G 2877

90. Jahrgang

FLÜSSIGES OBST

11 - 2023

Fachzeitschrift für die Fruchtsaft-Industrie, die Gemüsesaft-Industrie, die Fruchtwein-Industrie, für die Hersteller von fruchtsafthaltigen Getränken und die Früchte- und Gemüseverwertung

www.fluessiges-obst.de

Aktivkohle in der Getränkeindustrie und Trinkwasseraufbereitung

© CarboTech

Aktivkohle als wichtigstes Filtermedium in der Getränkeindustrie und in der Trinkwasseraufbereitung

| Aktivkohle | Chloridazon | Qualitätssicherung | Rückhaltung | Trinkwasseraufbereitung |

Aktivkohle ist aus der Lebensmittel- und Getränkeindustrie nicht wegzudenken. Insbesondere bei der Wein-, Bier-, Saft- oder Spirituosenherstellung kommt sie zum Einsatz, um den Geschmack zu verfeinern, zu vereinheitlichen oder um unerwünschte Inhaltsstoffe zu entfernen.

Aktivkohle kann dabei in Form von Pulveraktivkohle als Suspension genutzt werden. Eine Suspension ist ein heterogenes Stoffgemisch, bei dem sich ein Feststoff in einer Flüssigkeit befindet. Außerdem nutzt die Getränkeindustrie Aktivkohlen in granulierter Form. Sie eignet sich für die Festbettadsorption. Beide Produktausführungen reinigen Flüssigkeiten zuverlässig; auch ohne den Einsatz von Chemikalien. Die granulierte Aktivkohle hat dabei den Vorteil, dass diese durch, zum Beispiel, thermische Reaktivierung mehrfach genutzt werden kann und somit Ressourcen einspart.

Anforderungen

Die Zielsetzungen für den Einsatz der Aktivkohle variieren je nach produziertem Getränk.

So sollen Farbe und Geschmack von Säften und Limonaden stets gleich sein. Beim Brauen von Bier und bierhaltigen Mixgetränken ist der einwandfrei gleichbleibende Geschmack die markante Visitenkarte der jeweiligen Biermarke, der sich nicht verändern darf. In der Weinherstellung müssen hingegen organische Stoffe oder Verfärbungen entfernt werden, um einen qualitativ hochwertigen Wein zu kreieren.

Farbe und Geschmack von Säften und Limonaden sollen stets gleich sein. *© Pixabay*

Qualität sichern und Schadstoffe entfernen

Störstoffe, die bei der Herstellung entstehen, oder gesundheitsgefährdende Substanzen wie Pestizide dürfen nicht in die Getränke gelangen. Dazu gehören etwa Patulin, Hydroxymethylfurfural, Chloramine und Trihalogenmethane.

Bei der Herstellung von Wein, Essig und Spirituosen erzeugen Winzer und Destillerien durch Vergärung und Reifung Geschmack und Farbe ihrer Produkte. Als Würzmittel nutzen sie dazu oft Früchte oder Kräuter.

Bei den Reife- und Vergärungsprozessen entstehen jedoch auch unerwünschte Stoffe. Bei sogenannten Fuselalkoholen können diese den Geschmack beeinträchtigen und den Genuss schmälern. Es kann auch zu unerwünschten Nebenwirkungen wie Kopfschmerzen kommen. Pestizide, die während des Wachstums der Ausgangspflanzen wie Hopfen ausgebracht wurden, können ebenfalls noch vorhanden sein. Sie dürfen nicht in das fertige Produkt gelangen.

Diese Störstoffe und die enthaltenen Farbstoffe werden mit Hilfe von makroporösen Aktivkohlen beseitigt.

Trinkwasser als Basisprodukt

Bei Mineralwasser- oder Limonadenherstellung ist qualitativ hochwertiges Trinkwasser das unverzichtbare Basisprodukt. In diesem Zusammenhang ist die Belastung des Wassers, mit dem die Trinkwasserwerke zu kämpfen haben, eine massive Herausforderung, bei der ebenfalls Aktivkohle für die vollständige Entfernung eingesetzt werden kann. Ein aktuelles Projekt dazu setzt

CarboTech in Zusammenarbeit mit dem Rohwasserpumpwerk Creglingen um:

Vergleichende Untersuchung zur Rückhaltung von Metaboliten des Pflanzenschutzmittels Chloridazon im Rohwasserpumpwerk Creglingen zur Trinkwasseraufbereitung.

Ziel des Tests

Das Wasser durchläuft einige Prozessschritte, nachdem es aus Grund-, Quell- oder Oberflächenwasser als Rohwasser gefördert, verarbeitet und schließlich bei uns zu Hause als Trinkwasser aus dem Wasserhahn fließt und für Erfrischung sorgt. Daher ist das Trinkwasser in Deutschland eines der am besten und strengsten kontrollierten Lebensmittel. Zu den eingesetzten Reinigungsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung gehört oftmals ein Aktivkohlefilter. Dieser sorgt für die Adsorption gelöster organischer Stoffe. Zudem wird Aktivkohle auch für die Entchlorung oder Entozonung eingesetzt, wenn das Wasser mittels Chlor, Ozon oder weiterer Oxidationsmittel desinfiziert wurde.

Derzeit wird hauptsächlich Aktivkohle auf Steinkohlebasis für die Aufbereitung eingesetzt. Doch auch hier ist die Nachfrage nach nachhaltigen Alternativen vorhanden. In diesem Rahmen wurde 2021 eine Kooperation mit dem Zweckverband Wasserversorgung Nordostwürttemberg (NOW) geschlossen. In einer Versuchsreihe soll die Rückhalteleistung der zu vergleichenden Aktivkohlen in Bezug auf ausgewählte Stoffe verglichen werden. Durch die örtlichen Begebenheiten ist es möglich, zwei unterschiedliche Aktivkohlen zeitgleich zu testen. Zum Einsatz kommen zwei Granulataktivkohlen mit einer Körnung von 8x30 mesh auf Steinkohle- und Kokosnussbasis.

Der Fokus der Analysen liegt auf den Parametern DOC (dissolved organic carbon), dem Pflanzenschutzmittel Chloridazon und Iso-Chloridazon den Metaboliten Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) und Methyl-Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B1).

Ziel des Versuches ist die Aufnahme von Durchbruchskurven bzgl. des DOC und der beiden Chloridazon-Metaboliten. Dafür ist jeder Filterbehälter mit 4 Probenahme-

stellen entlang der Aktivkohle-Schüttung ausgerüstet (Ebene 1, ~ 2, ~3, ~ 4). Die Ebenen sind in Strömungsrichtung von oben nach unten nummeriert, sodass sich Ebene 1 ca. 50 cm nach dem Eintritt des Wassers im Filter befindet und Ebene 4 sich kurz vor dem Austritt des Wassers am Düsenboden befindet.

Darüber hinaus werden bei jeder Probenahme auch die Werte im Rohwasser und im aufbereiteten Mischwasser nach der Aktivkohle-Stufe ermittelt.

Vor dem Start der Versuchsreihe wurde ein Probennahmeplan mit dem Trinkwasserversorger abgesprochen. Dieser sieht eine Bestimmung der Parameter etwa alle 4.000 Bettvolumina (BV vor. Die Werte sind den unterschiedlichen Probenahmestelle zugeordnet.

Nach 17 Monaten in Betrieb kann eine erste Zwischenbilanz gezogen werden.

Die Lage des Rohwasserpumpwerkes, welches früher ein Wasserwerk war, ist in einem ländlichen Einzugsgebiet, in dem Ackerbau betrieben wird als auch Waldgebiete umfasst.

Da es sich um eine Anlage zur Fassung des Rohwassers und der Voraufbereitung handelt, genügen als Aufbereitungsschritte eine Sedimentation mit einer anschließenden adsorptiven Stufe mit zwei parallel geschalteten Aktivkohlefiltern und einer abschließenden Desinfektion. Das so aufbereitete Rohwasser wird zum Wasserwerk Bronn geleitet, wo es zusammen mit Rohwasser aus anderen Wasserfassungen behandelt wird.

Die Belastung des Rohwassers ist allgemein sehr gering. Der DOC variiert im bisherigen Beobachtungszeitraum von 0,4 mg/l – 0,8 mg/l, und ist damit als sehr gering zu betrachten.

Auch die gemessenen Konzentrationen des Chloridazons und des Iso-Chloridazons sind in allen Untersuchungen unter der Nachweisgrenze (< 0,02 µg/l). Allerdings liegt die Konzentration der beiden betrachteten Metaboliten im Bereich zwischen 0,64 µg/l und 1 µg/l für Desphenyl-Chloridazon und bei Methyl-Desphenyl-Chloridazon zwischen 0,3 µg/l und 0,38 µg/l.

In der Zeit bis zur letzten Probennahme am 30.05.2023 sind etwa 1,4 Mio. m³ Rohwasser durch die beiden Aktivkohle-Filter durchgesetzt worden. Dabei ist eine 50:50-Aufteilung auf beide Filter vorgesehen. Zu Beginn der Versuche hatte sich dies allerdings als schwierig einzustellen erwiesen, da nur die Höhe der Füllung der Aktivkohle nach der Rückspülung in den beiden Filterbehältern als Maß zur Verfügung stand. Daher startete der Test mir einer Aufteilung des Durchflusses von 49 % (steinkohlebasierte AK) zu 51 % (kokosnussschalenbasierte AK). In diesem Zusammenhang ist interessanter weise zu nennen, dass sich die Verteilung des Durchsatzes innerhalb der 17 Monate leicht zugunsten der Kokosnusskohle verschoben hat (aktuell 52,1 %), Abb. 1.

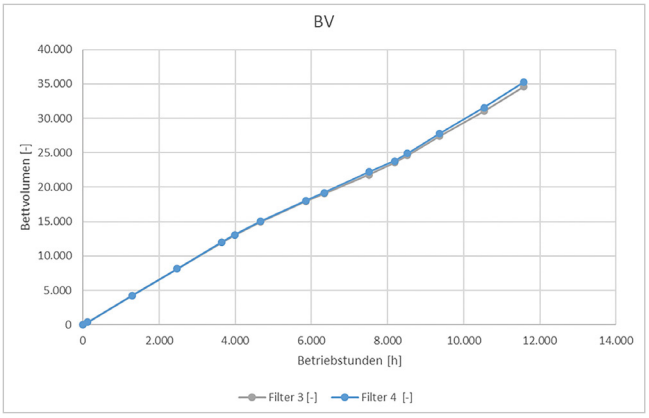

Abbildung 1: Durchsatz des Filters 3 (F3; steinkohlebasiert) und des Filters 4 (F4; kokosnussschalenbasiert) in Bettvolumina

© alle Abbildungen Carbotech

Rückhaltung DOC

Bei dem Parameter DOC lässt sich erkennen, dass bei beiden Filtern ein spontaner Durchbruch stattfindet. Beim Filter 4 (Kokosnusskohle) liegt der Punkt bei etwa 29 %, im Filter 3 (Steinkohle) etwas niedriger bei ca. 14 %. Über die Laufzeit bis heute hinweg steigt die Konzentration des DOC auf der Ebene 4 (kurz vor dem Austritt des Filters) kontinuierlich an und es ist bei beiden Filtern aktuell ein voller Durchbruch des DOC zu erkennen (Abb. 2). Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu anderen vergleichbaren Untersuchungen, bei denen sich über die Laufzeit eine konstante Rückhalterate des DOC von 5–15 % einstellt. Eine mögliche Ursache für dieses abweichende Verhalten könnte die niedrige Wassertemperatur von ca. 10,7 °C im Mittel sein

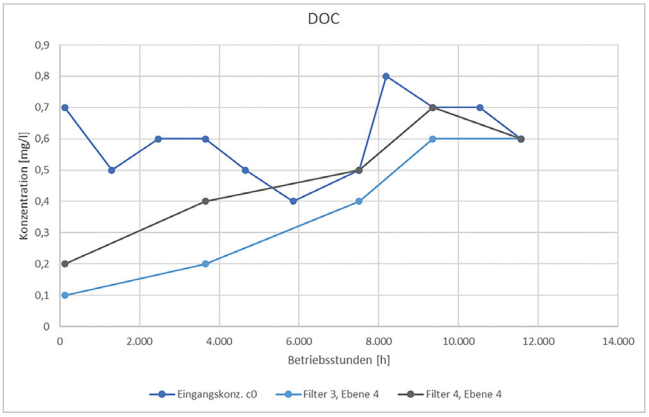

Abbildung 2: Exemplarische Konzentrationsverläufe des DOC; Rohwasser (c0); Filter 3-Ebene 4, Filter 4-Ebene 4

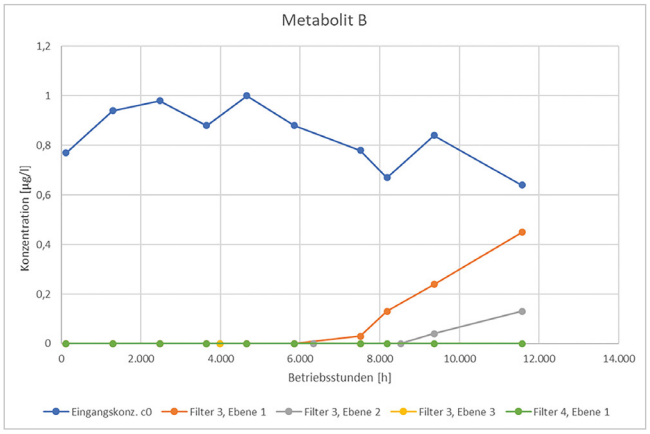

Abbildung 3: Exemplarische Konzentrationsverläufe für den Metabolit B innerhalb Filter 3 (Ebene 1, ~ 2, ~ 3) und Filter 4, Ebene 1

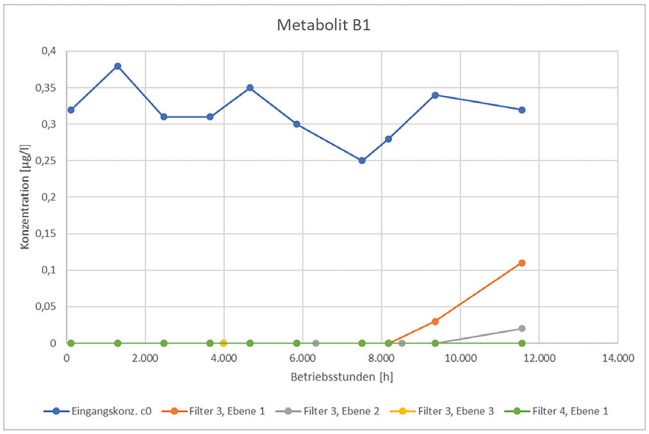

Abbildung 4: Exemplarische Konzentrationsverläufe für den Metabolit B1 innerhalb Filter 3 (Ebene 1, ~ 2, ~ 3) und Filter 4, Ebene 1

und eine damit verbundene sehr geringe Besiedelung von Bakterien auf der Aktivkohle-Schüttung.

Während der Versuche lag die Konzentrationen von Chloridazon und Iso-Chloridazon im Rohwasser dauerhaft unter der Nachweisgrenze von 0,02 µg/l. Daher ist eine Wirkung der Aktivkohle-Stufe nicht darstellbar. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf die Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

Rückhaltung Metabolit B

In der Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass der Metabolit B je nach Aktivkohle-Typ unterschiedlich lange vollständig zurückgehalten wird (Abb. 3). Bei dem steinkohlebasierten Material ist ein beginnender Durchbruch auf der Ebene 1 (am nächsten zum Einlass des zu behandelnden Wassers gelegen) nach etwa 7.000 h Betrieb festzustellen. Auf der Ebene zwei desselben Filters ist nach etwa 9.000 h Betrieb der Durchbruch festzustellen.; Auf Ebene 3 und damit auch auf Ebene 4 liegt eine vollständige Rückhaltung nach aktuell 12.000 h noch vor. Am Filter 4 ist selbst auf der Ebene 1 bis zum aktuellen Stand (12.000 h Betrieb) noch kein Durchbruch zu erkennen. Somit auch nicht auf allen nachfolgenden Ebenen.

Rückhaltung Metabolit B1

Ein ähnliches Bild wie für die Rückhaltung des Metabolit B zeigt sich für die Rückhaltung des Metabolit B1 (Abb. 4). Auch hier zeigen sich beim Filter 3 mit der steinkohlebasierten Aktivkohle bereits Durchbrüche, wohingegen bei Filter 4 (Kokosnusskohle) noch eine vollständige Rückhaltung erfolgt.

Fazit & Ausblick

Ausgang für die Versuche war die Beurteilung und Bewertung einer kokosnussbasierten Aktivkohle im direkten Vergleich zu einer steinkohlebasierten Type in der Trinkwasseraufbereitung. Bis zum aktuellen Zeitpunkt laufen die Versuche noch. Dennoch können bereits erste Erkenntnisse im Hinblick auf das Rückhaltvermögen der festgelegten Parameter gezogen werden.

Beim Parameter DOC ist bereits ein Durchbruchsverhalten gut zu erkennen. Hier kann bereits eine Bilanzierung und damit eine Abschätzung der Beladung für beide Aktivkohlen erfolgen. Entgegen der ersten Erwartungen bei der Rückhaltekapazität der beiden Metaboliten B und B1 des Pflanzenschutzmittel Chloridazon zeigt die Aktivkohle auf Kokosnussschalenbasis eine höhere Kapazität erreicht. Der Versuch wird weitergeführt bis zum Durchbruch der beiden Metaboliten auf der 4. Ebene beider Filter, um so die Kapazität der beiden Aktivkohlen hinsichtlich dieser beiden Substanzen zu ermitteln und um deren Massentransferzone zu bestimmen.

Wie in der Trinkwasseraufbereitung üblich werden die beiden Aktivkohlen reaktiviert und im Hinblick auf Restbeladungen analysiert.

Durch diesen Versuch konnte bereits bis zu diesem Zeitpunkt gezeigt werden, dass eine Kokosnussaktivkohle eine sehr gute Alternative zu Steinkohleprodukten ist.

Autor:
Dipl.-Ing. Jan Raiser, CarboTech Gruppe
www.carbotech.de