

Frage:

Wie werden Chlorverbindungen durch Aktivkohle abgebaut / umgewandelt? Es muß sich um einen katalytischen Prozeß handeln, da die Aktivkohle dabei nicht erschöpft. Selbst bei loser Schüttung kann die Chlorreduktion beobachtet werden.

Bei der Entchlorung unter Verwendung von Kornkohlefiltern, wirkt die Aktivkohle als Reduktionsmittel. Hierbei spielen jedoch die Betriebsparameter wie pH-Wert, Temperatur, Zulaufkonzentration und Filtergeschwindigkeit und weitere Wasserinhaltsstoffe eine erhebliche Rolle.

Chemische Eigenschaften der Aktivkohle

Die Adsorptionseigenschaften von Aktivkohle werden nicht nur von der Porenstruktur der Partikel beeinflusst. Vielmehr können je nach Herkunft und Aktivierung unvollständig abgesättigte Valenzelektronen oder ungepaarte Elektronen das Adsorptionsverhalten der Kohle beeinflussen. In Bezug auf die Entchlorung können Radikalstellen die katalytischen Eigenschaften der Kohle beeinflussen.

pH-Wert

Allgemein kann man sagen, dass bei einem niedrigen pH-Wert die Umsetzung sehr viel schneller verläuft als bei einem hohen pH-Wert. (SUIDAN, 1977)

Temperatur

Da die Temperatur sowohl die Diffusionsgeschwindigkeit als auch die Reaktionsrate beeinflusst, kann von einem schnelleren Abbau bei höheren Temperaturen ausgegangen werden.

Zulaufkonzentration

Bei hohen Zulaufkonzentrationen von Chlor geht der Durchbruch des Filters schneller von statten.

Filtergeschwindigkeit

Bei einer hohen Filtergeschwindigkeit kommt es ebenfalls zu einem schnelleren Durchbruch des Filters. In diesem Zusammenhang spielen auch die Herkunft der Aktivkohle (Ausgangsmaterialien und Porengröße) und die Aktivierung der Kohle eine erhebliche Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit.

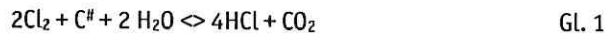
Bei einem längeren Einsatz von Aktivkohle kommt es zunehmend zur Bildung von Oberflächenoxiden. Diese führen zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit und zur Abnahme der Entchlorungswirkung (MAGEE, 1956). Aus diesem Grund kann ein Austausch der Aktivkohle notwendig werden. Da festgestellt wurde (SUIDAN, 1977), dass nur die oberen Schichten des Filters an der Umsetzung beteiligt sind, sind diese bevorzugt zu ersetzen.

Wasserinhaltsstoffe

Bei der Entchlorung ist entscheidend, in welcher Form das Chlor vorliegt. Im einfachsten Fall ist das freie Chlor zu entfernen. Bei der Anwesenheit von Huminstoffen und Stickstoffverbindungen z.B. NH_4^+ -Ionen entstehen zum Teil weitere Verbindungen wie Monochloramine oder Dichloramine aber auch organische Chlorverbindungen wie Trihalogenmethane (THM). Bei der Desinfektion von Trinkwasser mit einer hohen Chlorkonzentration kommt es dabei auch zur Bildung von flüchtigen Chlorverbindungen wie Chloroform. Weitere organische Chlorverbindungen sind bei der chemischen Produktion, bei der Anwendung chlorhaltige Reinigungsmittel und Pestiziden zu erwarten. Hierbei können eine Vielzahl an Chlorverbindungen entstehen, welche bei der Entfernung durch Aktivkohle einer konkurrierenden Adsorption unterliegen. Dabei gibt es gut oder weniger gut adsorbierbare Chlorverbindungen (SANDER, 1980). Sie werden unter den Begriffen TOCl (Total Organic Chlorine) bzw. DOCl (Dissolved Organic Chlorine) zusammengefasst. Geht es um die Auslegung eines Filters für spezielle Wässer und Chlorverbindungen, so sind entsprechende Versuche zur Auslegung zu fahren.

Aktivkohle – Reaktion mit freiem Chlor

Freies Chlor wird durch Aktivkohle zu Chlorid nach folgender Formel reduziert (PICK, 1929).



Bei der Entchlorungsreaktion steht $\text{C}^\#$ für Aktivkohle. Hierbei wurde ebenfalls herausgefunden (BAYLIS, 1935), dass es aufgrund einer Chloridadsorption an der Kohle zu einer Verzögerung im Ablauf kommen kann.

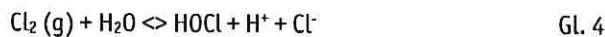
Weitere Autoren gehen davon aus, dass Aktivkohle Cl^- und O_2 nach folgender Gleichung (HASSLER, 1963) katalysiert:



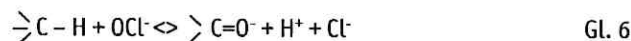
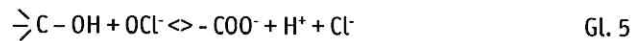
SNOEYINK, 1974 gehen von der Bildung von Oberflächenoxiden ($\text{C}^\#\text{O}$) aus. Hierbei erfolgt die Freisetzung eines Protons, was eine pH-Korrektur zur Folge hat.



Falls HOCl beim Eintrag gasförmigen Chlors in das Wasser gebildet wird,



entstehen zusätzlich H^+ -Ionen durch die Hydrolyse. Reagiert dann aber OCl^- anstatt HOCl in Analogie zu Gleichung 3, so wird dabei kein weiteres Proton freigesetzt. OLSON und BINNING, 1974 sowie SNOEYINK, 1974 beobachteten jedoch einen pH-Abfall bei der Umsetzung von OCl^- -Ionen. Nach OLSON und BINNING können die H^+ -Ionen entweder aus dem Wasser oder von der Kohle stammen, wobei folgende Reaktionen möglich sind:



MAGEE, 1956 stellte fest, dass die Umsetzung von freiem Chlor in einem Aktivkohlefilter in *zwei parallelen Schritten* abläuft. Einmal erfolgt eine schnelle diffusionskontrollierte Entfernung von HOCl, bei der sich chlorhaltige Verbindungen an der Kohleoberfläche bilden. Die zweite, langsamere Reaktion entspricht der Umsetzung nach Gleichung 3. SNOEYINK, 1974 beschrieben ähnliche Beobachtungen. MAGEE nahm an, dass der zweite Schritt dann einsetzt, wenn die Kohle mit HOCl gesättigt ist. Den ebenfalls beobachteten Rückgang in der Entchlorungsleistung erklärt er mit der Bildung von Oberflächenoxiden, die allerdings teilweise nicht stabil sind. Ihre Zersetzung führt zur Bildung von CO_2 und CO , während sich die Entchlorungsleistung wieder erhöht.

OLSON und BINNING, 1974 schlugen ebenfalls zwei parallel ablaufende Reaktionen vor, wobei jede Umsetzung ihre eigene Geschwindigkeit haben soll. Sie verwendeten bei ihren Versuchen aber so hohe Chlorkonzentrationen, dass diese Resultate nicht auf die Bedingungen bei der Wasserreinigung übertragen werden können. Ähnliches gilt für die Untersuchungen von PURI, 1958. In einer späteren Arbeit stellten die gleichen Autoren fest, dass nach der Bildung ausreichender Mengen an Oberflächenoxiden die folgende katalytische Umsetzung einsetzt (PURI, 1960):



Der Nachweis dieser Reaktion wurde durch stöchiometrische Untersuchungen erbracht.

Unter Verwendung einer von BÖHM, 1966 vorgeschlagenen Analysenmethode hat SNOEYINK, 1974 die Zunahme von sauren Oberflächenoxiden in Abhängigkeit von der Menge an eingesetztem Chlor untersucht. Die Oberflächenkonzentration der mit NaOH titrierbaren Gruppen erreichte demzufolge nach einem Umsatz von 1 g Cl_2 je g Aktivkohle einen Plateauwert. Ein großer Teil der gebildeten Oxide konnte allerdings durch Trocknung bei 110°C zersetzt bzw. mit Lauge entfernt werden.

Nur ein kleiner Teil des Chlors (ca. 10 %) bildete Oberflächenoxide gemäß Gleichung (3). Die Menge ließ sich durch dreimalige, nacheinander durchgeführte Behandlung mit Chlor etwa verdoppeln.

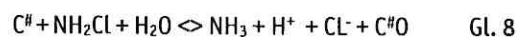
Da der größte Teil der gebildeten Oberflächenoxide als CO_2 freigesetzt werden kann, ist PURI, 1958 ebenso wie OLSON und BINNING, 1974 davon ausgegangen, dass die Reaktion mit Chlor zu Carboxylgruppen führt. Auch DONNET, 1962 fand bei der unter anderem mit Natriumhypochlorit durchgeführten Oxidation von Ruß vor allem Carboxyl- und

Hydroxylgruppen. In einer anderen Arbeit (1961) stellten sie bei der Oxidation mit Salpetersäure neben funktionellen Gruppen auch freie Radikale fest. Nach VOUDRIAS, 1982 muss man davon ausgehen, dass diese ebenfalls bei der Oxidation mit Chlor entstehen. Die Mehrzahl der genannten Autoren haben auch beobachtet, dass eine lange Behandlung von Aktivkohle mit Chlorklösungen zur Bildung löslicher brauner organischer Stoffe führt. Laut SNOEYINK, 1981 benötigt man für diese Reaktion aber so große Mengen an freiem Chlor, dass sie für die Praxis keine Bedeutung hat. Die braunen Substanzen haben Molekülmassen von mehr als 100.000 g/mol und sind ohne mutagene Eigenschaften. Durch Infrarotanalyse konnten Hydroxyl- und Carbonylgruppen sowie Aromaten nachgewiesen werden SNOEYINK, 1981. OLSON und BINNING, 1974 stellten außerdem Alkane, Ester und C-Cl-Bindungen fest.

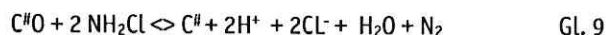
Bei sehr hoher Chlordosierung (2,5 g Cl₂ je g Aktivkohle) fand SNOEYINK, 1981 Stoffe wie Benzol, Toluol, Chloroform und Trichlorethan, sowie chlorierte Aromaten. Chlorhaltige Verbindungen entstanden insbesondere bei hohem pH, während Benzol und Toluol bei neutralem pH bevorzugt gebildet wurden. Bei pH = 11,5 wurden bis zu 2,7 mg/L Chloroform festgestellt. Dagegen entstanden bei Chlorkonzentrationen unter 50 mg/L in einem Aktivkohlefilter keine flüchtigen Chlorverbindungen, solange nicht mindestens 2 g Cl₂ je g Aktivkohle umgesetzt waren. Anschließend wurden jedoch bis zu 50 µg/L Chloroform gemessen. Im Soxhlet-Extrakt der so mit Chlor behandelten Kohle wurden auch nichtchlorierte Aromaten nachgewiesen, dagegen nur geringe Mengen an polaren Chlorverbindungen. Allerdings werden in der Praxis nur selten Wässer mit 50 mg/L an freiem Chlor auf ein Aktivkohlefilter gegeben. In solchen Kohlen sind jedoch große Mengen an organisch gebundenem Chlor, gemessen nach der Methode von KÜHN und SONTHEIMER, 1973, gefunden worden. Die gebildeten Chlorverbindungen sind offensichtlich fest an der Kohleoberfläche gebunden und gelangen nur zu einem sehr kleinen Teil ins Wasser (VOUDRIAS, 1982).

Aktivkohle - Reaktion mit Monochloramin

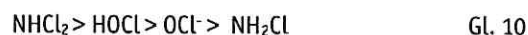
Chloramine werden unter Bildung von NH₃ und N₂ reduziert. BAUER und SNOEYINK, 1973 untersuchten die Reaktion von Monochloramin bei pH = 7,4, fanden aber zunächst keine Umsetzung zu N₂ und schlugen folgende Gleichung vor:



Nach einem Umsatz von 1,4 mmol NH₂Cl je g Aktivkohle wurde jedoch auch eine N₂-Bildung festgestellt und folgende Gleichung formuliert:



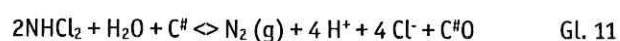
Falls vorher eine ausreichende Menge an Oberflächenoxiden durch die Reaktion mit freiem Chlor entstanden war, wurde der Umsatz von NH₂Cl sofort eine N₂-Bildung festgestellt. Die zweite Reaktion benötigt demnach eine Mindestmenge an Oberflächenoxiden. Aus einer weiteren Untersuchung geht hervor, dass die verschiedenen Spezies ihrer Reaktionsgeschwindigkeit nach in folgende Reihenfolge angeordnet werden:



Beim Umsatz von Chlor mit Ammoniumionen zu Stickstoff wirkt Aktivkohle nur als Katalysator, verändert jedoch den stöchiometrischen Chlorbedarf nicht.

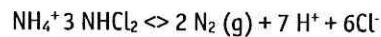
Aktivkohle - Reaktion mit Dichlormethan

Bei pH-Werten unter 5,5 liegt in einem Wasser mit gebundenem Chlor in der Regel mehr Dichlormethan als Monochlormethan vor. Dieses reagiert sehr schnell mit Aktivkohle nach folgender Gleichung (BAUER und SNOEYINK, 1973):



Die Umsetzung vergrößert also die Menge an Oberflächenoxiden.

KIM, 1978 fanden außerdem Hinweise auf eine Parallelreaktion, die in Gegenwart von NH₄⁺-Ionen stattfindet.



Gl. 12

Sie beobachteten ferner, dass Dichlormethan schneller mit Aktivkohle reagiert als freies Chlor (KIM 1977). Außerdem wurde eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Bildung von Oberflächenoxiden festgestellt.

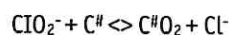
Umsetzungen von Aktivkohle mit Chlordioxid, Chlorit und Chlorat

Nachdem man festgestellt hatte, dass bei der Chlorung von Wässern Stoffe wie Chloroform gebildet werden, die im Verdacht stehen, kanzerogen zu sein, wurde nach Ersatzsubstanzen für Chlor gesucht. Dabei wurde Chlordioxid als ein sehr wirksames Desinfektionsmittel wiederentdeckt, das weniger chlororganische Verbindungen bildet (SYMONS, 1977). Bedenken bestehen allerdings gegen Chlordioxid zum einen, weil bei seiner Anwendung als Nebenprodukte Chlorit (ClO_2^-) und Chlorat (ClO_3^-) gebildet werden, und weil man zum anderen nicht weiß, welche organischen Stoffe bei seiner Umsetzung noch entstehen. Deshalb ist es wichtig, sich mit der Reaktion der genannten Verbindungen mit Aktivkohle näher zu befassen, wenn Chlordioxid in der Praxis eingesetzt werden soll. Nach QUINN, 1980 kann man jedoch schon vorab feststellen, dass Chlorat nicht mit Aktivkohle reagiert; es wird lediglich eine kleine Menge davon sorbiert.

Chlordioxid reagiert schnell mit Aktivkohle, die Art der Umsetzung hängt hingegen vom pH-Wert des Wassers ab. Bei pH = 3,5 findet man im Ablauf eines nur mit Chlordioxid beschickten Aktivkohlefilters als Reaktionsprodukte Cl^- , ClO_2^- und ClO_3^- , wobei Cl^- vorherrscht. Bei pH = 7,9 findet man die gleichen Produkte, aber jetzt dominiert ClO_2^- . Dabei ist die Chloritbildung zunächst gering, nimmt dann aber schnell zu (CHEN, 1982). Es hat den Anschein, als ob auch das Chlorit zunächst an frischer Kohle zu Chlorid weiter umgesetzt wird, diese Reaktion nach einer bestimmten Zeit jedoch zum Stillstand kommt.

Zusätzlich zu diesen Vorgängen muss man bei sauren pH-Werten einen Radikalmechanismus vermuten, bei dem, wie bei der nur bei höheren pH-Werten ablaufenden Disproportionierung, auch Chlorat entsteht. Die gebildeten Chloratmengen sind aber fast immer kleiner als die der anderen Komponenten.

Bei Untersuchungen des Ablaufs von mit Chlordioxid beschickten Aktivkohlefiltern wurden weder flüchtige noch mit Lösungsmitteln extrahierbare Chlorverbindungen gefunden (CHEN 1982). Dagegen wird durch die Reaktion mit Wasserinhaltsstoffen der TOX-Wert des Wassers erhöht. Ein großer Teil dieser Verbindungen wird aber anschließend an der Aktivkohle adsorbiert, mit der man die Restmenge an Chlordioxid entfernt. Bei alkalischem pH-Wert werden hier wasserlösliche braune Substanzen bei der Reaktion von ClO_2 mit Aktivkohle gebildet, deren Farbintensität mit der Betriebszeit zunimmt. Allerdings ist der damit bedingte TOC-Anstieg gering. VAUDRIAS, 1983 konnten zeigen, dass ClO_2^- bei pH = 7 schnell nach der folgenden Gleichung mit Aktivkohle reagiert:



Gl. 13

Die anfangs schnelle Reaktion verlangsamt sich aber relativ rasch und erreicht bei einer Umsatzrate 6% einen Plateauwert.

Literaturnachweis:

- BAUER und SNOEYINK, 1973 – Reaction of Chloramines with Activated Carbon, J. Water Pollution Control Fed. 45, S. 2290
- BAYLIS, 1935 – Elimination of Taste and Odor in Water, Mc Graw-Hill Book Co. New York,
- BÖHM, 1966 – Chemical Identification of Carbon and their Significance, Advances in Catalysis, Eley D. D. Academic Press, New York
- CHEN, 1982 – Effects of Activated Carbon on Reactions of Chlorine Dioxide with Hydrocarbons, Diss. Univ. of Illinois
- CHEN, 1982 – Reactions of Chlorine Dioxide with Hydrocarbons, Effects of Activated Carbon, Environ. Sci. Technol. 16, S. 268
- HASSLER, 1963 – Activated Carbon, Chem. Pub. Co. New York
- KIM, 1977 – Analysis of Batch and Packed Bed Reactor Models for the Carbon Chloramine Reactions, Diss. Univ. of Illinois, Urbana
- KIM, 1978 – Removal of Dichloramine and Ammonia by Granular Carbon, J. Water Pollution Control, Fed. 50, S. 122
- KÜHN und SONTHEIMER, 1973 – Einige Untersuchungen zur Bestimmung von Organischen Chlorverbindungen auf Aktivkohlen, Vom Wasser, S. 65
- MAGEE, 1956 – The Application of Granular Activated Carbon for Dechlorination of Water Supplies, Proc. Soc. Water Treatment Exam. 5, S. 17
- OLSON and BINNING, 1974 – Interaction of Aqueous Chlorine with Activated Carbon, Chemistry of Water Supply Treatment and Distribution,
- PURI, 1958 - Interaction of Charcoal with Chlorine Water, J Indian Chem. Soc. 35, S. 181
- PURI, 1960 – Interaction of Charcoal with Chlorine Water, Part II J Indian Chem. Soc. 37, S. 171
- SANDER, 1980 – Untersuchung zum optimalen Einsatz von Chlor bei der Aufbereitung von Oberflächenwässern, Diss. Uni Karlsruhe
- SNOEYINK, 1974 – Activated Carbon: Dechlorination and the Adsorption of Organic Compounds, Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution
- SNOEYINK, 1981 – Organic Compounds Produced by the Aqueous Free Chlorine Activated Carbon Reaction, Environ. Sci. Technology, S. 188
- SUIDAN, 1977 – Reduction of Aqueous Free Chlorine with Granular Activated Carbon – pH and Temperature Effects, Environ. Science and Technology 11, S. 785
- SUIDAN, 1977 - Reduction of HOCl with Activated Carbon, Amer. Soc. Civ. Eng. 103, S. 677
- SYMONS, 1977 – Ozon, Chlorine Dioxid and Chloramines as Alternatives to Chlorine for Disinfection of Drinking Water, U.S. Environ. Protection Agency (EPA) Cincinnati, Ohio
- VOUDRIAS, 1982 – Reactions of Free and Combined Chlorine with Phenolic Compounds, Effects of Activated Carbon, Proc. Of Annual Conference of Amer. Water Works Assoc., Miami Beach, Florida
- VOUDRIAS, 1983 – Reactions of Chlorite with Activated Carbon and with Vanillic Acid and Indan Adsorbed on Activated Carbon, Water Res. 17, S. 1107