

Qualitätskriterien – oder was ist bei Aktivkohle zu beachten

Dipl.-Ing. Eberhard Wistuba* und Dipl.-Phys. Walter Markiel**, Burgau***

Aktivkohlen fristeten bis vor kurzem immer ein bescheidenes Dasein in der Schwimmbadwelt. Allerdings hat sich dieses Bild mit Recht sehr stark gewandelt, nachdem die äußerst positiven Eigenschaften dieses Adsorptionsmittels, von der Fachwelt erkannt wurde und in einer Reihe unterschiedlicher Anwendungen integriert worden ist. Als Konsequenz dieser Entwicklung ist schließlich auch die Adsorptionsstufe in die Deutsche Schwimmbadnorm DIN 19 643 eingeführt worden. Ob als gekörnte, zu Stäbchen geformte oder auch als pulverförmige Form: Aktivkohle hat sich unbestreitbar als fester Bestandteil der Schwimmbadwasseraufbereitung etabliert. So dürften allein in Deutschland mehr als 1500 öffentliche Bäder Aktivkohle einsetzen – dies entspricht immerhin einem Marktanteil von über 20 %.

Pulveraktivkohle



Kornaktivkohle



Formaktivkohle



Als Vorreiter und treibende Kraft darf sich hier der Deutsche Schwimmbadmarkt mit seinem aufgeschlossenen Klientel und den entwicklungsfreudigen Fachfirmen sehen. Mittlerweile finden sich ähnliche Ansätze auch bei den Europäischen Nachbarn wieder. Und diese internationale Resonanz ist deshalb sehr wichtig, weil dies beweist, dass hier der richtige Weg eingeschlagen wurde. Es gibt allerdings das Problem, dass sich die wenigsten Anwender mit Aktivkohle auskennen und daher meist nicht wissen, auf was sie bei der Anschaffung dringend achten müssen.

Bestünde der Markt nur aus seriösen Anbietern, wäre dies alles nicht so schlimm. Aber dem ist in der Realität leider nicht so, da sich speziell hier leider viel zu viele „schwarze Schafe“ tummeln. Es gelangen nämlich häufig Aktivkohlen auf den Markt, die nicht den Anforderungen der DIN 19 643 entsprechen. So haben wir bei Schwimmbadbetreibern Proben dreier Hersteller – es handelte sich um pastöse, mittels Wasser staubfrei gemachte Ware – gezogen und nach der Analyse festgestellt, dass zwei von diesen Pulver-Aktivkohlen nicht den Anforderungen der DIN 19 643 entsprachen.

Auf unsere direkte Anfrage bei den Lieferanten erhielten wir in einem Fall überhaupt keine Stellungnahme; hier lag die Jodzahl nur bei 700 mg/g, die DIN fordert jedoch 900 mg/g. Im zweiten Fall (Jodzahl 670 - 745 mg/g) ließ uns der Lieferant über seine Anwälte folgendes mitteilen: „Vorsorglich weisen wir darauf hin, dass unsere Mandantin nicht damit wirbt, dass das Produkt „...“ der DIN 19 643 entspricht. Auf dem Etikett wird im übrigen lediglich klar gestellt, dass „...“ für Filter nach DIN 19 643 geeignet ist.“

*öffentlich vereidigter Sachverständiger für Schwimmbadwasseraufbereitung

**Entwicklungsleiter

*** ETC engineering & technology consulting GmbH, Burgau

Das stimmt leider und verstimmt natürlich jeden Kunden. Denn hier wird das Vertrauen der Käufer ausgenutzt, die – auf ihre Lieferanten vertrauend – diese Feinheiten in der Formulierung überhaupt nicht wahrnehmen bzw. leider übersehen.

Dieser Artikel soll den Lesern verdeutlichen, auf was bei der Anschaffung von Aktivkohlen geachtet werden muss, damit diese Probleme vermieden werden können.

Allgemeine Anforderungen an die Aktivkohle nach DIN 19 643

Der Einsatz von Aktivkohlen in der Schwimm- und Badebeckenwasseraufbereitung wird in der DIN 19 643 beschrieben. So werden die zulässigen Korn-, Form- und Pulver-Aktivkohlen entsprechend der jeweiligen verfahrenstechnischen Kombination sehr exakt definiert. Dabei werden grundsätzlich zwei Aktivkohletypen beschrieben: Pulver-Aktivkohle (PAK) und Korn-Aktivkohle.

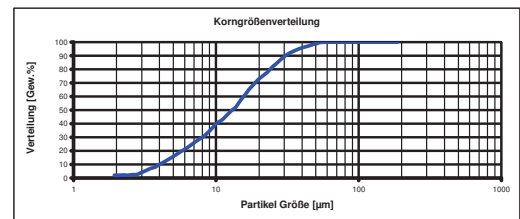
Anforderungen an die Pulver-Aktivkohle

Als PAK bezeichnet man ein Produkt, das deutlich feiner als 0,1 mm oder 100 µm ist. Dabei muss die Korngrößenverteilung in folgenden Bereichen liegen:

Korngrößenbereich mm	Massenanteil der Siebfraction %
>0,071	<25
<0,045	>50

Tabelle 1: Korngrößenverteilung der Pulver-Aktivkohle

Die genauere Darstellung einer typischen Verteilung verdeutlicht in Grafik 1 (siehe unten) das relativ enge Spektrum einer geeigneten Kohle.



Grafik 1: Halblogarithmische Korngrößenverteilung einer Sandfilter-Pulver-Aktivkohle

Damit eine betriebssichere Dosierung der PAK sichergestellt ist, sollte darauf geachtet werden, dass der Anteil an Überkorn (speziell Durchmesser von > 1 mm) gering ist. Diese Forderung reicht nach unserer Erfahrung nicht aus, da bereits Korngrößen von über 100 µm Sandfilter innerhalb kurzer Zeit zusetzen. Wir definieren Überkorn als > 100 µm. Um eine ausreichende Adsorptionskapazität sicherzustellen, muss die innere Oberfläche – berechnet nach dem BET-Verfahren (siehe DIN 66 131 und das unten stehende Kapitel „Kennzeichnende Merkmale/Jodzahl und aktive Oberfläche“) – größer als 900 m²/g Kohle sein.

Da die Füllwasserzusammensetzung regional sehr unterschiedlich sein kann, sollten vor der endgültigen Auswahl der PAK unterschiedliche Kohlesorten an dem aufzubereitenden Rohwasser eingesetzt werden, um deren Adsorptionsleistung im Hinblick auf die zu entfernende Schadstoffgruppe zu vergleichen. Die Mindestzugabe an PAK beträgt nach unseren Erfahrungen bei sehr guter PAK etwa 0,2 g/m³.

Somit können die in Tabelle 2 angegebenen Grenzwerte für die Belastungsparameter Bundesdes Chlor und Trihalogenmethane eingehalten werden.

	Parameter	Unterer Wert	Oberer Wert
Freies Chlor	mg/l	0,3	0,6
Gebundenes Chlor	mg/l	-	0,2
Trihalogenmethan	mg/l	-	0,02

Tabelle 2

Wie eine gute PAK beschaffen sein sollte, zeigen die Beispielwerte einer typischen PAK für Schwimm- und Badebeckenwasseraufbereitung in Tabelle 3 (siehe unten):

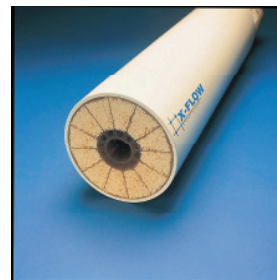
	EINHEIT	
Jod Zahl	mg/g	1050
Makroporen	ml/g	0,37
Mikroporen	ml/g	0,49
Molasse/Melasse	mg	200
Partikelgröße D ₉₀	µm	70
Permeabilität	Darcy	4
Peroxydabbau t ¼	[min]	18

Tabelle 3:

Überschrift chemisch-physikalische Daten einer Pulveraktivkohle für Schwimm- und Badebeckenwasseraufbereitung

Wir verweisen an dieser Stelle auf eine mögliche Ergänzung bzw. Adaption der Ansprüche an die PAK, wenn der z. Zt. in Arbeit befindliche Teil 6 „Membranfiltration“ Einzugs in die DIN 19 643 halten wird.

Nach unseren Erfahrungen muss PAK, die in dieser Verfahrenskombination eingesetzt wird, wesentlich feiner sein als die eben erwähnte. In einigen Versuchsanlagen hat sich herausgestellt, dass sich mit speziellen, hochfeinen PAK (Korngrößen << (sehr viel kleiner als) 50 µm) sehr gute Werte erzielen lassen. Ein hochfeines Produkt ist deshalb besser geeignet, da die Membrankanäle sehr fein sind und mit diesem Produkt auch nicht verstopfen. Im unten stehenden Bild ist eine typische Membrane dargestellt.



BU: Typische Membrane; alle Fotos: ETC, Burgau

Die anderen Parameter bleiben davon natürlich unberührt.

Weiter betonen wir, dass in der DIN 19 643 nicht unterschieden wird, ob die PAK für Sandfilter oder für Anschwemmfilter verwendet wird. Hier haben wir die Erfahrung gemacht, dass für diese beiden Filterarten unterschiedliche PAK einzusetzen sind.

Anforderungen an Korn-Aktivkohle

In der DIN 19 643 wird gefordert, dass nur Aktivkohle auf Steinkohle-Basis verwendet wird, da diese Aktivkohlen sich bereits in repräsentativen Versuchsreihen als tauglich erwiesen haben. Aktivkohle aus anderen Grundmaterialien muss sich im Versuch für diese Verfahrenskombination als tauglich erweisen.

Nach unseren Erfahrungen haben sich auch Rohmaterialien wie Torf, Holzkohle und Kokosnuss bewährt. Die in Tabelle 4 aufgeführten Mindestanforderungen an die Materialeigenschaften sind einzuhalten.

Kenngröße	Einheit	Geschlossene Festbettfilter
Korngruppe Aktivkohle	mm	0,6 bis 2,4
Korngruppe Sand	mm	1 bis 2
Schichthöhe Aktivkohle	m	0,9
Schichthöhe für Trennschicht aus Sand	m	0,15
Freibord	m	30 % der Schichthöhe des Filtermaterials + 0,3 m
Filtergeschwindigkeit	m/h	≤ 30
Rütteldichte der Aktivkohle	g/l	≥ 450
Nach DIN EN 12915		
Chlor - Halbwertslänge	mm	≤ 70
Spezifische Oberfläche nach DIN 66131 (BET - Verfahren)	m²/g	≥ 950

Tabelle 4: Mindestanforderungen an die Materialeigenschaften von Aktivkohle

Diese Produkte werden nun wie folgt eingesetzt von uns spezifiziert.

Verfahrenskombinationen

Adsorption – Flockung – Filtration – Chlorung (DIN 19 643-2)

Hier wird PAK als erste Stufe eingesetzt: Echt und kolloidal gelöste, organische Verunreinigungen werden z. T. an Pulveraktivkohle adsorbiert. In der folgenden Stufe werden durch Flockung kolloidal gelöste Verunreinigungen und feinste Partikel der PAK ent(d)stabilisiert, geflockt und Ortho-Phosphate gefällt. Anschließend wird das Gemisch aus beladener PAK, Eisen-(III)- oder Aluminiumsalzen und Kolloiden durch Filtration abgetrennt.

Flockung – Filtration – Ozonung – Sorptionsfiltration – Chlorung (DIN 19 643-3)

In der ersten Verfahrensstufe werden durch Flockung kolloidal gelöste Verunreinigungen entstabilisiert, geflockt und Ortho-Phosphate gefällt. Durch Flockungsfiltration werden in der zweiten Stufe, der Filtrationsstufe, partikuläre Stoffe weitgehend entfernt. Das Filtrat wird in einer dritten Stufe mit Ozon behandelt – zur Oxidation chemischer Wasserinhaltsstoffe und zur Abtötung von Mikroorganismen sowie Inaktivierung von Viren.

Bei dieser Variante wird erst in der vierten Verfahrensstufe Aktivkohle verwendet: In einem Aktivkohlefilter werden die durch Ozon ausgefällten Belastungsstoffe zurückgehalten. Nebenreaktionsprodukte des Chlors und ein im Wasser noch vorhandener Rest von Ozon entfernt.

Flockung – Ozonung – Mehrschichtfiltration – Chlorung (DIN 19 643-4)

Flockung und Ozonung findet jeweils wie in den anderen Verfahrensstufen statt. Anschließend wird das Wasser entweder über ein geschlossenes oder über ein offenes Sorptionsfilter (Mehrschichtfilter) filtriert. Hier wird Aktivkohle als letzte Stufe eingesetzt.

Flockung – Filtration –Adsorption an Aktivkornkohle– Chlorung (Stuttgarter Verfahren, DIN 19 643-5)

Die Flockung findet wie in den anderen Verfahren statt. Anschließend wird das Gemisch aus Eisen-(III)- oder Aluminiumsalzen und Kolloiden durch Filtration abgetrennt. In der Folge werden echt gelöste, organische Verbindungen an Aktivkornkohle adsorbiert und Nebenreaktionsprodukte des Chlors vermindert.

Membranverfahren

Dieses neue Verfahren bereitet das Schwimmbadwasser mit sog. Ultrafiltrationsmodulen auf. Diese Membranen haben derart kleine Poren (ca. 0,02 µm), dass weder Bakterien noch Viren diese Membranen passieren können. Das Filtrat verlässt die Membrananlage keimfrei.

Da der Abscheidgrad dieser Technik wesentlich höher ist als der von konventionellen Filtern, beträgt die Umwälzmenge nur einen Teil der nach DIN 19 643 errechneten Größenordnung

Kennzeichnende Merkmale

Jodzahl und aktive Oberfläche

Die Jodzahl ist einer der wichtigsten Parameter, die / der benutzt wird, um die Adsorptionsleistung von Aktivkohle zu charakterisieren.

Die Messung der Jodadsorption ist in einer amerikanischen ASTM (American Society For Testing and Materials)-Vorschrift festgehalten: Man bestimmt dabei die Jodmenge in mg, die 1 g Aktivkohle zu adsorbieren vermag, wenn die Endkonzentration der Lösung c = 0,02 mol/l Jod beträgt (1 mol ist das Molekulargewicht eines Stoffes in g). Bei der Jodadsorption kann man nach den bisherigen Messungen annehmen, dass eine etwa monomolekulare Bedeckung erreicht wird, d. h. dass sich nur ein Jodatom auf einem Adsorptionsplatz anlagert. Man erhält deshalb mit dieser Methode Zahlenwerte, die sowohl in der Tendenz als auch in der Größe mit der spezifischen oder aktiven Oberfläche der Aktivkohle (m²/g) in etwa übereinstimmen.

Die spezifische Oberfläche wird BET-Oberfläche genannt und in der DIN 66 131 genormt (Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller).

Bei der BET-Methode wird aus der Adsorption von Stickstoff bei niedrigen Temperaturen und verschiedenen Drücken auf die spezifische Oberfläche geschlossen. Auf eine exakte Darstellung sei hier verzichtet. Bei sorgfältiger Durchführung sind die mit der BET-Methode ermittelten Werte für die spezifischen Oberflächen ausreichend gut reproduzierbar. Man erhält dabei für handelsübliche Wasserreinigungs-Aktivkohlen Werte zwischen 600 und 1500 m²/g. Diese Zahlen sind außerordentlich hoch.

Von verschiedenen Autoren wird deshalb bezweifelt, ob es sich bei den so ermittelten Größen der Oberfläche um physikalisch sinnvolle Größen handelt. Diese Überlegungen ruhen u. a. daher, dass die Oberfläche von Aktivkohle, wenn sie in Form einer Graphitplatte, die zwei Atomlagen stark ist, vorliegen würde, nur bei 1340 m²/g liegen könnte. In diesem Fall wären aber schon alle Kohlenstoffatome an der Adsorption beteiligt.

Dennoch sind Jodzahl und BET-Oberfläche durchaus geeignet, die Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohle zu charakterisieren. Eine gute Aktivkohle sollte eine Oberfläche von mindestens 900 m²/g aufweisen.

Molasse-Zahl

Dieser Wert gibt an, wie viel Aktivkohle benötigt wird, um eine Molasselösung zu entfärben. Da Molasse (=Melasse), wie die im Beckenwasser auftretenden organischen, THM-bildenden Stoffe, ein großes Molekül ist, ist dieser Wert sehr wichtig. Eine gute Aktivkohle weist daher einen sehr kleinen Molassewert auf, da weniger benötigt wird, um eine Molasselösung zu entfärben. Zur Information sei erwähnt, dass Molasse oder Melasse ein tiefbraunes, komplexes Stoffgemisch ist, das als Rückstand bei der Zuckergewinnung anfällt

Eine gute Aktivkohle sollte eine maximale Molassezahl von 300 mg aufweisen.

(man spricht z. Zt. von 20 bis 60 %) . Zum Abbau von Trihalogenmethanen (THM) und gebundenem Chlor wird hier PAK zudosiert bzw. ein Aktivkohlefilter nachgeschaltet. Das gilt natürlich auch für die Rückführung von Schlammwasser.

Wie bereits weiter oben beschrieben, sollte PAK, die in dieser Verfahrenskombination eingesetzt wird, wesentlich feiner sein als die in DIN 19 643 Teil 2 beschriebene. In einigen Versuchsanlagen hat sich herausgestellt, dass spezielle hochfeine PAK (Korngrößen 2 - 30 µm) sehr gute Werte erzielen lässt. Durch die sehr feinen Aktivkohle-Partikel wird die Reaktionskinetik, also der Schadstoffabbau, entsprechend erhöht. Weiter ist die Sedimentationsgeschwindigkeit von feinerem Produkt niedriger. Dadurch wird eine homogenere Verteilung auf der Membranoberfläche erzielt; das Produkt verteilt sich bei den geringen Strömungsgeschwindigkeiten besser in den Hohlfasermembranen.

Eine eventuelle Verstopfung der Poren durch die feine PAK kann ausgeschlossen werden, da – wie bereits erwähnt – die Porendurchmesser der Membranen < 0,02 µm liegen, die kleinsten Teilchen dieser sehr feinen Aktivkohlen 2 µm betragen.

Die anderen Parameter, wie Jodzahl, Melasse usw., bleiben davon natürlich unberührt.

Adsorption an Aktivkohle

Um zu verstehen, warum Aktivkohle detailliert spezifiziert werden muss, ist es unerlässlich, die Adsorption im Grundsatz zu verstehen.

Die Anreicherung eines Stoffes an der Oberfläche eines Adsorptionsmittels wird als Adsorption bezeichnet. Dabei bezeichnet man das Adsorptionsmittel als Adsorbens und den zu adsorbierenden Stoff als Adsorptiv. Adsorbat wird das Gesamtsystem genannt. Die Umkehrung der Adsorption, d. h. die Loslösung eines Stoffes von der Oberfläche des Adsorptionsmittels, wird Desorption genannt. Adsorption und Desorption sind miteinander in Konkurrenz stehende Prozesse, d. h. sie finden gleichzeitig statt. Welcher Prozess überwiegt, ist im wesentlichen temperaturabhängig.

Außerdem unterscheidet man zwischen physikalischer und chemischer Adsorption. Die physikalische Adsorption wird durch die van der Waals'schen Kräfte verursacht. Das sind schwache elektrostatische Kräfte, die im Fall der Adsorption daher rühren, dass die Atome an der Oberfläche nicht – wie im Inneren eines Körpers – nach allen Seiten gebunden sind und daher noch die Möglichkeit haben, Fremdstoffe zu binden. Bei diesem Vorgang bleibt die adsorbierte Verbindung unverändert. Bei der chemischen Adsorption tritt eine chemische Verbindung ein, wodurch der adsorbierte Stoff in seiner chemischen Natur verändert wird.

Die totale Aufnahmefähigkeit des Adsorptionsmittels und die Adsorptionsgeschwindigkeit sind von entscheidender Bedeutung. Denn je höher die totale Aufnahmefähigkeit ist, um so weniger Aktivkohle wird benötigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte so groß wie möglich sein, um möglichst viele Stoffe zu adsorbieren, da die Kontaktzeit mit dem Adsorptionsmittel begrenzt ist.

Nun wollen wir auf die kennzeichnenden Merkmale für die Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle näher eingehen.

Teilchengröße

Pulver-Aktivkohle

Der Wert für die Teilchengröße wird z. B. mit D90 oder D50 angegeben. Ein D90-Wert von 70 µm sagt aus, dass 90 % aller Teilchen kleiner als 70 µm sind. Kleinere Teilchengrößen führen zu einer schnelleren Adsorption, da die zu adsorbierenden Moleküle einen direkteren Zugang zu den Mikroporen haben. Andererseits kommt es aber bei kleineren Teilchen zu einem größeren Druckverlust.

Wie bereits oben erwähnt, unterscheiden wir in Ergänzung zur DIN 19 643, ob die PAK für Sand- oder Anschwemmfilter verwendet wird oder etwa für Membranfilter. Hier haben wir die Erfahrung gemacht, dass für diese Filterarten unterschiedliche Pulver-Aktivkohlen einzusetzen sind:

- Sandfilter benötigen eine feinere Kohle, da sonst die Standzeiten stark reduziert werden. Größere Aktivkohle würde die Oberfläche der Sandfilter sehr schnell blockieren. Eine gute PAK für Sandfilter weist einen D90 von 75 µm auf, wobei alle Teilchen < 100 µm sein müssen.
- Anschwemmfilter benötigen eine gröbere Kohle, die allerdings über das gesamte Spektrum einen höheren Feinanteil aufweist, da der angeschwemmte Filterkuchen eine möglichst hohe Permeabilität (Durchlässigkeit) aufweisen muss, um möglichst lange Filterstandzeiten zu ermöglichen. Eine gute PAK für Anschwemmfilter weist ein Korngrößenspektrum von 4 bis 150 µm auf.
- Bei Membranfiltern kann grundsätzlich ein breites Spektrum an Pulver-Aktivkohlen verwendet werden. Aber es empfiehlt sich der Einsatz feinerer PAK mit Korngrößen von 2 bis 30 µm, wie bereits oben erwähnt.

Korn-Aktivkohle

Hier verwiesen wir auf die Korngrößenbereiche, die in der DIN 19 643 Teil 3, 4 und 5 je nach Filterart definiert sind.

Permeabilität nur für Anschwemmfilter

Die Permeabilität oder Wasserdurchlässigkeit wird in Darcy (Darcy Gesetz evt. Als Fusszeile?) bestimmt und muss möglichst groß sein, um so dem zu filtrierenden Wasser so wenig Widerstand wie möglich entgegenzusetzen. Eine gute PAK für Anschwemmfilter weist eine Permeabilität von > 5 Darcy auf.

Darcy Gesetz: Ein poröses Bett hat die Durchlässigkeit von einem Darcy, wenn es von einem Medium durchströmt wird, welches eine Viskosität von einem Centipoise, Durchsatz von 1cm³ pro Sekunde und cm², bei einem Druck von 1 atm pro cm Bettstärke hat.
1 Poise=0,1 Pa s.
Darcy's Gesetz:
$$q = -k \cdot V \left(z + \frac{p}{\rho \cdot g} \right)$$

q ist der Verschiebungsvektor, der proportional zur Durchschnittsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist.
k ist eine Proportionalitätskonstante, p der Druck, ρ die Dichte, g die Erdbeschleunigung und z die vertikale Koordinate)

Porenverteilung

Definition der Porengrößen

Nach der IUPAC-Norm (International Union of Pure and Applied Chemistry) werden Poren mit Durchmessern unter 0,4 nm als Submikroporen bezeichnet, Poren von 0,4 bis 2 nm als Mikroporen, Poren von 2 bis 50 nm als Mesoporen und Poren mit Durchmessern über 50 nm als Makroporen (1 nm = 1/1000000 mm).

Jodzahl und Porenradienverteilung hängen – wie wir herausgefunden haben und weiter unten erläutern werden – voneinander ab.

Mikroporen

Die Erfassung des Mikroporenvolumens nach der Methode von Dubinin geht von den bei der Adsorption von Benzol aus der Gasphase erhaltenen Daten aus. Bei der Auswertung dieser Daten für verschiedene Kohlen zeigt sich dabei ein eindeutiger Zusammenhang zwischen maximalem Mikroporenvolumen und der Beladung der Kohle. Die Beladung ist um so höher, je höher das Mikroporenvolumen ist.

Dies legt den Schluss nahe, dass der Hauptbeitrag zur Adsorption durch die Mikroporen geleistet wird. Das Aufmahlen einer Aktivkohle hat keinen Einfluss auf die Adsorptionskapazität, da die innere Oberfläche dadurch nicht vergrößert wird. Bei kleineren Korngrößen ist jedoch die Adsorptionsgeschwindigkeit höher, da ein besserer Zugang zu den Mikroporen besteht. Einerseits werden verschiedene Wasserinhaltsstoffe unterschiedlich gut von Aktivkohle zurückgehalten, andererseits wird eine Substanz von verschiedenen Aktivkohlen unterschiedlich gut adsorbiert. Eine Einflussgröße ist z. B. die Wasserlöslichkeit: Je geringer die Löslichkeit einer Substanz in Wasser ist, desto besser ist unter normalen Umständen die Adsorption.

Eine gute Aktivkohle weist einen Mikroporenanteil von mindestens 0,3 ml/g auf.

Mesoporen und Makroporen

Mesoporen- und Makroporenvolumina bis zu einer unteren Grenze von 5 nm werden mithilfe eines Quecksilber-Porosimeters erfasst.

Über die Makroporen erfolgt der Eintritt der zu adsorbierenden Stoffe in das Kohlevolumen; die Mesoporen leiten diese Stoffe an die Mikroporen weiter. Je höher der Anteil an Makroporen ist, um so besser ist auch der Stofftransport ins Innere der Aktivkohle, denn alle Moleküle, die adsorbiert werden sollen, müssen durch diese Poren.

Der Anteil an großen Makroporen sollte bei ungesauerter Kohle klein sein, da ansonsten die Ansiedlung von Mikroorganismen (Bakterien haben meist eine Größe über 1000 nm) begünstigt wird. Dies erfordert automatisch einen hohen Anteil an Mikro- und Mesoporen.

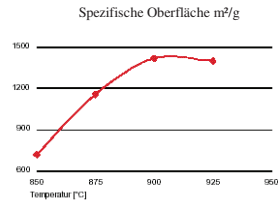
Eine gute Aktivkohle weist einen Mesoporenanteil von mindestens 0,2 ml/g und einen Makroporenanteil von mindestens 0,35 ml/g auf.

Wie Aktivkohle entsteht

Um Aktivkohle herstellen zu können, muss ein Kohlenstoffgrundgerüst – Anthrazit, Holzkohle oder ähnliches – aktiviert werden.

Einzelne Kohlenstoffatome werden aus dem Gitter herausgelöst, d. h. der Aktivierungsprozess hat etwas mit der Verweildauer der Kohlenstoffatome im Gitterverband zu tun. Sitzt ein Atom nun an der Oberfläche, so ist seine Verweildauer im Verband geringer, als wenn es sich innerhalb des Volumens befände. Um große Poren zu erzeugen, müssen aber Atome, die sich unterhalb der Oberfläche befinden und damit eine größere Verweildauer haben, herausgelöst werden. Die Wahrscheinlichkeit, Poren mit einem bestimmten Radius vorzufinden, hängt daher von der Verweildauer des letzten Atoms ab, das aus dem Gitterverband entfernt werden muss, um die Pore zu erzeugen.

In Grafik 2 (siehe unten) ist die spezifische Oberfläche einer 3-mm-Formaktivkohle in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur aufgetragen. Mit steigender Temperatur entstehen mehr Mikroporen, und vorhandene Mikroporen weiten sich stärker auf. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche. Wird die Temperatur zu hoch gewählt, vereinigen sich Mikroporen zu größeren Poren, wobei die größeren Poren eine geringere Oberfläche als mehrere kleinere Mikroporen aufweisen.



Grafik 2: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur (???)

Aktivkohlen mit größeren inneren Oberflächen besitzen nicht zwangsläufig ein größeres Adsorptionspotenzial als Aktivkohlen mit geringeren Oberflächen, da deren Ermittlung auf der Stickstoffisotherme beruht. Extrem hohe Oberflächen deuten lediglich auf eine hohe Adsorptionskapazität für vergleichbar kleine Moleküle hin. Rückschlüsse auf die Adsorptionsfähigkeit größerer Moleküle können daraus nicht hergeleitet werden.

Zusammenhang zwischen Jodzahl und Porenradienverteilung

Aus der Porenradienverteilung kann man die Jodzahl bestimmen, wenn man annimmt, dass sich nur eine Schicht Jod auf der Oberfläche des Adsorbens anlagert.

Dazu sind einige, etwas kompliziertere mathematische Rechnungen erforderlich, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Die von uns ermittelte Relation lautet:

Jodzahl = \int_{r_{jod}}^{\infty} \frac{f_{ver} \cdot V_{por} \cdot m_{jod}}{r^2 \cdot r_{jod} \cdot \beta} dr

f_{ver} ist die Weibullverteilung: f_{ver} = p · σ · r^{p-1} · e^{-σ · r^p}

p heißt Formparameter, σ Skalenparameter. Im Grenzfall p = 1 geht die Weibullverteilung in die normale Exponentialverteilung über: f_{ver} = σ · e^{-σ · r}

V_{por} ist das Gesamtporenvolumen, m_{jod} die Jodmasse, r_{jod} der Radius des Jodatoms und β ein Geometriefaktor.

Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Mikroporen mg/g	Mesoporen mg/g	Makroporen mg/g	Jodzahl mg/g
0,1	0,1	0,1	344
0,2	0,2	0,2	689
0,3	0,3	0,3	1037
0,4	0,4	0,4	1378
0,5	0,24	0,1	1277
0,3	0,24	0,2	897

Tabelle 5: (errechnete Jodzahlen aus angenommenen Porenradienverteilungen)

Weitere Zahlenwerte seien hier vermieden. Man sieht qualitativ, dass erst ab einem Mikroporenanteil von 0,3 ml/g die von der DIN 19 643 geforderten Werte überschritten werden. Dies haben praktische Auswertungen und Analysen unterschiedlichster Aktivkohlen ergeben.

Die Mikro- und Mesoporen liefern den Hauptanteil zur Adsorption; die Makroporen spielen praktisch für die Adsorption keine Rolle.

Literaturangaben

[1] DIN 19 643 Teile 1 - 4 (April 1997), Teil 5 (September 2000): Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser

[2] Merkblatt 65.02 BUNDESFACHVERBAND ÖFFENTLICHE BÄDER E. V. (Jahr 2003)

[3] EN 12903 Pulveraktivkohle Ref.-Nr. DIN EN 12903:2003-08

[4] EN 12915 Granulierte Aktivkohle Ref.-Nr. DIN EN 12915:1999-11

[5] DVWG-Regelwerk, Technische Regel, Arbeitsblatt W 213-1/April 2003, Entwurf

[6] Firmenunterlagen ETC GmbH, Aktivkohlen ADSORBA (2003-2004)

[7] Firmenunterlagen zur Membrantechnologie: Firma VA Tech Wabag, Bayreuth, Firma Wassertechnik Wertheim GmbH, Wertheim, Firma W.E.T., Kasendorf, Firma SAB Schünemann Anlagenbau GmbH, Bremen, Firma AWG GmbH, Hambühren, Firma H.T.V.G. mbh, Herten, Dipl.-Ing. Michael Thoma, Berliner Bäder-Betriebe

[8] Fachbericht Zusammenhang zwischen Porenradienverteilung und Jodzahl, 2004, Firma ETC GmbH, Entwurfsversion, noch nicht erschienen

[9] Seminarunterlagen „Aktuelle Aspekte der Schwimmbeckenwasseraufbereitung 2003“, 22. - 24.09.2003, Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut, Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)

[10] Hartmut von Kienle und Erich Bäder, Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1980, ISBN 3-432-90881-4