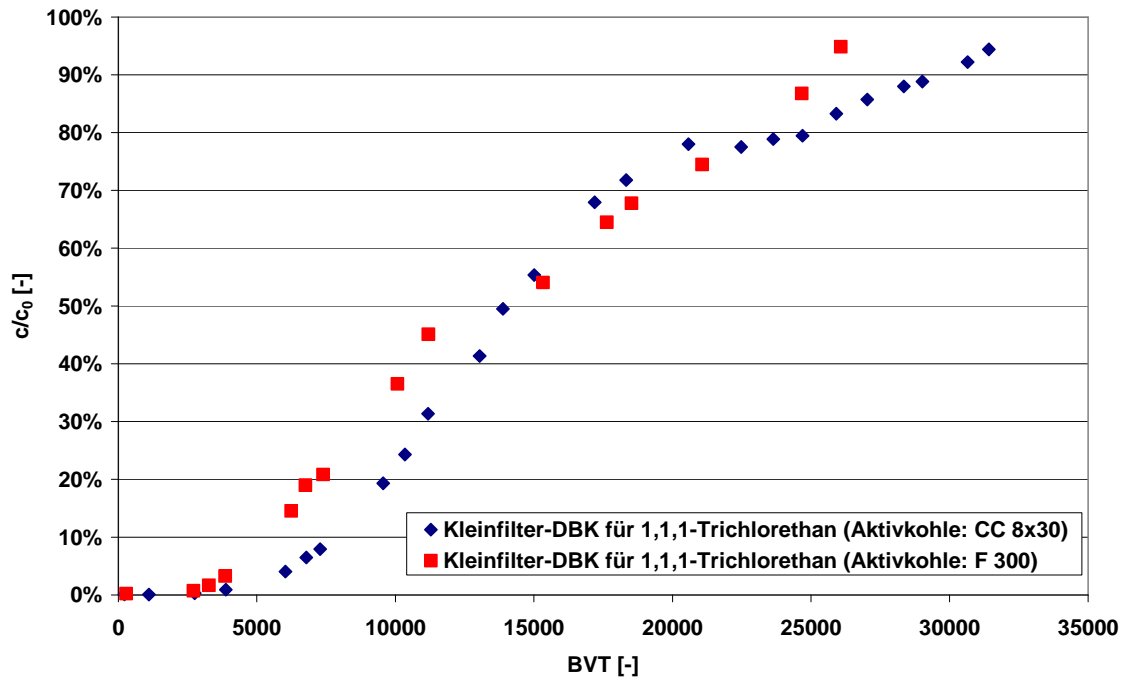


Abbildung 9.1: Vergleich der 1,1,1-Trichlorethan-Durchbruchskurven für die CC 8x30-Aktivkohle und für die Standard-Methode

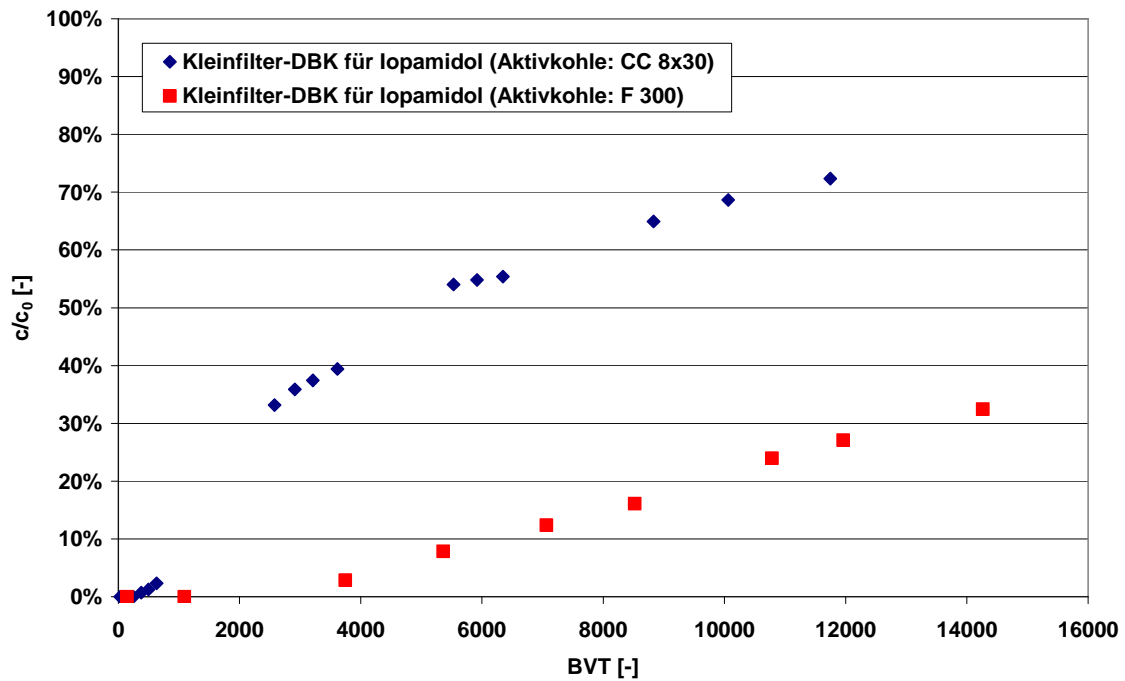


Abbildung 9.2: Vergleich der Iopamidol-Durchbruchskurven für die CC 8x30-Aktivkohle und für die Standard-Methode

Von Bedeutung ist auch die Feststellung, dass beide Substanzen trotz des unterschiedlichen Durchbruchkurven-Verlaufs für die CC 8x30- und die F 300-Aktivkohle mit dem Kleinfilter-Bewertungskonzept als trinkwasserrelevante Stoffe eingestuft werden.

9.2.2 Durchbruchkurven an frischer F 100-Aktivkohle

Mit der F 100-Aktivkohle sollte das Entfernungspotenzial einer Aktivkohle untersucht werden, die aus derselben Steinkohle wie die F 300 gewonnen wird, deren Aktivierungsgrad aber etwas geringer ist. Dies schlägt sich bei der F 100-Kohle in einer etwas geringeren BET-Oberfläche und einem niedrigeren Porenvolumen im Vergleich zur F 300 nieder (siehe Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2). Aus diesen Werten lässt sich ableiten, dass für beide untersuchten Sorptive die Entfernungsleistung der F 100- jeweils unter der der F 300-Aktivkohle liegen sollte. Die 1,1,1-Trichlorethan-Kleinfilter-Durchbruchskurve für die F 100-Aktivkohle ist Abbildung 9.3 zu entnehmen.

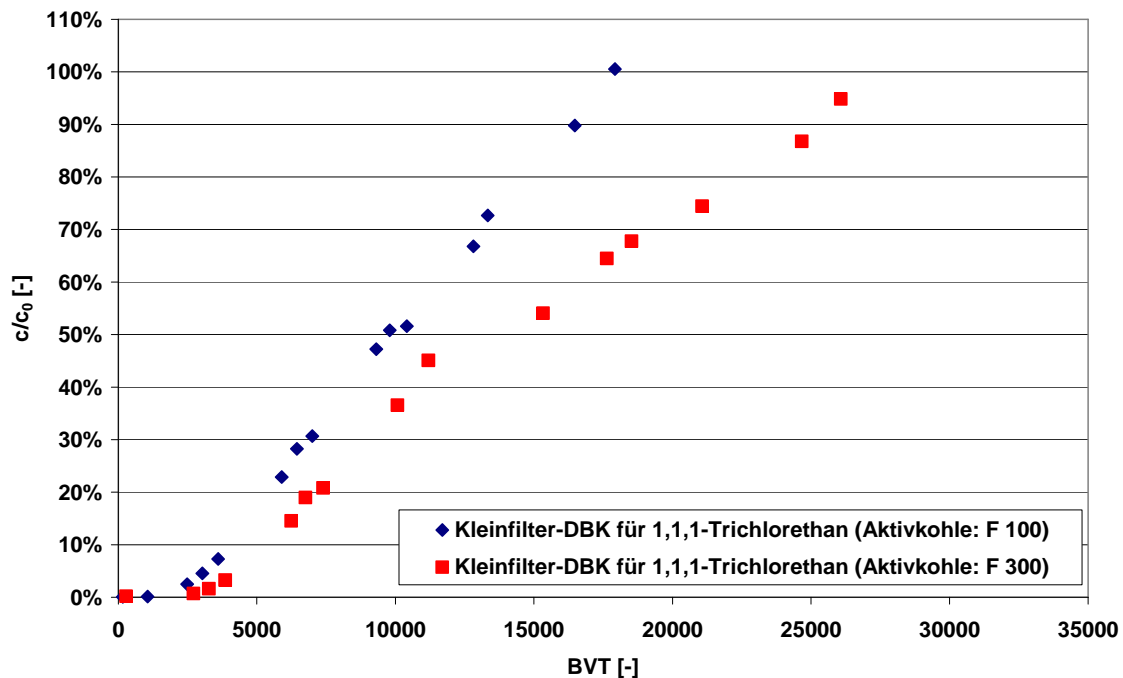


Abbildung 9.3: Vergleich der 1,1,1-Trichlorethan-Durchbruchkurven für die F 100-Aktivkohle und für die Standard-Methode

Die Darstellung des Verlaufs der Iopamidol-Durchbruchskurve mit der F 100-Kohle erfolgt in Abbildung 9.4. Zur besseren Veranschaulichung sind auch die jeweiligen Kleinfilter-Durchbruchskurven für die F 300-Aktivkohle abgebildet.

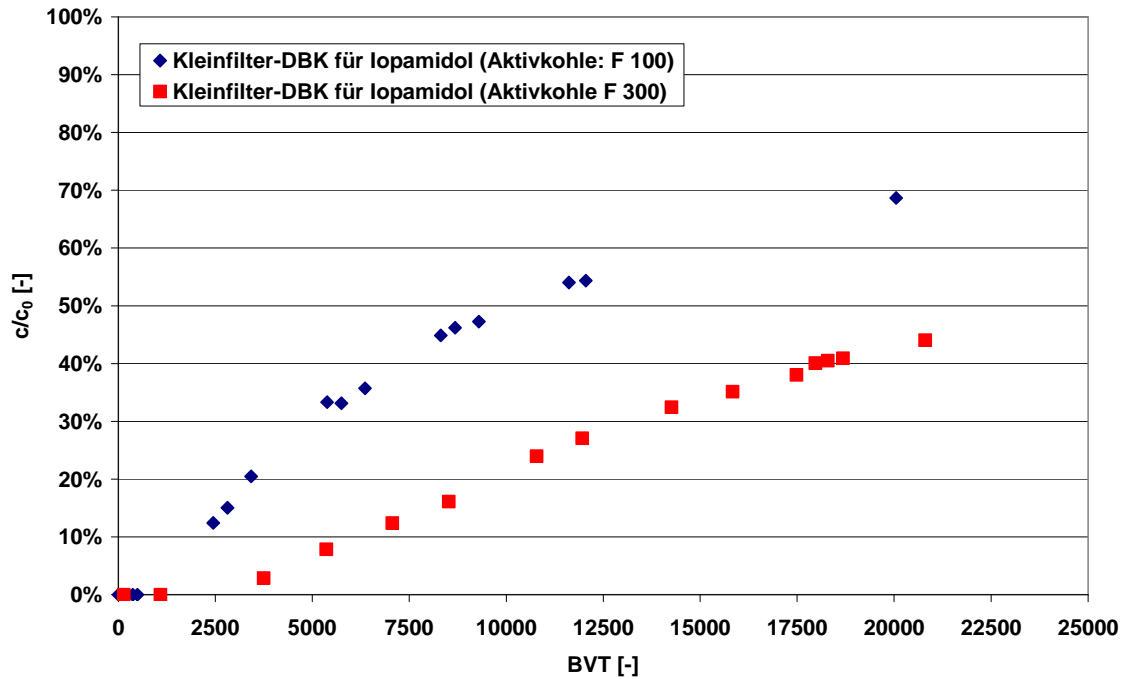


Abbildung 9.4: Vergleich der Iopamidol-Durchbruchskurven für die F 100-Aktivkohle und für die Standard-Methode

Der Durchbruchbeginn der beiden Sorptive liegt bei Verwendung von F 100-Aktivkohle jeweils vor dem der F 300. Genau wie bei der vorherigen Versuchsreihe fällt der Unterschied zwischen den beiden Kohlen für 1,1,1-Trichlorethan recht gering und für Iopamidol deutlich stärker aus.

Auch für die F 100-Aktivkohle können die Unterschiede in den Verläufen der Kleinfilter-Durchbruchskurven für die beiden untersuchten Sorptive im Vergleich zur F 300-Kohle alleine aus den Unterschieden der physikochemischen Eigenschaften der beiden verwendeten Aktivkohlen abgeleitet werden.

9.2.3 Durchbruchskurven an vorbeladener F 300-Aktivkohle

In den beiden vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass man mit dem Aktivkohle-Kleinfiltertest prinzipiell in der Lage ist, verschiedene frische Aktivkohlen einzustufen, die sich hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften unter-

scheiden. Die Einstufungen erfolgen anhand des Entfernungspotenzials der untersuchten Aktivkohlen für einen bestimmten Stoff.

Für ein Schadensfall-Szenario in einem Wasserwerk, bei dem überprüft werden soll, ob mit dem derzeitigen betriebenen Filter ein bestimmter Schadstoff wirkungsvoll zurückgehalten werden kann, wäre der Einsatz des Aktivkohle-Kleinfiltertests aufgrund seiner kurzen Versuchslaufzeit von Vorteil. Dafür muss jedoch vorher geprüft werden, ob der Kleinfilter auch für Aktivkohlen, die in einem Wasserwerksfilter mit natürlichen Wasserinhaltsstoffen beaufschlagt wurden, plausible und reproduzierbare Ergebnisse liefert. Zum anderen muss sichergestellt werden, dass eine ausreichende Trennschärfe zwischen trinkwasser- und nicht-trinkwasserrelevanten Stoffen gewährleistet bleibt.

Da für den Aktivkohle-Kleinfiltertest standardmäßig eine Korngrößenfraktion von 300 bis 400 µm verwendet wird, muss überprüft werden, in wie weit sich die mechanische Aufbereitung zur Herstellung der gewünschten Kornfraktion auf die verbleibende Restkapazität der beladenen Aktivkohlen für einen bestimmten organischen Einzelstoff auswirkt.

9.2.3.1 Auswirkungen der Korngrößenfraktionierung auf die Restkapazität von vorbeladener F 300-Aktivkohle

Eine Vorgehensweise bei der Bestimmung der Restkapazität einer vorbeladenen Aktivkohle ist, die Kohle zuerst gefrierzutrocknen und anschließend mit Hilfe einer Mühle zu pulverisieren. Mit dieser Pulverkohle werden dann Adsorptionsisothermen in Batch-Versuchen aufgenommen, die zum Beispiel mit Hilfe der Freundlich-Isotherme ausgewertet werden. Durch einen Vergleich zwischen den Freundlich-Parametern der Frischkohle und der beladenen Kohle kann der Kapazitätsverlust bestimmt werden.

Betrachtet man jedoch die Theorie der Vorbeladung genauer, lässt sich vermuten, dass es durch das Aufmahlen der Aktivkohle zu einer Verfälschung der Ergebnisse kommt. Die adsorbierten natürlichen Wasserinhaltsstoffe (NOM) sind im Vergleich zu den organischen Einzelstoffen recht groß. Das bedeutet, dass diese Makromoleküle hauptsächlich in den Meso- und Makroporen der Aktivkohle adsorbiert werden. Durch ihre Größe blockieren sie dabei die ganze Pore und somit sind freie aktive Zentren, die in den Mikroporen der Aktivkohle liegen, für den organischen Einzelstoff

nicht mehr zugänglich. Beim Aufmahlen können solche blockierten Porengänge auseinander gebrochen werden. Damit stehen die vorher nicht zugänglichen aktiven Zentren wieder für die Adsorption zur Verfügung und es kommt durch das Aufmahlen zu einer scheinbar höheren Restkapazität der beladenen Aktivkohle.

Um diese Theorie zu überprüfen, wurde eine vorbeladene F 300-Aktivkohle, die in einem Uferfiltratswasserwerk eingesetzt worden war (genauere Angaben siehe Anhang D), für verschiedene Isothermen-Versuche verwendet.

Nachdem die Kohle gefriergetrocknet worden war, wurden mehrere unterschiedliche Korngrößenfraktionen hergestellt. Ein Teil der Probe wurde pulverisiert, während für die anderen Proben eine Korngröße von 300 bis 500 μm ausgewählt wurde. Die Änderung der Korngrößenfraktion von 300 bis 400 μm hin zu 300 bis 500 μm war nötig, da die Probenmenge der beladenen Aktivkohle begrenzt war und durch die Aufweitung der Fraktion eine höhere Ausbeute bei der Aufbereitung möglich war. Berechnungen mit den Computer-Simulationsprogrammen zeigten, dass die Änderung der verwendeten Korngrößenfraktion nur einen minimal früheren Durchbruch im Vergleich zu der 300 bis 400 μm Fraktion zur Folge hat. Damit blieben die Ergebnisse der unbeladenen und der beladenen F 300 miteinander vergleichbar. Die Herstellung der 300 bis 500 μm Kornfraktion verlief für die verschiedenen Proben unterschiedlich.

Nachdem ein Teil der Gesamt-Probe pulverisiert worden war, kam es zu einer Fraktionierung der verbliebenen Kornkohle mittels einer Rüttelsiebung. Die dabei gewonnene 300 bis 500 μm Kornfraktion war die erste Probe.

Die anderen beiden eingesetzten Proben entstanden durch mechanische Aufbereitung (Mahlen) von größeren Kornfraktionen und anschließendem Aussieben der gewünschten 300 bis 500 μm Kornfraktion. Für die zweite Probe wurde die 500 bis 850 μm Fraktion für 10 Sekunden mit der Achatmühle aufgemahlen und danach für 20 Minuten gesiebt. Bei der dritten Probe waren Kohlekörner der Originalprobe mit einem Äquivalentdurchmesser größer als 1,6 mm das Ausgangsmaterial. Die Mahlzeit betrug diesmal 20 Sekunden, gesiebt wurde wieder für 20 Minuten.

Mit den insgesamt vier Proben wurde dann jeweils eine Nitrobenzol-Isotherme, die fünf Datenpunkte hatte, aufgenommen. Zusätzlich wurde als Referenz auch noch eine fünfte Nitrobenzol-Isotherme mit unbeladener F 300-Kohle und einer Korngröße von 300 bis 500 μm erstellt.

Eine graphische Auftragung der Isothermen findet sich in Abbildung 9.5. Die aus den Isothermen ermittelten Freundlich-Parameter sind in Tabelle 9.1 zusammengestellt.

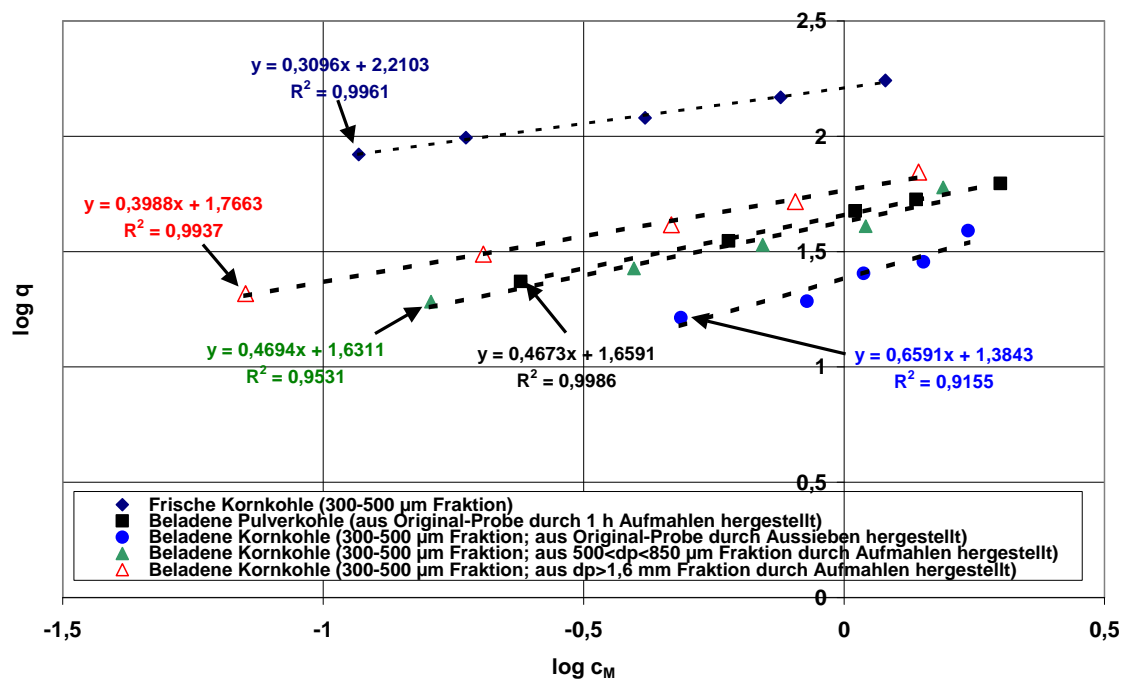


Abbildung 9.5: Logarithmierte Nitrobenzol-Isothermen ($c_0=2$ mg/l) für unbeladene und vorbeladene F 300-Aktivkohle (300-500 μm Fraktion, verschiedene Herstellungsmethoden)

Tabelle 9.1: Vergleich der Freundlich-Parameter für unbeladene und beladene F 300-Aktivkohle

Charakterisierung der F 300-Aktivkohle	n_F	K_F
Unbeladene 300 bis 500 μm Fraktion	0,31	162
Beladene Pulverkohle	0,47	46
Beladene 300-500 μm Fraktion (aus $d_P > 1,6$ mm)	0,40	58
Beladene 300-500 μm Fraktion (aus $500 < d_P < 850$ μm)	0,47	43
Beladene 300-500 μm Fraktion (aus Originalprobe ausgesiebt)	0,66	24

Aus dem Schaubild erkennt man, dass die mechanisch nicht aufbereitete Aktivkohle eine deutlich geringere Adsorptionskapazität hat als alle aufgemahlene Kohlen. Von den mechanisch zerkleinerten Kohlen hat die Kohle mit einer Korngröße von 300-500 μm , die aus der größten verwendeten Fraktion der Originalprobe erzeugt wurde, die größte Restkapazität für Nitrobenzol. Die beladene Pulverkohle und die

300-500 μm Kornkohle, die aus der 500-850 μm Fraktion der Originalprobe erzeugt wurde, haben fast identische Isothermen.

An dieser Versuchsreihe zeigt sich, dass es bei einer reinen Gleichgewichtsbetrachtung durch das Aufmahlen der körnigen Aktivkohle zu einer verfälschten Aussage bezüglich der verbleibenden Restkapazität der Aktivkohle kommt. Interessant dabei ist, dass selbst das kurze Aufmahlen (10 und 20 Sekunden) dafür sorgt, dass die durch das Aufmahlen erzeugten 300 bis 500 μm Kornkohlefraktionen eine ähnliche Adsorptionskapazität aufweisen wie die Pulverkohle, die für eine Stunde gemahlen wurde. Es fällt weiterhin auf, dass die durch die mechanische Aufbereitung der Originalkohle mit einem Äquivalentdurchmesser von größer 1,6 mm entstandene 300 bis 500 μm Kornkohle die größte Adsorptionskapazität aller untersuchten vorbeladenen Aktivkohlen hat. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Moleküle der natürlich organischen Wasserinhaltsstoffe schon sehr weit vorne in den Poren adsorbiert werden. Aufgrund des großen Partikeldurchmessers und den daraus resultierenden langen Porengängen werden mehr aktive Zentren blockiert, die nach dem Aufmahlen wieder für die Adsorption zur Verfügung stehen, als dies bei Kohlepartikeln mit einem kleineren Durchmesser der Fall ist. Diese Erklärung findet sich auch in einer Arbeit von Summers et al., die bei einer mechanisch aufbereiteten vorbeladenen Aktivkohle ebenfalls eine höhere Adsorptionskapazität als für die nicht aufbereitete Aktivkohle-Probe festgestellt hatten⁷⁴.

9.2.3.2 1,1,1-Trichlorethan-Durchbruchskurven an vorbeladenen 300-500 μm F 300-Aktivkohle-Fraktionen

In einer ersten Versuchsreihe sollte geklärt werden, ob die differierenden Freundlich-Parameter der beladenen 300-500 μm Aktivkohle-Fraktion, die auf verschiedene Weisen hergestellt wurden, auch Auswirkungen auf den Verlauf von Durchbruchskurven bei Filterversuchen haben. Deshalb wurden die verschiedenen Kohleproben im Aktivkohle-Kleinfiltrertest eingesetzt, um damit Durchbruchskurven für 1,1,1-Trichlorethan als Sorptiv aufzunehmen.

Die Verwendung von F 300-Aktivkohle mit einer Kornfraktion von 300 bis 500 μm , die in einem Uferfiltratswasserwerk vorbeladen wurde, führte erwartungsgemäß bei allen drei aufgenommenen Durchbruchskurven zu einer deutlichen Verkürzung der Versuchslaufzeit im Vergleich zu frischer F 300-Aktivkohle (siehe Abbildung 6.2). Der

bei den aufgenommenen Gleichgewichtsisothermen (siehe Abbildung 9.5) gefundene Trend, dass sich durch mechanische Aufbereitung der Originalkohle eine Erhöhung der Restkapazität für Nitrobenzol ergibt, trat auch bei den Durchbruchkurven für 1,1,1-Trichlorethan auf. Zur besseren Veranschaulichung ist Abbildung 9.6 eingefügt.

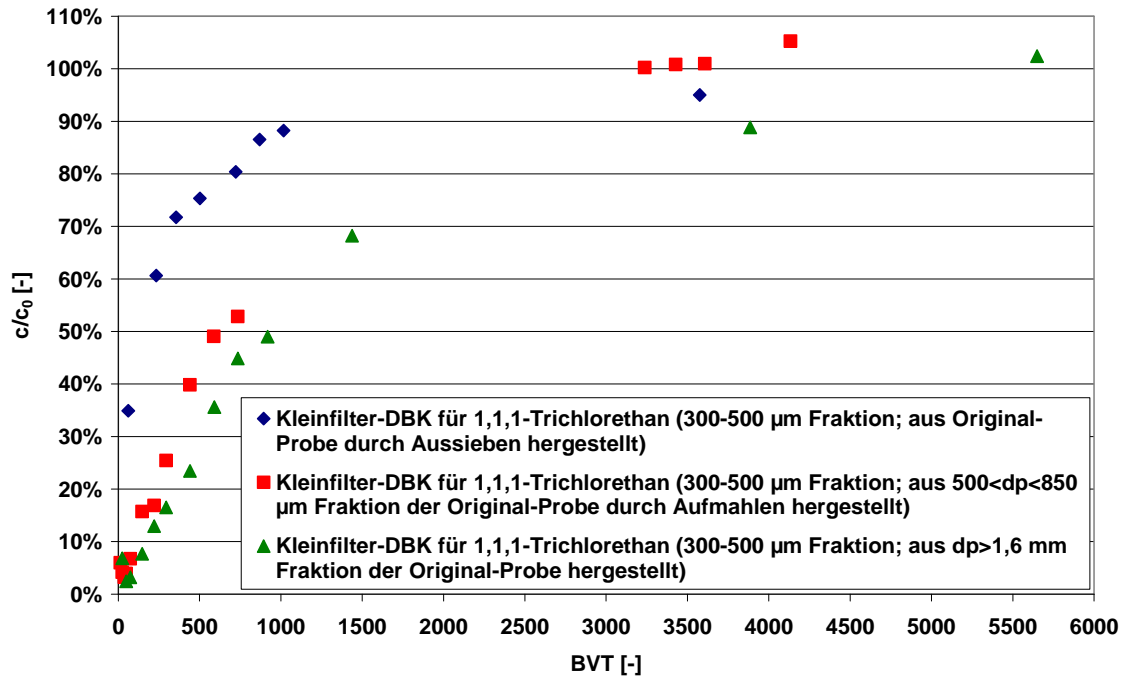


Abbildung 9.6: Vergleich der Durchbruchkurven für vorbeladene F 300-Aktivkohle (300-500 µm Fraktion; verschiedene Herstellungsmethoden)

Die Durchbruchkurven der beiden mechanisch aufbereiteten Aktivkohlen liegen sehr dicht beisammen. Die beiden Kohlen haben nur noch eine sehr geringe Restkapazität für 1,1,1-Trichlorethan, so dass 30 Minuten nach Versuchsstart jeweils mehr als 3% der Zulaufkonzentration im Filterablauf analytisch nachgewiesen werden konnten. Bei der mechanisch nicht aufbereiteten 300 bis 500 µm Fraktion ist die Restkapazität für das Sorptiv sogar nochmals deutlich geringer, so dass es zu dem nicht erwünschten Effekt des sofortigen Teildurchbruchs von Sorptiv (hier über 30%) kommt. Ansonsten sind die Verläufe aller drei Durchbruchkurven unauffällig und weisen innerhalb der Messgenauigkeit der Analysenmethode keine Unstetigkeiten auf.

Die Verwendung einer mechanisch nicht aufbereiteten 300 bis 500 µm Fraktion ist generell kritisch zu sehen, da die Mengenausbeute durch das Sieben der

Originalprobe sehr gering ist. Deshalb kommen für den Kleinfiltertest nur mechanisch aufbereitete Aktivkohleproben in Betracht. Zwar werden bei der mechanischen Aufbereitung der vorbeladenen Aktivkohle aktive Zentren, die vorher versperrt waren, wieder zugänglich gemacht, allerdings stehen diese dann für alle zu untersuchenden Sorptive zur Verfügung. Dadurch sollte sich im Vergleich der Durchbruchkurvenverläufe der verschiedenen Sorptive miteinander kein Unterschied zwischen mechanisch nicht aufbereiteter und mechanisch aufbereiteter vorbeladener Aktivkohle ergeben.

9.2.3.3 Durchbruchkurven mit vorbeladener F 300-Aktivkohle

In dieser zweiten Versuchsreihe sollte untersucht werden, inwieweit der Schnelltest bei der Verwendung von vorbeladener Aktivkohle noch in der Lage ist, die unterschiedlichen Adsorptionskapazitäten von verschiedenen Sorptiven darzustellen. Dabei musste untersucht werden, ob es durch die Verwendung der vorbeladenen Aktivkohle zu einer Veränderung in der Durchbruchreihenfolge der verschiedenen Sorptive im Vergleich zur frischen F 300 kommt. Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung von vorbeladenen Aktivkohlen im Kleinfiltertest ist auch, dass die Trennschärfe zwischen den Bereichen der trinkwasserrelevanten und nicht-trinkwasserrelevanten Stoffen ausreichend groß bleibt. Bei allen Versuchen innerhalb dieser Reihe wurde dieselbe vorbeladene F 300-Aktivkohle eingesetzt wie bei den vorangegangenen Versuchen, allerdings wurde die 300-500 μm Kornfraktion diesmal durch mechanische Aufbereitung der 850-1600 μm Fraktion der Original-Probe hergestellt. Dabei wurde die Original-Fraktion für 13 Sekunden gemahlen und anschließend für 20 min gesiebt. Für die Restkapazität dieser Fraktion lässt sich erwarten, dass sie zwischen den beiden Restkapazitäten der beiden bisher untersuchten 300-500 μm Fraktionen der Original-Kohle liegt, denn bei der einen Probe war die Original-Korngröße kleiner, bei der anderen größer als die der jetzt untersuchten Probe.

Die Durchbruchkurven der Sorptive EDTA, MTBE, 1,1,1-Trichlorethan, Amidotriozoesäure, Iopamidol, Trichlorethen und Tetrachlorethen an der vorbeladenen F 300-Aktivkohle sind in Abbildung 9.7 dargestellt.

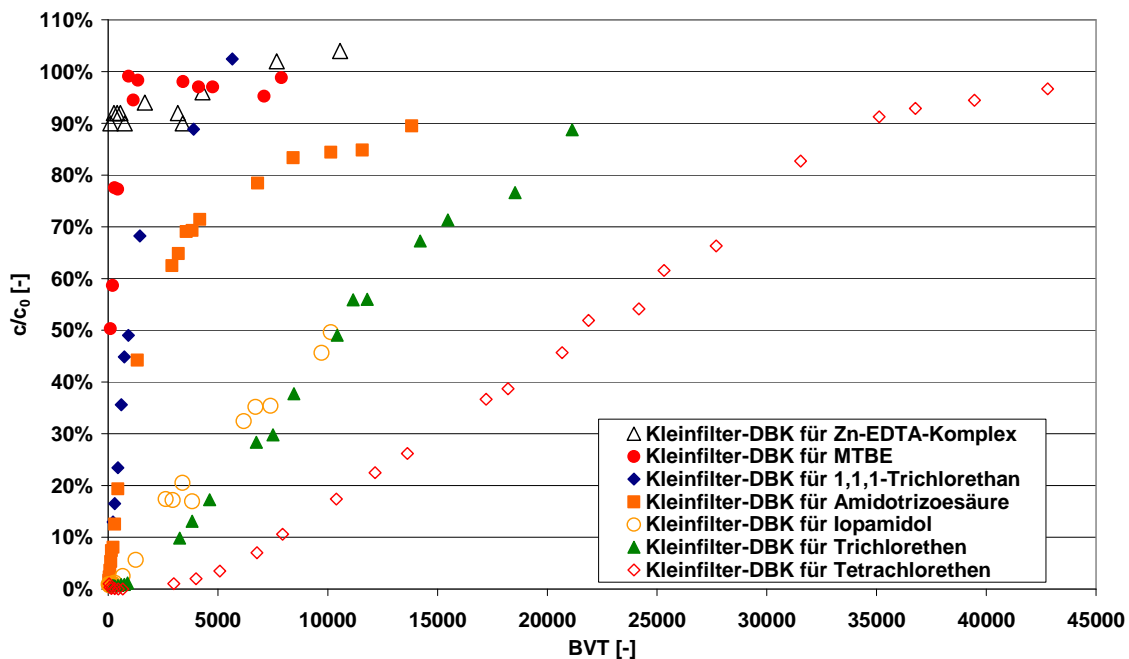


Abbildung 9.7: Kleinfilter-Durchbruchkurven verschiedener Sorptive für vorbeladene F 300-Aktivkohle (300-500 μm Fraktion; aus 850-1600 μm Fraktion der Original-Probe hergestellt)

Es lässt sich aus dem Schaubild erkennen, dass für die mit dem Kleinfilter und frischer F 300-Aktivkohle nur schlecht zu entfernenden Substanzen nur eine äußerst geringe beziehungsweise gar keine Adsorptionskapazität (\rightarrow sofortiger Teildurchbruch) an der beladenen Kohle zur Verfügung steht. Die an frischer Aktivkohle mäßig und gut adsorbierbaren Substanzen brechen im Vergleich zu den schlecht adsorbierbaren Substanzen später durch und auch der Verlauf der jeweiligen Durchbruchkurven für diese Substanzen ist flacher. Die Durchbruchreihenfolge bleibt bei Verwendung der vorbeladenen F 300-Aktivkohle allerdings weitgehend dieselbe wie bei der Frischkohle. Nur die Durchbruchkurven der beiden schlecht adsorbierbaren Stoffe EDTA und MTBE sind gegenüber den Versuchen mit frischer Aktivkohle vertauscht. Das Verhalten von Iopamidol an der vorbeladenen Aktivkohle überrascht allerdings. Während die Durchbruchkurven von Iopamidol als trinkwasserrelevante Substanz und Trichlorethen als nicht-trinkwasserrelevante Substanz bei der Verwendung von Frischkohle sehr weit auseinander liegen, sind beide Durchbruchkurven an vorbeladener Aktivkohle nahezu identisch. Ein möglicher Grund könnte eine Wechselwirkung zwischen voradsorbierten DOC-Molekülen und

den neu zu adsorbierenden Iopamidol-Molekülen sein. Wenn diese Wechselwirkung auch zwischen dem nicht zu adsorbierenden DOC-Anteil und den Iopamidol-Molekülen auftritt, wäre das eine mögliche Erklärung für die starke Verschiebung des Durchbruchbeginns beim Wechsel von demineralisiertem Leitungswasser hin zu Karlsruher Leitungswasser (siehe Kapitel 8.4). Diese Erklärung erscheint plausibel, denn aus der Literatur ist bekannt, dass der DOC aufgrund seiner stark heterogenen Zusammensetzung in der Lage ist, mit in Wasser gelösten Substanzen, wie zum Beispiel Atrazin, Wechselwirkungen einzugehen, die zu einer Assoziatsbildung führen können¹⁶⁰⁻¹⁶³.

Aus den Beobachtungen lässt sich ableiten, dass das Kleinfilter-Bewertungskonzept für die Standard-Methode (frische F 300-Aktivkohle, Karlsruher Leitungswasser, Kleinfilter) nicht uneingeschränkt auf die Durchbruchkurven an beladener Aktivkohle angewandt werden kann. Vielmehr müsste in diesem Fall nach einem neuen Kriterium für die Trinkwasserrelevanz der untersuchten organischen Einzelstoffe gesucht werden. Möglich wäre zum Beispiel, aufgrund der starken Verschiebung des Durchbruchbeginns hin zu kürzeren Versuchslaufzeiten, dass man das Kriterium bei 10% dimensionlosem Durchbruch nach 1000 BVT legt. Allerdings ist zu vermuten, dass der Verlauf der Durchbruchkurven sehr stark von dem Grad der Vorbeladung (Dauer des Einsatzes der Kohlen im Wasserwerksfilter) und der Zusammensetzung des DOC (Verhältnis adsorbierbarer zu nicht adsorbierbarem DOC) abhängt. Deshalb müssen für jede zu untersuchende beladene Aktivkohle Durchbruchkurven von organischen Einzelstoffen, deren Entfernbarkeit mit einem Aktivkohlefilter bekannt ist, aufgenommen und das Trinkwasserrelevanz-Kriterium anhand dieser Durchbruchkurven an die jeweilige Aktivkohle angepasst werden.

9.2.4 Schlussfolgerungen

Mit den Kleinfilter-Versuchen mit unterschiedlichen Aktivkohlen konnte gezeigt werden, dass der Aktivkohle-Kleinfiltrertest auch für andere Frischkohlen in der Lage ist, plausible und reproduzierbare Durchbruchkurven zu erzeugen. Auch ist es sehr wahrscheinlich, dass das in Kapitel 7 vorgestellte Kleinfilter-Bewertungskonzept für andere Frischkohlen als die F 300 angewendet werden kann. Es kommt zwar im Vergleich der Durchbruchkurvenverläufe der einzelnen Frischkohlen miteinander zu Unterschieden, allerdings fallen diese so gering aus, dass sich für alle drei

untersuchten Frischkohlen dieselbe Einstufung der beiden Sorptive ergab. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass die Unterschiede im Kurvenverlauf alleine durch die unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften und deren Auswirkung auf die Adsorptionskapazität des jeweiligen Sorptivs erklärt werden können. Daraus lässt sich ableiten, dass der Aktivkohle-Kleinfiltrertest prinzipiell in der Lage ist, Aktivkohlen hinsichtlich ihrer Entfernungsleistung für einen spezifischen organischen Einzelstoff einzustufen und somit die Aktivkohlen relativ zueinander zu bewerten.

Auch für die Aufnahme von Durchbruchkurven an vorbeladener Aktivkohle scheint der vorgestellte Kleinfiltrertest geeignet zu sein. Allerdings muss für jede vorbeladene Aktivkohle ein eigenes Kriterium für die Trinkwasserrelevanz von organischen Einzelstoffen aufgestellt werden. Dies erfolgt analog zu den Kapiteln 6 und 7 durch die Aufnahme von Durchbruchkurven von organischen Substanzen mit bekanntem Adsorptionsverhalten.

9.3 Durchbruchkurven bei veränderter Filterzulauf-Konzentration

Für die Anwendung des Kleinfiltrertests bei veränderten Versuchsbedingungen ist es auch von Interesse, wie sich Durchbruchkurvenbeginn und -verlauf ändern, wenn man die Filterzulaufkonzentration ändert. Bei einer Erniedrigung der Konzentration ist zu klären, ob für Stoffe, die mit der Standard-Methode des Kleinfiltrertests und dem dazugehörigen Bewertungskonzept als trinkwasserrelevant eingestuft worden sind, diese Einstufung beibehalten werden kann. Bei einer Erhöhung der Konzentration, die dem Aktivkohle-Kleinfilter zuläuft, muss vor allem überprüft werden, ob es aufgrund der veränderten kinetischen Verhältnisse nicht zu einem sofortigen Teildurchbruch kommt, der die Anwendung des Kleinfiltrertests bei höheren Konzentration nicht möglich machen würde.

Zu diesem Zweck wurden Durchbruchkurven von drei verschiedenen Sorptiven (1,1,1-Trichlorethan, MTBE und Iopamidol) bei veränderten Zulaufkonzentrationen aufgenommen. Ansonsten sind die Versuchsbedingungen identisch mit denen der Standard-Methode für den Kleinfiltrertest. Die drei nach der Standard-Methode mit dem Kleinfiltrertest schlecht zu entfernenden Substanzen wurden ausgewählt, da davon ausgegangen werden kann, dass für diese die Änderungen am deutlichsten ausfallen.

9.3.1 1,1,1-Trichlorethan

In Abbildung 9.8 ist die Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan bei einer Filterzulaufkonzentration von $43 \mu\text{g/l}$ zu ersehen.

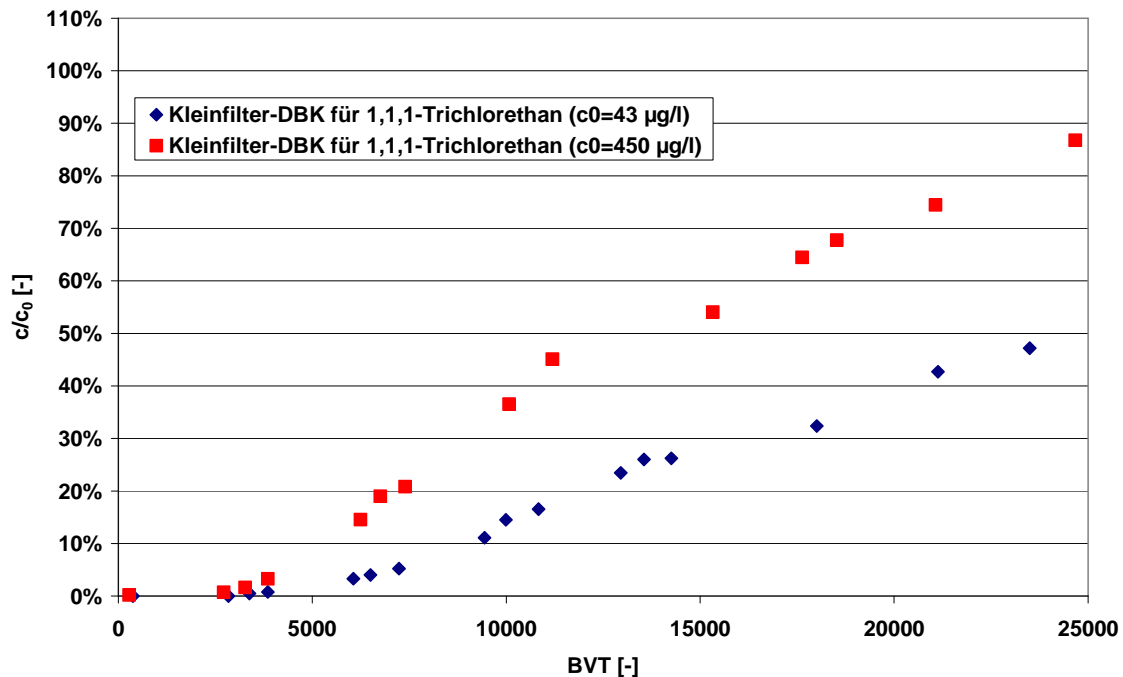


Abbildung 9.8: Vergleich der Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan bei niedriger Zulaufkonzentration mit der Kurve nach der Standard-Methode

Damit eventuelle Auswirkungen der Konzentrationsabsenkung deutlich gemacht werden können, ist auch die Durchbruchskurve nach der Standard-Methode im Schaubild dargestellt. Man erkennt, dass trotz der Absenkung der Zulaufkonzentration um mehr als den Faktor 10 das Kriterium der Trinkwasserrelevanz für 1,1,1-Trichlorethan mit über 25% relativem Durchbruch nach 15000 BVT deutlich erfüllt bleibt. Die Durchbruchskurve verläuft bei einer Ausgangskonzentration von $43 \mu\text{g/l}$ etwas flacher als die bei der höheren Ausgangskonzentration.

9.3.2 MTBE

Abbildung 9.9 zeigt den Verlauf der Durchbruchkurve für MTBE bei einer Ausgangskonzentration von 86 µg/l. In diesem Schaubild ist auch wieder die Durchbruchkurve bei einer vergleichsweise hohen Ausgangskonzentration abgebildet.

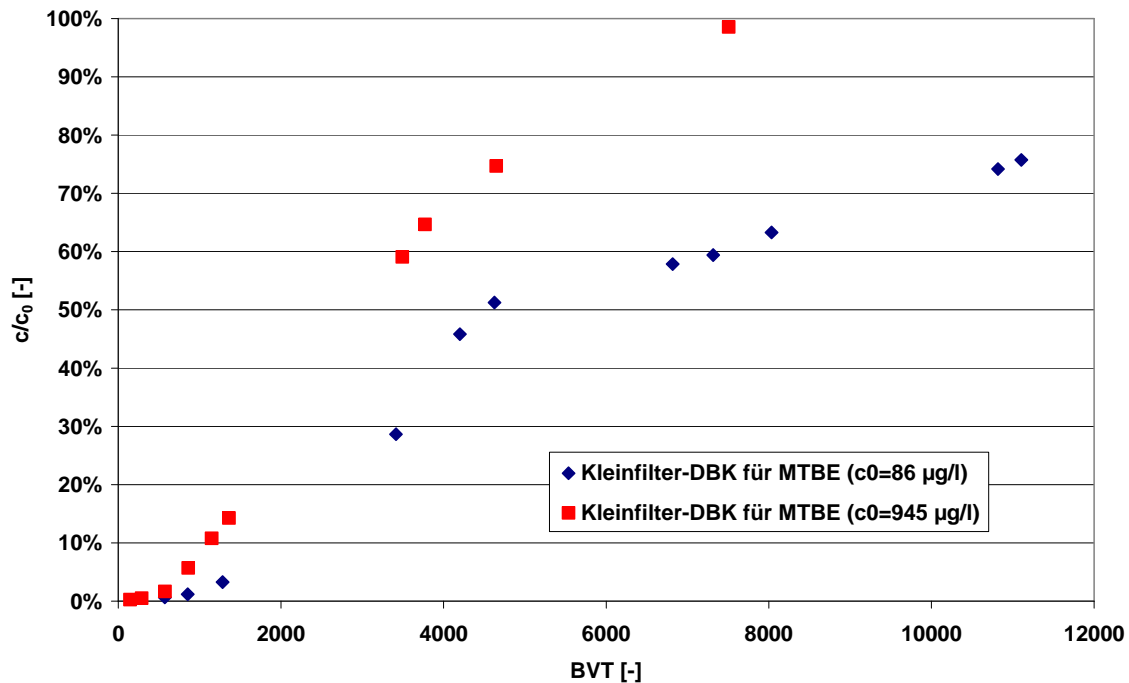


Abbildung 9.9: Vergleich der Durchbruchkurve von MTBE bei niedriger und hoher Zulaufkonzentration

Genau wie für 1,1,1-Trichlorethan ist für MTBE festzustellen, dass die Absenkung der Zulaufkonzentration keine Auswirkung auf die Einstufung der Entfernbarekeit mit dem Kleinfilter-Bewertungskonzept hat. Der Durchbruchbeginn erfolgt bei der wieder um den Faktor 10 niedrigeren Konzentration nur geringfügig später als bei der höheren Ausgangskonzentration. Für die reduzierte Konzentration verläuft der Anstieg der Durchbruchkurve etwas flacher.

9.3.3 Iopamidol

Da für 1,1,1-Trichlorethan und MTBE nur die Auswirkungen der Absenkung der Filterzulaufkonzentration untersucht wurden, sollte für das Sorptiv Iopamidol sowohl die Absenkung als auch die Erhöhung der dem Filter zulaufenden Konzentration untersucht werden. Iopamidol wurde für den Versuch mit hoher Konzentration deshalb ausgewählt, da der dort möglicherweise auftretende sofortige Teildurchbruch auf kinetischen Effekten beruht und Iopamidol aufgrund seiner molekularen Größe die schlechtesten kinetischen Eigenschaften aller untersuchter Sorptive besitzt. Der Durchbruchkurvenverlauf für Iopamidol bei einer niedrigen und einer hohen Zulaufkonzentration ist im Vergleich zur Zulaufkonzentration nach der Standard-Methode in Abbildung 9.10 wiedergegeben.

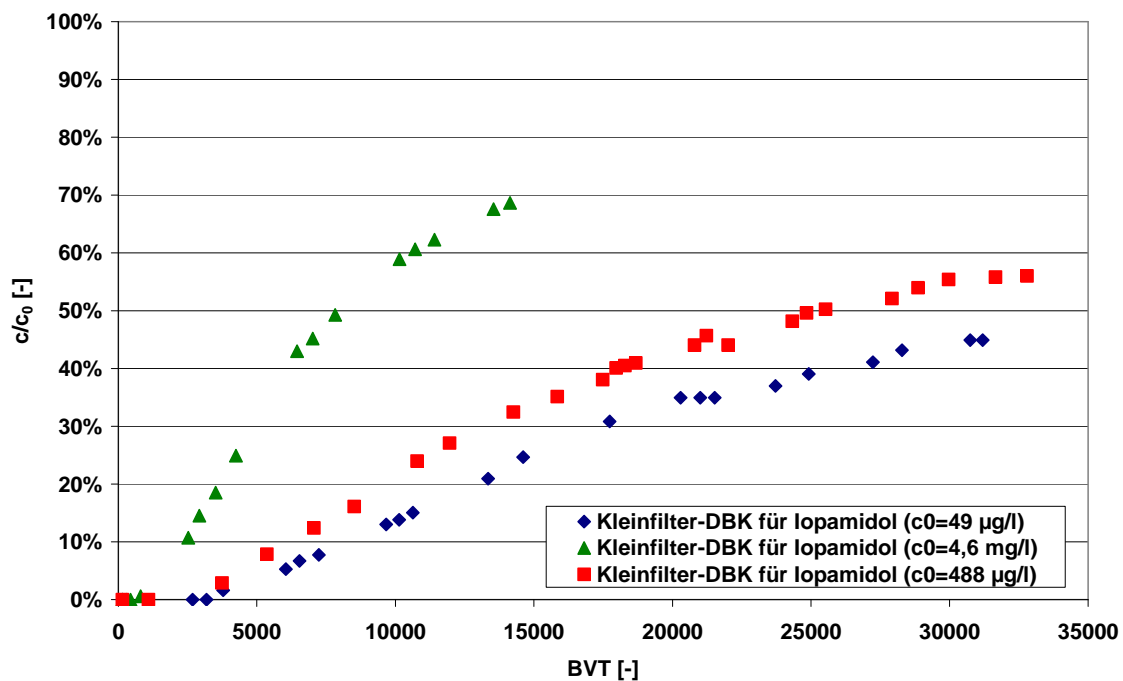


Abbildung 9.10: Vergleich der Durchbruchkurve von Iopamidol bei niedriger und hoher Zulaufkonzentration mit der Kurve nach der Standard-Methode

Die Verläufe der drei Kleinfilter-Durchbruchskurven für Iopamidol entsprechen dem erwarteten Ergebnis, nämlich, dass es für die höchste Zulaufkonzentration zum frühesten und für die niedrigste zum spätesten Durchbruchbeginn kommt. Die Kurven

für die Ausgangskonzentrationen 49 und 488 µg/l liegen sehr dicht beisammen und sind bis circa 17500 BVT annähernd parallel. Bei der hohen Konzentration erfolgt der Durchbruch deutlich früher und die Kurve verläuft steiler als die anderen beiden Kurven, ohne dass es allerdings zu einem sofortigen Teildurchbruch von Iopamidol kommt. Der Effekt, der bei der Konzentration der Standard-Methode auftritt, dass der Verlauf der Kleinfilter-Durchbruchskurve ab einem erreichten relativen Durchbruch von knapp 40% kontinuierlich flacher wird, zeigt sich auch bei dieser um den Faktor 10 höheren Filterzulaufkonzentration. Ein Einfluss der Konzentration auf das Abflachen des Kurvenverlaufs aufgrund des DOC-Einflusses kann somit nahezu ausgeschlossen werden.

9.3.4 Schlussfolgerungen

Durch die Versuche mit im Vergleich zur Standard-Methode unterschiedlichen Filterzulaufkonzentration konnte gezeigt werden, dass der Aktivkohle-Kleinfiltertest auch unter diesen Bedingungen verlässliche Durchbruchskurven erzeugt. Die Durchbruchsverläufe für die verschiedenen Konzentrationen unterscheiden sich dabei. Wie aufgrund von Gleichung [9.1] zu erwarten war, beginnt der Durchbruch bei der hohen Zulaufkonzentration am frühesten, dann kommt die Konzentration nach der Standard-Methode ($c_0=500$ µg/l) und am spätesten bricht die Substanz bei der geringsten dem Filter zulaufenden Konzentration durch. Die stöchiometrische Zeit t_{st} entspricht in etwa der Versuchslaufzeit bis die ideale Beladungsfront (→ Adsorption im Filterfestbett ohne kinetische Hemmungen) den Filterausgang erreicht. Die Herleitung von Gleichung [9.1] wird im Buch von Worch und Kümmel beschrieben⁴.

$$t_{st} = \frac{m \cdot q_0}{c_0 \cdot V} \quad [9.1]$$

Allerdings fallen bei allen drei untersuchten Sorptiven, die nach der Standard-Methode in Verbindung mit dem Kleinfilter-Bewertungskonzept als trinkwasser-relevant eingestuft wurden, die Unterschiede so gering aus, dass auch für die geringere Zulaufkonzentration die Substanzen weiterhin das Kriterium der

Trinkwasserrelevanz erfüllen. Diese Feststellung ist sehr wichtig, denn damit wäre es möglich, die Zulaufkonzentration der organischen Spurenstoffe für den Kleinfiltertest abzusenken ohne das Kriterium für die Trinkwasserrelevanz zu verändern. Dadurch könnte man sich der Konzentration weiter annähern, die tatsächlich für einen organischen Spurenstoff in einem Großfilter vorliegt. Tatsächlich notwendig ist dies jedoch nicht, da hinreichend gezeigt werden konnte, dass man mit dem Aktivkohle-Kleinfiltertest nach der Standard-Methode in Verbindung mit dem Bewertungskonzept in der Lage ist, Einstufungen von organischen Einzelstoffen hinsichtlich ihrer Entfernsbarkeit mit einem Aktivkohlefilter vorzunehmen, die sich sehr gut auf Großfilter übertragen lassen.

Der allgemeine Trend, dass der Verlauf der Durchbruchskurve bei einer im Vergleich zur Standard-Methode höheren Filterzulaufkonzentration steiler und bei einem niedrigeren c_0 flacher ist, kann anhand der kinetischen Zusammenhänge erklärt werden. Während nämlich der Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion unabhängig von der gewählten Ausgangskonzentration ist, steigt die Stofftransportrate der Intrapartikeldiffusion mit anwachsender Ausgangskonzentration an. Bei einer verringerten Filterzulaufkonzentration verlangsamt sich dagegen der Stofftransport im Korn. Zur besseren Veranschaulichung sei an dieser Stelle auf das Kapitel 2.2.2 verwiesen. Durch eine schnellere Kinetik des Adsorptionsprozesses kommt es zu einem steiler verlaufenden Durchbruch, durch eine langsamere flacht die Durchbruchskurve ab³³.

9.4 Durchbruchskurven eines 3-Stoffsystems

Die Standard-Methode des Kleinfiltertests setzt voraus, dass der untersuchte organische Einzelstoff bei der Entfernung im Kleinfilter nur zum adsorbierbaren Anteil des DOC in Konkurrenz steht. Eine Konkurrenz zu weiteren anthropogenen organischen Verunreinigungen des Wassers wird nicht betrachtet. In diesem Abschnitt sollte überprüft werden, welche Auswirkungen sich für die Durchbruchskurven eines 3-Stoffgemisches aus Karlsruher Leitungswasser im Vergleich zu den jeweiligen Einzelstoff-Durchbruchskurven ergeben.

Für das 3-Stoffsystem wurden die drei leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW) 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen gewählt. Für diese Stoffe liegen wie bereits erwähnt genügend Vergleichsdaten aus der Literatur

vor und zudem sind die Stoffe in ihrem molekularen Aufbau sehr ähnlich. Aufgrund der bisher aufgenommenen Durchbruchkurven und den physikochemischen Eigenschaften der Sorptive ist zu vermuten, dass 1,1,1-Trichlorethan zuerst, gefolgt von Trichlorethen und Tetrachlorethen durch den Kleinfilter bricht. Es muss bei der Untersuchung einer Mischung der drei Stoffe darauf geachtet werden, ob es genau wie in Großfiltern zu einem chromatographischen Effekt innerhalb des Kleinfilters kommt. Dieser hätte zur Folge, dass die Adsorptionsfronten der Sorptive mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch das Filterfestbett wandern. Die am schlechtesten zu entfernende Substanz läuft im Großfilter der mäßig entfernbaren voraus, gefolgt von der gut zu adsorbierenden Substanz. Dadurch wird die schlecht adsorbierbare Substanz im Filterbett als Einzelstoff adsorbiert. Treffen die besser adsorbierbaren Sorptive auf die bereits beladenen Kohlekörner, so kommt es zu Verdrängungsreaktionen, bis schließlich das Beladungsgleichgewicht für das Gemisch erreicht ist. Dieser Effekt hat eine Konzentrationsüberhöhung im Filterablauf (\rightarrow dimensionslose Konzentration größer 100%) für die schlechter adsorbierbaren Substanzen zur Folge.

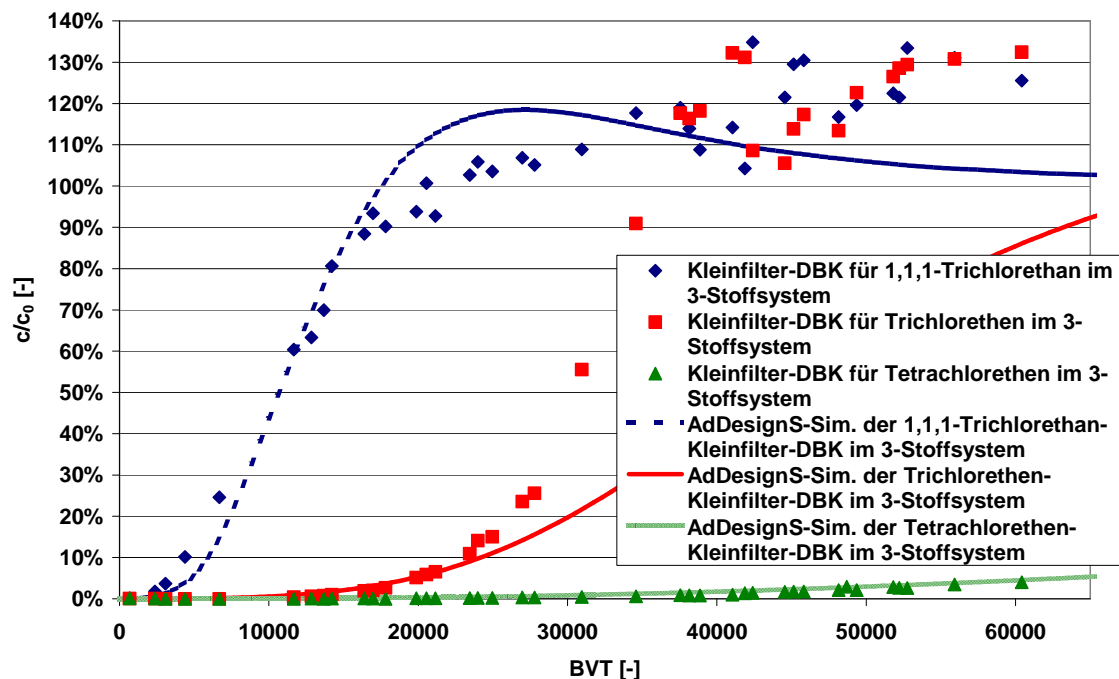


Abbildung 9.11: Kleinfilter-Durchbruchkurven für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen in einem 3-Stoffsystem im Vergleich zur AdDesignS-Simulation (n- und K-Werte der Sorptive siehe Tabelle 4.5)

In Abbildung 9.11 sind die Durchbruchkurven des untersuchten 3-Stoffsystems im Vergleich zur AdDesignS-Simulation (siehe Kapitel 2.2.5.4) dargestellt.

Durch die Kurvenverläufe der Sorptive zeigt sich, dass es auch innerhalb des Aktivkohle-Kleinfilters zu einem chromatographischen Effekt für die Adsorptionsfronten der verschiedenen Sorptive kommt. Die Überhöhung der relativen Ablaufkonzentrationen für die beiden schlechter zu adsorbierenden Substanzen im Filter zeigt sich deutlich. Auch verschiebt sich der Durchbruchbeginn der Sorptive hin zu kürzeren Laufzeiten. Während im Einzelstoff-System mit der Standard-Methode 1,1,1-Trichlorethan nach knapp 3300 BVT zu 1,6% durch den Filter gebrochen war, geschieht dies im 3-Stoffsystem bei circa 2350 BVT und für Trichlorethen verschiebt sich der 1%-Durchbruchspunkt von 26900 BVT hin zu 14200 BVT. Auch die Verläufe der beiden Durchbruchkurven sind steiler als im Einzelsystem. Wendet man das Kleinfiler-Bewertungskonzept an, erkennt man, dass die Einstufung für 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen derer aus dem Einzelstoffsystem entsprechen. Die Durchbruchkurve von Tetrachlorethen zeigt, dass Tetrachlorethen auch im 3-Stoffsystem sehr gut mit dem Kleinfiler entfernt werden kann, denn nach über 60000 BVT sind erst 4% der Filterzulaufkonzentration im Filterablauf analytisch nachweisbar.

Es konnte somit gezeigt werden, dass der chromatographische Effekt, der bei der Adsorption eines Gemischs aus organischen Schadstoffen in wässriger Lösung in Großfiltern auftritt, auch mit dem Aktivkohle-Kleinfiler nachgewiesen werden kann. Dies dient als weiterer Beleg, dass der Kleinfiltertest in der Lage ist, die in einem Großfilter bei der Aktivkohle-Adsorption ablaufenden Prozesse und auftretenden Phänomene sehr gut zu beschreiben.

9.5 Schlussfolgerungen

Aus den Versuchsreihen mit variierten frei wählbaren Versuchsrandbedingungen (verwendete Aktivkohlesorte, Höhe der Filterzulaufkonzentration, Anzahl der mit dem Filter zu entfernenden anthropogenen organischen Substanzen) geht hervor, dass der in dieser Arbeit neu konzipierte Aktivkohle-Kleinfiltertest auch mit diesen Versuchsparametern plausible Durchbruchkurven liefert. Das Kleinfiler-Bewertungskonzept stuft bei Veränderung der Zulaufkonzentration, der verwendeten Sorte frischer Aktivkohle und im 3-Stoffsystem die untersuchten Sorptive trotz leicht

veränderter Verläufe der jeweiligen Durchbruchkurven gleich ein wie bei der Standard-Methode. Das ist ein Indiz dafür, dass die Vorgabe einer robusten Versuchsdurchführung für den Kleinfiltertest erfüllt ist. Dadurch kann man bei Bedarf auch die Standard-Methode auf die jeweiligen tatsächlichen Versuchsbedingungen des Großfilters anpassen, ohne differierende Ergebnisse für die Stoffbewertung zu erhalten. Es konnte weiter gezeigt werden, dass auch die Verwendung von vorbeladener Aktivkohle im Kleinfiltertest prinzipiell möglich ist, allerdings muss in diesem Fall das Bewertungskonzept mit Hilfe von Kalibriersubstanzen an die jeweilig verwendete Aktivkohle angepasst werden.

10 Zusammenfassung

Zur Entfernung von anthropogenen organischen Spurenstoffen werden bei der Wasseraufbereitung sehr oft Aktivkohle-Festbettadsorber eingesetzt. Dabei konkurrieren die organischen Einzelstoffe während des Adsorptionsprozesses mit dem adsorbierbaren Anteil der natürlichen Wasserinhaltsstoffe (engl.: **natural organic matter**: NOM) um die aktiven Zentren der Aktivkohle. Durch dieses Konkurrenzverhalten ist es sehr schwierig, für einen zu untersuchenden organischen Einzelstoff seine Entfernbarekeit mittels Aktivkohle abzuschätzen. Gleichzeitig werden der Liste der aus dem Wasser zu entfernenden Substanzen ständig neue Stoffe hinzugefügt. Deshalb wäre es wünschenswert, eine schnelle, einfache und kostengünstige Methode zu haben, mit der unter wasserwerksnahen Bedingungen die Entfernbarekeit eines organischen Einzelstoffs bei der Aktivkohlefiltration in einem Großfilter bestimmt werden kann. Da die bisher entwickelten Methoden (z.B. Isothermen aus Batch-Versuchen, halbtechnische Filterversuche, RSSCT) nicht in der Lage sind, all diese Vorgaben zu erfüllen, sollte im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode zur Beurteilung der Entfernbarekeit organischer Einzelstoffe mittels Aktivkohlefiltration entwickelt werden.

Es wurde ein Aktivkohle-Kleinfiltertest konzipiert und aufgebaut, der eine Einstufung von organischen Substanzen, die auf den Rückhaltepotenzialen von Aktivkohlefiltern basiert, ermöglichen soll. Um die Einstufung nach Sontheimer in trinkwasserrelevante und nicht-trinkwasserrelevante Substanzen vornehmen zu können, wurde ein spezielles Bewertungskonzept entwickelt, das auf die Aktivkohle-Kleinfiltertest-Durchbruchskurven der verschiedenen organischen Einzelstoffe angewendet werden kann.

Bei der Auslegung der neu zu entwickelnden Methode wurde darauf geachtet, dass im Kleinfiltertest derselbe Transportschritt geschwindigkeitsbestimmend ist wie im Großfilter. Die Ermittlung des für den Adsorptionsvorgang geschwindigkeitsbestimmenden Transportschritts geschieht mit Hilfe von Gleichung [10.1].

$$Pe = 3 \cdot St^{\dagger} = 15 \cdot Ed_S = 15 \cdot Ed_P = \frac{1}{5} \cdot Bi_S = \frac{1}{5} \cdot Bi_P \quad [10.1]$$

Zusätzlich wurde der Filter so ausgelegt, dass die Filtergeschwindigkeit des Kleinfilters mit 6,1 m/h in dem Geschwindigkeitsbereich von 5 bis 20 m/h liegt, in dem

auch Großfilter betrieben werden. Da im Gegensatz zur bereits bekannten Methode des rapid small-scale column tests (RSSCT) die dimensionslosen Kennzahlen der Stoffübertragung des Klein- und Großfilters nicht absolut identisch sein müssen, konnte die Länge des Filterfestbetts sehr stark verringert werden. Hierdurch reduzierte sich die Versuchslaufzeit für den Kleinfiltertest, was dem Wunsch nach einer schnellen Durchführbarkeit des Tests Rechnung trug.

Da der Kleinfiltertest einfach und kostengünstig durchzuführen sein sollte, wurde bei der Auslegung des gesamten Versuchsaufbaus darauf geachtet, dass nur Zukaufteile oder Teile verwendet wurden, die sich aus Glas fertigen ließen. Als Materialien wurden Glas, PTFE und V4A-Edelstahl verwendet. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass es zu keiner Adsorption von Sorptiv an den Wandungen beziehungsweise zu keiner Abgabe von Stoffen (z.B. Weichmacher) kommt, die Einfluss auf den Adsorptionsprozess hätten. Die Versuchsparameter wurden so gewählt, dass die Versuchsvorbereitung und -durchführung nicht zu zeit- und arbeitsintensiv ist. Als Standard für die Versuchsdurchführung wurde eine handelsübliche und in der Wasseraufbereitung weitverbreitete Kohlesorte (Filtrisorb 300; verwendete Kohlefraktion 300-400 μm) und als Matrix Leitungswasser verwendet. Die Filterzulaufkonzentration des organischen Einzelstoffs wurde auf 500 $\mu\text{g/l}$ festgelegt. Die ausgewählten Versuchsparameter des Aktivkohle-Kleinfiltertests sind in Tabelle 10.1 wiedergegeben. In Tabelle 10.2 finden sich die dadurch festgelegten Versuchsparameter.

Tabelle 10.1: Für den Kleinfiltertest ausgewählte Versuchsparameter

Parameter	Wert
Volumenstrom Q_F [ml/min]	8
Filterdurchmesser d_F [mm]	10
Eingesetzte Kohlemenge m_{Kohle} [g]	1,65
Verwendete Korngrößenfraktion $d_{P,\text{min}} - d_{P,\text{max}}$ / mittlerer Korndurchmesser $d_{P,m}$ [μm]	300 – 400 / 385
Filterzulaufkonzentration [$\mu\text{g/l}$]	500
Verwendete Aktivkohle	Filtrisorb 300 (F 300) von Chemviron
Matrix	Karlsruher Leitungswasser (c_{DOC} =ca. 0,9 mg/l)

Tabelle 10.2: Werte der abhängigen Filterparameter

Parameter	Wert
Filterfläche A_F [cm ²]	0,79
Filterhöhe h_F [cm]	4,16
Filtervolumen V_F [cm ³]	3,27
Filtergeschwindigkeit v_F [m/h]	6,1
EBCT (Leerrohraufenthaltszeit) [s]	24,5

Durch verschiedene Vorversuche konnte gezeigt werden, dass der Aktivkohle-KleinfILTER die kinetischen Vorgaben erfüllt und es zu keinen unerwünschten Effekten wie Kanalbildung oder Randeinflüssen kommt.

Die Validierung der neu entwickelten Versuchsmethode ergab, dass die KleinfILTER-Durchbruchskurven von Substanzen, deren Entfernbareit in Aktivkohlefiltern von Wasserwerken bekannt ist (1,1,1-Trichlorethan, EDTA, Trichlorethen, Atrazin, Isoproturon), plausibel sind. Die Durchbruchsreihenfolge und der Durchbruchbeginn der einzelnen Substanzen im KleinfILTER waren identisch mit denen in einem Großfilter. Zudem war die Trennschärfe des KleinfILTERs für die schlecht (1,1,1-Trichlorethan und EDTA), mäßig (Trichlorethen) und gut (Atrazin und Isoproturon) zu entfernenden Substanzen ausreichend, so dass eine Einstufung in Entfernbareitklassen ohne Probleme vorgenommen werden konnte.

Um die organischen Einzelstoffe aufgrund der mit dem KleinfILTERtest aufgenommenen Durchbruchskurven einstufen zu können, musste ein Kriterium für die Trinkwasserrelevanz nach Sontheimer gefunden werden, das sich direkt aus den Durchbruchskurven ableiten lässt. Es bot sich an, eine bestimmte Ablaufkonzentration, die nach einer bestimmten Versuchslaufzeit erreicht wird, als Kriterium festzulegen. Durch die Durchbruchskurven der Stoffe, die bei der Validierung des KleinfILTERtests zum Einsatz kamen, wurde das Kriterium bei einem 10%igen Durchbruch nach 15000 BVT festgelegt. Der 10%ige Durchbruch als Grenze stellt bei einer Zulaufkonzentration von 500 µg/l sicher, dass man unabhängig von der gewählten Analysenmethode weit genug von der jeweiligen Bestimmungsgrenze der Messmethode entfernt liegt und somit die Konzentration zweifelsfrei innerhalb der Analysengenauigkeit bestimmt werden kann. Die Vorgehensweise für die Einstufung eines organischen Einzelstoffes mit Hilfe des Aktivkohle-KleinfILTERtests in Verbindung mit dem Bewertungskonzept ist in Abbildung 10.1 als Fließbild dargestellt.

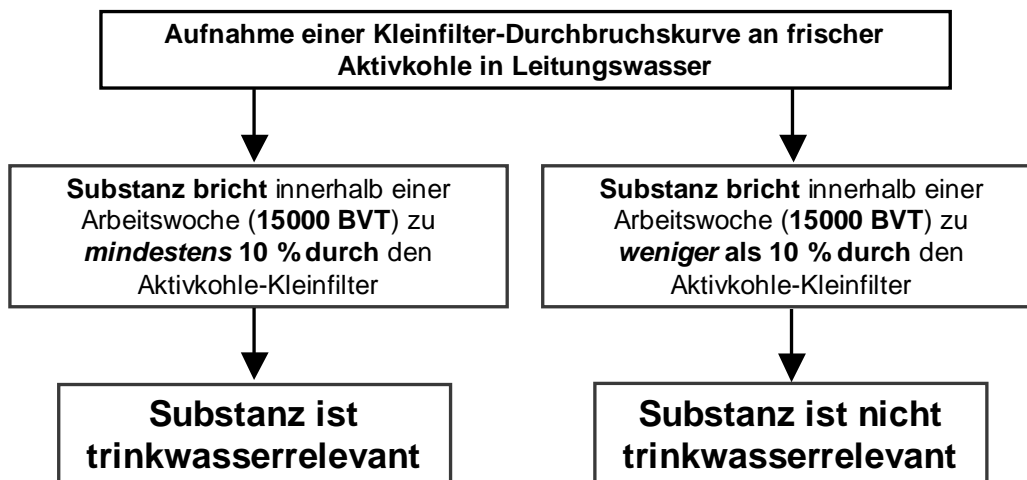


Abbildung 10.1: Vorgehensweise bei der Einstufung der Entfernbarkeit eines organischen Einzelstoffes mittels Aktivkohlefiltration

Mit Hilfe des Bewertungskonzepts wurden verschiedene organische Einzelstoffe, deren Entfernbarkeit in einem Wasserwerks-Aktivkohleadsorber nicht oder nur unzureichend bekannt war, anhand der jeweiligen Kleinfilter-Durchbruchskurven eingestuft (MTBE, ETBE, Amidotrizoesäure, Iopamidol). Bei Stoffen, deren Durchbruchverhalten in Großfiltern zum Teil bekannt war, deckte sich deren Verhalten immer mit der jeweiligen Einstufung aus dem Aktivkohle-Kleinfiltertest in Kombination mit dem Bewertungskonzept.

Durch weitere Versuche zeigte sich, dass das Bewertungskonzept auch bei Veränderungen der Standard-Methode angewendet werden kann. Bei diesen Versuchen wurde der Einfluss der Verwendung von anderen frischen Aktivkohlesorten und von differierenden Zulaufkonzentrationen auf das Durchbruchverhalten von organischen Substanzen im Kleinfilter untersucht. Auch durch einen Wechsel von einem Einzelstoffsystem hin zu einem 3-Stoffsystem bleiben die Einstufungen des Kleinfilter-Bewertungskonzepts gleich, wie am Beispiel der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen gezeigt werden konnte.

Durch diese Versuchsergebnisse kann man davon ausgehen, dass der Aktivkohle-Kleinfiltertest neben seinem eigentlichen Zweck, der Einstufung der Entfernbarkeit von organischen Einzelstoffen mittels Aktivkohlefiltration, auch zur Bewertung von

Aktivkohlen und zur Untersuchung von Konkurrenzeffekten zwischen mehreren organischen Schadstoffen und/oder natürlichen Wasserinhaltsstoffen geeignet ist. Zusätzliche Versuche lassen darauf schließen, dass mit dem Kleinfiltertest auch plausible Durchbruchkurven an vorbeladenen Aktivkohlen aufgenommen werden können, bei denen die Trennschärfe zwischen schlecht, mäßig und gut/sehr gut adsorbierbaren Substanzen erhalten bleibt. Dadurch lässt sich der Aktivkohle-Kleinfilter auch bei einem Schadensfall-Szenario in einem Wasserwerk einsetzen, bei dem überprüft werden soll, ob mit dem derzeitig betriebenen Filter ein bestimmter Schadstoff wirkungsvoll zurückgehalten werden kann. Der große Vorteil des Aktivkohle-Kleinfiltertestes wäre dabei seine kurze Versuchslaufzeit und die Praxisrelevanz der Einstufung. Dabei muss bei vorbeladenen Aktivkohlen das Kriterium für die Trinkwasserrelevanz der Stoffe für jede Kohle neu festgelegt werden.

Abschließend lässt sich aufgrund der Versuchsergebnisse dieser Arbeit sagen, dass der entwickelte Kleinfiltertest in Kombination mit dem dazugehörigen Bewertungskonzept alle an ihn gestellten Anforderungen erfüllt. Es handelt sich um einen schnellen und kostengünstigen Test, der dennoch zuverlässige Vorhersagen zur Entfernbarkeit von organischen Einzelstoffen bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle ermöglicht.

11 Ausblick

Da man mit dem Aktivkohle-Kleinfiltertest eine Einstufung von organischen Einzelstoffen in trinkwasserrelevante und nicht-trinkwasserrelevante Stoffe vornehmen kann, können zukünftig Stoffe, deren Entfernbarkeit in einem Aktivkohlefilter bei der Wasseraufbereitung nicht beziehungsweise nur unzureichend bekannt ist, alleine durch die Anwendung des Kleinfiltertestes in Verbindung mit dem Bewertungskonzept schnell und sicher eingestuft werden. Damit kann eine Beurteilung neuer Stoffe aus der Sicht der Wasserversorgung vorgenommen werden.

Zukünftige Arbeiten sollten unter Verwendung des Aktivkohle-Kleinfiltertestes weitergehende Untersuchungen zum Einfluss des adsorbierbaren DOC-Gehalts auf den Durchbruchkurvenverlauf von organischen Einzelstoffen durchführen.

Zusätzlich erscheinen auch weiterführende Versuche, die sich mit der Anwendung des Aktivkohle-Kleinfiltertestes zur Bewertung von frischen, reaktivierten und beladenen Aktivkohlen auseinandersetzen, als durchaus lohnenswert.

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Graphit-Kristallstruktur der Aktivkohle (hexagonale Anordnung) ³²	3
Abbildung 2.2: Typische funktionelle Gruppen auf der Aktivkohleoberfläche.....	4
Abbildung 2.3: Bestimmung der Freundlich-Parameter K und n.....	7
Abbildung 2.4: Schematischer Verlauf der Adsorption	10
Abbildung 2.5: Stofftransport an die äußere Aktivkohleoberfläche nach dem Modell Filmdiffusion; keine inneren Stofftransportwiderstände vorhanden ³³	12
Abbildung 2.6: Stofftransport nach dem Modell der Porendiffusion ³³	13
Abbildung 2.7: Stofftransport nach dem Modell der Oberflächendiffusion ³³	14
Abbildung 2.8: Konzentrationsprofil und Durchbruchskurve für einen Aktivkohle-Festbettadsorber (reales Filterverhalten dargestellt) ³³	15
Abbildung 4.1: Strukturformeln der untersuchten organischen Einzelstoffe.....	32
Abbildung 5.1: Aufbau des Filterbetts im Aktivkohlekleinfilter	52
Abbildung 5.2: Glasvorratsgefäß mit Metallummantelung und Teflon-Schwimmdeckel (Seitenansicht (a) und Draufsicht (b))	55
Abbildung 5.3: Bild der Aktivkohle-Kleinfilteranlage im Labor	58
Abbildung 5.4: Versuchsaufbau im Verfahrensfleißbild	59
Abbildung 5.5: DOC-Durchbruchskurve für demineralisiertes Leitungswasser	63
Abbildung 5.6: DOC-Durchbruchskurve für Karlsruher Leitungswasser	63
Abbildung 5.7: Zeitlicher Verlauf der 1,1,1-Trichlorethankonzentration im Filterzulauf	65
Abbildung 5.8: Beginn des Nitrobenzol-Durchbruchs ($c_0=10$ mg/l) für Kleinfilter und Simulation	66
Abbildung 5.9: Kleinfilter-Durchbruchskurve für Benzol nach der Standard-Methode.....	67
Abbildung 6.1: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan in demineralisiertem Wasser mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter ..	71
Abbildung 6.2: Kleinfilter-Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan nach der Standard-Methode ...	73
Abbildung 6.3: Kleinfilter-Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan in Rheinwasser im Vergleich zu den beiden Durchbruchskurven in Karlsruher Leitungswasser und demineralisiertem Leitungswasser	74
Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau des Metall-EDTA Chelatkomplexes ¹⁵	75
Abbildung 6.5: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve des Zn-EDTA- Komplexes in demineralisiertem Wasser ohne Natriumazid-Zugabe mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter	76
Abbildung 6.6: Kleinfilter-Durchbruchskurve des Zn-EDTA-Komplexes in demineralisiertem Leitungswasser bei einer Natriumazid-Zugabe von 50 mg/l.....	78
Abbildung 6.7: Kleinfilter-Durchbruchskurve des Zn-EDTA-Komplexes nach der Standard- Methode	80
Abbildung 6.8: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve des Zn-EDTA- Komplexes nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter.....	81

Abbildung 6.9: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Trichlorethen nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter.....	83
Abbildung 6.10: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Atrazin in demineralisiertem Wasser mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter	85
Abbildung 6.11: Kleinfilter-Durchbruchskurve für Atrazin nach der Standard-Methode	86
Abbildung 6.12: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Atrazin nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter.....	88
Abbildung 6.13: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Isoproturon nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter.....	89
Abbildung 7.1: Nach der Standard-Methode aufgenommenen Kleinfilter-Durchbruchskurven von Substanzen, die zur Validierung des Kleinfiltertests eingesetzt wurden.....	92
Abbildung 7.2: Vorgehensweise bei der Einstufung der Entfernbarkeit eines organischen Einzelstoffes mittels Aktivkohlefiltration durch die Anwendung des Aktivkohle-Kleinfiltertests und des dazugehörigen Bewertungskonzepts	94
Abbildung 8.1: Kleinfilter-Durchbruchskurven für MTBE nach der Standard-Methode und ohne Natriumazid-Zugabe	96
Abbildung 8.2: Kleinfilter-Durchbruchskurven von MTBE in Rheinwasser, Karlsruher Leitungswasser, demineralisiertem Leitungswasser und Karlsruher Grundwasser im Vergleich	96
Abbildung 8.3: Kleinfilter-Durchbruchskurve für ETBE nach der Standard-Methode	97
Abbildung 8.4: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Amidotrizoesäure nach der Standard-Methode mit simulierter Durchbruchskurve für den Kleinfilter.....	98
Abbildung 8.5: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter.....	100
Abbildung 8.6: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter.....	101
Abbildung 8.7: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol in demineralisiertem Leitungswasser mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter.....	102
Abbildung 8.8: Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Nitrobenzol nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter.....	103
Abbildung 8.9: Kleinfilter-Durchbruchskurven von Oxalsäure nach der Standard-Methode und bei Verwendung von demineralisiertem Leitungswasser (ohne Natriumazid-Zugabe) im Vergleich.....	105
Abbildung 8.10: Kleinfilter-Durchbruchskurven von Oxalsäure in demineralisiertem Leitungswasser (ohne Natriumazid-Zugabe) an unterschiedlich vorbeladenen Aktivkohlen im Vergleich	106
Abbildung 9.1: Vergleich der 1,1,1-Trichlorethan-Durchbruchskurven für die CC 8x30-Aktivkohle und für die Standard-Methode	112

Abbildung 9.2: Vergleich der Iopamidol-Durchbruchskurven für die CC 8x30-Aktivkohle und für die Standard-Methode	112
Abbildung 9.3: Vergleich der 1,1,1-Trichlorethan-Durchbruchskurven für die F 100-Aktivkohle und für die Standard-Methode	113
Abbildung 9.4: Vergleich der Iopamidol-Durchbruchskurven für die F 100-Aktivkohle und für die Standard-Methode	114
Abbildung 9.5: Logarithmierte Nitrobenzol-Isothermen ($c_0=2$ mg/l) für unbeladene und vorbeladene F 300-Aktivkohle (300-500 μm Fraktion, verschiedene Herstellungsmethoden).....	117
Abbildung 9.6: Vergleich der Durchbruchskurven für vorbeladene F 300-Aktivkohle (300-500 μm Fraktion; verschiedene Herstellungsmethoden).....	119
Abbildung 9.7: Kleinfilter-Durchbruchskurven verschiedener Sorptive für vorbeladene F 300-Aktivkohle (300-500 μm Fraktion; aus 850-1600 μm Fraktion der Original-Probe hergestellt).....	121
Abbildung 9.8: Vergleich der Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan bei niedriger Zulaufkonzentration mit der Kurve nach der Standard-Methode	124
Abbildung 9.9: Vergleich der Durchbruchskurve von MTBE bei niedriger und hoher Zulaufkonzentration	125
Abbildung 9.10: Vergleich der Durchbruchskurve von Iopamidol bei niedriger und hoher Zulaufkonzentration mit der Kurve nach der Standard-Methode	126
Abbildung 9.11: Kleinfilter-Durchbruchskurven für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen in einem 3-Stoffsystem im Vergleich zur AdDesignS-Simulation (n- und K-Werte der Sorptive siehe Tabelle 4.5).....	129
Abbildung 10.1: Vorgehensweise bei der Einstufung der Entfernbarkeit eines organischen Einzelstoffes mittels Aktivkohlefiltration	135

13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1:	Stoffeigenschaften der verwendeten Aktivkohle (Filtrisorb 300)	28
Tabelle 4.2:	Stoffeigenschaften der verwendeten Aktivkohlen (CC 8x30 und F 100)	29
Tabelle 4.3:	Physikalische und chemische Kenndaten der verwendeten Wässer	31
Tabelle 4.4:	Adsorptionsanalyse für das Karlsruher Leitungswasser an F 100-Aktivkohle nach Zimmer ⁵⁸ mit dazugehörigen Stofftransportkoeffizienten	31
Tabelle 4.5:	Stoffdaten der verwendeten Sorptive.....	33
Tabelle 4.6:	Analysenbedingungen für die Bestimmung von Benzol	34
Tabelle 4.7:	Analysenbedingungen für die Bestimmung von Nitrobenzol.....	35
Tabelle 4.8:	Analysenbedingungen für die Bestimmung von 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen	36
Tabelle 4.9:	Analysenbedingungen für die Bestimmung von MTBE und ETBE	37
Tabelle 4.10:	Analysenbedingungen für die Bestimmung von EDTA	38
Tabelle 4.11:	Analysenbedingungen für die Bestimmung von Iopamidol und Amidotrizoesäure	39
Tabelle 4.12:	Analysenbedingungen für die Bestimmung von Atrazin und Isoproturon	40
Tabelle 4.13:	Analysenbedingungen für die Bestimmung von Oxalsäure.....	40
Tabelle 5.1:	Betriebsparameter eines typischen Wasserwerks-Aktivkohlefilters.....	44
Tabelle 5.2:	Für den Kleinfiltertest ausgewählte Versuchsparameter	49
Tabelle 5.3:	Werte der abhängigen Filterparameter	49
Tabelle 5.4:	Dimensionen der verschiedenen Filter.....	50
Tabelle 5.5:	Vergleich der drei Kleinfiler anhand der dimensionslosen Kennzahlen und der Massentransferzonen für 1,1,1-Trichlorethan ($c_0=500 \mu\text{g/l}$)	50
Tabelle 9.1:	Vergleich der Freundlich-Parameter für unbeladene und beladene F 300-Aktivkohle	117
Tabelle 10.1:	Für den Kleinfiltertest ausgewählte Versuchsparameter	133
Tabelle 10.2:	Werte der abhängigen Filterparameter	134

14 Literaturverzeichnis

- (1) Gimbel R., Jekel M., Ließfeld R.: "Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren" DVGW München, Wien (2004)
- (2) Sontheimer H., Spindler P., Rohmann U.: "Wasserchemie für Ingenieure" DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH); Vertrieb: ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt/Main (1980)
- (3) Sontheimer H., Frick B. R., Fettig J., Hörner G., Hubele C., Zimmer G.: "Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung" DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH) Karlsruhe (1985)
- (4) Worch E., Kümmel R.: "Adsorption aus wäßrigen Lösungen" 1. Auflage VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1990)
- (5) Brauch H.-J., Sacher F.: "Organische Mikroverunreinigungen – Eine unendliche Geschichte?" AWBR "Jahresbericht 2001" 33 157-172 (2002)
- (6) Sacher F., Brauch H.-J.: "Emerging contaminants – Welche Stoffe sind relevant für die Wasserversorgung?" AWBR "Jahresbericht 2003" 35 145-160 (2004)
- (7) Ternes T. A.: "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers" Water Research 32; 3245-3260 (1998)
- (8) Heberer T.: "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data" Toxicology Letters 131; 5-17 (2002)
- (9) Sacher F., Brauch H.-J.: "Rückstände von Arzneimitteln und endokrin wirksamen Stoffen in den Gewässern" Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser 18; 1-12 (2002)
- (10) Sacher F., Metzinger M., Wenz M., Gabriel S., Brauch H.-J.: "Arzneimittelrückstände in Grund- und Oberflächenwässern" in: Track T., Kreysa G. (Hrsg.): "Spurenstoffe in Gewässern" Wiley-VCH Weinheim (2003)
- (11) Sacher F., Gabriel S., Metzinger M., Stretz A., Wenz M., Lange F. Th., Brauch H.-J.: "Arzneimittelwirkstoffe im Grundwasser - Ergebnisse eines Monitoring-Programms in Baden-Württemberg" Vom Wasser 99; 183-196 (2002)
- (12) Gülden M., Turan A., Seibert H.: "Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern" Texte des Umweltbundesamtes 46/97 (1997)
- (13) Schullerer S., Brauch H.-J.: "Oxidative und adsorptive Behandlung EDTA- und NTA-haltiger Wässer" Vom Wasser 72; 21-29 (1989)
- (14) Brauch H.-J., Schullerer S.: "Verhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Nitritotriacetat (NTA) bei der Trinkwasseraufbereitung" Vom Wasser 69; 155-164 (1987)
- (15) Schmidt C. K., Brauch H.-J.: "Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt" Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser 20 (2003)
- (16) Hopman R., Meerkerk M. A., Siegers W., Kruithof J.: "The prediction and optimization of pesticide removal by GAC-filtration" Water Supply 12 (3/4); 197-207 (1994)
- (17) Ulmer M., Groß H.-J., Höll W. H., Kühn W.: "Adsorption aromatischer Sulfonate an Aktivkohle: Entwicklung einer Modellvorstellung unter Berücksichtigung ionischer Wechselwirkungen" Vom Wasser 92; 191-206 (1999)

- (18) Ulmer M.: "Zur Adsorption aromatischer Sulfonate an Aktivkohle" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1998)
- (19) Ulmer M., Kräuter A., Groß H.-J., Höll W. H.: "Adsorption aromatischer Sulfonate an Aktivkohle: Untersuchungen zum Filterverhalten" *gwf-Wasser/Abwasser* 141 (5); 293-300 (2000)
- (20) Lange F. Th., Wenz M., Brauch H.-J.: "The behaviour of aromatic sulfonates in drinking water production from river Rhine water and bank filtrate" *Analytical Methods and Instrumentation* 2; 277-284 (1995)
- (21) Klinger J.: "Analytische Bestimmung organischer Phosphonsäuren und deren Verhalten im Prozeß der Trinkwasseraufbereitung" TU Dresden; Dissertation (1997)
- (22) Klinger J., Sacher F., Brauch H.-J., Maier D., Worch E.: "Verhalten organischer Phosphonsäuren bei der Trinkwasseraufbereitung" *Vom Wasser* 91; 15-27 (1998)
- (23) Sacher F., Lochow E., Brauch H.-J.: "Synthetische organische Komplexbildner - Analytik und Vorkommen in Oberflächenwässern" *Vom Wasser* 90; 31-41 (1998)
- (24) Klinger J., Sacher F., Brauch H.-J., Maier D.: "Determination of organic phosphonates in aqueous samples using liquid chromatography/particle-beam mass spectroscopy" *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 25; 79-86 (1997)
- (25) Brauch H.-J.: "Art und Herkunft naturfremder organischer Verbindungen in verschiedenen Gewässern" Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser 1; 1-7 (1997)
- (26) Pietsch J., Schmidt W., Sacher F., Brauch H.-J., Worch E.: "Flüssigchromatographische Bestimmung von polaren organischen Stickstoffverbindungen und deren Verhalten im Prozess der Trinkwasseraufbereitung" *Vom Wasser* 88; 119-135 (1997)
- (27) Pietsch J.: "Spurenanalytische Bestimmung polarer organischer Stickstoffverbindungen und deren Verhalten im Prozeß der Trinkwasseraufbereitung" TU Dresden; Dissertation (1997)
- (28) Pietsch J., Sacher F., Schmidt W., Brauch H.-J.: "Polar nitrogen compounds and their behaviour in the drinking water treatment process" *Water Research* 15 (35); 3537-3544 (2001)
- (29) Sacher F., Lenz S., Brauch H.-J.: "Analysis of primary and secondary aliphatic amines in waste water and surface water by gas chromatography-mass spectrometry after derivatization with 2,4-dinitrofluorobenzene or benzenesulfonyl chloride" *Journal of Chromatography A* 764; 85-93 (1997)
- (30) Börnick H., Grischek T., Worch E.: "Determination of aromatic amines in surface waters and comparison of their behavior in HPLC and on sediment columns" *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 371 (5); 607-613 (2001)
- (31) Sacher F., Brauch H.-J.: "Bewertung organischer Einzelstoffe im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Wasseraufbereitung" Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser 8; 111-127 (1999)
- (32) Römpp Chemie Lexikon (CD-ROM Ausgabe): Georg Thieme Verlag Stuttgart (1994)
- (33) Sontheimer H., Crittenden J. C., Summers R. S.: "Activated Carbon for Water Treatment" 2. Auflage DVGW-Forschungsstelle Karlsruhe (1988)
- (34) Keusch P.: "Weißwein aus Rotwein" http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-charcoal-d.htm Universität Regensburg (2005)

- (35) Hauer A.: "Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen" Technische Universität Berlin; Dissertation (2002)
- (36) Langmuir I.: "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum" *Journal of the American Chemical Society* 40; 1361-1403 (1918)
- (37) Freundlich H.: "Über die Adsorption in Lösungen" *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57; 385-470 (1906)
- (38) Toth J.: "Gas-Adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivitäten" *Acta Chimica Hungarica*; 30-31 (1962)
- (39) Jaroniec M., Toth J.: "Adsorption of gas mixtures on heterogeneous solid surfaces: 1. Extension of Toth isotherm on adsorption from gas mixtures" *Colloid and Polymer Science* 254; 643-649 (1976)
- (40) Jossens L., Prausnitz J. M., Fritz W., Schlünder E.-U., Myers A. L.: "Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions" *Chemical Engineering Science* 33 (8); 1097-1106 (1978)
- (41) Radke C. J., Prausnitz J. M.: "Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon" *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 11 (4); 445-451 (1972)
- (42) Moore W. J.: "Physical Chemistry" Longmans Green and Co London (1968)
- (43) Adamson A. W.: "Physical Chemistry of Surfaces" Interscience Pub., Wiley New York (1982)
- (44) Myers A. L., Prausnitz J. M.: "Thermodynamics of mixed gas adsorption" *American Institute of Chemical Engineers Journal* 11 (1); 121-127 (1965)
- (45) Radke C. J., Prausnitz J. M.: "Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions" *American Institute of Chemical Engineers Journal* 18 (4); 761-768 (1972)
- (46) Baldauf G.: "Untersuchungen über die konkurrierende Adsorption von Zweistoffgemischen an Aktivkohle" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1978)
- (47) Frick B. R.: "Adsorptionsgleichgewichte zwischen Aktivkohle und organischen Wasserinhaltsstoffen in Mehrstoffgemischen bekannter und unbekannter Zusammensetzung" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1980)
- (48) Fritz W.: "Konkurrierende Adsorption von zwei organischen Wasserinhaltsstoffen an Aktivkohlekörnern" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1978)
- (49) Lindner K., Knepper T. P., Müller J., Karrenbrock F., Rörden O., Brauch H.-J., Sacher F.: "Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen." *Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.; Verband der chemischen Industrie "IAWR-Rheinthemen"* 3 (2000)
- (50) Knepper T. P., Sacher F., Lange F. Th., Brauch H.-J., Karrenbrock F., Roerden O., Lindner K.: "Detection of polar organic substances relevant for drinking water" *Waste Management* 19 (2); 77-99 (1999)
- (51) Sacher F., Karrenbrock F., Knepper T. P., Lindner K.: "Untersuchung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen als ein Kriterium ihrer Trinkwasserrelevanz" *Vom Wasser* 96; 173-192 (2001)

- (52) Haist-Gulde B.: "Erfordernis und Lösungsansatz zur Beurteilung gekörnter Aktivkohle zur Wasseraufbereitung" Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser 8; 17-25 (1999)
- (53) Sontheimer H., Haltrich W.: "Untersuchungen zur Beurteilung der Qualität biologisch gereinigter Abwässer" Vom Wasser 53; 121-132 (1979)
- (54) Sontheimer H., Völker E.: "Charakterisierung von Abwassereinleitungen aus der Sicht der Trinkwasserversorgung" Veröffentlichungen des Bereichs und Lehrstuhls für Wasserchemie am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe 31 (1987)
- (55) Sontheimer H.: "Trinkwasser aus dem Rhein?" Academia Verlag Sankt Augustin (1991)
- (56) Völker E., Sontheimer H.: "Charakterisierung und Beurteilung von Kläranlagenabläufen aus der Sicht der Trinkwasseraufbereitung" gwf-Wasser/Abwasser 129; 216-230 (1988)
- (57) Sontheimer H.: "Das Testfilterkonzept, eine Methode zur Beurteilung von Wässern" in: Flinspach, D. (Hrsg.): "DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60" DVGW Bonn (1988)
- (58) Benz M.: "Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Vielstoffgemischen unbekannter Zusammensetzung" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1989)
- (59) Fettig J.: "Zur Kinetik der Adsorption organischer Substanzgemische aus wäßrigen Lösungen an Aktivkohle" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1985)
- (60) Hubele C.: "Adsorption und biologischer Abbau von Huminstoffen in Aktivkohlefiltern" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1985)
- (61) Capar G., Yetis Ü.: "Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study" Water Research 36 (5); 1379-1384 (2002)
- (62) Haist-Gulde B.: "Zur Adsorption von Spurenverunreinigungen aus Oberflächengewässern" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1991)
- (63) Hand D. W., Herlevich Jr J. A., Perram D. L., Crittenden J. C.: "Synthetic adsorbent versus GAC for TCE removal" Journal AWWA 86 (8); 64-72 (1994)
- (64) Kirisits M. J., Snoeyink V. L., Kruithof J.: "The reduction of bromate by granular activated carbon" Water Research 34 (17); 4250-4260 (2000)
- (65) Kräuter A.: "Aufbau und Inbetriebnahme einer halbtechnischen Filteranlage zur adsorptiven Entfernung aromatischer Sulfonate aus einem Brunnenwasser" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericana Karlsruhe (Technische Hochschule); Diplomarbeit (1996)
- (66) Li Q., Snoeyink V. L., Marinas B. J., Campos C.: "Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight" Water Research 37; 4863-4872 (2003)
- (67) Matsui Y., Iwaki K., Uematsu M., Yuasa A.: "Pesticide removal by GAC preloaded with natural organic matter" Water Science and Technology: Water Supply 2 (1); 147-154 (2002)
- (68) Newcombe G.: "Charge vs. porosity - some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon" Water Science and Technology 40 (9); 191-198 (1999)

- (69) Newcombe G., Morrison J., Hepplewhite C., Knappe D. R. U.: "Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon II. Competitive Effects" *Carbon* 40; 2147-2156 (2002)
- (70) Pelenaki C., Snoeyink V. L.: "Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size" *Water Research* 33 (5); 1209-1219 (1999)
- (71) Speth T. F., Miltner R. J.: "Effect of preloading on the scale-up of GAC microcolumns" *Journal AWWA*; 141-148 (1989)
- (72) Summers R. S., Hooper S. M., Solarik G., Owen D. M., Hong S.: "Bench-scale evaluation of GAC for NOM control" *Journal AWWA* 87 (8); 69-80 (1995)
- (73) Hess F., Müller U., Worch E.: "Untersuchungen zum Einfluß der Adsorbierbarkeit natürlicher organischer Substanzen auf die konkurrierende Adsorption mit Spurenstoffen" *Vom Wasser* 88; 71-86 (1997)
- (74) Summers R. S., Cummings L.: "Standardized protocol for the evaluation of GAC" AWWA Research Foundation and American Water Works Association (1992)
- (75) Haist-Gulde B., Baldauf G., Brauch H.-J.: "Removal of organic micropollutants by activated carbon" in: Hrubec, J. (Hrsg.): "Quality and treatment of drinking water" Vol. 5 103-128 Springer Verlag Berlin Heidelberg (1998)
- (76) Frick B. R.: "Theoretische Betrachtung zu den Problemen des Scale-Up von Aktivkohlefestbettadsorbern" Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe Heft 20; 129-147 (1982)
- (77) Berrigan J. K.: "Scale-up of rapid small-scale adsorption tests to field-scale adsorbers: Theoretical and experimental basis" Michigan Technological University; Master Thesis (1985)
- (78) Crittenden J. C., Berrigan J. K., Hand D. W.: "Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity" *Journal WPCF* 58 (4); 312-319 (1986)
- (79) Crittenden J. C., Berrigan J. K., Hand D. W., Lykins B.: "Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities" *Journal of Environmental Engineering* 113 (2); 243-259 (1987)
- (80) Matsui Y., Kamei T., Kawase E., Snoeyink V. L., Tambo N.: "GAC adsorption of intermittently loaded pesticides" *Journal AWWA* 86 (9); 91-104 (1994)
- (81) Crittenden J. C., Arora H., Hand D. W., Summers R. S., Perram D. L., Reddy P. S., Trynoski J.: "Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests" *Journal AWWA* 83 (1); 77-87 (1991)
- (82) Cerminara P. J., Sorial G. A., Papadimas S. P., Suidan M. T., Moteleb M. A., Speth T. F.: "Effect of influent oxygen concentration on the GAC adsorption of VOCs in the presence of BOM" *Water Research* 29 (2); 409-419 (1995)
- (83) Marhaba T. F.: "Examining bromate ion removal by GAC through RSSCT and pilot-scale columns" *Environmental Engineering and Policy* 2 (2); 59-64 (1999)
- (84) Vidic R. D., Sorial S. P., Papadimas M. T., Suidan M. T., Speth T. F.: "Effect of molecular oxygen on the scale-up of GAC adsorbers" *Journal AWWA* 84; 98-105 (1992)
- (85) Knappe D. R.: "Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon" University of Illinois at Urbana-Champaign; Ph.D. Thesis (1996)
- (86) Summers R. S., Haist-Gulde B., Koehler J., Ritz J., Zimmer G., Sontheimer H.: "The influence of background organic matter on GAC adsorption" *Journal AWWA* 81 (5); 66-74 (1989)

- (87) Heijman S. G. J., Siegers W., Sterk R., Hopman R.: "Prediction of breakthrough of pesticides in GAC-filters and breakthrough of colour in ion-exchange-filters" *Water Science and Technology: Water Supply* 2 (1); 103-108 (2002)
- (88) Shih T. C., Wangpaichitr M., Suffet M.: "Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water" *Water Research* 37; 375-385 (2003)
- (89) Yuasa A., Tokai A., Hattori K., Hori M., Nakano S.: "Selection of GAC by RSSCT method for the removal of humic acid" *Water Supply* 13 (3/4); 71-76 (1995)
- (90) Peinecke V.: "Untersuchungen zum Scale-up von Adsorptionsanlagen zur Entfernung von Spurenverunreinigungen" Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe; Studienarbeit (1987)
- (91) Hand D. W., Crittenden J. C., Arora H., Miller J. M., Lykins B. W. Jr.: "Designing fixed-bed adsorbers to remove mixtures of organics" *Journal AWWA* 81 (1); 67-77 (1989)
- (92) Hand D. W., Crittenden J. C., Hokanson D. R., Bulloch J. L.: "Predicting the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers" *Water Science and Technology* 35 (7); 235-242 (1997)
- (93) Worch E.: "Zur Vorausberechnung der Gemischadsorption in Festbettadsorbern - Teil I: Mathematisches Modell" *Chemische Technik* 43 (3); 111-113 (1991)
- (94) Worch E.: "Zur Vorausberechnung der Gemischadsorption in Festbettadsorbern - Teil II: Anwendung des Berechnungsmodells auf experimentell untersuchte Systeme" *Chemische Technik* 43 (6); 221-224 (1991)
- (95) Worch E.: "Adsorptionsverfahren in der Wasseraufbereitung - neue Aspekte der Prozeßmodellierung" "Wasserkalender 1996 - Jahrbuch für das gesamte Wasserfach" Erich Schmidt Verlag Berlin (1995)
- (96) Worch E.: "Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe" *Vom Wasser* 81; 289-297 (1993)
- (97) Gnielinski V.: "Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und grossen Pecletzahlen" *Verfahrenstechnik* 12 (6); 363-366 (1978)
- (98) Wilson E. J., Geankoplis C. J.: "Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds" *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 5 (1); 9-12 (1966)
- (99) Heese C., Worch E.: "Eine neue anwenderorientierte Methode zur Vorausberechnung von Stoffübergangskoeffizienten für die Adsorbermodellierung" *Vom Wasser* 89; 373-391 (1997)
- (100) Sierig U.: "Untersuchungen zur Kinetik der Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle" Fakultät für Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften der Technischen Universität Dresden; Dissertation (1999)
- (101) Mertz K. A., Gobin F., Hand D. W., Hokanson D. R., Crittenden J. C.: "Manual adsorption design software for Windows (AdDesignS)" Michigan Technological University (1999)
- (102) Worch E., Zapke R.: "Untersuchungen zur Einzel- und Gemischadsorption von Phenolen an Aktivkohlen. Teil 2: Gemischadsorptionsgleichgewichte des Systems p-Nitrophenol/p-Chlorphenol/Aktivkohle" *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 14 (3); 305-311 (1986)
- (103) Rabolt B., Heubach J., Schilling H., Worch E.: "Untersuchungen zur konkurrierenden Adsorption von chlorierten Kohlenwasserstoffen und organischen Hintergrundkomponenten der Elbe" *Vom Wasser* 90; 135-151 (1998)

- (104) BMBF-Forschungsvorhaben "Stickstofforganische Mikroverunreinigungen und ihr Verhalten im Prozeß der Trinkwasseraufbereitung": TZW Karlsruhe, Außenstelle Dresden und TU Dresden Abschlussbericht (1998)
- (105) Baldauf G., Zimmer G.: "Adsorptive Entfernung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe bei der Wasseraufbereitung" Vom Wasser 66; 21-32 (1986)
- (106) Börnick H.: "Aromatische Amine in der Elbe - Entwicklung von Analysenverfahren und Untersuchungen zum Verhalten bei der Trinkwasseraufbereitung" TU Dresden; Dissertation (1998)
- (107) Rabolt B.: "Untersuchungen zur konkurrierenden Adsorption von Mikroverunreinigungen und natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen" TU Dresden; Dissertation (1998)
- (108) Zimmer G.: "Untersuchungen zur Adsorption organischer Spurenstoffe aus natürlichen Wässern" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1988)
- (109) Marcus P.: "Adsorption of para-nitrophenol and para-hydroxybenzoic acid on different activated carbons under controlled pH-conditions" Fachhochschule Mannheim; Diplomarbeit (2002)
- (110) Hörner G.: "Adsorption von Chlorkohlenwasserstoffen an Aktivkohlen und deren Regeneration durch thermische Desorption" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1985)
- (111) Amy G. L., Narbaitz R. M., Copper W. J.: "Removing VOCs from groundwater containing humic substances by means of coupled air stripping and adsorption" Journal AWWA 79; 49-54 (1989)
- (112) Narbaitz R. M., Benz M.: "Adsorption of trichloromethane in competition with naturally occurring background" Proceedings Annual AWWA Conference (1989)
- (113) Pirbazari M.: "Pilot-plant investigations of the adsorption of 1,2-dichloroethane and 1,2-dibromo-3-chloropropane from water supplies" Proceedings of the Engineering Foundation Conference at Schloß Elmau (1984)
- (114) Weber W. J., Pirbazari M.: "Adsorption from toxic carcinogenic compounds from water" Journal AWWA 74; 203-209 (1982)
- (115) Crittenden J. C., Luft P., Hand D. W.: "Prediction of multicomponent adsorption equilibria in background mixtures of unknown composition" Water Research 19; 1537-1548 (1985)
- (116) Herzing D. R., Snoeyink V. L., Wood N. F.: "Activated carbon adsorption of the odorous compounds 2-methylisoborneol and geosmin" Journal AWWA 69; 223-228 (1977)
- (117) Hölzel G.: "Untersuchungen zum Einfluss der Struktur von Aktivkohlen auf die Sorption organischer Wasserinhaltsstoffe" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1980)
- (118) Cao N.-Z., Soutric F., Darmstadt H., Roy C.: "Activated carbon from vacuum pyrolysis charcoal" Proceedings American Carbon Society Conference; 586-587 (1999)
- (119) Marcus P., Soboleva T.: "Entwicklung einer schnellen und einfachen Methode zur Bestimmung der Partikelporosität von Aktivkohlen" Fachhochschule Mannheim; Projektarbeit (2003)
- (120) Brauch H.-J.: "Adsorption von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen an Aktivkohle" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule); Dissertation (1984)

- (121) Hung H., Baus C., Sacher F., Marcus P., Brauch H.-J.: "Removal of MTBE from natural water by adsorbents: Kinetics and equilibrium" (Poster) 1st European Conference on MTBE (2003)
- (122) Baus C., Hung H., Sacher F., Fleig M., Brauch H.-J.: "MTBE in drinking water production - occurrence and efficiency of treatment technologies"; Acta hydrochimica hydrobiologica; eingereicht
- (123) Baus C., Brauch H.-J., Sacher F.: "Removal of iodinated X-ray contrast media during drinking water treatment" AWWA Research Foundation Abschlussbericht (2004)
- (124) DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: "DIN 38407: Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F9)" (1991)
- (125) CEN Europäisches Komitee für Normung: "EN ISO 10301: Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe (F4)" (1997)
- (126) Klinger J., Stieler C., Sacher F., Brauch H.-J.: "MTBE (methyl tertiary-butyl ether) in groundwaters: Monitoring results from Germany" Journal of Environmental Monitoring 4 (2); 276-279 (2002)
- (127) DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: "DIN 38413-3: Teil 3: Bestimmung von Nitrilotriessigsäure (NTA) und Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) mittels Gaschromatographie (P3)" (2000)
- (128) Sacher F., Raue B., Brauch H.-J.: "Analysis of iodinated X-ray contrast agents in water samples by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry"; Journal of Chromatography; eingereicht
- (129) DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: "DIN EN ISO 11369: Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel (F12)" (1997)
- (130) CEN Europäisches Komitee für Normung: "EN 1484: Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) (H3)" (1997)
- (131) Arbuckle W. B., Ho Y.-F.: "Adsorber column diameter:particle diameter ratio requirements" Research Journal WPCF 62 (1); 88-90 (1990)
- (132) Ergun S.: "Fluid flow through packed columns" Chemical Engineering Progress 48 (2); 89-94 (1952)
- (133) Roberts P. V., Summers R. S.: "Performance of granular activated carbon for total organic carbon removal" Journal AWWA 74 (2); 113-118 (1982)
- (134) Morgan P., Lewis S. T., Watkinson R. J.: "Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in gas-condensate-contaminated ground-water" Environmental Pollution 82 (2); 181-90 (1993)
- (135) Chang B. V., Wu W. B., Yuan S. Y.: "Biodegradation of benzene, toluene, and other aromatic compounds by Pseudomonas sp. D8" Chemosphere 35 (12); 2807-15 (1997)
- (136) Fairlee J. R., Burbach B. L., Perry J. J.: "Biodegradation of groundwater pollutants by a combined culture of Mycobacterium vaccae and a Rhodococcus sp." Canadian Journal of Microbiology 43 (9); 841-6 (1997)
- (137) Karlson U., Frankenberger W. T. Jr.: "Microbial degradation of benzene and toluene in groundwater" Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 43 (4); 505-10 (1989)
- (138) Kilduff J. E., Karanfil T., Weber W. J. Jr.: "TCE adsorption by GAC preloaded with humic substances" Journal AWWA 90 (5); 76-89 (1998)

- (139) Sorial G. A., Papadimas S. P., Suidan M. T., Speth T. F.: "Competitive adsorption of VOCs and BOM-oxic and anoxic environments" *Water Research* 28 (9); 1907-1919 (1994)
- (140) Lee S. H., Kim Y. R., Yu M. J.: "Competitive removal of VOCs with GAC and BAC following advanced oxidation processes" *Water Science and Technology: Water Supply* 1 (4); 271-278 (2001)
- (141) Bhattacharyya D., Cheng C. Y. R.: "Activated carbon adsorption of heavy metal chelates from single and multicomponent systems" *Environmental Progress* 6 (2); 110-118 (1987)
- (142) Reed B. E., Nonavinakere S. K.: "Metal adsorption by activated carbon: effect of complexing ligands, competing adsorbates, ionic strength, and background electrolyte" *Separation Science and Technology* 27 (14); 1985-2000 (1992)
- (143) Marrero T. W., Manahan S. E., Morris J. S.: "Removal of cobalt- and mercury-EDTA chelates from aqueous solutions with a macroporous char" *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 254 (1); 193-200 (2002)
- (144) Rubin A. J., Mercer D. L.: "Effect of complexation on the adsorption of cadmium by activated carbon" *Separation Science and Technology* 22 (5); 1359-1381 (1987)
- (145) Chen J. P., Wu S.: "Study on EDTA-chelated copper adsorption by granular activated carbon" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75; 791-797 (2000)
- (146) Chu K. H., Hashim M. A.: "Adsorption of copper(II) and EDTA-chelated copper(II) onto granular activated carbons" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75; 1054-1060 (2000)
- (147) Chang C., Ku Y.: "The adsorption characteristics of EDTA-chelated copper ion by activated carbon in a column test" *Separation Science and Technology* 33 (4); 483-501 (1998)
- (148) Ehlers E.: "Analytik II" 9. Auflage Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart (1999)
- (149) Kari F. G., Giger W.: "Specification and fate of ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in municipal wastewater treatment" *Water Research* 30 (1); 122-134 (1996)
- (150) Hering J. G., Morel F. M. M.: "Slow coordination reactions in seawater" *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53; 611-618 (1989)
- (151) Bedsworth W. W., Sedlak D. L.: "Sources and environmental fate of strongly complexed nickel in estuarine waters: the role of ethylenediaminetetraacetate" *Environmental Science & Technology* 33; -926 (1999)
- (152) Hering J. G., Morel F. M. M.: "Kinetics of trace metal complexation: ligand-exchange reactions" *Environmental Science & Technology* 24; 242-252 (1990)
- (153) Klüner T.: "Chemie und Biochemie des mikrobiellen EDTA-Abbaus" Cuvillier Verlag Göttingen (1996)
- (154) Xue H., Sigg L., Kari F. G.: "Speciation of EDTA in natural waters: exchange kinetics of Fe-EDTA in river water" *Environmental Science & Technology* 29; 59-68 (1995)
- (155) Bernhardt H.: "NTA - Studie über die Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat (NTA)" Richarz Sankt Augustin (1984)
- (156) Schick R.: "Verhalten von Komplexbildnern bei der Aufbereitung von Trinkwasser" "Tagungsband zum Symposium: EDTA im Bodenseeraum" Umweltministerium des Landes Baden-Württemberg (1994)

- (157) BMBF-Forschungsvorhaben "Verhalten künstlicher, starker organischer Komplexbildner bei der Trinkwasseraufbereitung": DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe Abschlussbericht (1988)
- (158) Winkler A.: "Untersuchungen zu Adsorptionsverhalten und Zetapotential von aromatischen Sulfonaten an verschiedenen Aktivkohlen" Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule); Diplomarbeit (1996)
- (159) West T. S.: "Complexometry with EDTA and related reagents" 3. Auflage BDH Chemicals Ltd Poole (1969)
- (160) Agbekodo K. M., Legube B., Dard S.: "Atrazine and simazine removal mechanisms by nanofiltration: influence of natural organic matter concentration" Water Research 30; 2535-2542 (1996)
- (161) Devitt E. C., Wiesner M. R.: "Dialysis investigation of atrazine-organic matter interactions and the role of a divalent metal" Environmental Science & Technology 32; 232-237 (1998)
- (162) Prosen H., Zupancic-Kralj L.: "The interaction of triazine herbicides with humic acids" Chromatographia 51; 155-164 (2000)
- (163) Seol Y., Lee L. S.: "Effect of dissolved organic matter in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils" Soil Science Society of America Journal 64 (6); 1976-1983 (2000)
- (164) Lopes T. J., Bender D. A.: "Nonpoint sources of volatile organic compounds in urban areas- relative importance of land surfaces and air" Environmental Pollution 101 (2); 221-30 (1998)
- (165) Baehr A. L., Stackelberg P. E., Baker R. J.: "Evaluation of the atmosphere as a source of volatile organic compounds in shallow groundwater" Water Resources Research 35; 127-136 (1999)
- (166) Schmidt T. C., Duong H.-A., Berg M., Haderlein S. B.: "Analysis of fuel oxygenates in the environment" The Analyst 126; 405-413 (2001)
- (167) Haist-Gulde B.: "Festlegung von Qualitätsanforderungen an Aktivkohlen zur Trinkwasseraufbereitung" Energie Wasser Praxis 03; 30-31 (2002)
- (168) Falbe J., Regitz M.: "Römpp Chemie Lexikon" Georg Thieme Verlag Stuttgart (1995)
- (169) DVGW-Informationsveranstaltung: "Aktivkohlen zur Wasseraufbereitung" Kassel DVGW (1994)

Anhang A (zu Kapitel 5)

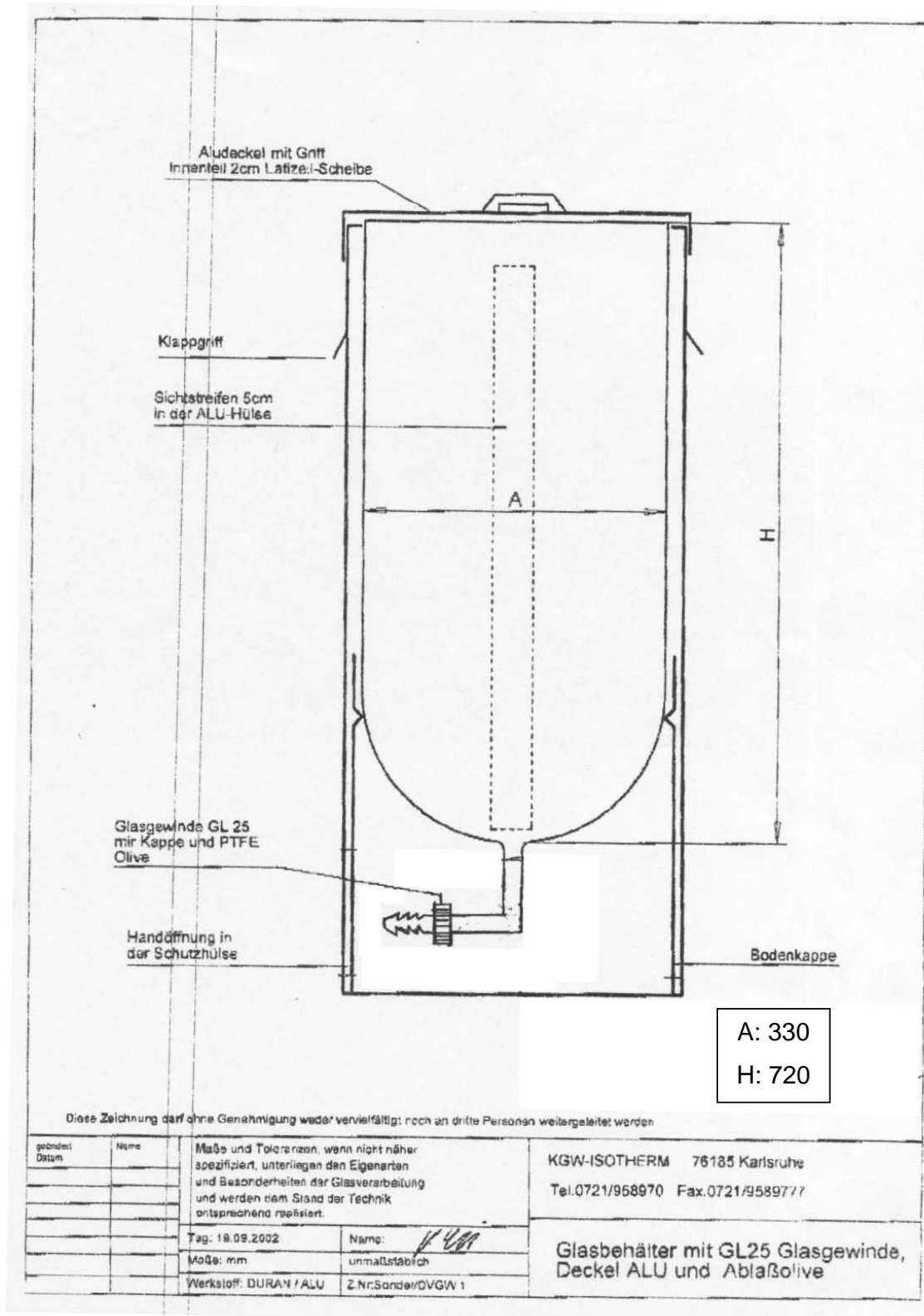


Abbildung A.1: Technische Zeichnung des Vorratsbehälters

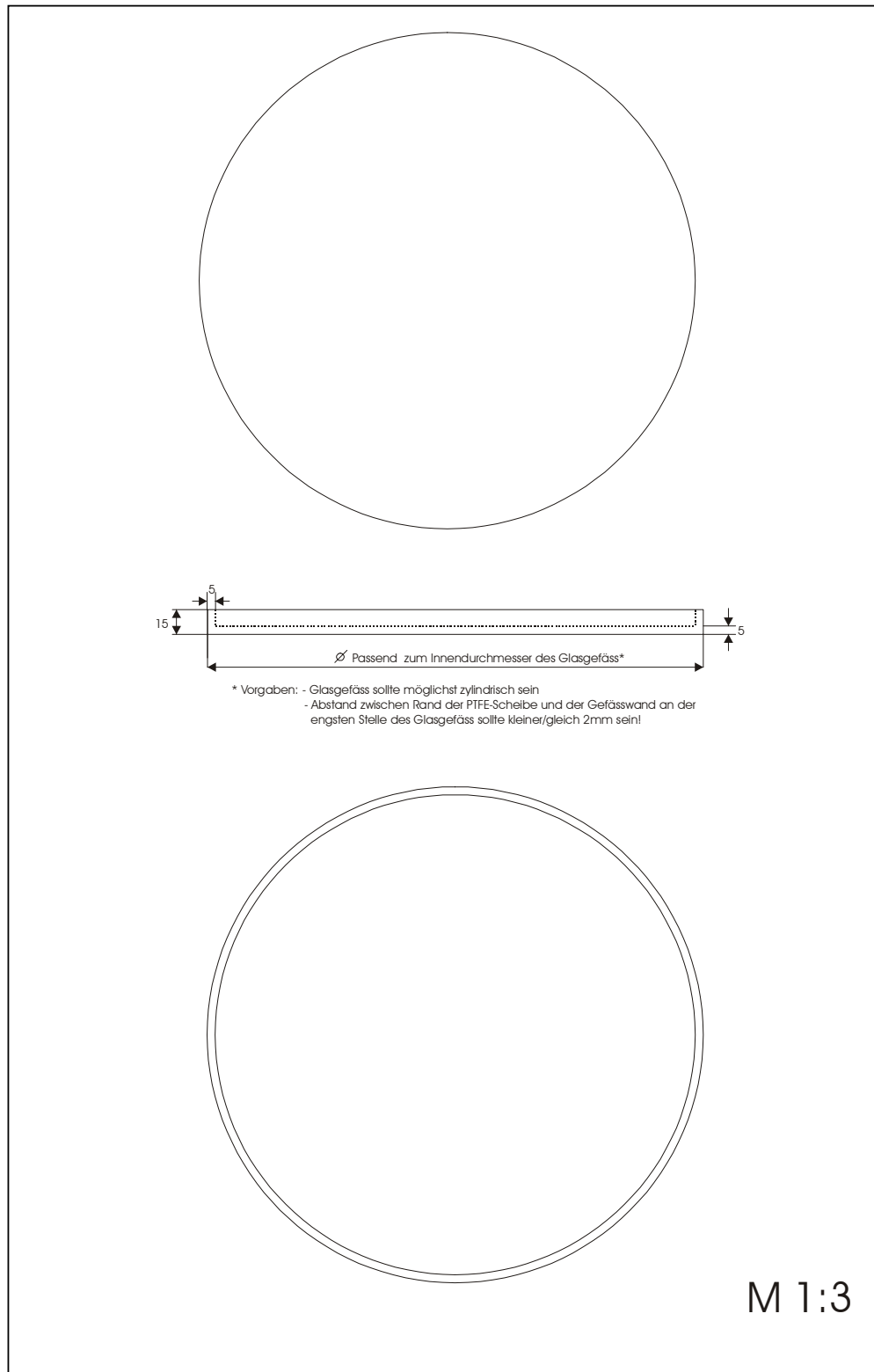


Abbildung A.2: Technische Zeichnung des Teflon-Schwimmdeckels für Vorratsbehälter

Simulierte Durchbruchkurven:

Berechnung über AdDesignS und EDBK mit Hilfe der jeweils angegebenen Freundlich-Parameter und der korrelierten Stoffübergangskoeffizienten (EDBK: k_{FaV} über die in Tabelle 4.3 angegebene Molmasse des Sorptivs in Verbindung mit Gleichung [2.18], der Korrelation von Wilson und Geankoplis⁹⁸ und Gleichung [2.20]; k_{SaV} über Korrelation von Worch et al.^{96;99;100} - AdDesignS: aus StEPP-Datenbank oder über k_{FaV} und k_{SaV} berechnet).

Die zusätzlich benötigten Eingangsdaten für die Simulationen sind in Tabelle A.1 (EDBK) beziehungsweise Tabelle A.2 (AdDesignS) angegeben.

Tabelle A.1: Zusätzliche Eingangsdaten für die Simulation mit dem Programm EDBK

Parameter	Wert
Kohlemasse m [kg]	0,00165
Volumenstrom (V/t) [m^3/h]	0.00048
Filterbettdichte ρ_B [kg/m^3]	505
Filtergeschwindigkeit v_l [m/s]	0,00169
Bettporosität ε_F [-]	0,548
Mittlerer Partikeldurchmesser d_K [mm]	0,385
Temperatur ϑ [°C]	20

Tabelle A.2: Zusätzliche Eingangsdaten für die Simulation mit dem Programm AdDesignS

Parameter	Wert
Kohlemasse m [g]	1,65
Volumenstrom (V/t) [ml/min]	8
Filterhöhe h_F [cm]	4,16
Filterdurchmesser d_F [cm]	1,00
Partikeldichte ρ_P [kg/m^3]	1119
Mittlerer Partikelradius r_K [m]	$1,95 \cdot 10^{-4}$
Partikelporosität ε_P [-]	0,400
Unförmigkeitsfaktor [-]	1,80
Druck p [atm]	1,00
Temperatur ϑ [°C]	20

Wertepaare der experimentellen Durchbruchkurven:**Tabelle A.3:** Wertepaare zu Abbildung 5.5:DOC-Durchbruchskurve für demineralisiertes Leitungswasser ($c_0=310 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c₀ [-]
24	58,06%
73	61,29%
162	90,32%
220	93,55%
294	87,10%
367	96,77%
563	103,23%
774	80,65%
1787	87,10%
3734	80,65%
4615	83,87%
7953	87,10%
10663	100,00%
11153	90,32%
11545	80,65%
14116	109,68%
14510	80,65%

Tabelle A.4: Wertepaare zu Abbildung 5.6:DOC-Durchbruchskurve für Karlsruher Leitungswasser ($c_0=1,08 \text{ mg/l}$)

BVT [-]	c/c₀ [-]	BVT [-]	c/c₀ [-]
29	39,71%	11802	73,88%
78	31,40%	13834	84,96%
147	31,40%	14329	86,81%
223	33,25%	15083	78,57%
306	27,70%	17458	89,58%
465	35,09%	18149	83,84%
627	27,70%	18528	70,71%
881	29,55%	20962	79,80%
3269	47,10%	21696	73,74%
3710	39,71%	22078	76,77%
4334	47,10%	24657	78,79%
8323	55,41%	25061	80,81%

Tabelle A.5: Wertepaare zu Abbildung 5.8:Beginn des Nitrobenzol-Durchbruchs ($c_0=10$ mg/l) für Kleinfilter und Simulation

t [hh:mm:ss]	c/c ₀ [-]	t [hh:mm:ss]	c/c ₀ [-]	t [hh:mm:ss]	c/c ₀ [-]
0:05:00	0,00%	18:50:00	0,22%	44:18:00	0,77%
0:10:00	0,00%	21:00:00	0,24%	44:45:00	0,79%
0:15:00	0,00%	21:20:00	0,24%	45:00:00	0,85%
0:20:00	0,00%	22:00:00	0,27%	45:25:00	0,92%
0:30:00	0,00%	22:30:00	0,37%	45:45:00	0,95%
0:40:00	0,00%	23:15:00	0,44%	46:00:00	0,90%
0:50:00	0,00%	23:30:00	0,38%	46:15:00	0,81%
1:00:00	0,00%	24:00:00	0,43%	46:30:00	1,09%
1:30:00	0,00%	24:30:00	0,48%	47:00:00	1,32%
2:00:00	0,00%	25:05:00	0,46%	48:00:00	1,39%
2:25:00	0,00%	25:30:00	0,52%	48:20:00	1,17%
2:30:00	0,00%	26:00:00	0,49%	60:30:00	5,13%
3:10:00	0,00%	26:30:00	0,52%	62:06:00	6,26%
3:30:00	0,00%	30:01:00	0,43%	62:55:00	6,38%
4:00:00	0,00%	30:15:00	0,00%	63:10:00	6,80%
4:31:00	0,00%	43:01:00	0,95%	63:20:00	6,93%
5:01:00	0,00%	43:24:00	1,12%	63:50:00	7,24%
6:00:00	0,00%	43:39:00	0,78%	64:00:00	7,22%
7:00:00	0,00%	43:54:00	0,72%	64:10:00	7,34%
7:10:00	0,00%				

Tabelle A.6: Wertepaare zu Abbildung 5.9:Kleinfilter-Durchbruchskurve für Benzol nach der Standard-Methode ($c_0=495$ µg/l)

BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]
122	0,00%	18266	1,50%	28586	31,17%
2314	0,00%	19233	2,05%	30239	40,07%
3183	0,00%	19527	2,54%	31659	48,75%
6334	0,00%	20175	3,23%	33753	64,15%
12977	0,22%	20494	3,73%	34842	74,32%
13663	0,33%	21069	4,01%	37083	87,43%
13760	0,35%	23175	7,67%	37682	89,16%
16106	0,69%	23861	9,66%	40523	95,46%
16760	0,77%	24118	9,80%		
17078	0,34%	26591	20,80%		
17384	1,06%	27068	23,80%		

Anhang B (zu Kapitel 6)

Simulierte Durchbruchskurven:

Berechnung über AdDesignS und EDBK mit Hilfe der jeweils angegebenen Freundlich-Parameter, der korrelierten Stoffübergangskoeffizienten (EDBK: k_{FaV} über die in Tabelle 4.3 angegebene Molmasse des Sorptivs und der Korrelation von Wilson und Geankoplis⁹⁸, k_{SaV} über Korrelation von Worch et al.^{96;99;100}; AdDesignS: aus StEPP-Datenbank oder über k_{FaV} und k_{SaV} berechnet) und der restlichen Eingangsdaten aus Tabelle A.1 (EDBK) beziehungsweise A.2 (AdDesignS).

Wertepaare der experimentellen Durchbruchskurven:

Tabelle B.1: Wertepaare zu Abbildung 6.1:

Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan in demineralisiertem Wasser mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter ($c_0=436 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c_0 [-]
404	0,05%
2816	0,47%
3477	1,11%
3967	1,95%
6134	9,10%
6893	12,11%
7431	15,92%
10051	32,05%
10969	33,58%
13369	50,33%
17140	61,55%
21853	80,54%
24889	91,78%
27326	95,29%

Tabelle B.2: Wertepaare zu Abbildung 6.2:

Kleinfiter-Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan nach der Standard-Methode
($c_0=456 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c₀ [-]
282	0,23%
2718	0,72%
3269	1,65%
3856	3,27%
6244	14,54%
6758	18,99%
7395	20,82%
10076	36,54%
11190	45,09%
15328	54,05%
17629	64,49%
18523	67,76%
21070	74,46%
24669	86,77%
26077	94,85%

Tabelle B.3: Wertepaare zu Abbildung 6.3:

Kleinfiter-Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan in Rheinwasser im Vergleich zu den beiden Durchbruchskurven in Karlsruher Leitungswasser und demineralisiertem Leitungswasser ($c_0=388 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c₀ [-]
771	0,47%
4211	16,71%
6685	30,89%
7615	34,50%
10088	47,15%
10823	50,41%
14140	61,05%

Tabelle B.4: Wertepaare zu Abbildung 6.5:

Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve des Zn-EDTA-Komplexes in demineralisiertem Wasser ohne Natriumazid-Zugabe mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter ($c_0=434 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c₀ [-]
73	1,82%
257	0,28%
441	0,21%
735	0,00%
1028	0,00%
3489	0,21%
3856	1,18%
4260	0,00%
4530	0,00%
7015	0,48%
7382	0,60%
7897	0,41%
8068	0,39%
10443	0,94%
10859	1,06%
11227	2,53%
11582	1,24%
13993	1,98%

Tabelle B.5: Wertepaare zu Abbildung 6.6:

Kleinfilter-Durchbruchskurve des Zn-EDTA-Komplexes in demineralisiertem Leitungswasser bei einer Natriumazid-Zugabe von 50 mg/l ($c_0=497 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c₀ [-]
1104	1,37%
3741	2,42%
6819	9,66%
7382	10,87%
8342	17,32%
10646	28,19%
11851	40,27%
13876	59,19%

Tabelle B.6: Wertepaare zu Abbildung 6.7:

Kleinfiter-Durchbruchskurve des Zn-EDTA-Komplexes nach der Standard-Methode
 (→ auch Werte der experimentellen Durchbruchskurve in Abbildung 6.8)
 ($c_0=490 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c_0 [-]
649	3,49%
845	4,23%
3146	36,54%
3624	51,16%
4150	53,85%
4571	65,12%
7186	81,40%
7561	84,62%
10705	95,35%
11178	98,08%
13883	105,77%

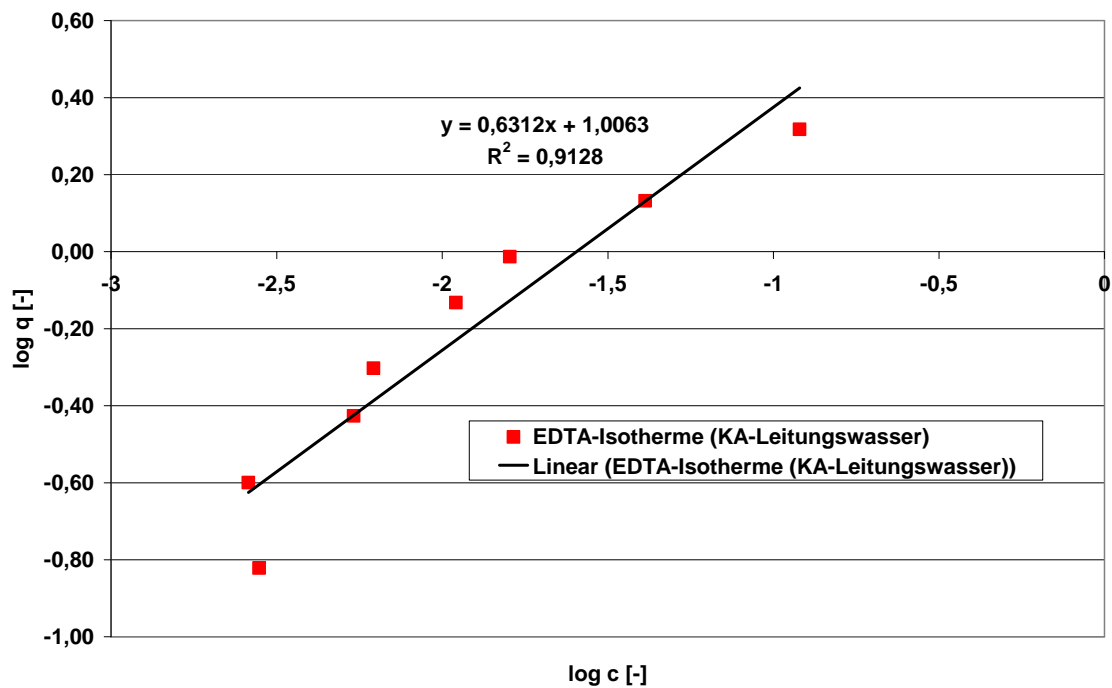


Abbildung B.1: Zn-EDTA-Komplex Isotherme in Karlsruher Leitungswasser
 ($c_0=380 \mu\text{g/l}$)

Tabelle B.7: Wertepaare zu Abbildung 6.9:

Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Trichlorethen nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter ($c_0=490 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]
588	0,02%	30927	2,44%	51958	38,11%
10051	0,01%	31488	2,73%	52619	40,86%
11312	0,04%	34064	1,66%	54992	44,86%
16785	0,11%	34390	2,41%	55530	47,13%
19894	0,56%	34830	2,73%	58532	60,34%
20364	0,29%	37916	8,04%	58956	61,81%
20967	0,34%	41393	11,69%	59389	61,75%
23408	0,60%	44463	18,56%	63246	70,66%
23885	0,69%	44948	20,57%	66098	75,53%
24432	0,77%	45506	19,46%	69073	83,26%
26890	1,08%	47942	24,11%	70175	88,50%
27387	1,27%	48439	27,11%	72673	93,71%
27979	1,55%	49015	29,64%	73640	100,00%
30418	2,07%	51544	34,67%		

Tabelle B.8: Wertepaare zu Abbildung 6.10:

Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Atrazin in demineralisiertem Wasser mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter ($c_0=436 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c ₀ [-]
24	0,00%
3648	0,00%
6300	0,00%
21696	0,32%
34928	0,31%
49069	0,42%
59891	0,31%
62364	0,30%

Tabelle B.9: Wertepaare zu Abbildung 6.11:

Kleinfiter-Durchbruchskurve für Atrazin nach der Standard-Methode (→ auch Werte der experimentellen Durchbruchskurve in Abbildung 6.12) ($c_0=433 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c₀ [-]	BVT [-]	c/c₀ [-]	BVT [-]	c/c₀ [-]
2400	0,26%	69183	23,83%	122885	49,72%
6048	0,00%	70298	23,83%	126687	51,98%
9390	0,00%	72648	25,99%	129963	51,98%
10431	0,26%	73664	25,99%	132429	56,50%
12953	0,64%	76377	25,99%	133653	54,24%
16405	1,15%	78140	25,99%	136102	54,24%
20225	1,53%	81291	28,16%	137192	54,24%
20959	1,91%	83764	30,32%	139591	56,50%
23628	2,42%	87009	30,32%	140693	56,50%
24449	2,68%	88013	30,32%	143159	51,98%
30712	3,57%	90192	32,49%	144236	54,24%
33814	4,85%	91441	32,49%	146667	54,24%
34953	4,97%	93718	34,66%	147674	54,24%
37291	6,25%	94935	36,82%	157221	56,50%
38381	5,99%	97403	36,82%	158445	56,50%
40817	7,12%	98732	36,82%	161028	56,50%
41956	7,63%	101210	38,99%	162069	56,50%
47832	10,93%	102447	34,66%	164248	58,76%
48885	11,44%	104768	43,32%	165399	61,02%
58973	15,25%	108010	41,16%	167933	61,02%
59757	15,16%	109002	41,16%	169047	61,02%
62034	17,33%	111499	41,16%	171471	63,28%
63160	21,66%	116122	43,32%	175328	63,28%
65511	19,49%	119844	43,32%	179931	65,54%
67090	21,66%	122035	45,49%	181816	63,28%

Tabelle B.10: Wertepaare zu Abbildung 6.13:

Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Isoproturon nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter ($c_0=447 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c₀ [-]	BVT [-]	c/c₀ [-]	BVT [-]	c/c₀ [-]
37	0,00%	52673	2,90%	108561	34,79%
3244	0,00%	56098	3,62%	112963	36,72%
6856	0,00%	56201	3,65%	115522	38,65%
9953	0,19%	66833	10,52%	116146	40,65%
13599	0,24%	70506	12,88%	120044	43,70%
17818	0,24%	73938	16,53%	123406	43,04%
20837	0,58%	77269	15,67%	126320	43,48%
24865	0,29%	80459	17,18%	130475	43,04%
28121	0,39%	84046	18,68%	140323	47,39%
31224	0,53%	88625	22,55%	144109	50,65%
34990	0,77%	92011	23,62%	147598	50,87%
39458	1,06%	95077	25,12%	151278	50,87%
42041	1,35%	98382	27,06%	155514	48,91%
45543	1,88%	102430	31,13%	162086	49,35%
49069	2,22%	105348	33,28%	166057	50,87%

Anhang C (zu Kapitel 8)

Simulierte Durchbruchskurven:

Berechnung über AdDesignS und EDBK mit Hilfe der jeweils angegebenen Freundlich-Parameter, der korrelierten Stoffübergangskoeffizienten (EDBK: k_{FaV} über die in Tabelle 4.3 angegebene Molmasse des Sorptivs und der Korrelation von Wilson und Geankoplis⁹⁸, k_{SaV} über Korrelation von Worch et al.^{96;99;100}; AdDesignS: aus StEPP-Datenbank oder über k_{FaV} und k_{SaV} berechnet) und der restlichen Eingangsdaten aus Tabelle A.1 (EDBK) beziehungsweise A.2 (AdDesignS).

Wertepaare der experimentellen Durchbruchskurven:

Tabelle C.1: Wertepaare zu Abbildung 8.1:

Kleinfiter-Durchbruchskurven für MTBE nach der Standard-Methode ($c_0=945 \mu\text{g/l}$) und ohne Natriumazid-Zugabe ($c_0=897 \mu\text{g/l}$)

Kleinfiter-DBK für MTBE Nach Standard-Methode		Kleinfiter-DBK für MTBE ohne Natriumazid-Zugabe	
BVT [-]	c/c_0 [-]	BVT [-]	c/c_0 [-]
144	0,27%	425	0,78%
288	0,51%	2694	41,27%
574	1,67%	2978	45,71%
861	5,70%	3545	67,30%
1149	10,79%	5814	88,04%
1362	14,27%		
3494	59,09%		
3773	64,66%		
4240	79,60%		
4650	74,69%		
7509	98,55%		

Tabelle C.2: Wertepaare zu Abbildung 8.2:

Kleinfiter-Durchbruchskurven von MTBE in Rheinwasser ($c_0=872 \mu\text{g/l}$), Karlsruher Leitungswasser, demineralisiertem Leitungswasser ($c_0=1042 \mu\text{g/l}$) und Karlsruher Grundwasser ($c_0=897 \mu\text{g/l}$) im Vergleich (\rightarrow Wertepaare für Karlsruher Leitungswasser siehe Tabelle zu Abbildung 8.1: „Kleinfiter-DBK für MTBE ohne Natriumazid-Zugabe“)

Rheinwasser (bei Karlsruhe)		Karlsruher Grundwasser		Demineralisiertes Leitungswasser	
BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]
286	0,54%	285	0,27%	571	1,56%
428	2,11%	641	4,03%	855	4,36%
638	7,11%	855	8,05%	1067	7,49%
850	13,31%	1070	14,54%	1494	19,19%
1070	22,56%	1215	19,61%	3412	83,11%
1283	28,11%	3373	77,01%	4127	56,43%
3334	67,41%	4013	85,59%	4481	68,91%
3761	82,37%	4516	87,15%	4834	72,36%
4331	87,19%	6826	96,06%	6819	79,85%
6698	99,81%	7112	101,86%	7390	81,19%
7254	100,38%	7969	99,63%	7749	86,76%
				8107	77,54%

Tabelle C.3: Wertepaare zu Abbildung 8.3:

Kleinfiter-Durchbruchskurve für ETBE nach der Standard-Methode ($c_0=428 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]
73	0,00%	7407	32,31%
154	0,00%	7848	36,24%
220	0,00%	10169	54,70%
593	0,00%	10492	49,86%
761	0,00%	10835	54,93%
918	0,00%	11435	59,68%
3391	6,17%	13785	70,57%
3783	9,17%	14111	74,84%
4065	10,39%	17735	82,65%
4481	11,77%	19454	94,97%
6648	28,85%	22331	96,24%
6966	27,47%	24706	100,65%

Tabelle C.4: Wertepaare zu Abbildung 8.4:

Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Amidotrizoesäure nach der Standard-Methode mit simulierter Durchbruchskurve für den Kleinfilter ($c_0=488 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c_0 [-]	BVT [-]	c/c_0 [-]
135	0,00%	20935	60,45%
3061	4,92%	21449	62,09%
4456	13,52%	24094	66,60%
6672	23,98%	24902	64,34%
8318	29,71%	27901	67,83%
9892	37,50%	28672	68,85%
10443	38,32%	31354	71,72%
11018	39,14%	34573	73,77%
13308	43,44%	35638	75,41%
13957	45,70%	37940	75,61%
14385	48,16%	39017	77,46%
16760	51,43%	41429	78,28%
17372	52,25%	42874	78,89%
18021	56,35%	45029	79,92%
20298	56,56%	46057	80,53%

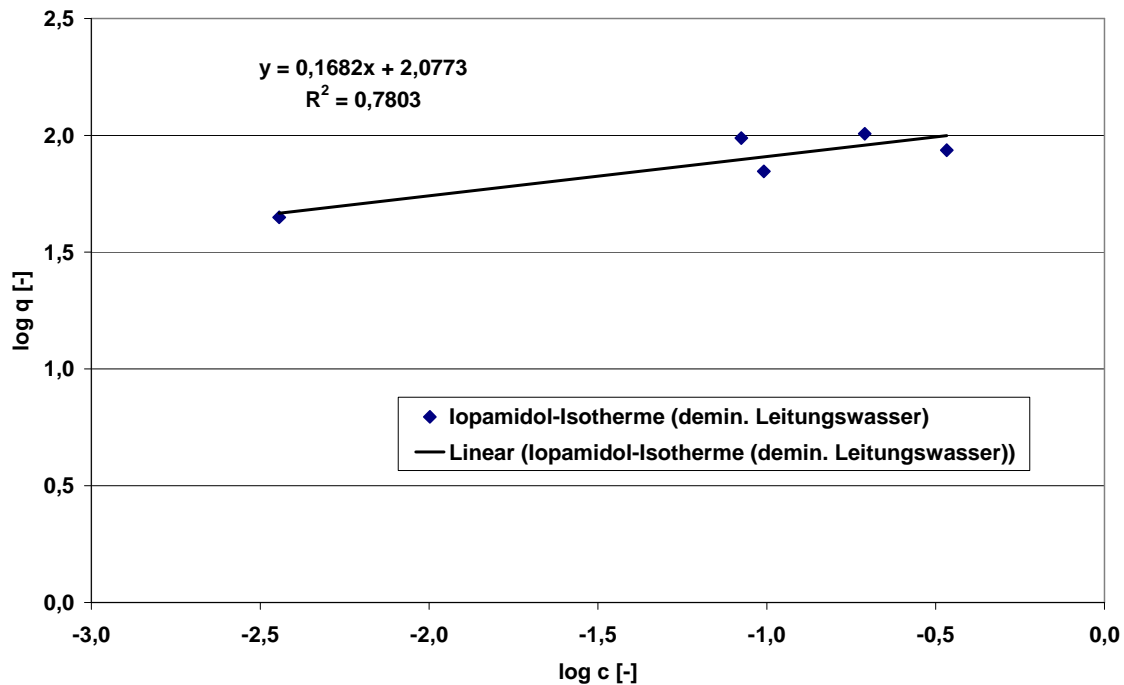


Abbildung C.1: Iopamidol-Isotherme in demineralisiertem Leitungswasser ($c_0=449 \mu\text{g/l}$)

Tabelle C.5: Wertepaare zu Abbildung 8.5:

Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter (→ auch Werte der experimentellen Durchbruchskurve in Abbildung 8.6) ($c_0=484 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c_0 [-]	BVT [-]	c/c_0 [-]
147	0,00%	24326	48,16%
1090	0,00%	24840	49,61%
3746	2,89%	25526	50,23%
5362	7,85%	27926	52,09%
7064	12,40%	28868	53,95%
8521	16,12%	29970	55,39%
10786	23,98%	31660	55,81%
11961	27,08%	32798	56,01%
14263	32,45%	35259	58,91%
15842	35,14%	37022	62,84%
17483	38,03%	38491	63,66%
17972	40,10%	39593	63,04%
18291	40,51%	42054	64,49%
18682	40,93%	43119	64,08%
20800	44,03%	45580	66,14%
21229	45,68%	46804	64,90%
22012	44,03%		

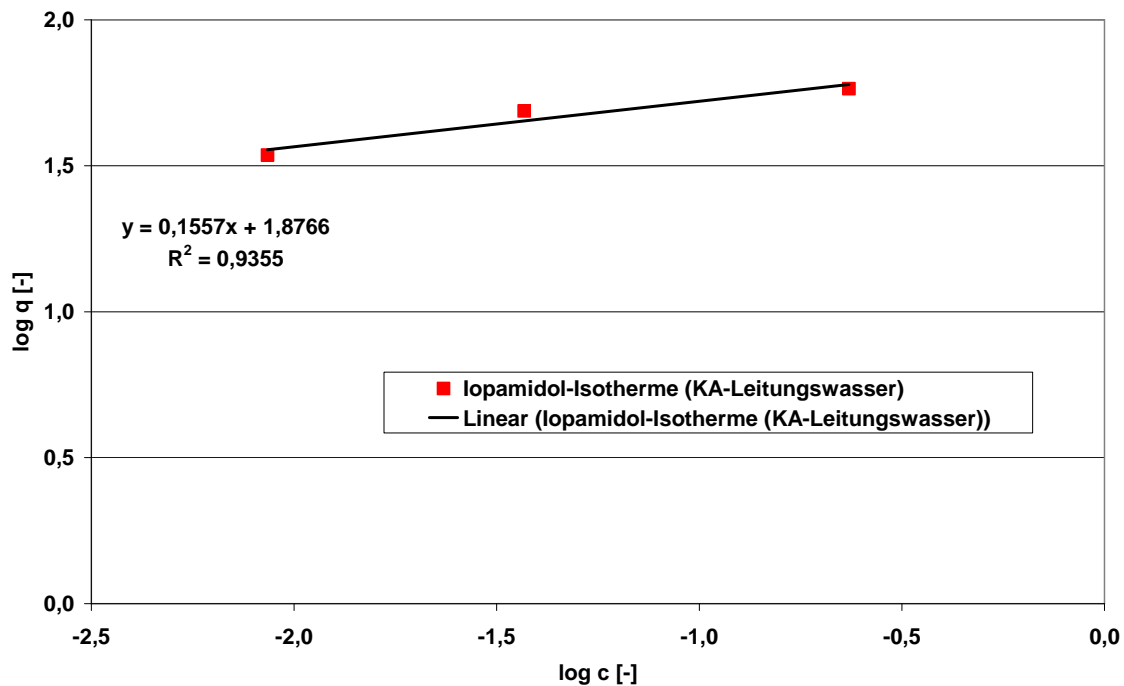
**Abbildung C.2:** Iopamidol-Isotherme in Karlsruher Leitungswasser ($c_0=524 \mu\text{g/l}$)

Tabelle C.5: Wertepaare zu Abbildung 8.7:

Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Iopamidol in demineralisiertem Leitungswasser mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter ($c_0=480 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]
147	0,00%	21187	0,76%	74524	17,42%
294	0,00%	21819	0,86%	78282	21,41%
526	0,00%	22316	0,99%	81624	23,30%
820	0,00%	25014	1,20%	84812	23,30%
1114	0,00%	28538	1,60%	88360	26,45%
3612	0,00%	32042	1,99%	92435	34,01%
3905	0,00%	36625	2,94%	96279	34,85%
4273	0,00%	40114	4,20%	99682	34,22%
4603	0,00%	42166	5,04%	102866	35,48%
6954	0,00%	43398	5,46%	106440	35,06%
7676	0,00%	46463	6,72%	109648	36,95%
8092	0,00%	50021	8,19%	113027	40,10%
10712	0,00%	53576	9,87%	116945	43,71%
14250	0,00%	56919	11,13%	120813	49,44%
14356	0,00%	60072	11,97%	124364	51,93%
15676	0,00%	64301	14,07%	127792	53,17%
17502	0,42%	67509	15,54%	131085	52,96%
17950	0,46%	71243	17,21%	134550	53,58%
18690	0,67%	74107	18,05%		

Tabelle C.6: Wertepaare zu Abbildung 8.8:

Vergleich der experimentellen Kleinfilter-Durchbruchskurve für Nitrobenzol nach der Standard-Methode mit simulierten Durchbruchskurven für den Kleinfilter ($c_0=503 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]
59607	0,34%	115669	42,06%
66135	0,55%	119244	53,66%
69906	1,64%	122936	68,71%
73358	1,56%	133176	92,55%
83911	5,04%	136665	96,76%
95113	8,01%	143754	101,92%
98272	12,33%	147157	103,17%
109437	26,74%	158029	104,41%
112486	34,81%	165110	105,50%

Tabelle C.7: Wertepaare zu Abbildung 8.9:

Kleinfiter-Durchbruchskurven von Oxalsäure nach der Standard-Methode ($c_0=346 \mu\text{g/l}$) und demineralisiertem Leitungswasser (ohne Natriumazid-Zugabe) ($c_0=462 \mu\text{g/l}$) im Vergleich

Kleinfiter-DBK für Oxalsäure nach Standard-Methode		Kleinfiter-DBK für Oxalsäure in demin. Leitungswasser	
BVT [-]	c/c_0 [-]	BVT [-]	c/c_0 [-]
24	93,93%	318	0,00%
73	96,82%	2292	0,00%
269	99,42%	2963	0,00%
428	99,60%	318	0,00%
3078	103,63%	2292	0,00%
		2963	0,00%
		3683	0,00%
		5803	0,00%
		6489	0,00%
		7309	0,00%
		9329	0,00%
		9917	0,00%
		10406	0,00%
		11484	0,00%
		12847	0,00%
		13528	0,00%
		14177	0,00%
		14336	0,00%
		16993	0,00%
		18058	0,00%
		20225	0,00%
		21363	0,00%
		23254	0,00%

Tabelle C.8: Wertepaare zu Abbildung 8.10: Kleinfiter-Durchbruchskurven von Oxalsäure in demineralisiertem Leitungswasser (ohne Natriumazid-Zugabe) an unterschiedlich vorbeladenen Aktivkohlen im Vergleich ($c_0=323 \mu\text{g/l}$; $c_0=291 \mu\text{g/l}$)

Kleinfiter mit Leitungswasser + Oxalsäure vorbeladen		Kleinfiter mit Leitungswasser vorbeladen	
BVT [-]	C/c_0 [-]	BVT [-]	c/c_0 [-]
73	104,81%	24	0,00%
157	100,47%	49	0,00%
294	105,74%	73	0,00%

Anhang D (zu Kapitel 9)

Simulierte Durchbruchskurven:

Berechnung über AdDesignS und EDBK mit Hilfe der jeweils angegebenen Freundlich-Parameter, der korrelierten Stoffübergangskoeffizienten (EDBK: k_{FaV} über die in Tabelle 4.3 angegebene Molmasse des Sorptivs und der Korrelation von Wilson und Geankoplis⁹⁸, k_{SaV} über Korrelation von Worch et al.^{96;99;100}; AdDesignS: aus StEPP-Datenbank oder über k_{FaV} und k_{SaV} berechnet) und der restlichen Eingangsdaten aus Tabelle A.1 (EDBK) beziehungsweise A.2 (AdDesignS).

Wertepaare der experimentellen Durchbruchskurven:

Tabelle D.1: Wertepaare zu Abbildung 9.1:

Vergleich der 1,1,1-Trichlorethan-Durchbruchskurven für die CC 8x30-Aktivkohle und für die Standard-Methode (nur Werte für CC 8x30-Aktivkohle; Werte für F 300-Kohle siehe Anhang B) ($c_0=433 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c_0 [-]	BVT [-]	c/c_0 [-]
220	0,09%	17194	67,95%
1102	0,08%	18327	71,80%
2755	0,29%	20580	78,00%
3881	0,90%	22478	77,51%
6036	4,05%	23641	78,87%
6782	6,46%	24694	79,45%
7284	7,92%	25910	83,27%
9562	19,32%	27032	85,73%
10348	24,29%	28354	88,01%
11178	31,34%	29020	88,85%
13038	41,34%	30656	92,21%
13883	49,50%	31415	94,42%
15010	55,34%		

Tabelle D.2: Wertepaare zu Abbildung 9.2:

Vergleich der Iopamidol-Durchbruchskurven für die CC 8x30-Aktivkohle und für die Standard-Methode (nur Werte für CC 8x30-Aktivkohle; Werte für F 300-Kohle siehe Anhang C) ($c_0=513 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]
31	0,00%	2913	35,88%
61	0,00%	3209	37,45%
92	0,00%	3616	39,40%
122	0,00%	5531	54,02%
185	0,00%	5918	54,80%
246	0,00%	6346	55,39%
377	0,70%	8831	64,94%
499	1,27%	10064	68,65%
632	2,34%	11748	72,35%
2577	33,15%		

Tabelle D.3: Wertepaare zu Abbildung 9.3:

Vergleich der 1,1,1-Trichlorethan-Durchbruchskurven für die F 100-Aktivkohle und für die Standard-Methode (nur Werte für F 100-Aktivkohle; Werte für F 300-Kohle siehe Anhang B) ($c_0=557 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c ₀ [-]
166	0,05%
1054	0,15%
2487	2,51%
3032	4,55%
3601	7,28%
5898	22,87%
6448	28,24%
7000	30,68%
9312	47,24%
9795	50,83%
10411	51,60%
12815	66,79%
13334	72,65%
16473	89,79%
17922	100,52%

Tabelle D.4: Wertepaare zu Abbildung 9.4:

Vergleich der Iopamidol-Durchbruchskurven für die F 100-Aktivkohle und für die Standard-Methode (nur Werte für F 100-Aktivkohle; Werte für F 300-Kohle siehe Anhang C) ($c_0=457 \mu\text{g/l}$)

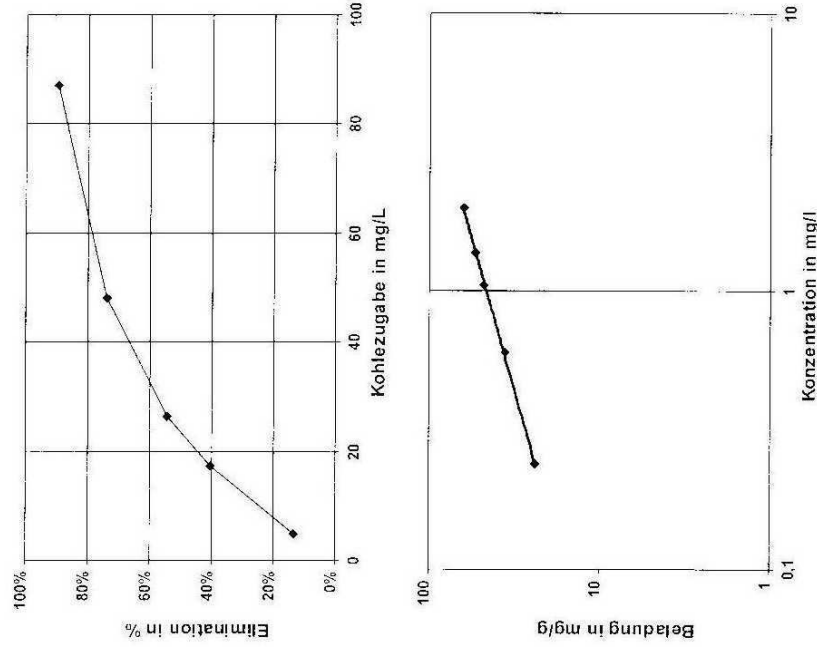
BVT [-]	c/c_0 [-]	BVT [-]	c/c_0 [-]
4	0,00%	5749	33,12%
126	0,00%	6360	35,73%
249	0,00%	8316	44,88%
371	0,00%	8682	46,19%
493	0,00%	9294	47,28%
2449	12,42%	11616	54,03%
2815	15,03%	12052	54,35%
3427	20,48%	20050	68,65%
5382	33,33%		

Tabelle D.5: Wertepaare zu Abbildung 9.5:

Logarithmierte Nitrobenzol-Isothermen ($c_0=2 \text{ mg/l}$) für unbeladene und vorbeladene F 300-Aktivkohle (300-500 μm Fraktion, verschiedene Herstellungsmethoden) ($c_0=2,12 \text{ mg/l}$; $c_0=2,31 \text{ mg/l}$; $c_0=2,12 \text{ mg/l}$; $c_0=2,12 \text{ mg/l}$; $c_0=2,12 \text{ mg/l}$)

Frische Kornkohle		Beladene Pulverkohle		Kornkohle aus Original-Probe ausgesiebt	
$\log c$ [-]	$\log q$ [-]	$\log c$ [-]	$\log q$ [-]	$\log c$ [-]	$\log q$ [-]
0,0792	2,2419	0,3001	1,7955	0,2380	1,5911
-0,1215	2,1696	0,1384	1,7267	0,1523	1,4559
-0,3820	2,0804	0,0212	1,6764	0,0374	1,4054
-0,7258	1,9939	-0,2218	1,5467	-0,0711	1,2846
-0,9318	1,9211	-0,6207	1,3712	-0,3134	1,2133

Kornkohle aus $500 < d_p < 850$ Fraktion der Original-Probe hergestellt		Kornkohle aus $d_p > 1,6$ Fraktion der Original-Probe hergestellt	
$\log c$ [-]	$\log q$ [-]	$\log c$ [-]	$\log q$ [-]
0,2380	1,5911	0,2380	1,5911
0,1523	1,4559	0,1523	1,4559
0,0374	1,4054	0,0374	1,4054
-0,0711	1,2846	-0,0711	1,2846
-0,3134	1,2133	-0,3134	1,2133



Aktivkohle: F300
 Qualität: vorbeladene Aktivkohle
 Vorbeladung: 34 m³/kg

Adsorptionseigenschaften:
 Jodzahl gemessen: 590,60 mg/g
 Jodzahl u. B. des Wassergehaltes: 595,96 mg/g
 Wassergehalt: 0,9 %

Untersuchter Parameter: Nitrobenzol

Freundlich Parameter:
 K-Wert: 46,0244 n-Wert: 0,4673
 Kohlezugabe bei 90%: 82,97 mg/L

Volumen: 0,20 L
 Anfangskonz. C₀: 2,308 mg/L

Kohlenzugabe in mg/200ml	Kohlenzugabe in mg/L	Konzentration in mg/L	Beladung in mg/g	Elimination in %
1	4,95	1,9958	63,01	13,5%
3,5	17,34	1,3753	53,78	40,4%
5,3	26,26	1,0501	47,90	54,5%
9,7	48,06	0,6001	35,53	74,0%
17,6	87,21	0,2395	23,72	89,6%

DVGW Technologiezentrum Wasser Karlsruhe

Abbildung D.1: Charakterisierung der verwendeten beladenen F 300-Aktivkohle

Tabelle D.6: Wertepaare zu Abbildung 9.6:

Vgl. der Durchbruchkurven für vorbeladene F 300-Aktivkohle (300-500 µm Fraktion; verschiedene Herstellungsmethoden) ($c_0=385 \mu\text{g/l}$; $c_0=483 \mu\text{g/l}$; $c_0=484 \mu\text{g/l}$)

Kornkohle aus Original-Probe ausgesiebt		Kornkohle aus 500<d _p <850 Fraktion der Original-Probe hergestellt		Kornkohle aus d _p >1,6 Fraktion der Original-Probe hergestellt	
BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]
61	34,92%	12	5,99%	24	6,82%
233	60,65%	24	4,17%	49	2,45%
355	71,74%	37	3,22%	73	3,21%
502	75,33%	49	3,95%	147	7,67%
722	80,40%	73	6,73%	220	12,96%
869	86,54%	147	15,73%	294	16,50%
1016	88,25%	220	16,88%	441	23,44%
3575	95,03%	294	25,43%	590	35,62%
		441	39,86%	735	44,87%
		588	49,07%	918	49,01%
		735	52,84%	1437	68,23%
		3237	100,26%	3886	88,87%
		3428	100,82%	5649	102,43%
		3607	100,95%		
		4133	105,28%		
		6716	103,33%		

Tabelle D.7: Wertepaare zu Abbildung 9.7:

Kleinfiter-Durchbruchkurven verschiedener Sorptive für vorbeladene F 300-Aktivkohle (300-500 µm Fraktion; aus 0,85-1,6 mm Fraktion der Original-Probe hergest.)

Zn-EDTA Komplex $c_0=500 \mu\text{g/l}$		MTBE $c_0=779 \mu\text{g/l}$		1,1,1-Trichlorethan $c_0=369 \mu\text{g/l}$	
BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]	BVT [-]	c/c ₀ [-]
98	90,00%	96	50,32%	49	2,45%
257	92,00%	191	58,66%	73	3,21%
404	92,00%	286	77,54%	147	7,67%
551	92,00%	427	77,28%	220	12,96%
747	90,00%	924	99,10%	294	16,50%
1670	94,00%	1137	94,48%	441	23,44%
3171	92,00%	1350	98,33%	590	35,62%
3391	90,00%	3405	98,07%	735	44,87%
4297	96,00%	4115	97,05%	918	49,01%
7676	102,00%	4754	97,05%	1437	68,23%
10565	104,00%	7099	95,25%	3886	88,87%
		7889	98,84%	5649	102,43%

Amidotrizoensäure $c_0=470 \mu\text{g/l}$			
BVT [-]	c/c₀ [-]	BVT [-]	c/c₀ [-]
24	1,70%	3195	64,85%
49	2,34%	3550	69,10%
73	3,61%	3820	69,31%
110	5,32%	4175	71,44%
147	7,44%	6807	78,45%
220	8,08%	8423	83,35%
294	12,54%	10137	84,41%
441	19,35%	11569	84,83%
1322	44,22%	13822	89,51%
2902	62,51%		

lopamidol $c_0=459 \mu\text{g/l}$		Trichlorethen $c_0=436 \mu\text{g/l}$		Tetrachlorethen $c_0=407 \mu\text{g/l}$	
BVT [-]	c/c₀ [-]	BVT [-]	c/c₀ [-]	BVT [-]	c/c₀ [-]
24	0,92%	24	4,63%	39,18	1,00%
49	0,73%	49	1,43%	73,46	0,34%
73	0,80%	73	0,99%	146,91	0,11%
110	0,80%	110	0,80%	293,82	0,07%
147	0,98%	147	0,87%	452,98	0,00%
220	0,98%	220	0,70%	661,11	0,00%
294	1,21%	294	0,61%	2987,22	1,03%
661	2,51%	441	0,69%	4003,36	1,98%
1249	5,65%	588	0,86%	5080,72	3,47%
2620	17,38%	735	0,91%	6770,21	7,02%
2938	17,17%	881	1,16%	7945,50	10,59%
3379	20,52%	3257	9,85%	10394,04	17,40%
3820	16,96%	3825	13,10%	12156,99	22,48%
6170	32,46%	4615	17,24%	13626,11	26,20%
6709	35,18%	6746	28,35%	17213,22	36,69%
7395	35,39%	7505	29,82%	18217,12	38,71%
9721	45,65%	8460	37,73%	20677,90	45,70%
10137	49,63%	10431	49,07%	21882,58	51,89%
		11160	55,90%	24176,86	54,14%
		11802	56,00%	25317,88	61,56%
		14214	67,27%	27692,96	66,31%
		15475	71,33%	31543,29	82,72%
		18535	76,62%	35118,15	91,28%
		21131	88,76%	36770,91	92,87%
				39464,30	94,45%
				42794,32	96,67%

Tabelle D.8: Wertepaare zu Abbildung 9.8:

Vergleich der Durchbruchskurve von 1,1,1-Trichlorethan bei niedriger Zulaufkonzentration mit der Kurve nach der Standard-Methode (Werte für Standard-Methode siehe Anhang B) ($c_0=43 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c₀ [-]
380	0,00%
2840	0,00%
3379	0,50%
3856	0,78%
6060	3,29%
6501	4,02%
7235	5,25%
9439	11,10%
9990	14,52%
10835	16,55%
12953	23,45%
13553	26,01%
14258	26,21%
18004	32,37%
21131	42,69%
23494	47,19%

Tabelle D.9: Wertepaare zu Abbildung 9.9:

Vergleich der Durchbruchskurve von MTBE bei niedriger Zulaufkonzentration mit der Kurve nach der Standard-Methode (siehe Anhang C) ($c_0=86 \mu\text{g/l}$)

BVT [-]	c/c₀ [-]
573	0,65%
855	1,19%
1284	3,26%
3415	28,66%
4201	45,83%
4626	51,26%
6817	57,86%
7317	59,42%
8034	63,30%
10819	74,17%
11104	75,73%

Tabelle D.10: Wertepaare zu Abbildung 9.10:

Vergleich der Durchbruchskurve von Iopamidol bei niedriger und hoher Zulaufkonzentration mit der Kurve nach der Standard-Methode (Werte für Standard-Methode siehe Anhang C) ($c_0=49 \mu\text{g/l}$; $c_0=4,6 \text{ mg/l}$)

$c_0=4,6 \text{ mg/l}$		$c_0=49 \mu\text{g/l}$	
BVT [-]	c/c_0 [-]	BVT [-]	c/c_0 [-]
147	0,00%	147	0,00%
294	0,00%	2681	0,00%
441	0,00%	3183	0,00%
808	0,58%	3783	1,63%
2527	10,70%	6048	5,28%
2926	14,51%	6538	6,71%
3514	18,52%	7235	7,72%
4248	24,91%	9672	13,01%
6452	42,99%	10137	13,82%
7015	45,15%	10629	15,04%
7828	49,27%	13347	20,93%
10149	58,91%	14615	24,66%
10712	60,64%	17732	30,82%
11410	62,26%	20291	34,93%
13545	67,57%	21001	34,93%
14140	68,65%	21528	34,93%
14943	69,30%	23719	36,99%
		24919	39,04%
		27233	41,10%
		28283	43,15%
		30749	44,90%
		31192	44,90%

Tabelle D.11: Wertepaare zu Abbildung 9.11:

KleinfILTER-Durchbruchskurven für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen in einem 3-Stoffsystem im Vergleich zur AdDesignS-Simulation ($c_0=523 \mu\text{g/l}$; $c_0=508 \mu\text{g/l}$; $c_0=422 \mu\text{g/l}$)

	1,1,1-Trichlorethan	Trichlorethen	Tetrachlorethen
BVT [-]	c/c₀ [-]	c/c₀ [-]	c/c₀ [-]
681	0,16%	0,04%	0,07%
2375	1,76%	0,04%	0,04%
3080	3,66%	0,00%	0,00%
4383	10,15%	0,00%	0,00%
6685	24,60%	0,00%	0,00%
11667	60,40%	0,39%	0,00%
12855	63,30%	0,60%	0,06%
13675	69,91%	0,78%	0,00%
14219	80,63%	1,01%	0,06%
16398	88,39%	1,91%	0,07%
16973	93,38%	2,04%	0,07%
17818	90,25%	2,67%	0,00%
19875	93,81%	5,13%	0,13%
20555	100,70%	5,90%	0,13%
21160	92,74%	6,53%	0,14%
23450	102,68%	10,93%	0,17%
24001	105,85%	14,11%	0,22%
24963	103,56%	15,02%	0,21%
26976	106,84%	23,53%	0,31%
27784	105,12%	25,55%	0,31%
30954	108,88%	55,55%	0,44%
34590	117,67%	90,88%	0,61%
37548	118,98%	117,66%	0,87%
38153	113,92%	116,37%	0,81%
38871	108,79%	118,17%	0,81%
41042	114,18%	132,26%	1,01%
41875	104,28%	131,17%	1,37%
42394	134,83%	108,63%	1,44%
44544	121,48%	105,52%	1,67%
45144	129,47%	113,83%	1,73%
45817	130,43%	117,29%	1,76%
48155	116,70%	113,40%	2,13%
48694	165,38%	156,15%	2,93%
49355	119,62%	122,63%	2,13%
51804	122,49%	126,49%	2,86%
52205	121,48%	128,56%	2,68%
52746	133,45%	129,41%	2,64%
55917	131,09%	130,75%	3,50%
60410	125,53%	132,44%	4,05%

Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Patrick Marcus
Geburtstag und –ort: 24.01.1976 in Karlsruhe
Wohnort: Karlsruhe
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch / Österreichisch

Schulausbildung:

1982 – 1986 Viktor von Scheffel-Grundschule in Karlsruhe
1986 – 1995 Humboldt-Gymnasium Karlsruhe
Leistungskurse: Mathematik, Chemie
Abschluss: Abitur

Zivildienst:

04.09.95 – 30.09.96 Städt. Klinikum Karlsruhe, Psychiatrische Klinik, Station P30

Studium:

10/96 – 03/99 TH Karlsruhe (Universität)
Studium des Chemieingenieurwesen
Abschluss: Vordiplom
04/99 – 03/02 Fachhochschule Mannheim – Hochschule für Technik und Gestaltung
Studium der chemischen Technik
Abschluss: Diplom-Ingenieur (FH)
03/02 – 10/03 Universität Mannheim/Fachhochschule Mannheim
Studiengang „Chemical Engineering“
Abschluss: Master of Science (MSc)

Promotion:

03/02 – 06/05 Externe Promotion am DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe zur Erlangung des akademischen Grades Doktoringenieur (Dr.-Ing.) der Technischen Universität Dresden
Thema der Arbeit: „Entwicklung und Validierung eines Labor-Schnelltests zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen an Aktivkohle“

Karlsruhe, den 08. Februar 2005