

Neue Adsorptionsmaterialien und Regenerationsverfahren zur Elimination von Spurenstoffen in kommunalen und industriellen Kläranlagen

ZERO TRACE



BEFÖRDERT VOM



PROJEKTPARTNER:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung | Berlin

EnviroChemie GmbH | Roßdorf

Evers Wassertechnik und Anthrazitveredelung GmbH & Co. KG | Hopsten

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT | Oberhausen

inter 3 GmbH - Institut für Ressourcenmanagement | Berlin

Wupperverband | Wuppertal

LAUFZEIT:

01.02.2017 – 31.07.2020

Schlussbericht erstellt am: 26. Februar 2021



KERNAUSSAGEN

ZeroTrace fokussierte auf die Entwicklung granulierter Aktivkohlen für die Abwasserreinigung, die sich in neuen, ortsnahen Regenerationsverfahren (EFSA: Electric Field Swing Adsorption) aufbereiten lassen. Der Lösungsweg des Konsortiums berücksichtigte die komplette Wertschöpfungskette bei der Entwicklung von Aktivkohle als Komposit mit einem elektrisch leitfähigen Material. Er umfasste die Bewertung der Basismaterialien unter Effizienz- und Nachhaltigkeitsaspekten (Multikriterienanalyse). Pilotphasen mit kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen schlossen das Projekt ab. Die wesentlichen Projektergebnisse sind wie folgt aufgelistet:

- Die *ZeroTrace*-Aktivkohle ist aus heimischen Buchenholz hergestellt und deutlich nachhaltiger als vergleichbare Aktivkohlen aus Steinkohle, Holz und Kokosnussschalen.
- Sie ist mechanisch stabil, regenerierbar und reaktivierbar sowie adsorptionsfähig.
- Mittels der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) lassen sich direkt die Porenstrukturen analysieren und der Beladungsgrad quantifizieren.
- EFSA-Reaktoren wurden im Labor- und Pilotmaßstab aufgebaut und erfolgreich betrieben.
- Aktivkohlen wurden in beiden Anlagen erfolgreich bei Temperaturen kleiner 600 °C regeneriert.
- Mehrmonatige Adsorptionsversuche wurden im Pilotmaßstab für industrielles und kommunales Abwasser auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen durchgeführt.
- Eine Mehrdimensionale Bewertung zeigt die Konkurrenzfähigkeit des *ZeroTrace*-Verfahrens mit EFSA-Regeneration zu konventionellen Aktivkohleverfahren mit granulierter Aktivkohle.
- Betriebskosten, Betriebs- und Bauaufwand sind die größten Optimierungshebel.
- Stärken des *ZeroTrace*-Verfahrens sind der geringe Rohstoffverbrauch und die Kreislaufführung auf der Kläranlage.

INHALT

1	Aufgabenstellung	6
1.1	Motivation	6
1.2	Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele	7
2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	8
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	9
4	Stand des Wissens und der Technik	10
4.1	Spurenstoffe in der Umwelt.....	10
4.2	Techniken zur Entfernung von Spurenstoffen	11
4.3	Aktivkohle-Adsorption	11
4.4	Aktivkohle	12
4.4.1	Eigenschaften von Aktivkohle	12
4.4.2	Herstellung von Aktivkohle.....	12
4.4.3	Arten von Aktivkohlen	13
4.4.4	Charakterisierung des Adsorptionsverhalten von Aktivkohle	13
4.4.5	Reaktivierung bzw. Regeneration von Aktivkohle	14
4.4.6	Electric field swing adsorption (EFSA)	15
4.5	Aktivkohle-Adsorber.....	16
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	18
5.1	Assoziierte Partner	18
5.2	Kooperationen mit anderen Forschungsprojekten und Forschungseinrichtungen ...	18
5.3	Internationale Kooperationen	18
6	Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse.....	19
6.1	Begriffsbestimmungen	21
6.2	Nachhaltigkeitsaspekte bei der Materialentwicklung der Komposit-Aktivkohlen	21
6.3	Technische Aspekte bei der Materialentwicklung der Komposit-Aktivkohlen.....	26
6.3.1	Messmethoden zur Charakterisierung der Aktivkohlen	26
6.3.2	Entwicklung und Herstellung leitfähiger Komposit-Aktivkohlen	30
6.3.3	Neue Versuchskampagne als Parameterstudie	37
6.3.4	Ergebnisse der Parameterstudie.....	39
6.3.5	Externe Versuchskampagne bei der UDE.....	40
6.3.6	Konfektionierung und kommerzielle Aktivkohle (DGK)	41
6.3.7	Ergebnisse der Adsorptionsversuche	42
6.3.8	Ergebnisse der SAXS-Messungen.....	50
6.4	Stoffstromanalyse	57
6.5	Labor- und Technikumsversuche.....	59
6.5.1	Säulenversuchsteststand.....	59
6.5.2	EFSA-Laborreaktor.....	62
6.5.3	EFSA-Pilotanlage	74
6.6	Pilotversuche	80
6.6.1	Durchführung und Ergebnisse der Pilotversuche zur Adsorption	80
6.7	Simulation der großtechnischen Umsetzung.....	89

6.7.1	Handlungsrahmen für zukünftige Spurenstoffentfernung	89
6.7.2	Verfahrensvarianten einer technischen Umsetzung	95
6.7.3	Nachhaltigkeitsbewertung der Verfahrensvarianten	97
6.8	Ergebniskommunikation.....	113
6.8.1	Tagungen und Workshops.....	113
6.8.2	Wissenschaftlicher Austausch und Interviews.....	113
6.9	Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	114
6.10	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	115
7	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	117
8	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	117
9	Voraussichtlicher Nutzen.....	117
10	Fortschritte im Themengebiet bei anderen Stellen.....	119
11	Veröffentlichungen	119
11.1	Erfolgte Veröffentlichungen	119
11.2	Geplante Veröffentlichungen	120
12	Anhänge.....	121

I. KURZE DARSTELLUNG

1 Aufgabenstellung

1.1 Motivation

Die Europäische Umweltbehörde EPA schätzt im Dezember 2020 12 272¹ chemische Substanzen als umweltrelevant ein. In dem bevölkerungsreichen Land Deutschland mit vielen industriellen Ballungsräumen sind die Ab- und Gewässer oft außergewöhnlich hoch belastet. Zwar sind mittlerweile fast alle Haushalte und Industriebetriebe an Kläranlagen angeschlossen, diese sind aber in vielen Fällen schon mehrere Jahrzehnte alt und nicht auf die Entfernung von organischen, endokrinen und persistenten Spurenstoffen eingerichtet.

Der Gesetzgeber ist alarmiert und wird aller Voraussicht nach in absehbarer Zeit neue Vorschriften festlegen, um diese Stoffe aus dem Kläranlagenablauf zu entfernen. In der Schweiz werden entsprechende Gesetze schon umgesetzt und 100 Kläranlagen mit zumeist zweistufigen Verfahren aus Ozonierung und Aktivkohlefiltration, teilweise in Kombination mit Biofiltern ausgestattet².

Wird in Deutschland nach dem Vorbild der Schweiz im Anschluss an die drei üblichen Klärstufen (mechanisch, biologisch, chemisch) noch eine weitergehende Elimination von Spurenstoffen gefordert, so werden enorme Mengen an Aktivkohle, einhergehend mit zusätzlichen Kosten und Energieverbräuchen, benötigt. Umfangreiche Studien des NRW-Umweltministeriums³ berichten, dass 10 bis 30 Gramm Pulveraktivkohle (PAK) zur Elimination von 60 bis 95 % der jeweiligen Spurenstoffe oder 18 bis 30 Gramm⁴ granuliert Aktivkohle (GAK) für eine mittlere Spurenstoffelimination von 80 % in einem Kubikmeter Abwasser eingesetzt werden müssen. Der tatsächliche Aktivkohleverbrauch ist bei Verwendung von PAK noch erheblich höher, da sie im Gegensatz zur granulierten Aktivkohle kontinuierlich dosiert und entsorgt werden müsste.

Die Fachleute sind sich einig, dass Aktivkohle auch langfristig in der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen nicht ersetzbar ist. Sie ist ein bewährtes Material in der (Ab-)Wasseraufbereitung, relativ preiswert, in großen Mengen herstellbar und leicht in Prozessen und Anlagen einsetzbar. Aktivkohleverfahren besitzen eine gewisse Breitbandwirkung für Spurenstoffe und produzieren keine Transformationsprodukte, sondern können sie, im Gegenteil, sogar adsorptiv entfernen.

Allerdings ist Aktivkohle unter dem Aspekt der Ressourcenknappheit kritisch zu betrachten: Der überwiegende Anteil an Aktivkohle wird aus Steinkohle gewonnen – einem nicht regenerativen Rohstoff. Zudem werden zur Herstellung von einem Kilogramm Aktivkohle bei Einsatz von fossilen Energieträgern drei bis fünf Kilogramm Steinkohle verbraucht. Mit gewissem Aufwand (externe thermische Aufbereitung) lässt sich zwar GAK regenerieren, PAK aber nicht. Bisher gelingt es nicht, die granuliert Aktivkohle (GAK) vor Ort zu regenerieren.

¹ Die EPA (US Environmental Protection Agency) listete am 15.01.21 12 272 umweltrelevante Chemikalien in der ECOTOX-Datenbank (<https://cfpub.epa.gov/ecotox/index.cfm>)

² Christian Abegglen, Hansruedi Siegrist, Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser, Bundesamt für Umwelt, Schweiz, 2012

³ F. W. Bolle, J. Pinnekamp: Energiebedarf von Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen - Phase I, Abschlussbericht – Aktenzeichen: IV-7-042 600 003 J, Im Auftrag von: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW, 2011

⁴ Die GAK-Zugabe bestimmt die BV (Anzahl der durchgesetzten Bettvolumina), die fallweise stark variiert und oftmals auch zur Bewertung der GAK-Filtration eingesetzt wird.

1.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele

Aus der einleitend skizzierten Einschätzung zum Stand der Adsorptionsverfahren ergaben sich nach Meinung des Konsortiums folgende notwendige technische Zielstellungen für die zukünftige breite Anwendung der Aktivkohle in der Spurenstoffelimination:

- Effizienzsteigerung des Aktivkohleverfahrens durch ortsnahe/dezentrale Regeneration.
- Substitution fossiler Aktivkohle durch Aktivkohle aus nachwachsenden Rohstoffen (Kokosnussschalen, Holz) als Ausgangsstoff für ein elektrisch leitfähiges Aktivkohle-Komposit.
- Entwicklung eines neuen Regenerationsverfahrens.

Vor diesem Hintergrund gab sich das *ZeroTrace*-Konsortium die übergreifende Zielstellung, Aktivkohlen-Komposite zu entwickeln, die

- in großen Mengen preiswert verfügbar sind (→ industrielle Anwendbarkeit),
- ortsnah effizient regenerierbar sind (→ Ressourcenschonung) und
- möglichst effizient viele Arten von Spurenstoffen entfernen (→ Breitbandwirksamkeit).

Folgende **technische Arbeitsziele** leiteten sich aus diesen übergeordneten Zielen ab:

- Entwicklung von effizienten Komposit-Aktivkohlen, vorzugsweise auf Basis regenerativer Rohstoffquellen, die eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit aufweisen und infolge dieser zusätzlichen Eigenschaft ortsnah regenerierbar sind.
- Entwicklung und Umsetzung eines neuen ortsnahen Regenerationsverfahrens für die elektrisch leitfähige Komposit-Aktivkohle auf Basis der „electric field swing adsorption“ Technik (EFSA).
- Demonstration des Aktivkohleverfahrens mit integrierter Regenerationsstufe unter realen Bedingungen.
- Stoffstrombasierte Multikriterien-Analyse der neuen Technologie hinsichtlich einer nachhaltigen Breitenanwendung.

Die **wissenschaftlichen Arbeitsziele** ergaben sich wie folgt:

- Methodik zur Herstellung von Komposit-Aktivkohle aus einem regenerativen Rohstoff und einem Zuschlagstoff zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit.
- Wissenschaftlicher Erkenntnisgewinn zum Einfluss der Morphologie, Korngröße und Zusammensetzung der Komposit-Aktivkohle auf die Adsorptionsfähigkeit sowie auf die elektrische Leitfähigkeit.
- Wissenschaftliches Verständnis der Mechanismen der Desorption und Elimination des Adsorbats (Spurenstoffe) von der Aktivkohle mittels EFSA.
- Konzeption und Umsetzung eines frühzeitig einsetzenden Innovationsmanagements auf der Entwicklungsstufe der Material- und Verfahrensanalysen für eine nachhaltige Breitenanwendung der neuen Technologie.
- Stoffstrombasierte Multikriterienanalyse für Entscheidungsträger aus Politik und Wasserwirtschaft.

Einen besonderen Fortschritt verspricht sich das Konsortium von einem neuen elektrothermischen Behandlungsverfahren auf Basis der „electric field swing adsorption“. Das EFSA-Verfahren wird ausführlich im Stand des Wissens und der Technik (Abschnitt 4) beschrieben.

Die direkte Beheizung bei der EFSA bietet einen erheblichen prozesstechnischen Vorteil: Es lassen sich stufenlos Temperaturen zwischen 400 °C und 850 °C einstellen, so dass je nach Anwendung eine Regeneration der Adsorbentien bei Temperaturen bis ca. 600 °C oder eine Reaktivierung unter Zugabe von Wasserdampf bei mindestens 800 °C erfolgen kann. Bei der Regeneration findet im Vergleich zur Reaktivierung, die üblicherweise eingesetzt wird, keine vollständige Pyrolyse statt, sondern stoppt die thermische Behandlung bei der Desorption der Adsorbate. Das *ZeroTrace* Konsortium verfolgt die zentrale Hypothese, dass eine energie- und kostensparende Regeneration bei niedrigen Temperaturen ausreichend ist, um die Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle wiederherzustellen.

Zudem ist die EFSA ortsnahe in bestehende Adsorptionsprozesse integrierbar und spart so erheblichen Transportaufwand zu oftmals weit entfernt gelegenen zentralen Reaktivierungsanlagen. Zudem kann in Abhängigkeit der Prozessparameter eine vollständige Elimination technisch erreicht werden. Trotzdem hat sich die EFSA im Wesentlichen aus zwei Gründen bisher nicht am Markt durchgesetzt: mangelnde Wirtschaftlichkeit durch den hohen Stromverbrauch und relativ schlechte Leitfähigkeit des Aktivkohlebetts. Mit Hinblick auf den steigenden Anteil fluktuierender Energie in Deutschland ist die EFSA besonders günstig, da ihr Betrieb diskontinuierlich auf die anfallende Strommenge abgestimmt werden kann und das Verfahren Stromspitzen abzapfen vermag. Dies wird die Rentabilität eigentlich stromintensiver Prozesse wie der EFSA erhöhen. Über Deutschland hinaus ist eine Reaktivierung der Aktivkohle mit EFSA besonders in Exportländern attraktiv, da dort oft nicht Menge und Kosten der elektrischen Energie, sondern die Beschaffung hochwertiger Aktivkohlen und fehlende zentrale Reaktivierungsanlagen (verbunden mit hohen anfallenden Transportkosten) die Umsetzung von Adsorptionsprozessen einschränken.

Mit der Entwicklung neuer Aktivkohlen hoher elektrischer Leitfähigkeit wollte *ZeroTrace* die technischen Voraussetzungen schaffen, um die EFSA-Technologie ortsnahe zur Anwendung zu führen. Die besondere Komplexität des Forschungsvorhabens bestand darin, die anspruchsvolle Materialentwicklung der elektrisch leitfähigen Komposit-Aktivkohlen auf die Spurenstoffelimination sowie auf den neuen Regenerationsprozess abzustimmen und das Verfahren der Aktivkohlefiltration mit integrierter Regeneration im Pilotmaßstab umzusetzen und vor Ort zu demonstrieren.

Erstmals wurde die Entwicklung neuer Adsorptionsmaterialien und -verfahren im Rahmen einer stoffstrombasierten Multikriterien-Analyse betrachtet, um frühzeitig negative und positive Effekte der neuen Materialien und Prozesse abschätzen und bewerten zu können.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Projektpartner erfüllten sowohl die labortechnischen (Analytik, Messtechnik) und anlagentechnischen (Werkstätten, Engineering) Voraussetzungen als auch die räumlichen Voraussetzungen zur Aufstellung der Pilotanlagen auf einer Kläranlage mit Anschluss an kommunales und industrielles Abwasser. Für die Dokumentation, die Auswertung der Ergebnisse und das Innovationsmanagement war sämtliche notwendige Software vorhanden. Die Projektpartner stellten qualifiziertes Personal (Techniker, Wissenschaftler) aus den Bereichen Verfahrenstechnik, Abwassertechnik, Anlagenbau, Chemie, Biologie, Materialwissenschaften und Sozial- und Kommunikationswissenschaften zur Verfügung, um *ZeroTrace* gemäß den Zielvorgaben und der Aufgabenstellung nach Plan zu bearbeiten.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

ZeroTrace wurde wie geplant durchgeführt. Abbildung 1 zeigt die Arbeitsschwerpunkte und die Struktur des Forschungsvorhabens sowie die Verteilung der Arbeiten unter den Partnern und die Arbeitsstätten, an denen die jeweiligen Forschungsarbeiten durchgeführt wurden.

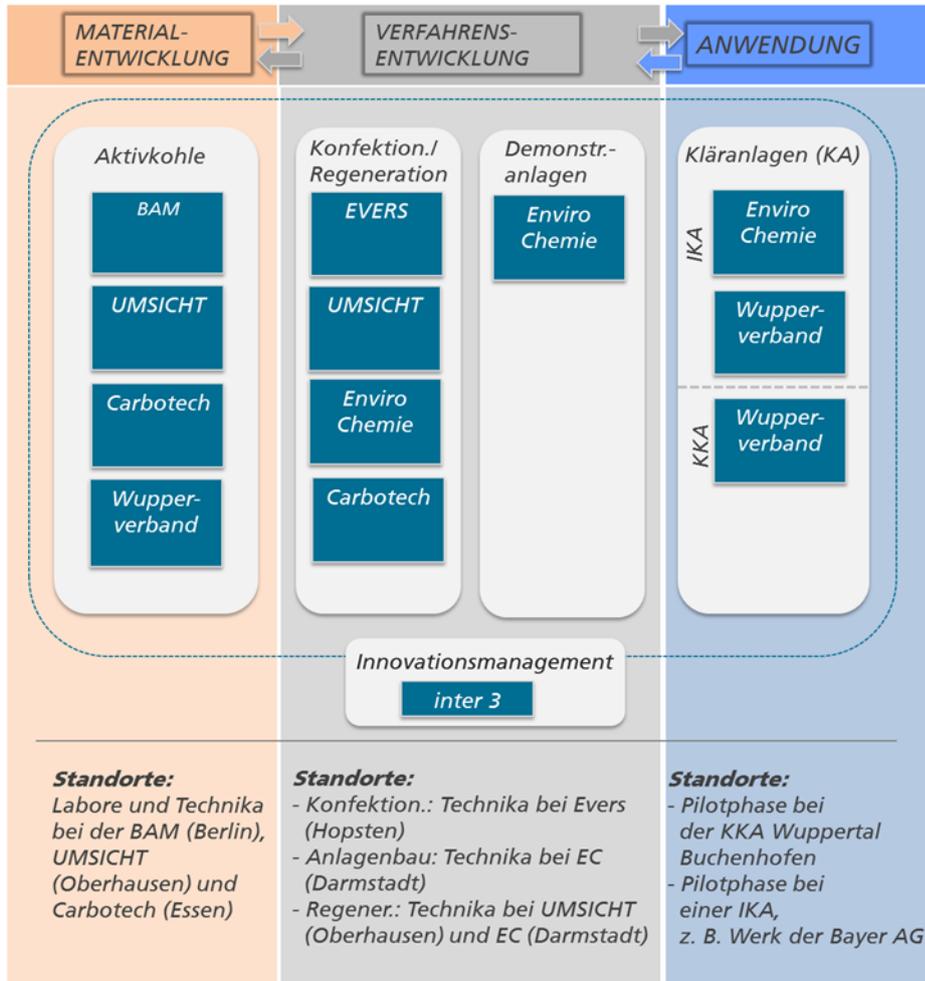


Abbildung 1: Arbeiten und Projektstruktur von ZeroTrace

4 Stand des Wissens und der Technik

Seit mehr als einem Jahrzehnt werden zunehmend Spurenstoffe in Gewässern im Konzentrationsbereich μg - ng/L nachgewiesen. Es gibt unterschiedliche Arten von Spurenstoffen; so werden z. B. Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel, Biozide, Chemikalien (unter REACH) sowie Wasch- und Reinigungsmittel, Mikroplastik und Nährstoffe dazu gezählt. Eine bedeutende Quelle stellt die kommunale Abwasserentsorgung dar, weil die konventionellen Abwasserbehandlungsverfahren Spurenstoffe nicht vollständig eliminieren können. Aus diesem Grund ist es wichtig, eine Verbesserung der Elimination der Mikroverunreinigungen durch weitere Behandlungsmethoden zu erreichen. Dazu haben sich Ozonierung, Membranfiltration, Pulveraktivkohleverfahren und Aktivkohleabsorber mit granulierter Aktivkohle als geeignet erwiesen.⁵

4.1 Spurenstoffe in der Umwelt

Seit der Entdeckung von Penicillin im Jahr 1928 durch Alexander Flemming sind Arzneimittel ein unverzichtbarer Bestandteil für die Gesundheitsversorgung in der Human- und Tiermedizin. In Deutschland werden in der Humanmedizin zurzeit über 2300 Wirkstoffe verkauft. Die Brauchmenge beläuft sich dabei auf mehr als 30 000 Tonnen. In der Behandlung von Nutz- und Heimtieren sind im Moment mehr als 450 Wirkstoffe zugelassen.⁶

Die Wirkstoffe der Medikamente sind biologisch hochaktive Stoffe und werden nach dem Einnehmen oder Verabreichen teils unverändert ausgeschieden, wodurch die Wirkstoffe in die Umwelt gelangen und unerwünschte Einflüsse auf Tiere und Pflanzen nehmen können. In den Oberflächengewässern, Sedimenten, Böden und im Grundwasser in Deutschland wurden mittlerweile 269 Arzneimittelwirkstoffe nachgewiesen. Sie gelangen über die Kanalisation und anschließend über die Klärwerke in die Oberflächengewässer, Grundwässer und werden teilweise auch im Trinkwasser nachgewiesen. Tiermedizinische Arzneimittelwirkstoffe gelangen über Mist und Gülle auf die landwirtschaftlichen Flächen und teils über die Bodenpassage auch in das Grundwasser.⁷ Gleiches gilt für Spurenstoffe, die mit dem Klärschlamm auf die Felder ausgebracht werden.⁸

Seit 2015 gibt es rechtliche Regelungen, durch die die landwirtschaftliche Verwendung von Klärschlamm weiter eingeschränkt wurde. So gelten für Klärschlamm, der als Düngemittel verwendet wird, zusätzliche die Grenzwerte des Düngerechts. Des Weiteren wurde im Jahr 2017 die Klärschlammverordnung novelliert, wodurch größere Kläranlagen, die das Abwasser von mehr als 100 000 bzw. 50 000 Einwohnern behandeln, den Klärschlamm nur noch bis zum Jahr 2029 bzw. 2032 bodenbezogen verwerten dürfen, z.B. als Dünger. Mittlerweile wird schon mehr als die Hälfte des kommunalen Klärschlammes in Mono- und Mitverbrennungsanlagen

⁵Umweltbundesamt. Organische Mikroverunreinigungen in Gewässern.

Rostvall A, Zhang W, Dürig W et al. Removal of pharmaceuticals, perfluoroalkyl substances and other micropollutants from wastewater using lignite, Xylit, sand, granular activated carbon (GAC) and GAC+Polonite® in column tests - Role of physicochemical properties. *Water Res* 2018;137:97–106.

Nahrstedt A, Burbaum H, Mauer C et al. Einsatz granulierter Aktivkohle auf dem Verbandsklärwerk "Obere Lutter". KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 2014.

Das S, Ray NM, Wan J et al. *Micropollutants in Wastewater: Fate and Removal Processes* 2016.

⁶ Umweltbundesamt. Arzneimittel. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/arzneimittel>.

Umweltbundesamt. Arzneimittel in der Umwelt. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/chemikalien/arzneimittel-in-der-umwelt>

⁷ Umweltbundesamt. Arzneimittel. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/arzneimittel>.

Umweltbundesamt. Arzneimittel in der Umwelt. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/chemikalien/arzneimittel-in-der-umwelt>.

⁸ Umweltbundesamt. Klärschlamm Entsorgung in Deutschland. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klaer-schlamm-entsorgung-in-deutschland>

verwertet. Dennoch werden auf diesem Weg immer noch Arzneimittelwirkstoffe in die Umwelt eingebracht.⁹

Neben Medikamenten gibt es noch weitere Spurenstoffe die auf unterschiedliche Wege in die Umwelt gelangen können. Hierzu zählen z. B. Stoffe, die im Außenbereich angewandt werden, vor allem Pflanzenschutzmittel, Biozide oder Chemikalien. Die Stoffe können z. B. durch Oberflächenabfluss, Drainage oder Abdrift direkt in Oberflächengewässer sowie durch Versickerung oder Uferfiltration in das Grundwasser gelangen und die Gewässer verunreinigen. Weiter gibt es noch andere Eintragswege in die Umwelt für Spurenstoffe, wie die Depositionen aus der Luft (z. B. Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe oder Pflanzenschutzmittel), Unfälle bei der Verwendung, Transport wassergefährdender Stoffe, unsachgemäßer Umgang bei Herstellung, Verarbeitung, und Verwendung von Stoffen und Produkten, die Remobilisierung von Stoffen aus dem Sediment durch Hochwasserereignisse oder Baumaßnahmen, der Eintrag von Chemikalien (z.B. Lacken) und Bioziden von wasserbaulichen Anlagen und Schiffen (z.B. Antifoulinganstriche) sowie die unsachgemäße Entsorgung. Auch aus Produktionsprozessen der Aquakultur werden Stoffe, wie z.B. Futtermittel, Arzneimittel, Transformationsprodukte, Stoffwechselendprodukte eingetragen.

4.2 Techniken zur Entfernung von Spurenstoffen

Zur Elimination von Spurenstoffen sind verschiedene Verfahren für das Aufbereiten von Trink- und Badebeckenwasser und der Behandlung von Industrieabwasser bekannt. Die Verfahren werden gemäß dem Umweltbundesamt¹⁰ in drei Gruppen nach ihrem Wirkmechanismus unterteilt. Die Gruppen sind adsorptive Verfahren, biologische Verfahren, und physikalische Verfahren.

Bei den adsorptiven Verfahren werden Adsorbentien mit einer großen Oberfläche verwendet, die mit dem Abwasser in Kontakt gebracht wird. An der Oberfläche lagern sich die im Wasser enthaltenen Spurenstoffe ab. Das Adsorbens muss regelmäßig entfernt und weiter behandelt werden. Dabei können Fällung/Flockung, granuliert Aktivkohle und Pulveraktivkohle und Ionenaustauscher eingesetzt werden.

Bei einem biologischen Verfahren werden die im Abwasser vorhandenen Inhaltsstoffe durch Mikroorganismen abgebaut und umgewandelt. Dazu können Belebtschlammverfahren, Abwasserteiche, Pflanzenkläranlage, Sand- und Biofiltration eingesetzt werden.

Oxidative Verfahren bauen Wasserinhaltsstoffe durch die Zugabe von Oxidationsmittel in den Abwasserstrom ab. Es ist zu beachten, dass die Ausgangsstoffe oft in unbekannte Reaktionsprodukte umgewandelt werden, was eine nachgelagerte Aufbereitung erfordert. Vorteilhaft kann sein, dass die derart zersetzten Stoffe einem weiteren biologischen Abbau zugänglich sind. Bei den oxidativen Verfahren können Ozonung, Chlorung (Chlor, Chlordioxid), Ferrat, Photolyse und andere Verfahren der erweiterten Oxidation eingesetzt werden.

Bei den physikalischen Verfahren handelt es sich um Filtrationsverfahren. Das durch die Filtration anfallende Konzentrat muss am Ende entsorgt oder weiter behandelt werden. Eingesetzte Filtrationstechniken können die Nanofiltration und Umkehrosmose sein.

4.3 Aktivkohle-Adsorption

Elimination von organischen Verbindungen etabliert. Die Aktivkohlefiltration kann in verschiedenen Stationen des Aufbereitungsprozesses ähnliche Ergebnisse erzielen wie eine

⁹ Umweltbundesamt. Klärschlamm Entsorgung in Deutschland. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klaerschlamm-entsorgung-in-deutschland>

¹⁰ Umweltbundesamt. Organische Mikroverunreinigungen in Gewässern.

Nachozonung bei der Entfernung von Spurenstoffen. So vermag, in der Nachbehandlung eine Zugabe von 10-20 g/m³ PAK über 80% der Spurenstoffe zu eliminieren. Die PAK kann aber auch direkt in die Biologie mit eingebracht werden; bei einer Dosis von 30-40 g/m³ können hier vergleichbare Ergebnisse erreicht werden.¹¹

Auch mit GAK lassen sich Mikroverunreinigungen in kommunalen Abwässern gut eliminieren. (Zhang et al, 2019)¹² erreichten in einem 12-wöchigen Versuch im Labormaßstab bei 29 von 31 ausgewählten Mikroverunreinigungen Abscheidegrade von über 90 %. In anderen Versuchen konnte GAK für 83 verschiedene Mikroverunreinigungen durchschnittliche Abscheidegrade von 97 % erreichen.¹³ Außerdem können Mikroverunreinigungen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Adsorption beeinflussen.

4.4 Aktivkohle

Aktivkohle ist das am weitesten verbreitete Adsorptionsmittel. Die gute Adsorptionskapazität resultiert aus der hohen Porosität, der sehr großen Oberfläche und den oberflächenchemischen Eigenschaften. Letztere können sich bei verschiedenen Aktivkohlen je nach dem entsprechenden Herstellungs-/Aufbereitungsverfahren und der Verwendung stark unterscheiden.^{14 15}

4.4.1 Eigenschaften von Aktivkohle

Aktivkohlen sind Materialien, die hochkohlenstoffhaltig sind und eine große innere Oberfläche aufweisen. Bei der Adsorption setzen sich die Moleküle an der Oberfläche des Adsorbens ab. Aktivkohlen besitzen relative Oberflächen von 500 bis 13 000 m²/g. Im Bereich der Abwasseraufbereitung werden in der Regel Aktivkohlen mit Oberflächen im Bereich von 800-1000 m²/g eingesetzt.¹⁶ Wird dem Prozess Adsorptionswärme zugeführt, so wird das Gleichgewicht in Richtung Desorption verschoben und Adsorptiv und Adsorbens liegen getrennt voneinander vor.

4.4.2 Herstellung von Aktivkohle

Aktivkohle wird aus kohlenstoffhaltigen Rohstoffen hergestellt, wie z.B. Stein- oder Braunkohle, Torf, Anthrazit, Holz oder Kokosnussschalen. Beim Herstellungsprozess von Aktivkohle werden mehrere Schritte durchlaufen.

Das ausgewählte Ausgangsmaterial wird als erstes verkocht, um die flüchtigen organischen Bestandteile und Wasser bei hohen Temperaturen zu verdampfen und Hohlräume und poröse

¹¹ Boehler M, Zwickenpflug B, Hollender J et al. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Science and Technology* 2012;66:2115–21.

¹² Zhang W, Gago-Ferrero P, Gao Q et al. Evaluation of five filter media in column experiment on the removal of selected organic micropollutants and phosphorus from household wastewater. *J Environ Manage* 2019;246:920–28.

¹³ Rostvall A, Zhang W, Dürig W et al. Removal of pharmaceuticals, perfluoroalkyl substances and other micropollutants from wastewater using lignite, Xylit, sand, granular activated carbon (GAC) and GAC+Polonite® in column tests - Role of physicochemical properties. *Water Res* 2018;137:97–106.

¹⁴ Khataee A, Aber S, Zarei M et al. Environmental applications of activated carbon and carbon nanotubes. *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications* 2011:1–92..

¹⁵ Kwiatkowski JF. *Activated carbon. Classifications, properties and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2012.

¹⁶ Worch E. *Adsorption technology in water treatment. Fundamentals, processes, and modeling*. Berlin, Boston: De Gruyter, 2012.

Kwiatkowski JF. *Activated carbon. Classifications, properties and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2012.

Strukturen zu schaffen. Das erfolgt unter einer inerten Atmosphäre bei der Serenaten Karbonisierung oder Pyrolyse und läuft bei 600 bis 1000°C ab.

Im nächsten Schritt folgt die Aktivierung der Rohkohle bei 700–1000 °C, um das Porensystem in Form eines Aktivkohlenstoffgerüsts freizulegen; zusätzlich wird die Rohkohle einem Gasstrom ausgesetzt. Ein solches Gas kann CO₂, Luft oder Wasserdampf sein. Als Folge entstehen kleine Porenöffnungen am Aktivkohlekorn. In der Literatur sind auch Temperaturbereiche von 800 bis 1100 °C bei der Aktivierung zu finden, die es ermöglichen, große spezifische Oberfläche von bis zu 1500 m²/g herzustellen. Durch die Zersetzung der organischen Bestandteile bei der Karbonisierung sowie durch die Wasserdampf-Aktivierung verliert die Aktivkohle deutlich an Masse, wodurch die Ausbeute bei ca. 30 bis 40 %, bezogen auf das aufgegebenes Material (Trockenformlinge), liegt.

Es kann auch eine chemische Aktivierung erfolgen, bei der die Rohkohle mit Säuren, z.B. Phosphorsäure behandelt wird. Von der Verwendung solcher Aktivkohle in der Abwasserbehandlung wird abgeraten, da sich noch Rückstände der Aktivierungssubstanz an der Aktivkohle befinden können. Nach der Aktivierung durchläuft die Aktivkohle je nach gewünschter Anwendung noch Prozessschritte wie Mahlen, Aufbrechen oder Pressen. Außerdem wird sie durch Sieben auf eine bestimmte Korngrößenverteilung konfektioniert.¹⁷

4.4.3 Arten von Aktivkohlen

Aktivkohle wird im Allgemeinen nach ihren physikalischen Eigenschaften in PAK, GAK und extrudierte Aktivkohle eingeteilt. Weitere weniger verbreitete Arten von Aktivkohle sind z.B. imprägnierte Aktivkohle, polymerbeschichtete Aktivkohle; auch gibt es Aktivkohle in speziellen Formen, wie z.B. Tüchern und Fasern.¹⁸

PAK und GAK haben unterschiedliche Partikelgrößen. Als PAK wird Aktivkohle aus gemahlene Aktivkohlepartikeln bezeichnet, die zu etwa 95 bis 100 % ein bestimmtes Maschensieb passiert. Alle Partikel, die auf einer 40 mesh / 0,297 mm zurückbleiben, zählen zur GAK und alle feineren Partikel zur PAK. Nach der American Society for Testing and Materials ist PAK erst ab einer 80 mesh / 0,177 mm und kleiner definiert. GAK ist deutlich unregelmäßiger geformt als PAK und besitzt einen durchschnittlichen Durchmesser zwischen 0,5 bis 4 mm. Extrudierte Aktivkohle ist eine Kombination aus pulverförmiger Aktivkohle und Bindemittel. Die zwei Komponenten werden vermengt und zu einem zylinderförmigen Block extrudiert. Solche Pellets haben in der Regel Abmaße in der Breite von 1 bis 5 mm und eine Länge von 5 bis 10 mm.¹⁹

4.4.4 Charakterisierung des Adsorptionsverhalten von Aktivkohle

In einem stationären System ist die Adsorption ein Prozess, bei dem sich nach hinreichend langer Zeit ein Gleichgewicht zwischen Adsorptivkonzentration in der Lösung und Adsorptivbeladung der Aktivkohle einstellt. Dieser Zustand wird als Adsorptionsgleichgewicht

¹⁷ Adeggen C, Siegrist H. Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen.

Benström F. Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Aachen, 2017.

Heidarinejad Z, Dehghani MH, Heidari M et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. Environ Chem Lett 2020;18:393–415.

¹⁸ Kwiatkowski JF. Activated carbon. Classifications, properties and applications. New York: Nova Science Publishers, 2012.

¹⁹ Worch E. Adsorption technology in water treatment. Fundamentals, processes, and modeling. Berlin, Boston: De Gruyter, 2012.

bezeichnet und zumeist durch Adsorptionsisothermen nach Freundlich (1906) und Langmuir (1918) oder Erweiterungen von diesen charakterisiert.

Bei dem **Langmuir-Modell** wird davon ausgegangen, dass die Adsorption an spezifischen Bindungsstellen erfolgt. Die Bindungsstellen liegen auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels und es werden alle Adsorptionsstellen als identisch betrachtet. Zudem wird davon ausgegangen, dass beim Erreichen des Gleichgewichtszustands die Oberfläche des Adsorptionsmittels mit einer Monoschicht der adsorbierten Moleküle bedeckt ist und dass keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels stattfinden.²⁰

Die Langmuir-Isotherme ist in der nachfolgenden Gleichung dargestellt. q_e ist die Gleichgewichtsbeladung; q_m (maximale Beladung) sowie b sind die Isothermenparameter.¹⁹

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Die **Freundlich-Isotherme** wird häufig zur Beschreibung der Adsorption aus wässrigen Lösungen an Aktivkohle genutzt. Das Modell ist in der Wasseraufbereitung zu einer Standardgleichung zur Charakterisierung von Adsorptionsprozessen geworden und wird als mathematisches Modell für die Beschreibung des Gleichgewichtsprozesses in einem Kurvenmodell verwendet. Dabei geht das Modell von einem mehrschichtigen Adsorptionsprozess auf einer heterogenen Oberfläche aus. Die Freundlich-Isotherme ist nicht geeignet, in Bereichen mit sehr niedrigen Konzentrationen oder bei dem Sättigungseffekt bei sehr hohen Konzentrationen diese genau abzubilden, kann aber den mittleren Konzentrationsbereich genau darstellen. Sie stellt die Beladung des Adsorbens q in Abhängigkeit der Restkonzentration des Adsorptivs in der Lösung c als Exponentialfunktion dar, mit der Freundlich-Konstante K_F und dem Freundlich-Exponenten n_F .²¹

$$q = K_F \cdot c^{n_F}$$

Die Freundlich-Konstante K_F ist ein Maß für die Adsorbierbarkeit eines Stoffes am eingesetzten Adsorbens. Somit liefert sie einen Vergleichsparameter für die Adsorbierbarkeit zwischen verschiedenen Substanzen, wie auch für die Substanzen unter dem Einfluss variierter Einflussgrößen. Der Freundlich-Exponent n_F beschreibt die Form der Isotherme. $n_F < 1$ bedeutet eine hohe Adsorbensbeladung bei kleinen Adsorptivkonzentrationen. Daher werden Isothermen mit $n_F < 1$ als vorteilhaft bezeichnet. Für Isothermen mit $n_F > 1$ gilt der umgekehrte Fall und diese werden als unvorteilhaft bezeichnet.¹⁹

4.4.5 Reaktivierung bzw. Regeneration von Aktivkohle

GAK, die soweit mit Spurenstoffen beladen ist, dass sie für einen weiteren Betrieb in den Adsorptionsanlagen unwirtschaftlich ist, wird dem Filter entnommen und einer Regenerierung oder Reaktivierung zugeführt.²²

²⁰ Langmuir I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. J. Am. Chem. Soc. 1918;40:1361–403.

²¹ Worch E. Adsorption technology in water treatment. Fundamentals, processes, and modeling. Berlin, Boston: De Gruyter, 2012.

Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 1907;57U.

²² Benström F. Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Aachen, 2017.

Bei der Reaktivierung von Aktivkohle findet nach einer Beladung der Aktivkohle eine gezielte Desorption der Adsorbate statt. Die notwendige Energie wird aus den folgenden Reaktionsverfahren gewonnen werden (Bathen & Breitenbach, 2001; Zhao, 2016)²³:

- Thermische Reaktivierung
- Chemische Reaktivierung
- Biologische Reaktivierung
- Elektrochemische Reaktivierung
- Reaktivierung im überkritischen Fluidzustand

Der Gleichgewichtszustand wird durch äußere Einflüsse (Druck-, Temperatur- oder Konzentrationsveränderungen) verschoben.

Im ersten Schritt, der Trocknung, wird das in der GAK enthaltene Wasser bei etwa 100 °C entfernt und schon sehr leicht flüchtige Substanzen aus der GAK desorbiert. Für die Trocknung werden bereits 40 bis 60 % der Energie des gesamten Reaktivierungsprozesses benötigt.²⁴

Die Desorption der mittel bis schwer flüchtigen Substanzen in die Gasphase erfolgt bei etwa 200 bis 500 °C (**Regeneration**). Die Pyrolyse der nicht flüchtigen Substanzen, wie z.B. Huminstoffe, erfolgt bei etwa 500 bis 700 °C. Bei der Pyrolyse entsteht Pyrolysekohlenstoff, der an der Oberfläche und den Poren verbleibt. Der Pyrolysekohlenstoff setzt die Aktivität der GAK herunter und wird im anschließenden Schritt entfernt. Die Entfernung des Pyrolysekohlenstoffes passiert bei der **Reaktivierung**. Die Reaktivierung läuft bei etwa 800 °C unter der Zugabe von Wasserdampf, der als Oxidationsmittel dient, ab. Durch diesen Schritt wird der Pyrolysekohlenstoff in die Gasphase überführt. Bei der Reaktivierung wird die Qualität des Reaktivats und dessen Ausbeute, z. B. infolge von Abbrandverlusten, maßgeblich geprägt. Anschließend erfolgt die Kühlung der Aktivkohle, beispielsweise durch Quenchen mit Wasser. Im letzten Schritt wird die GAK nach Kundenwunsch gesiebt und konfektioniert.²⁵

4.4.6 Electric field swing adsorption (EFSA)

Als ein alternatives Verfahren der Regeneration/Reaktivierung von GAK gilt die EFSA, die zur Gruppe der Temperatur-Wechsel-Adsorptionen zählt. Die EFSA wird auch als electric swing adsorption (ESA) oder electric potential swing desorption (EPSD) bezeichnet. Sie bietet gegenüber der klassischen Druck-Wechsel-Adsorption die Vorteile, dass die thermische Behandlung ohne die Veränderung des Systemdrucks und ohne das Aufbringen von erheblicher externer Energie ablaufen kann.

Für das Verfahren müssen die Adsorbentien leitfähig sein, damit durch Einleiten von Strom und der dadurch entstehenden ohmschen Verluste, Wärmeenergie in das System geführt werden kann. (Bathen & Breitenbach, 2001)²⁶

²³ Zhao, F. F. (2016). Anwendung von Mikrowellen zur Reaktivierung von granulierter Aktivkohle aus. Aachen: Technische Hochschule Aachen

²⁴ Benström F. Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Aachen, 2017.

²⁵ Benström F. Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Aachen, 2017.

²⁶ Bathen, D., & Breitenbach, M. (2001). Adsorptionstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer

Der Aufbau einer EFSA-Anlage besteht im Wesentlichen aus zwei Kondensatorplatten, zwischen denen sich ein beladenes, leitfähiges Aktivkohlebett befindet. Die Kontaktierung zwischen Aktivkohlebett und Platte wird beispielsweise durch ein Edelstahldrahtgewebe unterstützt. Sobald Strom fließt, lädt sich der Kondensator auf und erzeugt ein elektrisches Feld. Die Ladung kann über die leitfähige Aktivkohle in das Bett eingebracht werden und heizt es auf. Sobald die Desorptionstemperatur erreicht ist, trennen sich die Spurenstoffe von der Aktivkohle und können durch eine Absaugung oder ein Spülgas, in der Regel Reinstickstoff, entzogen werden.

Bisherige Untersuchungen zur EFSA beschränken sich auf die Adsorption aus der Gasphase. Die EFSA kann als ein Vorort-Desorptionsverfahren zur Reaktivierung von GAK verwendet werden. So wurde das Verfahren erfolgreich bei einem GAK-Filter zur H₂S-Adsorption bei einem Aufbereitungsprozess für Biomethan genutzt. Nach einer Desorptionszeit von 7000 s konnten über 98 Gew.-% der Adsorptionsstellen zurückgewonnen werden. Dies deutet darauf hin, dass die EFSA zur in-situ-Regeneration verwendet werden kann.²⁷

Die in dem *ZeroTrace*-Projekt entwickelte EFSA sollte eine praktikable Alternative für die Regenerierung von verbrauchter GAK bieten. Das Verfahren sollte vor Ort und mit geringem Energieverbrauch durchgeführt werden, um technischen und kostenmäßigen Aufwand zu vermeiden, der sich aus dem Transport der GAK zu einer zentralen Reaktivierungsanlage und dem hohen Energiebedarf zur Aufrechterhaltung hoher Reaktivierungstemperaturen sowie den Aktivkohlenstoffverlusten im Zusammenhang mit Entlade-, Transport- und Umpackvorgängen ergibt. Die Betriebstemperaturen sollten innerhalb des EFSA-Prozesses so niedrig wie möglich sein.

4.5 Aktivkohle-Adsorber

In der technischen Anwendung für die Abwasseraufbereitung werden häufig Adsorptions-/ Aktivkohlekolonnen als Festbettadsorber (Aktivkohle-Adsorber) eingesetzt. Das Adsorptionsgleichgewicht ist neben der Zeit auch von der Höhe der Aktivkohlekolonne abhängig.

Zur Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Anlagen wird das Volumen des behandelten Abwassers, bezogen auf das Filtervolumen V_F zugrunde gelegt. Ausgedrückt wird dies als Anzahl behandelter Bettvolumen/Bettvolumina (BV).

$$BV = \frac{V_{\text{behandelt}}}{V_F}$$

Bei modellhafter Betrachtung der Aktivkohlekolonne wird von der Ausbildung eines lokalen Gleichgewichtes an jeder Stelle der Kolonne ausgegangen. Es bewegt sich eine Beladungsfront durch die Höhe des Adsorbers bis zur vollständigen Beladung der Aktivkohle und damit dem Durchbruch. Durch Bestimmung der Adsorptivkonzentration, normiert auf die Ausgangskonzentration, im Ablauf des Filters über die Versuchslaufzeit kann die Massentransferzone als Durchbruchkurve erfasst und dargestellt werden. Die Durchbruchkurve ist die Darstellung der auf die Ausgangskonzentration normierten Ablaufkonzentration c/c_0 über die Versuchsdauer t oder die behandelten Bettvolumina (BV).

Die Form der Durchbruchkurve, ein S-förmiger Verlauf, ist ein Ergebnis des Zusammenwirkens von Filtergeschwindigkeit, Kinetik und Thermodynamik (Abbildung 2).

²⁷ Farooq M, Almustapha MN, Imran M *et al.* In-situ regeneration of activated carbon with electric potential swing desorption (EPSD) for the H₂S removal from biogas. *Bioresour Technol* 2018;249:125–31.

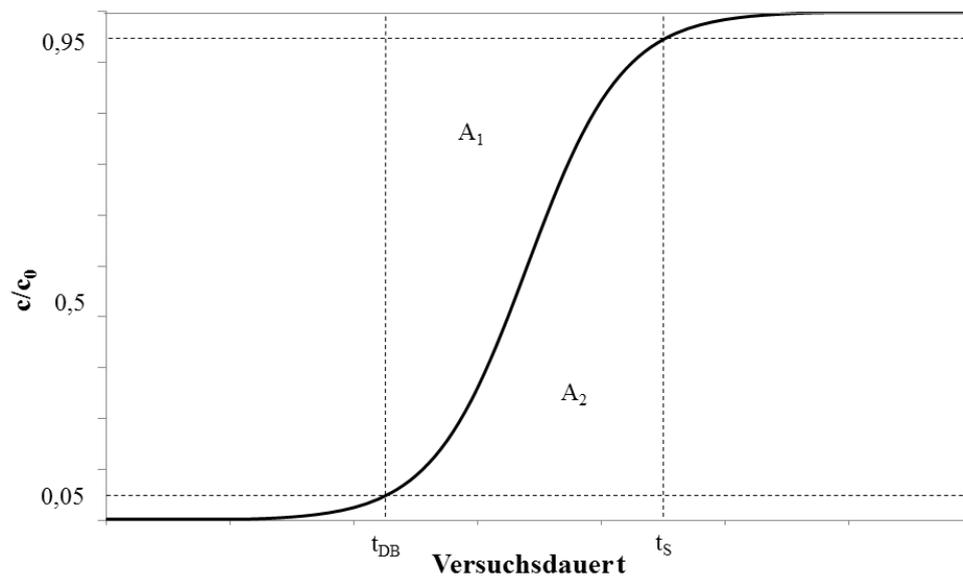


Abbildung 2: Grafische Darstellung einer modellhaften Durchbruchkurve nach dem Massentransferzonen-Modell²⁸

Die Fläche, die von der Durchbruchkurve und einer Parallelen zur Abszisse durch $c/c_0 = 1$ eingeschlossen wird, beschreibt die insgesamt adsorbierte Substanzmenge. Bezogen auf die Masse der Aktivkohle in der Kolonne lässt sich folglich auch die Beladung der Kolonne berechnen²⁸:

$$q = \frac{m_{\text{Adsorbiert}}}{m_{\text{Aktivkohle}}}$$

²⁸ Worch, E.: Adsorption technology in water treatment. Fundamentals, processes, and modeling. Berlin/Boston: De Gruyter-Verlag, 2012, ISBN 978-3-11-024022-1, 332.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

5.1 Assoziierte Partner

Carbotech AC GmbH (KMU) als führender Anbieter von pulverförmigen, granulierten und extrudierten Aktivkohlen in Deutschland hat *ZeroTrace* als assoziierter Partner begleitet. Das Unternehmen betreibt integrierte Produktionsanlagen zur Herstellung, Veredelung und Konfektionierung maßgeschneiderter Aktivkohlen, Aktivkokse und Aktivkohlenstoffmolekularsiebe aus Steinkohle, Kokoskoks sowie Holzkohle. Carbotech bietet eine breite Palette von Formaktivkohlen, Granulataktivkohlen und Pulveraktivkohlen. Die Aktivierung wird im Wirbelschichtverfahren, im Drehrohrofenverfahren oder im Schachtofenverfahren durchgeführt. Im Rahmen von *ZeroTrace* stellte Carbotech neben der fachlichen Expertise Aktivkohle-Produkte (GAK aus Kokosnussschalen, Holzkohle und Steinkohle) für das Screening von Aktivkohlen zur Elimination von Spurenstoffen und für Pilotversuche zur Verfügung. Ein Vertreter von Carbotech nahm an diversen Projekttreffen teil.

5.2 Kooperationen mit anderen Forschungsprojekten und Forschungseinrichtungen

Im Rahmen des Begleitforschungsprojekts gab es bei den jährlich bis halbjährlich stattfindenden Treffen der Projektkoordinator*innen einen regen wissenschaftlich-technischen Austausch, den ein gemeinsamer Artikel in einer Fachzeitschrift sowie eine Messstudie, an der neun Projekte teilnahmen, dokumentieren. Unter der Leitung von *ZeroTrace* wurde ein abschließendes Fachsymposium zur Adsorption gemeinsam mit den Projektleiterinnen von **ContaSorb** und **Ferrosan** durchgeführt, das über 80 Teilnehmer*innen besucht haben.

Im Rahmen einer gemeinsam betreuten Masterarbeit und wissenschaftlicher Veranstaltungen wurden die Kontakte zu Experten der **Universität Duisburg-Essen** (Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnik) und des **IWW Zentrum Wasser** ausgebaut und gefestigt.

5.3 Internationale Kooperationen

Bis über das Projektende hinaus gab es einen intensiven wissenschaftlichen Austausch mit dem deutsch/schweizerischen *ithaka institute for carbon strategies*, dessen Forschungsprojekt **EMPYRION** sich mit der Entwicklung von Aktivkohlen aus Reststoffen befasst. Für das Frühjahr 2021 ist ein weiteres (virtuelles) Treffen mit den Projektverantwortlichen geplant, um Kooperationsmöglichkeiten für die Entwicklung von nachhaltiger granulierter Aktivkohle zu diskutieren.

II EINGEHENDE DARSTELLUNG

6 Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse

ZeroTrace fokussierte auf die Entwicklung granulierter Aktivkohlen, die sich in neuen, ortsnahe Regenerationsverfahren aufbereiten lassen. Der Lösungsweg des Konsortiums umfasste entlang der kompletten Wertschöpfungskette die Bewertung der Basismaterialien unter Effizienz- und Nachhaltigkeitsaspekten und die Entwicklung von Aktivkohle als Komposit mit einem elektrisch leitfähigen Material. Dazu sollten verschiedene Edukte zur Herstellung von Aktivkohlen eingesetzt und mittels Zugabe elektrisch leitfähiger Komponenten die Leitfähigkeit der Aktivkohlen erhöht werden. Diese Komposit-Aktivkohlen sollten konfektioniert und in Labortests auf ihre Anwendbarkeit zur Elimination bestimmter Indikator-Spurenstoffe gescreent werden. Ein neues Verfahren auf Basis von „electric field swing adsorption“ (EFSA) sollte zur ortsnahe, prozessintegrierten Regeneration der leitfähigen Komposit-Aktivkohle entwickelt und im Labormaßstab für die spätere Pilotierung umgesetzt werden. Pilotphasen mit kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen schlossen das Projekt ab. Demonstratoren (Laborteststände, Produktmuster, Pilotanlagen) und eine expertengestützte Multikriterien-Analyse für Aktivkohleverfahren stellen die Ergebnisse nachvollziehbar und anschaulich dar.

Die Struktur des Arbeitsplans ist Abbildung 3 zu entnehmen.

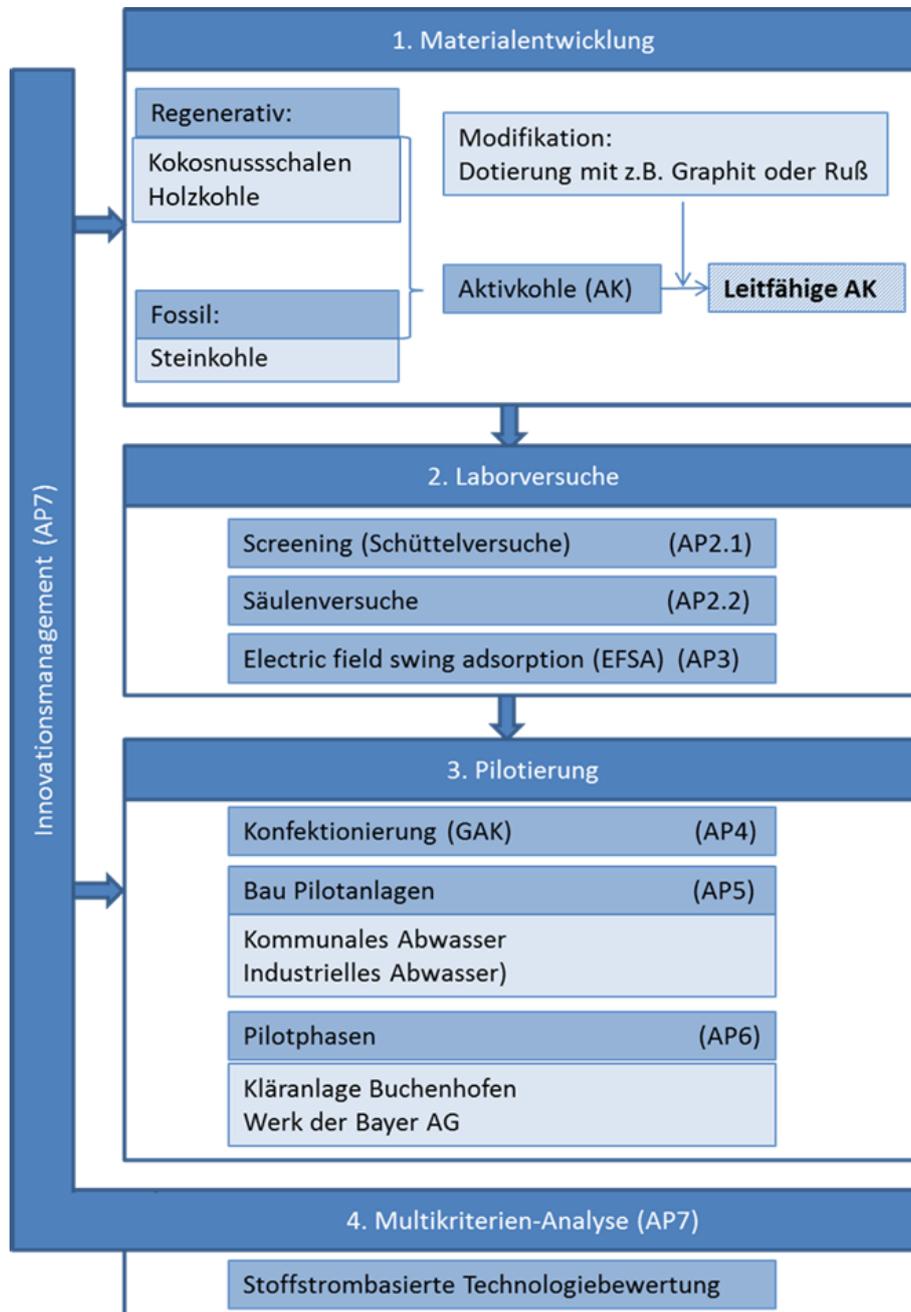


Abbildung 3: Lösungsansatz und Arbeitsplanung von ZeroTrace

6.1 Begriffsbestimmungen

Zum besseren Verständnis der weiteren Ergebnisdarstellungen werden einige Begriffserklärungen vorangestellt:

- **Komposit-Aktivkohle:** allgemeine Bezeichnung für die in *ZeroTrace* hergestellten Aktivkohlen, die aus einer Kohlenstoffquelle und Graphit bestehen
- **CAC-ZT** und **ZeroTrace-Aktivkohle:** synonyme Bezeichnungen für die Komposit-Aktivkohle mit den besten Eigenschaften, die nach Rezeptentwicklung in allen weiteren Versuchen verwendet wurde.
- **DGK:** Kommerzielle granuliert Aktivkohle aus Kokosnussschalen, die für die Pilotversuche und in der Labor-EFSA eingesetzt wurde, das die CAC-ZT teils mengenmäßig nicht ausreichte
- **EFSA:** electric field swing adsorption: elektrotherische Regeneration

6.2 Nachhaltigkeitsaspekte bei der Materialentwicklung der Komposit-Aktivkohlen

Unter Leitung von Inter 3 wurden in den ersten zwei Jahre des Projektes in einem iterativen Ansatz mit dem Projektkonsortium Referenzaktivkohlen für einen späteren Verfahrensvergleich ausgewählt. Dabei wurden in enger Abstimmung mit dem assoziierten Partner Carbotech und dem Wupperverband und unter Berücksichtigung von Vorarbeiten der Projekte: Filter AK+²⁹, IST4R³⁰ und ASKURIS³¹ mögliche Aktivkohlen für den Einsatz für die Spurenstoffentfernung aus kommunalem Abwasser identifiziert.

Auswahlkriterium für die Referenzkohlen war die Wirksamkeit in der Entfernung von Spurenstoffen. Zudem sollten Aktivkohlen aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien ausgewählt werden. Diese Strategie diente in der frühen Phase des Projektes dazu, Aktivkohle aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien in einer Stoffstromanalyse zu analysieren und darauf aufbauend Empfehlungen für die Wahl von Ausgangsmaterialien bei der Entwicklung von Zero-Trace Aktivkohlen zu erarbeiten. Es werden vier Regenerationsverfahren hergeleitet (Abschnitt 6.7.2), die in Kombinationen mit den Aktivkohlen in einer späteren Phase des Projektes mehrdimensional verglichen werden (6.7.3).

Als Referenzkohlen wurden Aktivkohlen aus Steinkohle, Kokosnussschalen und Holz gewählt, wobei zum einen Holz aus lokaler und zum anderen aus internationaler Forstwirtschaft betrachtet wurde. In einer iterativen Abstimmung mit dem Forschungsverbund wurde entschieden, dass zunächst vier Aktivkohlevarianten und - nach Entwicklung der *ZeroTrace* Aktivkohle - drei Aktivkohlen (zwei Referenzaktivkohlen und eine *ZeroTrace*-Komposit Aktivkohle: CAC-ZT) in vier unterschiedlichen Verfahrensvarianten analysiert werden sollen anstatt wie ursprünglich geplant lediglich zwei Referenzkohlen und zwei Klassen von Aktivkohleverfahren (PAK und GAK).

²⁹ Bornemann, C.; Alt, K.; Böhm, F.; Hachenberg, M.; Kolisch, G.; Nahrstedt, A.; Taudien, Y. (2015): Technische Erprobung des Aktivkohleeinsatzes zur Elimination von Spurenstoffen in Verbindung mit vorhandenen Filteranlagen "Filter AK+", Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV)

³⁰ Jekel, M.; Altmann, J.; Ruhl, A.; Sperlich, A.; Schaller, J.; Gnirß, R.; Miehe, U.; Stapf, M.; Remy, C.; Mutz, D. (2016): Vergleich verschiedener Verfahrensvarianten der weitergehenden Abwasserreinigung zur Entlastung der Berliner Gewässer – Integration der Spurenstoff Entfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken

³¹ Jekel, M.; Ruhl, A. (Hrsg.) (2016): Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf, Bewertung, Barrieren und Risikokommunikation (ASKURIS)

Die Produktionsketten der untersuchten Aktivkohlen wurden mit Hilfe von Experteninterviews mit Aktivkohlespezialisten von Carbotech AC GmbH, Fraunhofer UMSICHT, AdFIS products GmbH sowie ergänzenden Literaturstudien (BMBF Projekt IST4R³⁰**Fehler! Textmarke nicht definiert.**, DWA, 2016³², Arena et al., 2016³³, Moreira et al., 2017³⁴ und Yahya et al., 2015³⁵) analysiert. In Abbildung 4 ist eine Massenbilanz für die Produktion der drei Referenzaktivkohlen dargestellt (in der Darstellung sind die Holzkohlevarianten zusammengeführt). Kokosnussschalen und (Rest)holz müssen im Gegensatz zu Steinkohle durch einen Verkohlungsprozess zunächst zu Bio-Aktivkohle umgesetzt werden. Dieser Prozess geht mit einem signifikanten Masseverlust von 15 auf 3 Tonnen einher. Für die Produktion von einer Tonne Aktivkohle müssen zwei bis drei Tonnen Stein- oder Bio-Aktivkohle mit Wasserdampf aktiviert und das Endprodukt konfektioniert werden.

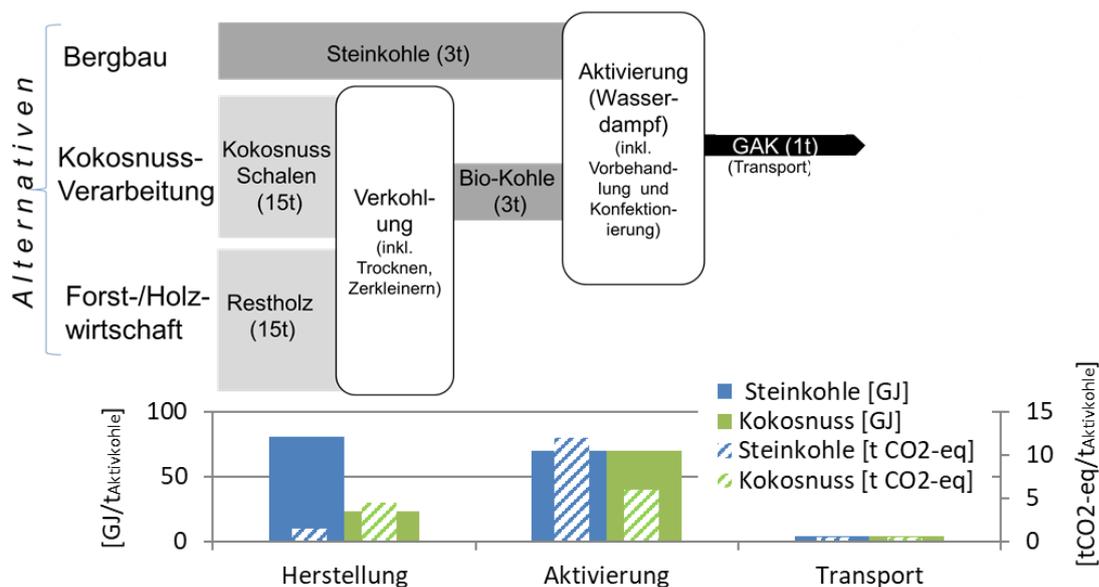


Abbildung 4: Drei Referenz Aktivkohlen mit Massen- und Klimabilanz (eigene Darstellung).

Des Weiteren wurden Daten zur Ökobilanz im Sinne von Energieaufwand und Treibhauspotenzial (CO₂ äquivalent Emissionen) in Abbildung 4 dargestellt. Die angegebenen Werte für Kokosnuss können dabei grob auch auf Holz übertragen werden, liegen aber etwas niedriger (siehe Abschnitt 6.7 zur detaillierten Berechnung der Prozessemission). Dabei fällt der hohe Energieaufwand für die bergbautechnische Förderung und Aufbereitung der Steinkohle mit etwa 81 GJ pro Tonne produzierter GAK auf, wohingegen der Energieaufwand für die Herstellung der Bio-Kohle aus nachwachsenden Rohstoffen in dem exothermen Verkohlungsprozess mit rund 23 GJ pro Tonne GAK deutlich geringer ist. Hingegen sind die Emissionen bei Bio-

³² DWA Arbeitsgruppe KA-8.6 "Aktivkohleeinsatz auf Kläranlagen" (2016): Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung; Korrespondenz Abwasser, Abfall 2016 (63) Nr. 12 (1062-1067)

³³ Arena, N., Lee, J., Clift, R. (2016): Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. Journal of Cleaner Production. 125. 10.1016/j.jclepro.2016.03.073.

³⁴ Moreira, M.T, Noya, I., Feijoo, G. (2017): The prospective use of biochar as adsorption matrix - a review from a lifecycle perspective.

³⁵ Yahya, M-A., Al-Qodah, Z., Ngah, C.W. (2015) Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, vol. 46(C), pages 218-235.

Aktivkohle in diesem Produktionsschritt mit ca. 4,5 t CO₂-eq pro Tonne GAK durch die Entstehung von CH₄ – Emissionen drei Mal so hoch wie die 1,5 t CO₂-eq pro Tonne GAK bei der Steinkohlegewinnung.

Der Energieaufwand für die Aktivierung von Aktivkohle im Drehrohröfen ist mit 79 GJ pro Tonne produziertes GAK bei allen Ausgangsmaterialien gleich. Das Treibhausgaspotenzial liegt durch den Abbrand von Aktivkohle (bei beiden 2/3 Masseverlust) hingegen bei Steinkohle mit 12 t CO₂-eq pro Tonne produzierter GAK höher als bei Kokosnuss und Holz mit 6 t CO₂-eq pro Tonne produzierter GAK. Der Unterschied liegt an der Emissionsbilanzierung (Gutschriften) für den Abbrand von regenerativen Ausgangsmaterialien und fossiler Aktivkohle.

Der Transport von vornehmlich in Südostasien produzierter Aktivkohle nach Deutschland mit angenommenen 18 000 km per Schiff und 300 km per LKW fällt mit einem Energieverbrauch von 4 GJ und einem Treibhausgaspotenzial von 0,4 t CO₂-eq pro Tonne GAK vergleichsweise wenig ins Gewicht.

Mit dem Ziel, Empfehlungen für die Wahl von Ausgangsmaterialien für die Produktion der Komposit-Aktivkohle im Projekt Zero-Trace auszusprechen, wurden die Ausgangsmaterialien von inter 3 anhand einer Reihe von Aspekten bewertet. Zunächst wurde ein theoretischer Bedarf der Aktivkohle für Deutschland ermittelt und abgeschätzt. Ausgehend von unterschiedlichen Kläranlagengrößen und behandelten Mengen an Abwasser³⁶ in Kombination mit angenommenen GAK-Bedarfen der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen²⁹ sind für unterschiedliche Szenarien benötigte Mengen an granulierter Aktivkohle und Rohstoffe für eine flächendeckende Erstausrüstung der Kläranlagen in Deutschland in Tabelle 1 abgeschätzt. In einer späteren Umfrage konnte ermittelt werden, dass Experten mehrheitlich erwarten, dass mindestens Kläranlagen der Größenklasse 5 Spurenstoffe entfernen müssen sowie weitere in sensiblen Gebieten. Jedoch wird nicht davon ausgegangen, dass alle Kläranlagen mit granulierter Aktivkohle für eine vierte Reinigungsstufe ausgestattet werden.

Tabelle 1: Abschätzung benötigter Aktivkohle und Rohstoffmengen für die Erstausrüstung von deutschen Kläranlagen.

Kläranlagen Größenklassen für vollständige Erstausrüstung mit GAK	Bedarf GAK [1.000 t]	Bedarf Roh-Aktivkohle [1.000 t]	Bedarf Kokosnussschalen und Holz [1.000 t]
GK 5	50	150	750
GK 5 + GK 4b	65	200	1 000
GK 5 + 4	94	280	1 400
GK 5+4+3	100	300	1 500

Aus der Analyse von einer Bandbreite an Quellen aus a) Experteninterviews mit (Aktiv)kohleherstellern, Vertretern der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) und der Deutschen Umwelthilfe, b) statischen Berichten der Internationalen Energie Agentur, von bp (Statistical Review of World Energy), statista der US Energy Information Administration sowie

³⁶ DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.2 Statistik (2014) Abwasser und Klärschlamm in Deutschland – statistische Betrachtungen, Korrespondenz Abwasser, Abfall - 2014 (61) Nr. 12

c) weiteren Medienquellen konnte nachfolgende grobe Abschätzung zur zukünftigen Verfügbarkeit der unterschiedlichen Ausgangsmaterialien für die Aktivkohleherstellung von inter 3 getroffen werden.

Die Produktion von **Steinkohle** wurde in Deutschland und der EU in letzter Zeit stark zurückgefahren. Die geopolitische Abhängigkeit von Drittstaaten ist daher immens. Weltweit sind die mit Abstand größten Produktionsmengen in China zu finden, gefolgt von vielen Staaten Südostasiens sowie Russlands und den USA. Mit steigenden nationalen Umweltauflagen ging aber auch die chinesische Produktion von Steinkohle und Aktivkohle in den letzten Jahren leicht zurück und die Preise für das ansonsten vergleichsweise günstige Material steigen. Die Verfügbarkeit des Rohstoffs ist bei einer weltweiten jährlichen Produktionsmenge von etwa 7460 Mio. t im Jahr 2016³⁷ und einer statistischen Restverfügbarkeit von über 2500 Jahren als sehr hoch einzuschätzen, wobei die Energiegewinnung die größte Konkurrenznutzung darstellt. Die Umweltfolgen der Produktion von Steinkohle werden durch Aufwand und Folgen der bergbautechnischen Erschließung sowie Aufbereitung der fossilen Ressource als hoch angesehen.

Kokosnussschalen als Rohstoff für die GAK Produktion fallen als Abfallprodukt schwerpunktmäßig in Asien (Indonesien, Philippinen, Indien etc.) an. Da die Pflanzen nur in tropischen Ländern wachsen, besteht eine Abhängigkeit von diesen Zulieferländern. Trotz steigender Nachfrage für lokales Kunsthandwerk und Bio-Aktivkohle zum Grillen gibt es nur wenige Konkurrenznutzungen für den Rohstoff. Der Preis für Kokosnussschale ist üblicherweise höher als für Holzkohle. Gleichzeitig ist die totale Menge an erschlossenen und nutzbaren Kokosnussschalen im Vergleich zu Holz und Steinkohle sehr gering, so dass eine gleichzeitige Nachfrage von mehreren Ländern nach GAK, wie im oben skizzierten Maßstab, nur schwer zu bedienen wäre. Die Nutzung eines Abfallstroms von nachwachsenden Rohstoffen hat an sich große ökologische Vorteile, jedoch gleicht der immense Flächenbedarf der oft nicht nachhaltigen Monokultur von Kokosnussplantagen mit steigendem Flächenverbrauch und Pestizideinsatz die Vorteile wieder aus.

Aufgrund seiner langen Geschichte hat Holz für **Holzkohle aus internationalen Quellen** eine große Bandbreite an traditionellen Konkurrenznutzungen wie Kochen, Heizen, aber auch bauliche Nutzungen. Holzkohle in Deutschland stammt zum Großteil aus Afrika (z. B. Nigeria, Äthiopien, Kongo etc.) und wird dort oft mit gravierenden ökologischen Schäden illegal in den enormen Waldgebieten abgeholzt. Bei der Herstellung entstehen zusätzlich massive Emissionen durch ineffiziente Produktionsmethoden. Nach Steinkohle ist Holzkohle vergleichsweise preisgünstig.

Holz für **Holzkohle aus heimischen Quellen** hat aufgrund der Nachhaltigkeitsprämissen von weitverbreiteten forstwirtschaftlichen Zertifizierungssystemen eher weniger negative Umweltauswirkungen. Weiterhin ist die technische Ausbeute etwa doppelt so hoch wie in weniger technisierten Ländern und es gelten strengere Emissionsstandards. Die aktuelle moderate Produktionsmenge hat ein enormes Ausbaupotenzial, einerseits aus Abfallströmen (z. B. bei der Möbelproduktion) oder auch aus frisch geschlagenem Holz. Eine erhöhte Nachfrage würde den Binnenmarkt stärken. Zurzeit wird heimische Holzkohle zum Grillen, als Bodenzuschlagsstoff und für Spezialanwendungen genutzt. Ein großer Abnehmer des Holzes selber ist die Heizpelletproduktion.

In Tabelle 2 sind strategische Einschätzungen zu den Rohstoffen der einzelnen Aktivkohlearten typisiert zusammengefasst. In der ersten Projekthälfte wurde dem Konsortium auf dieser Grundlage die Empfehlung ausgesprochen, für die zu entwickelnden *ZeroTrace* Aktivkohlen

³⁷ bp: Statistical Review of World Energy 2017

Holzkohle aus Deutschland in erster Priorität oder kokosnussschalenstämmige Aktivkohle in zweiter Priorität zu verwenden.

Tabelle 2: Bewertung der Rohstoffe für unterschiedliche Aktivkohlearten (+ positiv, - negativ)

	Rohstoffverfügbarkeit	Konkurrenz um Ausgangsmaterial	Geopolitische Abhängigkeit	Umweltfolgen Produktion
Steinkohle	+	+	-	-
Kokoskohle	-	+	-	+
Holzkohle (international)	+	-	-	-
Holzkohle (D/EU)	+	+	+	+

Wie im nachfolgenden Abschnitt dargestellt, stellte sich heraus, dass die unter Nachhaltigkeitsaspekten priorisierten Aktivkohlen aus Kokosnussschale und Holzkohlemehl auch aus technischer Sicht hervorragend für die Verwendung in der Spurenstoffelimination mit elektrothermischer Regeneration geeignet sind, so dass sie für die anschließenden Labor- und Pilotversuche mit der EFSA ausgewählt wurden.

6.3 Technische Aspekte bei der Materialentwicklung der Komposit-Aktivkohlen

6.3.1 Messmethoden zur Charakterisierung der Aktivkohlen

6.3.1.1 Messung der Standardparameter

Jede hergestellte Charge an Aktivkohle wurde charakterisiert. Die wichtigste Kenngröße ist die BET-Oberfläche (DIN 66 131), die quasi die Adsorptionsleistung der im Vorhaben erzeugten CAC-ZT angibt. Typische Werte für die BET-Oberfläche von Aktivkohlen zur Wasseraufbereitung liegen zwischen 500 und 1.500 m²/g.

Eine Alternative zur BET-Messung ist die Bestimmung der Iodzahl (CEFIC 2.3). Bei der Iodzahl (mg/g) handelt es sich um die Menge an Iod, welche 1 g Aktivkohle adsorbieren kann. Die Iodzahl korreliert stark mit der BET-Oberfläche und ist deswegen ein guter Indikator für die Qualität der hergestellten Aktivkohle.

Wichtige Prüfmethode für die pelletförmigen CAC-ZTs sind Schüttgütertests, wie z. B. die Bestimmung von Schütt- und Rütteldichte (ASTM 285 bzw. DIN EN ISO 787-11) in g/l.

Die Bestimmung der Dichte einer Aktivkohle ist ein schneller und nicht aufwändiger Prozess, um die Qualität einer Aktivkohle grob einordnen zu können, da eine geringe Dichte auf eine hohe Porosität und damit auf eine hohe Aktivität der Aktivkohle schließen lässt.

Auch die Bestimmung der Härte ist wichtig. Hierdurch erhält man Rückschlüsse über die Haltbarkeit der Aktivkohle im späteren Gebrauch. Eine hohe Härte ist gewünscht, da eine Regenerierung der Aktivkohle unwirtschaftlich ist, wenn die Aktivkohle bereits nach zwei Regenerierungszyklen zerfällt. Bei der Bestimmung der Härte wurden im Projekt die Rollabriebhärte und die Stoßhärte untersucht (nach Kienle et al., Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung).

Auch die elektrische Leitfähigkeit der CAC-ZT ist von besonderem Interesse, da die beladene Aktivkohle durch die EFSA-Methode elektrisch regeneriert werden soll.

6.3.1.2 Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Aktivkohlen

Für das Projekt *ZeroTrace* ist die elektrische Leitfähigkeit einer Schüttung von Interesse. Da allerdings die Leitfähigkeit der Schüttung stark variieren kann, abhängig davon ob die Aktivkohlenpellets dicht gepackt liegen oder nicht, wurde eine Messmethodik bei UMSICHT entwickelt und aufgebaut, um die **Leitfähigkeit von einzelnen Pellets** zu bestimmen (Abbildung 5).

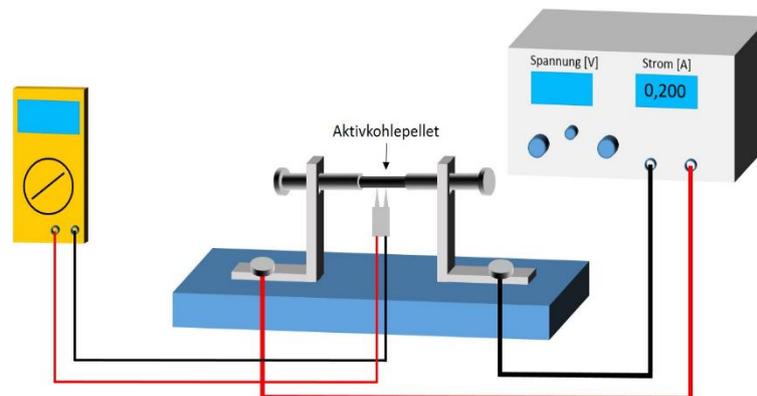


Abbildung 5: Messaufbau für die Bestimmung der Leitfähigkeit einzelner Pellets

Dazu wird ein Pellet zwischen zwei Schrauben eingespannt und ein definierter Strom von 0,2 A angelegt. Mit Hilfe eines Multimeters wird nun über zwei Messspitzen in einem festen Abstand von 3 mm die abfallende Spannung bei dem angelegten Strom gemessen. Mittels der gemessenen Spannung bei dem fest eingestellten Strom und Abstand kann dann über folgende Formel die Leitfähigkeit berechnet werden:

$$K = \frac{I * l}{U * A}$$

Wobei I die Stromstärke, l die Länge, über welche der Spannungsabfall gemessen wird, U die gemessene abfallende Spannung und A der Querschnitt eines Pellets ist. Durch den Vergleich der Leitfähigkeit der verschiedenen Pellets kann der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Leitfähigkeit ermittelt werden.

Für die EFSA-Methode ist die Leitfähigkeit der Pellets selbst entscheidend. Bei dieser Messung liegt noch ein gewisser Kontaktwiderstand der Schrauben vor. Um diesen zu ermitteln wird zusätzlich noch die Messung der Spannung über das gesamte Pellet gemessen und die Länge jedes Pellets durch Abschleifen variiert. Anhand der gemessenen Spannungen bei konstanter Stromstärke über verschiedene Längen mehrerer Pellets kann mit Hilfe eines Diagramms, in welchem die gemessene Spannung gegen die Länge aufgetragen wird, anhand der Steigung auf den Kontaktwiderstand der Schrauben geschlossen werden kann. Dadurch kann die Leitfähigkeit der Pellets selbst bestimmt werden.

Neben der Leitfähigkeit der einzelnen Pellets ist die **Leitfähigkeit der Schüttung** wichtig, da nicht nur im EFSA-Reaktor, sondern auch in der Praxis die Aktivkohle als Schüttung vorliegt. Für die Bestimmung der Leitfähigkeit einer Aktivkohleschüttung wurde eine Messmethodik bei UMSICHT entwickelt und aufgebaut (Abbildung 6).

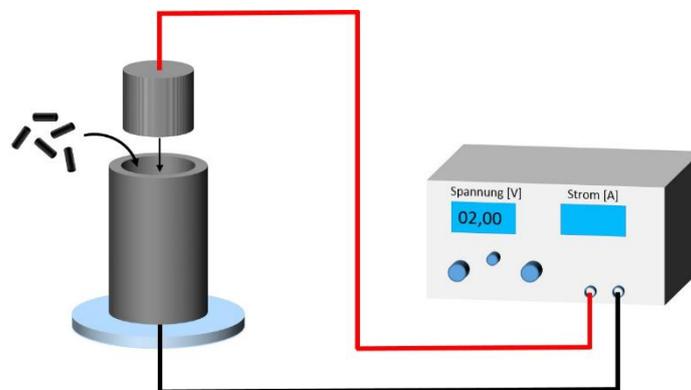


Abbildung 6: Messaufbau für die Bestimmung der Leitfähigkeit einer Schüttung

Bei der Messung wird ein bestimmtes Volumen der Aktivkohle in ein Zylindergehäuse gegeben und anschließend eine zylinderförmige Elektrode als Gewicht oben in das Gehäuse auf die Aktivkohle aufgelegt. Die Länge der Messstrecke ist in diesem Fall die Höhe der Schüttung, welche zum einen natürlich von dem eingefüllten Volumen abhängt, aber auch noch sehr stark durch die Schüttung selbst beeinflusst wird.

Abhängig davon, wie sich die Pellets in dem Zylinder anordnen, kann die Leitfähigkeit der Schüttung stark variieren. Deswegen und für besser vergleichbare und genauere Ergebnisse wurde bei jeder Messung die Zylinderelektrode zunächst lediglich lose aufgelegt und der Strom bei einer fest eingestellten Spannung von 5 V gemessen. Anschließend wird von oben auf die Zylinderelektrode per Hand fester Druck ausgeübt, um die Pellets weiter zusammenzupressen. Bei dem aufgebrachten Druck wird erneut die Stromstärke gemessen und abschließend

noch einmal wenn die Schüttung entlastet wird, also kein Druck mehr auf die Elektrode ausgeübt wird.

6.3.1.3 Prinzip, Aufbau und Messung mit der SAXS-Analytik

Zur Bestimmung der Hohlraumstruktur der hergestellten Aktivkohlepartikel wurde von der BAM im Unterauftrag die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS: small- angle X-ray scattering) eingesetzt. Diese zerstörungsfreie Untersuchungsmethode liefert sehr genaue Aussagen nicht nur über Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung nanoskaliger Systeme von 1-100 nm, sondern zusätzlich über Partikelform (Kugel, Lamelle etc.) und innere Struktur sowie spezifische innere Oberfläche. Außerdem können Aussagen zu Kristallinität, der Orientierung der Partikel und zum Verhältnis Oberfläche zu Volumen (Porosität) gemacht werden.

Der Aufbau der SAXS-Analytik umfasst im Wesentlichen eine Röntgen-Röhre mit Kupfer-Anode (Wellenlänge: 0,154 nm, Spannung: 40 kV, Stromstärke: 40 mA, Betrieb im Vakuum).

Zur Bestimmung der Hohlraumstruktur der frischen Aktivkohlen wurde eine bei der Charakterisierung poröser Strukturen übliche Methode mit funktionalisiertem Nanosilber auf die Anwendung zur Spurenstoffelimination übertragen. Je 60 µl funktionalisierte Nanosilberpartikellösung (BAM N008) und 60 µl Diclofenac-Lösung wurden mit pelletierter Pulveraktivkohle versetzt und drei Tage bei 39 °C und niedrigster Frequenz geschüttelt. Zum Vergleich erfolgte das Mahlen von zwei Pellets. Dieses Pulver wurde ebenfalls in den Lösungen mit BAM N008 und Diclofenac drei Tage geschüttelt sowie einen Tag bei 39 °C gelagert (Abbildung 7).

In nachfolgenden Versuchen wurde die PAK aufgrund der deutlich schnelleren Zeit bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts nur noch für eine Stunde bei 39 °C gelagert. Auch die Verweildauer der GAK konnte auf bis zu fünf Stunden reduziert werden, da zum Teil nach dieser Zeit keine weitere Abnahme von Diclofenac in der Lösung messbar war.

0,05 g der pelletierten Pulveraktivkohle aus Buchenholz (CAC-ZT) wurde zudem zur Vergleichbarkeit mit den Adsorptionsversuchen bei UMSICHT mit jeweils 10 ml Diclofenac-Lösung und 10 ml Acesulfam-Lösung (60 mg Diclofenac/L bzw. Acesulfam/L) versetzt und 20 Stunden bei 39 °C und niedrigster Frequenz geschüttelt. Zum Vergleich erfolgte das Mahlen von zwei Pellets dieser Aktivkohle. Das Pulver wurde ebenfalls in den beiden Lösungen für eine Stunde bei 39 °C gelagert.

Weiterhin stand der BAM auch pelletierte Aktivkohle aus Kokosnussschalen (DGK 8/30 von CarboTech, vgl. Abschnitt 6.3.21) zur Verfügung, die ebenfalls in 10 ml Lösung mit Diclofenac bzw. Acesulfam (60 mg Diclofenac/L bzw. Acesulfam/L) fünf Stunden bei 39 °C lagerten.

UV-VIS Messungen als komplementäre Methode ermöglichten die Verfolgung der Konzentrationsänderung des Schadstoffüberstandes.



Abbildung 7: SAXS-Anlage von Anton Paar mit Aufbau der *in situ*-M8-Messungen in Nano Silber N008

6.3.1.4 Versuchsaufbau und Durchführung der Adsorptionsversuche

Einzelpunktmessung

Für die Überprüfung, ob die Aktivkohlen für die ausgewählten Adsorptive geeignet sind, wurden im Schüttelversuch jeweils 0,2 g Aktivkohle mit 40 mL Adsorptivlösung mit einer Konzentration von jeweils 60 mg/L sowie jeweils eine Blindprobe ohne Aktivkohle für unterschiedliche Zeiträume auf einem Laborrüttler in Kontakt gebracht. Als Versuchsdauer wurden Zeiten zwischen 0,5 und 24 Stunden festgelegt. Nach Ablauf der jeweiligen Versuchsdauer wurde der Überstand filtriert (45 µm-Spritzenvorsatzfilter) und photometrisch (UV/VIS Spectrometer Lambda 20, Perkin Elmer) bei 267 nm Wellenlänge untersucht. Die Ergebnisse wurden mittels einer jeweils neu erstellten Kalibrationskurve ausgewertet.

Adsorptionsisothermen

Für die Aktivkohlen wurden Adsorptionsisothermen (150 mL Probevolumen, Doppelbestimmung, Blindprobe ohne AK) für (i) Diclofenac-Konzentrationen von 60 mg/L mit sieben Messpunkten (25, 50, 100, 200, 300, 350 und 400 mg/L Aktivkohle) und für (ii) Diclofenac-Spurenstoffkonzentrationen mit fünf Messpunkten (10, 15, 20, 25 und 30 mg/L Aktivkohleermittelt). Die Adsorptionsisothermen wurden nach den Modellen von Langmuir und Freundlich³⁸, wobei sich die Langmuir-Extrapolation als passender erwiesen hat. Um in vertretbaren Zeiträumen das Adsorptionsgleichgewicht zu erreichen, wurden die körnigen AK-Proben auf eine Korngröße kleiner 45 µm gemahlen und die Dispersion in 13 Tagen äquilibriert. Die Messung der Proben erfolgte nach einer Filtration durch einen Spritzenvorsatzfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm bei Konzentrationen im Milligramm-Bereich spektrometrisch bei 276 nm und für Spurenstoffkonzentrationen mittels LC-MS/MS (Nexera X2, Shimadzu, LCMS-8060, Shimadzu) bei der Bergischen Wasser- und Umweltlabor GmbH.

³⁸ Worch, E., (2012). Adsorption Technology in Water Treatment, Fundamentals, Processes, and Modeling. De Gruyter, Berlin, Boston.

6.3.2 Entwicklung und Herstellung leitfähiger Komposit-Aktivkohlen

Parallel zu der Nachhaltigkeitsbetrachtung (Abschnitt 6.2) wurde für die dort genannten Ausgangsmaterialien (Steinkohle, Holz (national und international), Kokosnussschale) die technische Herstellung von leitfähigen Komposit-Aktivkohlen untersucht.

Ziel war die Produktion einer 1000 g-Mustercharge modifizierter Aktivkohle.

Hierzu waren folgende Prozessschritte nötig:

- Vermischung von Pulveraktivkohle mit einer leitfähigen Komponente und einem Bindemittel (→Rohmasse)
- Pelletierung der erzeugten Rohmasse (→Feuchtformlinge)
- Trocknung der Feuchtformlinge (→Trockenformlinge)
- Karbonisierung der Trockenformlinge (→Karbonisat)
- Aktivierung des Karbonisats (→modifizierte Aktivkohle)

6.3.2.1 Pulveraktivkohle als Basismaterial für die leitfähigen Komposit-Aktivkohlen

Zunächst mussten so genannte **Trockenformlinge**, zylinderförmige Pellets mit 3 mm Durchmesser, für Aktivierungsversuche hergestellt werden. Im Herstellungsprozess wurden hierzu als handelsübliche Aktivkohlen die Pulveraktivkohlen PAK A 1220 H (Holzkohlen-basiert) als nativer Aktivkohlenstoffträger sowie zu Vergleichszwecken PAK C 850 S (Steinkohlen-basiert), beide von der Firma CarboTech, verwendet. Aus den ausgewählten PAK sollten unter Zugabe leitfähiger Substanzen modifizierte Aktivkohlen-Pellets erzeugt werden. Als leitfähige Komponente wurde expandierter Graphit eingesetzt. Tabelle 3 zeigt die Stoffdaten der Einsatzstoffe.

Tabelle 3: Stoffdaten der Einsatzstoffe

	Graphit	PAK A 1220 H	PAK C 850 S
C-Träger		Holz	Steinkohle
Mittlere Partikelgröße	71 µm	44 µm	45 µm
Asche	0,10 %	5 %	5 %
Feuchte	0,13 %	max. 10 %	max. 10 %
Schüttgewicht	140 g/l		
Rütteldichte	190 g/l	300 g/l	450 g/l
BET-Oberfläche	23,1 m ² /g	1.500 m ² /g	850 m ² /g

Um aus der Pulveraktivkohle und dem Graphit formstabile, zylinderförmige Pellets herzustellen, wurden beide Substanzen in verschiedenen Versuchen in einem Mischer mit verschiedenen Bindemitteln versetzt. Als Bindemittel standen Melasse und Dicksaft, Produkte aus der Zuckerherstellung, der Zucker Palatinose sowie das Tonmineral Altonit zur Verfügung.

Da für das Zielprodukt ein geringer Aschegehalt wichtig ist, wurde für die ersten Mischversuche der relativ aschearme Dicksaft als Bindemittel verwendet.

Ziel war es, aus den drei Komponenten Aktivkohle, Graphit und Bindemittel eine gut zu verarbeitende, gut formbare Rohmasse zu erzeugen. Bei der Vermischung der Komponenten wurde zunächst kein fixes Mischungsverhältnis vorgegeben, da hierzu nur wenige Erfahrungswerte vorlagen. Es wurden daher 1000 g PAK C 850 S in einem Mischkneteter (Fa. Readco) vorgelegt, 100 g Graphit (10 Gew.-% bezogen auf PAK) wurden zugegeben und dann für fünf Minuten vermischt. In zehn Portionen wurde anschließend der Aktivkohle-Graphit-Mischung der Dicksaft als Bindemittel zugegeben. Die Gesamtmischzeit betrug 15 Minuten. Als Anhaltspunkte für das Erreichen der richtigen Mischung, dienten zwei Effekte:

- völlige Staubfreiheit der Mischung, d.h. die Abbindung von Aktivkohlen- und Graphitstaub und
- Erzeugung einer formbaren Rohmasse, die durch leichtes Zusammendrücken mit der Hand kompaktiert werden kann.

Diese Vorgaben wurden nach der Zugabe von 1300 g Dicksaft erreicht. Das Mischungsverhältnis Feststoff zu Bindemittel betrug somit 1100 g zu 1300 g (46 Gew.-% zu 54 Gew.-%). Für die Formaktivkohlenherstellung ist dieses Mischungsverhältnis eher unüblich, da hier i. d. R. mit Bindemittelanteilen zwischen 30 und 40 Gew.-% gearbeitet wird.

Aus der erzeugten Rohmasse wurden mit Hilfe einer Flachmatrizen-Granulierpresse für Kleinproduktionsmengen (Typ 14-175, Fa. Kahl) 3 mm-Pellets, sog. Feuchtformlinge, erzeugt. Die Pelletierung verlief technisch problemlos, d. h. ohne Wärmeentwicklung oder Verstopfungen der Matrize. Die Feuchtformlinge machten optisch und haptisch einen zufriedenstellenden Eindruck, so dass die erste Charge für 12 Stunden bei 80°C im Trockenschrank entfeuchtet werden konnte. Nach der Trocknung machten die Trockenformlinge einen homogenen, formstabilen Eindruck (Abbildung 8, links).

In einer zweiten Charge wurden die gleichen Einsatzstoffe in einem geänderten Verhältnis vermischt. Ziel war es, im Hinblick auf die elektrische Leiterfähigkeit der modifizierten Aktivkohle, den Anteil an Graphit so hoch wie möglich einzustellen. Zugleich sollte der Anteil an eingesetztem Bindemittel reduziert werden. 800 g PAK C 850 S wurden 200 g Graphit zugegeben. Beim Vermischen mit Bindemittel wurden 1000 g Dicksaft zudosiert, woraus ein geändertes Mischungsverhältnis zwischen Feststoffen und Bindemittel von 50 Gew.-% zu 50 Gew.-% resultierte. Die anschließende Pelletierung der Rohmasse verlief – unter gleichen Bedingungen – völlig problemlos. Nach der Trocknung der Pellets zeigten diese eine sehr hohe mechanische Festigkeit bei Beanspruchung. Die Pellets verfügten über einen leicht metallischen Glanz und hatten eine regelmäßige zylindrische Form. Eine Schüttung aus den erzeugten trockenen Formlingen machte einen sehr homogenen Eindruck (Abbildung 8, rechts). Die Pellets der zweiten Charge übertrafen die der ersten Charge in Optik und Stabilität deutlich, weshalb das 50:50-Mischungsverhältnis für folgende Versuche festgelegt wurde.

Es gelang, aus den zunächst zwei eingesetzten Aktivkohlen PAK A 1220H und PAK C 850 S stabile Trockenformlinge herzustellen.



Abbildung 8: Erzeugte Pellets. Charge 1 (l.), Charge 2 (r.) [Bildquelle: UMSICHT]

Die Steinkohle-basierte PAK C 850 S diente lediglich für Vergleichszwecke, da ein Projektziel die Verwendung nativer Aktivkohlen aus nachwachsenden Rohstoffen war. Neben der holzstämmigen PAK A 1220 H wurde deshalb eine weitere native Pulveraktivkohle, die kokosnussschalenstämmige PAK C 1000 C erprobt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Stoffdaten PAK C 1000 C

	C-Träger	Mittlere Partikelgröße	Asche	Feuchte	Rütteldichte	BET-Oberfläche
PAK C 1000 C	Kokosnussschalen	< 100 µm	3 %	max. 8 %	500 g/l	1000 m ² /g

Karbonisierung und Aktivierung wurden im Labor von Fraunhofer UMSICHT in einem Drehrohrföfen durchgeführt (Abbildung 9).

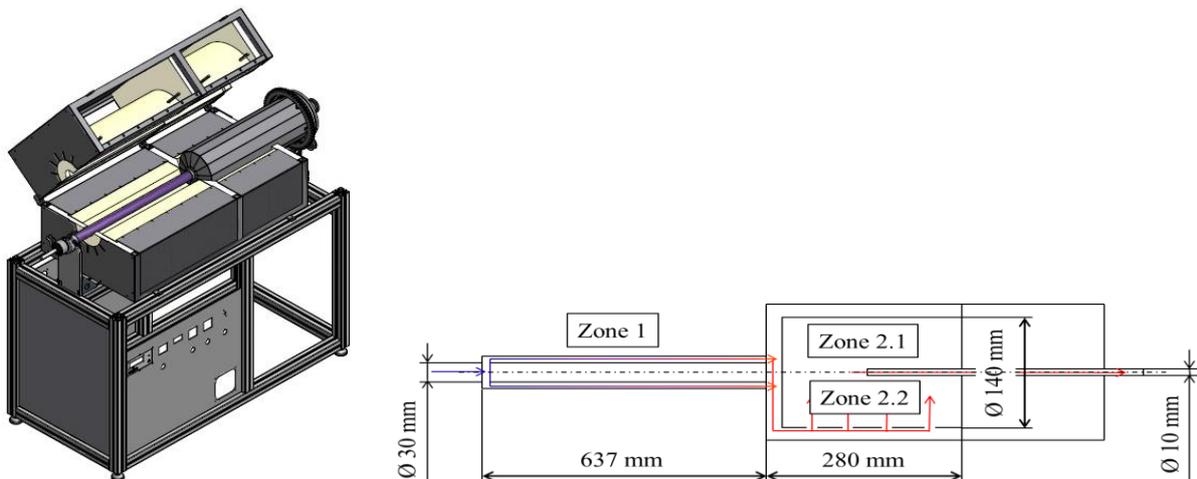


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Drehrohrföfens (links) einzelne Heizzonen innerhalb des Ofens (rechts)

Der Drehrohrföfen verfügt über drei separat beheizbare Zonen. Zone 1 dient dabei als Vorheizstrecke um eine konvektive Wärmeübertragung auf die Aktivkohle in dem Verbrennungsraum (Zone 2.1 und Zone 2.2) zu gewährleisten. Während der Aktivierungsphase wird zusätzlich

zum Inertgas noch kontinuierlich Wasser in den Ofen gepumpt. Das Wasser verdampft bereits in Zone 1 und der Wasserdampf gelangt anschließend in die Verbrennungskammer, um dort die Aktivkohle zu durchströmen und das Porensystem freizulegen.

Die nach üblicher Rezeptur erzeugten Trockenformlinge wurden in dem Labordrehrohröfen bei 500 °C für 45 Minuten unter Sauerstoffausschluss (Stickstoffzugabe) zunächst karbonisiert. Hierbei stellte sich heraus, dass die Festigkeit der erzeugten, pelletförmigen Formkörper nach der Karbonisierung sinkt. Da die modifizierte Aktivkohle für die Endanwendung eine ausreichende Festigkeit aufweisen muss, wurden Einsatzstoffe, Rezeptur und Prozess überdacht. Es wurden neue Versuche mit z. T. neuen Einsatzstoffen und leicht geänderter Rezeptur durchgeführt. Ziel der zweiten Versuchskampagne war die Erreichung einer höheren Festigkeit bzw. Stabilität der erzeugten Pellets.

Neben den zuckerstämmigen Bindemitteln Palatinose und Dicksaft kam zum ersten Mal ein Steinkohlenteerpech-Erzeugnis der Firma Rüttgers zum Einsatz. Steinkohlenpech ist ein Hochleistungsbindemittel, das häufig bei der Herstellung von Formkörpern aus Graphit eingesetzt wird. Pech sollte im Projekt *ZeroTrace* verwendet werden, um die Vernetzung von Aktivkohlenstoffträger mit leitfähiger Substanz zu verbessern, was unmittelbar Wirkung auf die Festigkeit des Zielprodukts, der modifizierten Aktivkohle, hat. Das verwendete Steinkohlenpech liegt bei Raumtemperatur fest vor und erfordert vor der Verarbeitung eine Erwärmung auf ca. 80 °C. Im Gegensatz zur ersten Versuchskampagne wurde mit kleineren Mengen gearbeitet. Die Menge an Pulveraktivkohlen wurde von 800 g auf 400 g und die Menge an Graphit analog dazu von 200 g auf 100 g halbiert. Im Labormischer wurde in allen hergestellten Mischungen PAK C 1000 C vorgelegt und mit Graphit für 10 Minuten vermischt, bis eine optisch homogene Masse entstand. Das Bindemittel Steinkohlenpech wurde zunächst in einer Laborkugelmühle pulverisiert. Anschließend wurden 141 g Pechpulver in fester Form der Mischung aus PAK und Graphit zudosiert. Der Mischer wurde während des Mischvorgangs auf rund 95 °C erwärmt, um das Pech während der Vermischung zu verflüssigen. Um den Wärmeübergang auf das Pech zu verbessern, wurde während der Vermischung in kleinen Portionen Wasser zugegeben. Das Wasser fungierte überdies als Gleitmittel. Die Mischzeit betrug mehr als 60 min, insgesamt wurden 500 g Wasser zudosiert. Da das Wasser im Trocknungsschritt wieder aus der Mischung entfernt wird, wurde es in der Massenbilanz nicht berücksichtigt. Die Massenanteile betragen 62 % PAK, 16 % Graphit und 22 % Steinkohlenpech. Die noch heiße erzeugte Rohmasse wurde anschließend mit der Flachmatrizenpresse zu 3 mm-Pellets granuliert. Im Vorfeld wurde die Presse mittels Heißluft auf ca. 90 °C vortemperiert. Die Erwärmung war erforderlich, um das Pech in der Rohmasse fließfähig und verarbeitbar zu halten.

Die Pelletierung und die anschließende Trocknung der Komposit-Aktivkohle verliefen technisch problemlos. Die erzeugten Trockenformlinge wiesen jedoch trotz des Einsatzes von Pech keine ausreichende Festigkeit auf und ließen sich durch leichten Druck pulverisieren. Aus diesem Grunde wurde in den Folgeversuchen versucht, mit Pech und Palatinose zwei Bindemittel zu kombinieren. Die Massenanteile betragen 62 % Pulveraktivkohle, 16 % Graphit und 16 % Steinkohlenpech und 6 % Palatinose. Auch die Kombination der Bindemittel führte nicht zu einer ausreichenden Stabilität der 3 mm-Pellets. Dieses Ergebnis verhinderte letztendlich die Durchführung der weiteren Herstellungsschritte Karbonisierung und Aktivierung, was weitere, zeitaufwendige Variationen von Einsatzstoffen und Rezeptur notwendig machte. Um im Zeitplan schneller voranzukommen, erfolgte, parallel zu den Technikumsversuchen, eine begleitende Erzeugung von Mustertabletten im Labormaßstab mit folgenden Vorgaben (Abbildung 10):

- Variation unterschiedlicher Bindemittel (feste und flüssige, fossile, polymere, zuckerstämmige und synthetische Bindemittel) im Labormaßstab
- Vermahlungs-, Misch- und Formgebungsversuche mit dem Zweck der Herstellung von Testpellets in Tablettenform
- Auswahl eines geeigneten Bindemittels



Abbildung 10: Erzeugung von Mustertabletten: Einsatzstoffe, Tablettenpresse, Mustertabletten (v. l. n. r.)

Aufgrund früherer Projekte im Bereich Aktivkohlen besteht seit vielen Jahren ein Kontakt zwischen der Firma AdFis GmbH, Teterow, einem Hersteller von nativen Formaktivkohlen und UMSICHT. Es erfolgte ein wissenschaftlicher Austausch mit AdFis, um im Projekt schnellere Fortschritte zu machen. Bei AdFis sollte extern die Karbonisierung und anschließende Aktivierung von zwei Chargen bei UMSICHT erzeugter Trockenformlinge testweise durchgeführt werden. Während die Karbonisierung das gewünschte Resultat fester, karbonisierter Formlinge erzielte, misslang die anschließende Wasserdampf-Aktivierung. Das Karbonisat wurde nach 30 Minuten Aktivierungszeit pulverisiert, so dass der Aktivierungsversuch bei AdFis abgebrochen werden musste.

Die Vorversuche haben gezeigt, dass die Verwendung der PAK mit Problemen behaftet ist. Während die Erzeugung von stabilen Trockenformlingen aus PAK, Graphit und Bindemittel gelang, gestaltete sich die Temperaturbehandlung als schwierig. Bereits bei der Karbonisierung wurden die Trockenformlinge pulverisiert, so dass die folgende Wasserdampfaktivierung nicht durchgeführt werden konnte. Auch die Variation mit stärkeren Bindemitteln (z. B. Steinkohlenpech) und geänderten Rezepturen erzielte nicht das gewünschte Resultat - formstabile Pellets. In den Projekttreffen wurde dies mit den Projektpartnern diskutiert. Als mögliche Ursachen wurden die Hydrophobität von PAK und aktive chemische Gruppen an der Oberfläche vermutet, die eine Vernetzung mit den Bindemitteln erschweren.

6.3.2.2 Holzkohlemehl als Basismaterial für die leitfähigen Komposit-Aktivkohlen

Vor dem Hintergrund der Erfahrungen oben beschriebenen Erfahrungen mit PAK wurde die PAK durch **pulverförmige Buchenholzkohle** („Holzkohlemehl“, Abkürzung „HKM“) ersetzt. Die Theorie war: Holzkohle ist weniger hydrophob als Aktivkohle und deshalb möglicherweise auch mit schwächeren, zuckerstämmigen Bindemitteln zu modifizierten Aktivkohlen zu verarbeiten. Der Nachteil des Einsatzes von Holzkohle war, dass sich die Aktivierungszeit deutlich erhöhte. Bei der Verwendung von PAKs war davon auszugehen, dass der Aktivkohlenstoffträger lediglich 30-90 Minuten *nachaktiviert* werden muss, um das bereits vorhandene Porensystem wieder zu öffnen. Bei der Verwendung von Holzkohle ist eine deutlich längere

Vollaktivierung von 180 bis 300 Minuten erforderlich, da hier das für Aktivkohle typische Porensystem erst eingebracht werden muss. Tabelle 5 zeigt die im Lauf des Projekts zur Herstellung modifizierter Aktivkohlen verwendeten Einsatzstoffe mit Schwankungsbreiten der Massenanteile und Beurteilung der Verarbeitbarkeit.

Tabelle 5: Einsatzstoffe – Massenanteile und Bewertung hinsichtlich Verarbeitbarkeit

Anzahl Versuche	C-Träger [%]		Graphit [%]	Bindemittel				Wasser* [%] <small>*nur bei P+PO</small>
	PAK	HKM		Pech [%]	Pechöl [%]	Dicksaft [%]	Palatinose [%]	
12	40-70	22-37	4-20	16-26	22-30	30-54	30-37	44-53
Bewertung	±	+	+	±	-	+	+	±

Technisch gelang die Herstellung von formstabilen Trockenformlingen problemlos. HKM ließ sich sehr gut mit dem expandierten Graphit und anschließend mit den zuckerstämmigen Bindemitteln Palatinose und Dicksaft vermischen. Vorteil der zuckerstämmigen Bindemittel ist neben der Regenerierbarkeit des Rohstoffs, dass diese bei Raumtemperatur flüssig sind und nicht erhitzt werden müssen wie etwa Pechöl oder Steinkohlenpech. Die Rohmasse ließ sich leicht zu 3 mm-Formlingen pelletieren. Die getrockneten Pellets machten optisch und haptisch einen guten Eindruck, waren formstabil und im Gegensatz zu den PAK-basierten Formlingen matt statt glänzend. Um die Temperaturbeständigkeit der HKM-basierten Pellets zu prüfen, wurden Karbonisierung und Wasserdampfaktivierung im Labordrehrohrföfen an zwei Tagen getrennt durchgeführt. Das Karbonisat sah nach 45 Minuten Verweilzeit bei 500 °C optisch wertig aus und die Pellets erwiesen sich als mechanisch stabil (Abbildung 11).

Auch nach der Aktivierung bei 850 °C und bis zu 4,5 Stunden Aktivierungsdauer blieben die Pellets formstabil und waren weder rissig, noch brüchig. Die Ergebnisse mehrerer, hintereinander durchgeführter Kleinaktivierungen zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6: Ergebnisse der Kleinaktivierungen im Labordrehrohrföfen

Charge	M _{RP} [g]	M _{Karb} [g]	A _{Karb/RP} [%]	Zeit [min]	T [°C]	H ₂ O [ml/min]	M _{AK} [g]	A _{AK/RP} [%]	BET [m ² /g]	Jodzahl [mg/g]
A	24,8	17,3	70	60	850	0,23	14,4	58		
B	25,7	18,1	70	120	„	0,31	15,1	59		
C	76,7			180	„	0,51	47,9	63	463	480
D	Versuchsabbruch wegen Staubentwicklung									
E	76,9	55,8	73	180	„	0,59	42,9	56	500	490
F	72,1			240	„	0,80	34,1	47	642	700
G	200,0			240	„	0,81	105,5	53	587	
H	460,0			270	„	2,08		49	tba	

Die charakteristischen Eigenschaften der Aktivkohle wie die innere Oberfläche und die Ausbildung des Porensystems hängen stark von den gewählten Prozessparametern während der Aktivierung ab. Die maßgeblichen Parameter sind neben der Temperatur, die Verweilzeit sowie die Wassermenge. Um den jeweiligen Einfluss von Aktivierungszeit und zugegebener Wassermenge auf die hergestellte Aktivkohle zu untersuchen, wurde zunächst systematisch die Aktivierungszeit bei sonst gleichbleibenden Parametern variiert. Anschließend wurde noch die Wassermenge bei konstanter Zeit verändert, um deren Einfluss auf die Aktivkohle zu untersuchen.

Aktiviert wurden Massen zwischen 25 und 460 Gramm. Zunächst wurde mit kleinen Mengen und niedrigen Verweilzeiten gearbeitet. Die Aktivierungsdauer betrug zwischen 60 und 270 Minuten. Bei den kurzen Aktivierungszeiten betrug die Ausbeute im Durchschnitt rund 60 Prozent. Bei hoher Aktivität der Aktivkohlen, wäre ein höherer Massenverlust und demnach eine niedrigere Ausbeute zu erwarten gewesen. Die Ausbeute nach Karbonisierung und Aktivierung lag in allen Versuchen zwischen 47 und 63 Prozent. Das bedeutet, dass die Trockenformlinge nach der thermischen Behandlung zwischen 37 und 53 Prozent Gewicht verloren haben.

Die im Labor von UMSICHT bestimmte BET-Oberfläche der Aktivkohlen charakterisiert das Adsorptionsvermögen der modifizierten Aktivkohlen. Die Bestimmung der BET-Oberfläche ist sehr zeitaufwendig, weshalb nur die mindestens 180 Minuten aktivierten Aktivkohlen vermessen wurden. Den besten BET-Wert erzielte die Charge F. Hier wurde eine Oberfläche von $642 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht. Die Iodzahl, ein Schnelltest, mit dem sich die Oberfläche näherungsweise bestimmen lässt und der mit der BET-Oberfläche korreliert, betrug 700 mg/g Aktivkohle.

Höhere innere Oberflächen als 800 mg/g sind nach Einschätzung von CarboTech unwahrscheinlich, da der expandierte Graphit, der im Pellet „totes“, d. h. nicht aktivierbares Material ist, eine höhere innere Oberfläche verhindert.

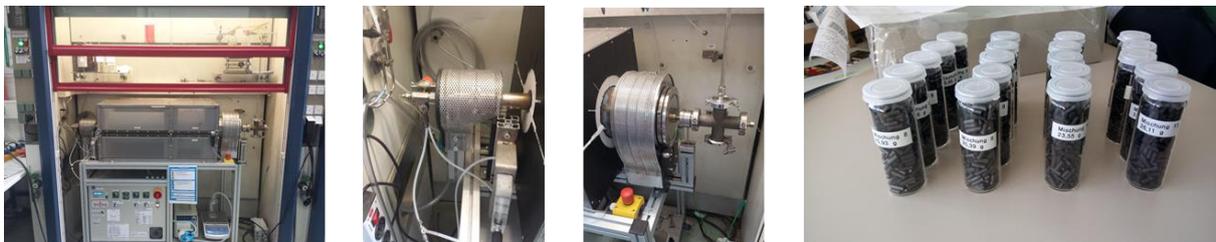


Abbildung 11: Labordrehrohrofen für Kleinaktivierungen; Rohpellets auf Holzkohlemehlbasis

Es stellte sich heraus, dass sich vermahlene Holzkohle deutlich besser zu modifizierten Aktivkohlen verarbeiten ließ als Pulveraktivkohle. Die Verwendung von Holzkohlemehl führte dazu, dass die ursprünglich angedachte Nachaktivierung (30-90 min) nicht mehr ausreicht, sondern stattdessen eine mehrstündige Vollaktivierung (180-300 min) erforderlich ist. Nach Abschluss des Versuchsprogramms stellten sich Aktivierungszeiten von mindestens vier Stunden und Wassermengen von $1,5\text{-}2,5 \text{ ml je g}$ Ausgangsprodukt als ideal heraus. Die BET-Oberfläche lag mit Werten zwischen 500 und $650 \text{ m}^2/\text{g}$ im unteren, aber üblichen Bereich von Aktivkohlen für die Abwasserreinigung. Letztendlich wurde die Herstellung von formstabilen, modifizierten Aktivkohlen mit dem Umstieg auf Holzkohlemehl als Aktivkohlenstoffträger erreicht.

6.3.2.3 DGK als kommerzielle Aktivkohle für Versuche im Demonstrationsmaßstab

In Berechnungen, Simulationen und Messungen der Leitfähigkeit in kompaktierten Schüttungen hat sich gezeigt, dass auch kommerzielle granulierten Aktivkohlen grundsätzlich zur elektrothermischen Regeneration geeignet sind. Aufgrund der ähnlichen Eigenschaften im

Vergleich mit der CAC-ZT wurde eine Aktivkohle des assoziierten Projektpartners Carbotech (DGK 8x30/60) ausgewählt, die aus einem regenerativen Rohstoff, in diesem Fall Kokosnussschale, gewonnen wird und in großen Mengen und gleichbleibender Qualität frei verfügbar ist. (Tabelle 7). Aus diesem Grund entschied sich das Konsortium, diese nachhaltig produzierte und in großen Mengen verfügbare Aktivkohle für die Versuche im Demonstrationsmaßstab einzusetzen. Ihre charakteristischen Eigenschaften werden wie folgt von Carbotech beschrieben:

Tabelle 7: Stoffdaten der DGK (gemäß Carbotech Datenblatt DGK 8x30/60)

Parameter	DGK
C-Träger	Kokosnussschale
Kornverteilung	> 8 mesh (2,36 mm) max. 5 % < 30 mesh (0,6 mm) max. 5 %
Asche	max. 3 %
Feuchte	max. 5 %
Rütteldichte	500 ± 30 g/l
Abriebhärte	min. 97 %
BET-Oberfläche	1100 m ² /g
Iodzahl	min 1050 mg/kg

6.3.3 Neue Versuchskampagne als Parameterstudie

Es wurde eine Parameterstudie durchgeführt, um die optimale Rezeptur für eine formstabile Komposit-Aktivkohle festzulegen. Holzkohlemehl als Kohlenstoffquelle wurde mit expandiertem Graphit im Verhältnis 4:1 gemischt und mittels eines zuckerbasierten Bindemittels zu Trockenformlingen geformt. Bei 500 °C wurden die Trockenformlinge karbonisiert, anschließend mit Wasserdampf bei 850 °C aktiviert. Der Schwerpunkt der neuen Versuchskampagne lag in der Untersuchung der Leitfähigkeit der erzeugten Komposit-Aktivkohle. Messungen fanden sowohl am einzelnen Pellet als auch in der Schüttung statt.

Mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit der Aktivkohle linear mit der zugegebenen Graphitmenge zusammenhängt und unabhängig von den gewählten Prozessparametern z. B. von Karbonisierung oder Aktivierung ist. Das heißt, dass abhängig von der benötigten Leitfähigkeit für die EFSA-Methode, einfach die Graphitmenge entsprechend angepasst werden kann, um die gewünschte Leitfähigkeit zu erzielen.

Abbildung 12 zeigt die Leitfähigkeit unterschiedlich aktivierter Aktivkohlen.

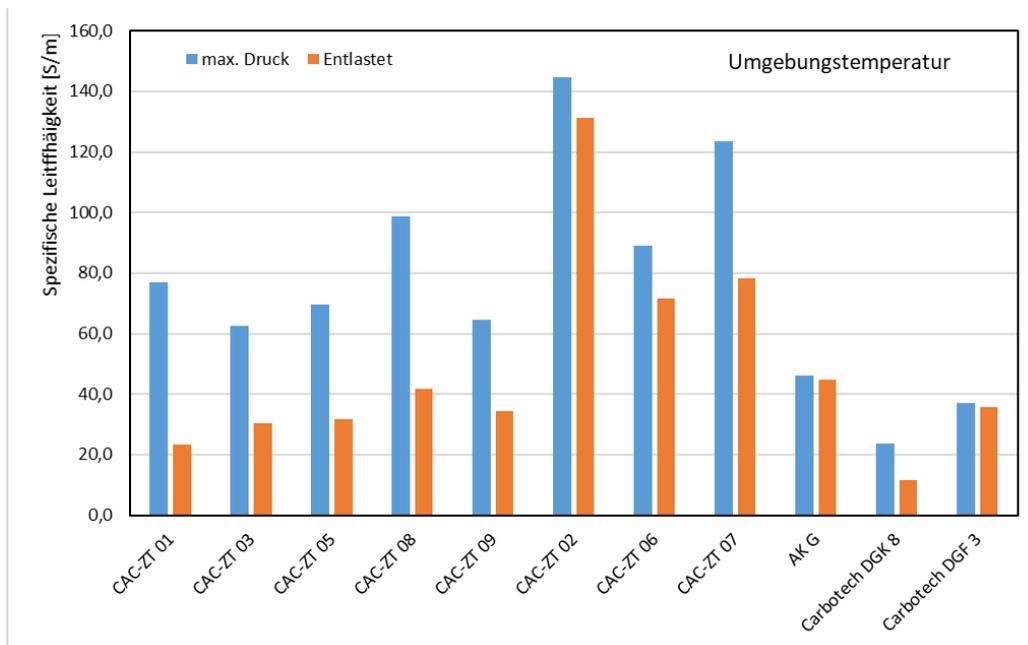


Abbildung 12: Ergebnisse für die Spezifische Leitfähigkeit verschiedener Aktivkohlen

Es ist deutlich zu erkennen, dass die gemessene Leitfähigkeit in der Schüttung bei Druckerhöhung zunimmt. Dies liegt daran, dass die beim Einfüllen locker aufeinanderliegenden Pellets durch den Druck enger zusammenrücken und sich an mehr Punkten berühren, was die Leitfähigkeit erhöht. Dies gilt auch bei den Messungen der Leitfähigkeit am einzelnen Pellet. Durch stärkeres Zusammenschrauben der Klemmen, zwischen denen das Pellet eingeklemmt ist, stieg die Leitfähigkeit signifikant. Ein Grund für die höhere Leitfähigkeit bei größerem Druck ist, dass sich der Kontaktwiderstand zwischen Pellet und Schraube bei der Einzelpelletmessung bzw. zwischen Pellets und Elektrode bei der Messung der Leitfähigkeit der Schüttung ändert. Der elektrische Widerstand verhält sich ungefähr umgekehrt proportional zum aufgebrauchten Druck. Der Widerstand des verwendeten Werkstoffes ist dabei gegenüber den Übergangswiderständen vernachlässigbar klein. Das heißt, dass der Oberflächenwiderstand für die Druckabhängigkeit relevant ist und nicht so sehr der Innenwiderstand der Aktivkohlepellets. Auch scheint der Oberflächenwiderstand unabhängig vom Ausmaß der Kontaktfläche zu sein.

Im Rahmen einer erweiterten Parameterstudie wurden die folgende Rezeptur und das folgende Herstellverfahren für die optimale Komposit-Aktivkohle CAC-ZT festgelegt.

Einsatzstoffe:

- C-Träger: Holzkohlemehl aus Buchenholzkohle (Partikelgröße ca. 95 % < 100 µm)
- Leitfähige Komponente: Expandierter Graphit
- Bindemittel: Dicksaft (Zwischenprodukt aus der Zuckerherstellung)

Rezeptur:

- C-Träger: 400 g
- Leitfähige Komponente: 100 g
- Bindemittel: nach Bedarf, max. 40 Gew.-%

Prozessparameter:

- Herstellung einer formbaren Rohmasse im Mischer
- Pelletierung der Rohmasse auf 3 mm-Rohformlinge mit Flachmatrizen-Granulierpresse
- Trocknung der Rohformlinge für 12 h bei 80 °C im Trockenschrank
- Karbonisierung der Trockenformlinge für 45 Minuten bei 500 °C (Aufheizrate 5 K/min) unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) im Labordrehrohrofen
- Aktivierung des Karbonisats direkt im Anschluss an die Karbonisierung bei 850 °C (Aufheizrate 5 K/min) unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) und Wasserdampfzugabe im Labordrehrohrofen
- Aktivierungszeit mind. 4 bis 5 Stunden
- Verhältnis Wasser zu Input ca. 2 zu 1, bei 200 g Input 400 ml Wasser linear auf die Zeit verteilt

6.3.4 Ergebnisse der Parameterstudie

- Die Änderung der Aktivierungszeit sowie der Wassermenge während des Prozesses scheinen keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Pellets zu haben. Die zugegebene Graphitmenge korreliert linear mit der Leitfähigkeit (hoher G-Anteil = hohe LF).
 - ➔ Gute Steuerung der Leitfähigkeit über die zugegebene Graphitmenge möglich.
- Die Rollabriebhärte (RAH) liegt, unabhängig von Aktivierungszeit und zugegebener Wassermenge, bei ca. 99 %.
 - ➔ Hohe RAH, wichtig für eine hohe Adsorberstandzeit, wurde erreicht.
- Mit zunehmender Aktivierungszeit im Bereich von 120 bis 360 min nimmt die Rütteldichte ab. Dies deutet darauf hin, dass die BET-Oberfläche mit zunehmender Aktivierungszeit ansteigt.
 - ➔ Für hohe BET-Oberfläche sind lange Aktivierungszeiten nötig.
- Mit zunehmender Aktivierungszeit bei konstanter Wassermenge sinkt die Stoßhärte (SH).
 - ➔ Für höhere SH sind moderate Aktivierungszeiten erforderlich. Hier muss ein Kompromiss zwischen ausreichender Härte *und* ausreichender Oberfläche gefunden werden.
- Mit steigender Wassermenge bei gleicher Aktivierungszeit scheint die Stoßhärte auch zu sinken.
 - ➔ Für höhere Stoßhärten muss die Wassermenge pro Zeiteinheit bei der Aktivierung reduziert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Aktivierungszeit von 240 bis 300 Minuten mit einer Wassermenge von mindestens 400 ml die hochwertigste Aktivkohle liefert.

Die Eigenschaften der Komposit-Aktivkohlen (CAC-ZT) sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Eigenschaften der CAC-ZT (LF: Leitfähigkeit, SH: Stoßhärte)

Ausbeute	BET	LF Einzel-pellet	LF Schüt-tung	SH	RAH	Schüttge-wicht	Rüttel-dichte
25 bis 35 %	500 bis 700 m ² /g	80 bis 120 S/cm	0,5 bis 0,6 S/cm	55 bis 80 %	ca. 99 %	400 bis 550 g/l	420 bis 600 g/l

Als vielversprechend hat sich die Rezeptur wie folgt herausgestellt: Verhältnis Feststoff zu Bindemittel 63 % zu 37 %, wobei Holzkohlemehl und Graphit im Verhältnis 80 % zu 20 % gemischt wurden. Die BET-Oberfläche der Kompositaktivkohle betrug ca. 700 m²/g, die Leitfähigkeit 81 S/cm beim einzelnen Pellet und 530 mS/cm in der Schüttung.

Die nächsten Schritte bei der Aktivkohleherstellung über die Projektlaufzeit sind wie folgt:

- Erzielung höherer Oberflächen von ca. 800 m²/g.
- Oberflächenanalyse durch Bestimmung der Iodzahl (schneller als BET-Methode).
- Erhöhung der Menge an zu aktivierenden Rohpellets auf 200 bis 500 g pro Charge.
- Endgültige Rezepturfestlegung.
- Untersuchung typischer Kriterien für Aktivkohlenpellets: Schüttgewicht, Rütteldichte, Ball-Pan-Härte, Rollabriebhärte etc.
- Erzeugung mehrere Musterchargen >1.000 g.

6.3.5 Externe Versuchskampagne bei der UDE

UMSICHT hat im Projekt *ZeroTrace* eine enge Kooperation mit der Universität Duisburg-Essen (UDE) aufgebaut. Die Projektpartner nutzten den dort vorhandenen Drehrohrofen vom Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik zur Aktivierung größerer Chargen (300 bis 400 g Input). Die Aktivierungsbedingungen, die bei Fraunhofer UMSICHT zu guten Resultaten geführt haben, wurden adaptiert. Am Lehrstuhl wurden insgesamt ein Vorversuch und 10 Aktivierungen durchgeführt, um für die EFSA-Regenerationsversuche ausreichend Material zu haben. Die letztendlich ausgewählten Betriebsparameter sind in Tabelle 9 (grün markiert) dargestellt. Als Aktivierungsparameter wurden $T = 850^{\circ}\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$ und ein Verhältnis von $R = 1,2 \text{ ml/ Wasser pro g Trockenformling}$ festgelegt.

Tabelle 9: Betriebsbedingungen für die Aktivierung der CAC-ZT an der UDE

Input	R _A	T _A	t _A	Q _{N2}	Q _{H2O}	m _{H2O}	R _{H2O/TF}
g	K/min	°C	min	l/h	ml/min	ml	ml/g
300	5	850	180	50	1,67	300	1
400	5	850	240	50	2,5	600	1,5
400	5	850	240	50	2	480	1,2

Die Ergebnisse der Aktivierungen bei der UDE zeigt Tabelle 10.

Tabelle 10: Aktivierungsergebnisse der Chargenherstellung an der UDE (IZ: Jodzahl)

Name	Ausbeute	Schüttgewicht	Rütteldichte	Asche	Flüchtige	BET	IZ	SH	RAH
	%	g/l	g/l	Gew.-%	Gew.-%	m ² /g	mg/g	%	%
CAC-ZT VV	47,2	452	461			652	691	80,2	99,4
CAC-ZT #1	38,5	410	418	8,4	2,7	720	750	49,9	99,1
CAC-ZT #2	42,5	405	420	7,8	3,8	675	760	56,3	99,2
CAC-ZT #3	41,8	408	409	7,6	2,8	716	742	80,5	100,0
CAC-ZT #4	42,7	404	406	7,7	3,4	721	733	63,1	99,3
CAC-ZT #5	43,0	400	407	7,6	2,9	704	768	67,4	99,5
CAC-ZT #6	41,9	400	414	8,1	2,7	705	736	72,3	99,8
CAC-ZT #7	39,3	384	400	9,6	4,0		705	57,4	100,0
CAC-ZT #8	36,4	376	400	9,2	4,2		639	56,2	98,0
CAC-ZT #9	40,4	395	413	9,2	2,7		707	58,8	100,0
CAC-ZT #10	32,2	378	403	9,8	2,9		699	46,4	98,0

Die Produktausbeute bei der CAC-ZT betrug im Mittel ca. 40% bezogen auf den Input an Trockenformlingen. Die BET-Oberfläche lag bei durchschnittlich 730 m²/g. Höhere Oberflächen waren auch durch Verschärfung der Aktivierungsparameter Temperatur, Verweilzeit und Wassermenge nicht möglich.

Die Stoßhärte variierte mit Werten zwischen 46 und 81 % stark. Sie muss im Hinblick auf den Adsorberbetrieb nach Einschätzungen von Experten (CarboTech, AdFis) mind. 65 % betragen. Die Rollabriebhärte, die den Verschleiß von Aktivkohlen charakterisiert, lag oberhalb von 99 %. Die besten Aktivierungsergebnisse sind in Tabelle 10 grün gekennzeichnet.

Für die weiteren Arbeiten im Projekt wurden die CAC-ZT nach dem Rezept der CAC-ZT 05 verwendet und der BAM für die morphologische Charakterisierung zur Verfügung gestellt.

6.3.6 Konfektionierung und kommerzielle Aktivkohle (DGK)

Ursprünglich war vorgesehen, die CAC-ZT nach der Rezeptur im Kilogramm-Maßstab als Granulat herzustellen. Mit einiger Verzögerung stellte Fraunhofer UMSICHT zwar geeignete Komposit-Aktivkohlen her, jedoch war es aus zeitlichen und auch technischen Gründen dem Projektpartner Fa. EVERS nicht möglich, die Methode zur Herstellung von Granulaten für die Konfektionierung zu übertragen. Dem Projektkonsortium sind in Deutschland nur zwei Drehrohröfen, die Aktivkohle-Granulate im Technikums Maßstab karbonisieren und aktivieren

können, bekannt. Für die Laborversuche und die Charakterisierung reichten die Mengen von 300 bis 500 g pro Charge, die Fraunhofer UMSICHT in kleinen Laboröfen aktivieren ließ.

Aus diesem Grund wurden die Versuche in den Labor und Pilotanlagen mit kommerzieller granulierter Aktivkohle aus Kokosnussschalen (DGK) durchgeführt, die sich als vergleichbar effizient im Rückhalt von Diclofenac und ausreichend leitfähig für die Anwendung in der EFSA herausgestellt hat.

6.3.7 Ergebnisse der Adsorptionsversuche

Um die grundsätzliche Eignung der jeweiligen Aktivkohlen zum Rückhalt von Spurenstoffen zu screenen, wurden Einzelpunktmessungen durchgeführt. Für die ausgewählten Aktivkohlen wurden zusätzlich Adsorptionsisothermen erstellt, um das Adsorptionsverhalten zu spezifizieren und die maximale Beladung zu ermitteln.

6.3.7.1 Screening des Adsorptionsvermögens konventioneller Pulveraktivkohlen als Ausgangsmaterial

Zunächst wurden Versuche mit nativen Aktivkohlen des assoziierten Projektpartners Carbotech (C850S [Steinkohlen-basiert], A1220H [Holzkohlen-basiert] und C1000C [Kokosnussschalen-basiert]) durchgeführt, um Vergleichswerte für die neu zu entwickelnde Aktivkohle zu ermitteln. Da alle Aktivkohlen eine sehr gute Adsorptionsfähigkeit gegenüber den zuvor festgelegten Adsorptiven Diclofenac (Schmerzmittel) und Gabapentin (Antiepileptikum) aufwiesen, wurde in Absprache mit dem Konsortium Acesulfam (Süßstoff) als dritter Spurenstoff hinzugefügt. Acesulfam gilt als eher schlecht adsorbierbar und ist photometrisch nachweisbar (Adsorptionsmaximum bei 227 nm). Neben Versuchen mit reinen Einzelsubstanzlösungen wurden auch Versuche mit sogenanntem Mischwasser durchgeführt. Es handelt sich ebenfalls um dotiertes Wasser, in dem alle drei Adsorptive zudosiert in dem Konzentrationsverhältnis vorliegen, in dem sie etwa im Kläranlagenablauf detektiert werden, allerdings ohne die in der Realität vorliegende Matrix.

Der Gehalt von an der Aktivkohle adsorbierten Spurenstoffen kann nicht direkt bestimmt werden. Deshalb wird er indirekt über die Konzentrationsänderung der umgebenden Lösung bestimmt. Hier bezeichnet der Begriff Wiederfindung das Verhältnis von der Konzentration zum Zeitpunkt t zu der Eingangskonzentration der Lösung und wird in Prozent angegeben. Je geringer die Wiederfindung, desto besser ist der Rückhalt gegenüber dem Adsorptiv durch die Adsorption.

Abbildung 13 bis Abbildung 18 zeigen die Ergebnisse der Versuche mit den Aktivkohlen A1220H, C1000C und C850S. Bei den Einzelsubstanzversuchen wurde das Adsorptiv mit einer Konzentration von jeweils 60 mg/L eingesetzt. Auf 40 mL Versuchsvolumen wurden jeweils 250 mg Aktivkohle eingewogen. Bei den Versuchen mit dem Substanzgemisch wurden Diclofenac, Gabapentin und Acesulfam in einem Verhältnis von 1:1,7:16,7 eingesetzt. Dieses Verhältnis entspricht dem, das häufig in Kläranlagenabläufen zu finden ist. Die Konzentrationen für die einzelnen Komponenten waren wie folgt: Diclofenac: 3 mg/L, Gabapentin: 5 mg/L und Acesulfam: 50 mg/L. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss beachtet werden, dass zur besseren Darstellung der Messergebnisse die Ordinatenachse (Wiederfindung in Prozent) teils eine Skala von 0-100 % und zum Teil von 0 bis 5 % hat.

Da die Konzentrationen der Spurenstoffe in den Gemischen und bei gleicher Versuchsdurchführung auch die Masse pro Gramm eingewogener Aktivkohle geringer waren als bei den Einzelsubstanz-Tests, zeigte sich grundsätzlich eine höhere Wiederfindungsrate bei den Gemischen. Ziel dieser Versuche war aber nicht, die Wiederfindungsrate mit den Einzelsubstanz-

Tests zu vergleichen, sondern zwischen den Komponenten, um den Effekt der konkurrierenden Adsorption zu verstehen.

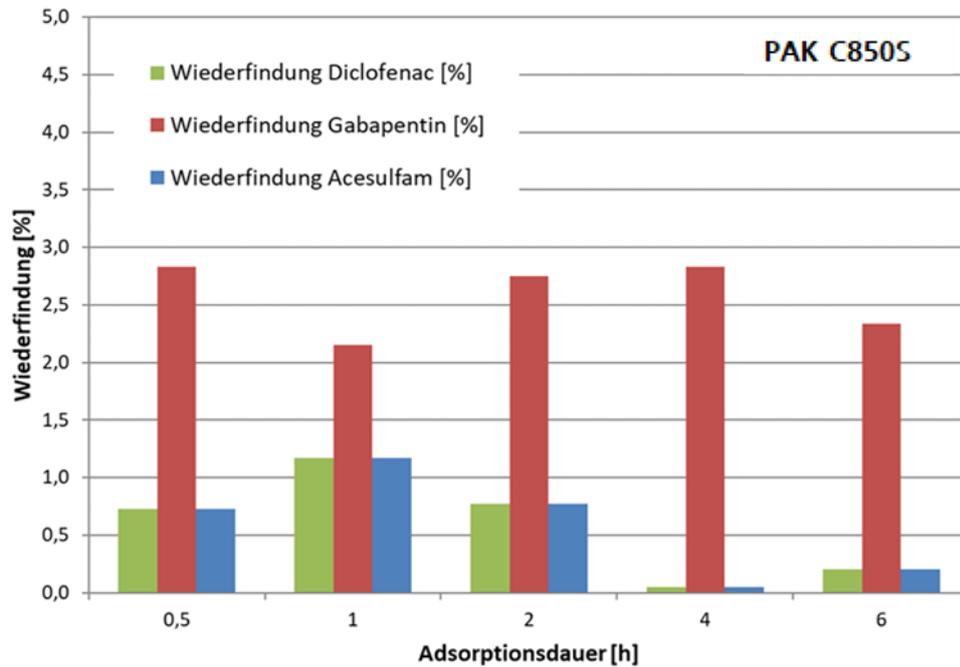


Abbildung 13: Adsorption der drei Einzelsubstanzen an PAK C850S

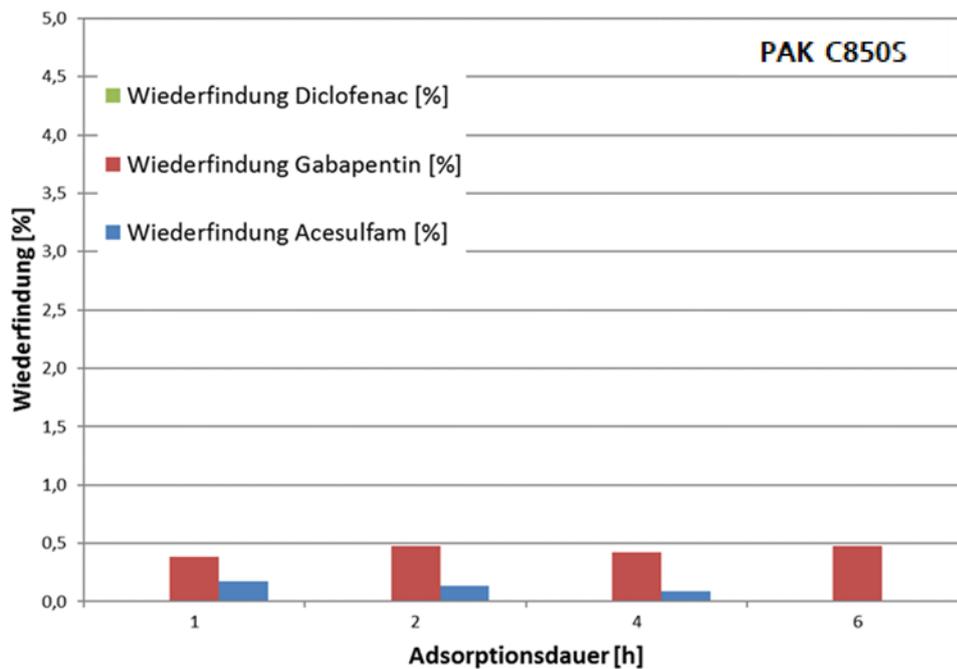


Abbildung 14: Adsorption des Substanzgemisches an PAK C850S

Die Steinkohlen-basierte Aktivkohle besitzt für alle Substanzen hohe Rückhaltegrade. Gabapentin wird gegenüber Diclofenac und Acesulfam sowohl als Einzelsubstanz als auch in Stoffgemischen weniger adsorbiert.

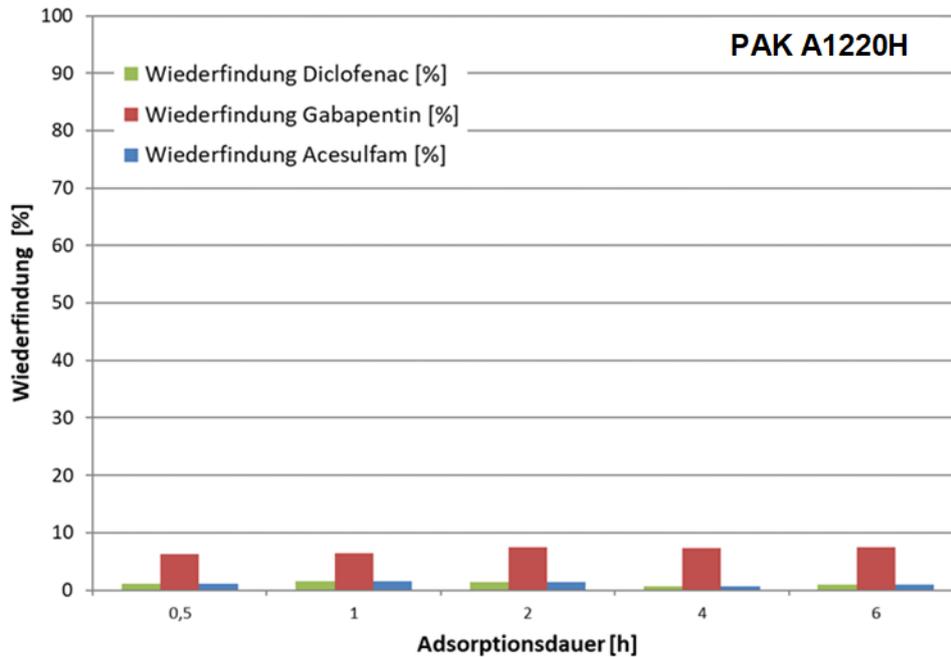


Abbildung 15: Adsorption der drei Einzelsubstanzen an PAK A1220H

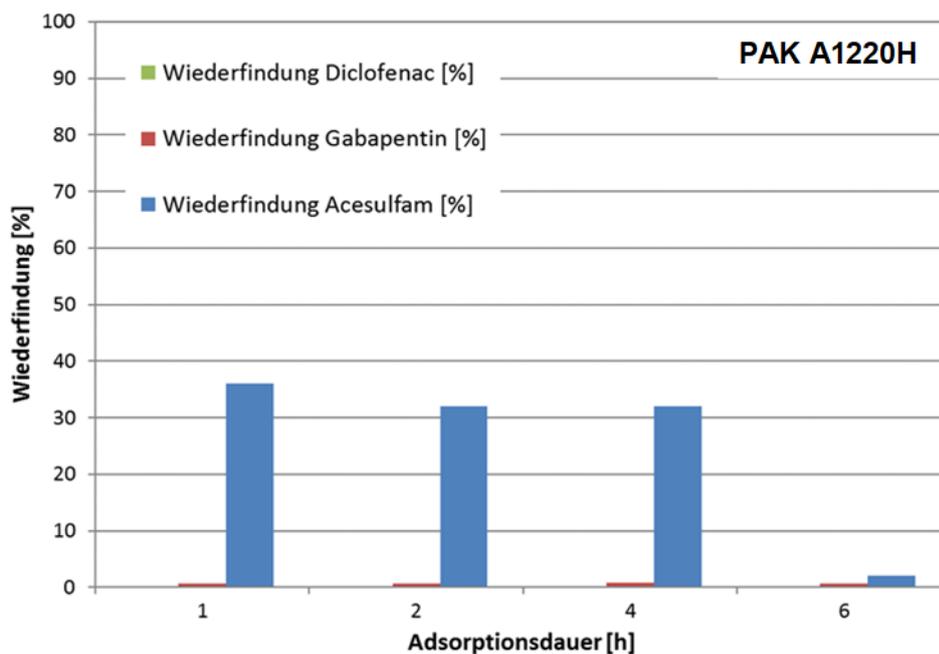


Abbildung 16: Adsorption des Substanzgemisches an PAK A1220H

Die Holzkohlen-basierte A1220H adsorbiert die Stoffe Diclofenac und Gabapentin fast vollständig; für Acesulfam aus dem Substanzgemisch wird erst nach einer Reaktionsdauer von sechs Stunden ein Großteil der Substanz adsorbiert. Dieser Effekt ist möglicherweise dadurch bedingt, dass die beiden anderen Spurenstoffe oder einer von ihnen Acesulfam als Spurenstoff mit der geringsten Adsorptionsneigung verdrängt.

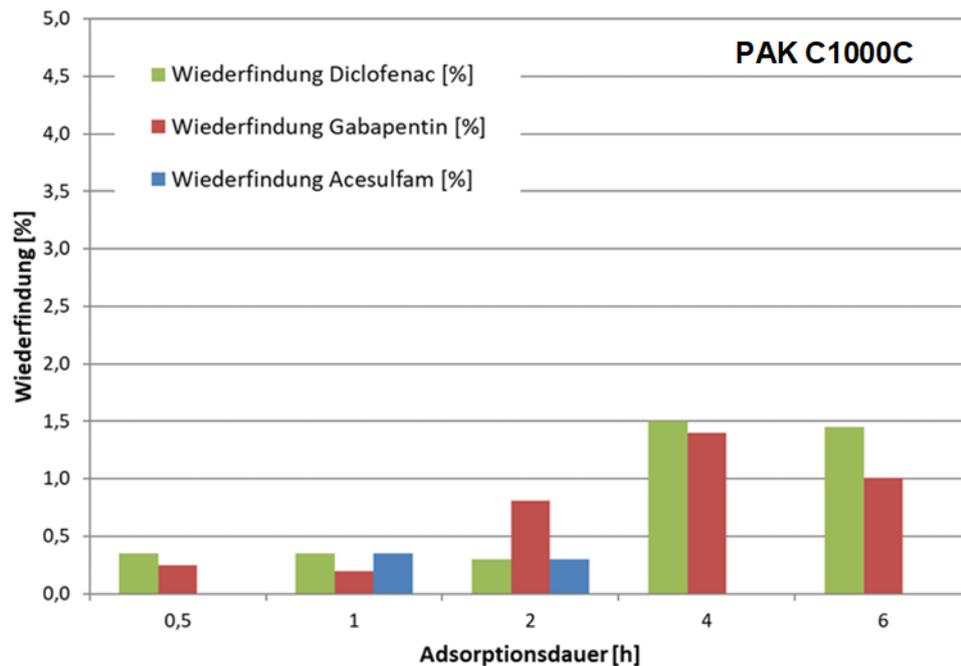


Abbildung 17: Adsorption der drei Einzelsubstanzen an PAK C1000C

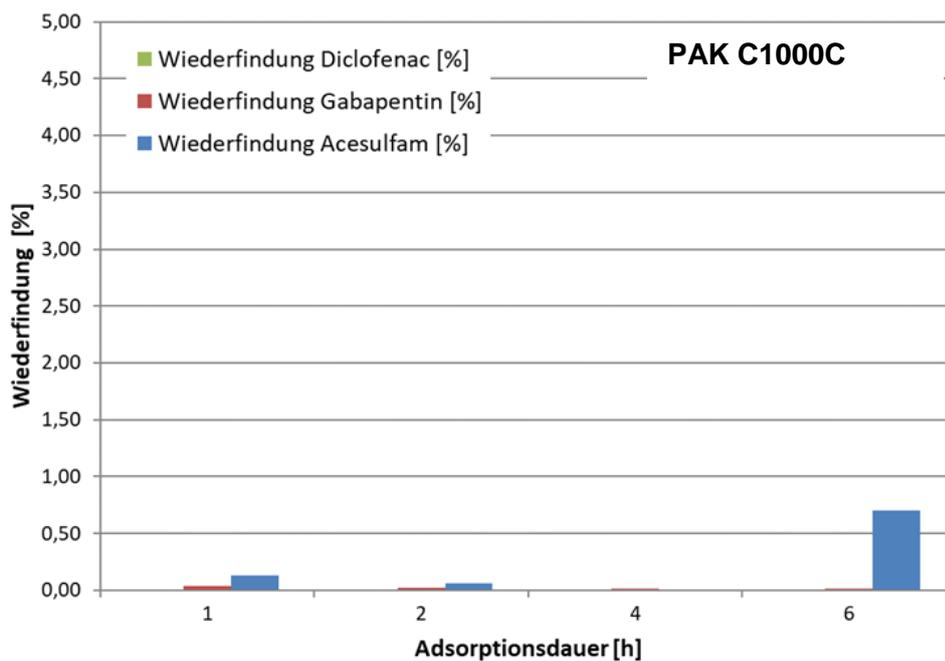


Abbildung 18: Adsorption des Substanzgemisches an PAK C1000C

Die Kokosnussschalen-basierte C1000C adsorbiert alle drei Spurenstoffe auch in der Mischung sehr gut. Es fällt auf, dass die Wiederfindung von Acesulfam nach sechs Stunden Adsorptionsdauer wieder leicht steigt. Dieser Effekt ist möglicherweise dadurch bedingt, dass die beiden anderen Spurenstoffe oder einer von ihnen Acesulfam als Spurenstoff mit der geringsten Adsorptionsneigung verdrängt, sobald die Adsorption an der Oberfläche einen kritischen Beladungszustand erreicht hat.

6.3.7.2 Screening des Adsorptionsvermögens der ZeroTrace-Aktivkohle CAC-ZT

Die verschiedenen im Rahmen des Projektes entwickelten Komposit-Aktivkohlen wurden hinsichtlich ihrer Adsorptionsfähigkeit von Diclofenac in gleicher Weise wie in den zuvor erläuterten Versuchen gescreent (Abbildung 19).

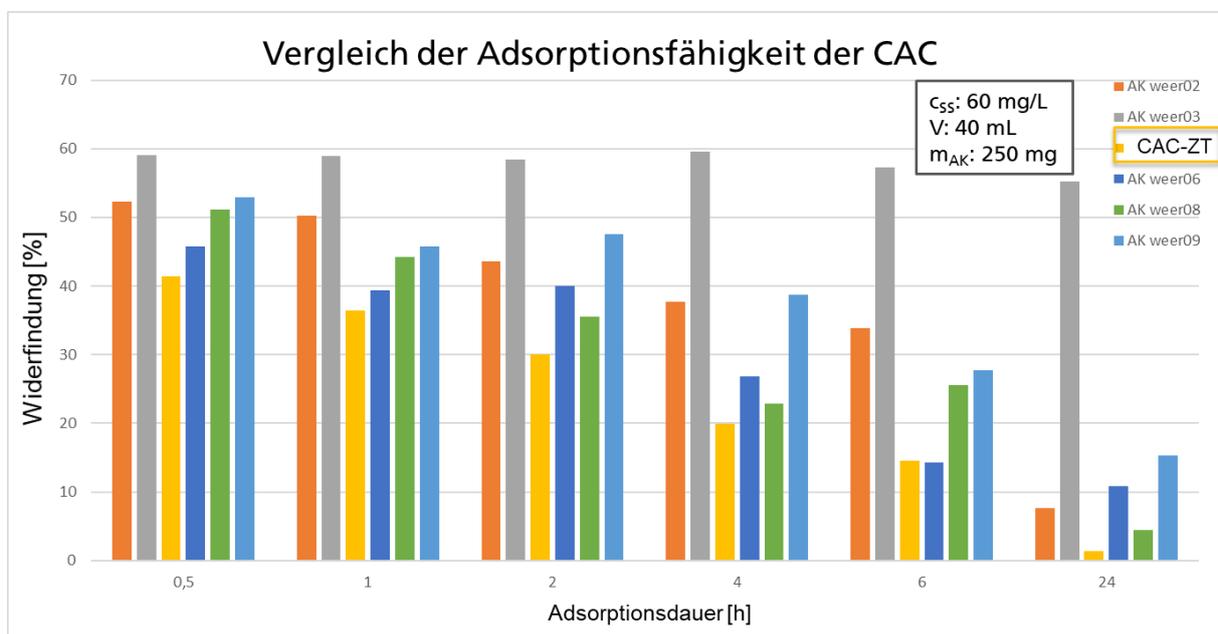


Abbildung 19: Vergleich der Adsorptionsfähigkeit der verschiedenen Komposit-Aktivkohlen (CAC) gegenüber Diclofenac nach 30 min, 1, 2, 4, 6 und 24 Stunden

Aufgrund ihrer hohen Adsorptionsfähigkeit wurde die CAC-ZT für die weiteren Arbeiten ausgewählt.

6.3.7.3 Adsorptionsisothermen für die eingesetzten Aktivkohlen in reiner Lösung

Um die Kapazität der für die Adorberversuche in den Pilotanlagen auf der Kläranlage ausgewählten Aktivkohle DGK und der bei UMSICHT hergestellten CAC-ZT zu klären, wurden ihre Adsorptionsisothermen aufgenommen. Dafür wurden die Aktivkohlen gemahlen und gesiebt, so dass eine Korngröße von kleiner 45 µm zum Einsatz kam.

Zusätzlich zu der üblichen Diclofenac-Konzentration von 60 mg/L wurden auch Adsorptionsversuche mit 1 mg/L durchgeführt, da diese Konzentration für eine vergleichende Messstudie verschiedener MachWas-Projekte ausgewählt wurde³⁹.

³⁹ Gehrke et al.: Neue Materialien und Verfahren zur Spurenstoffelimination – eine vergleichende Messstudie zur Entfernung von Diclofenac – Teil I, wird 03/21 in der „Korrespondenz Abwasser“ veröffentlicht

Die folgenden Abbildungen zeigen die Adsorptionsisothermen der frischen CAC-ZT und DGK bei den Diclofenac-Konzentrationen 60 mg/L (Abbildung 20) sowie 1 mg/L (Abbildung 21).

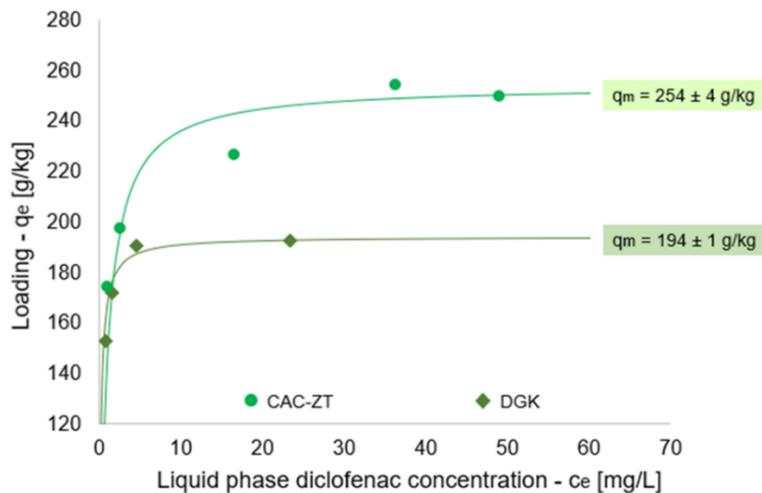


Abbildung 20: Adsorptionsisothermen von CAC-ZT und DGK bei einer Diclofenac-Konzentration von 60 mg/L

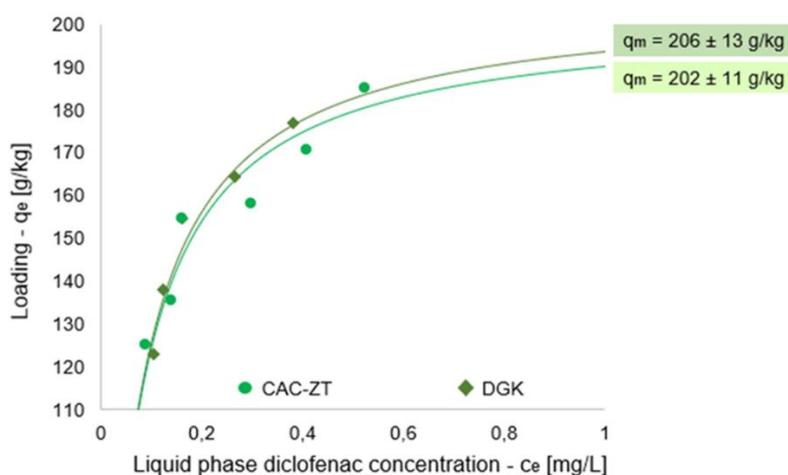


Abbildung 21: Adsorptionsisotherme von frischer CAC-ZT und DGK bei einer Diclofenac-Konzentration von 1 mg/L

Während bei größeren Konzentrationen an Diclofenac (Abbildung 20) bei der Auswertung nach Langmuir die Adsorptionsisotherme für DGK deutlich schneller ein Plateau erreicht als die für CAC-ZT und entsprechend die maximale Beladung q_m von DGK nur 74 % im Vergleich zur CAC-ZT beträgt, ist das Adsorptionsverhalten der beiden Aktivkohlen für kleinere Konzentrationen (Abbildung 21) annähernd gleich. Allerdings wird darauf hingewiesen, dass einige Messpunkte bei den Versuchen mit 60 mg/L Diclofenac nicht auswertbar waren, so dass die Langmuir-Extrapolation eher eine Abschätzung als eine präzise Berechnung der Maximalbeladung erlaubt.

6.3.7.4 Adsorptionsverhalten und Regenerierbarkeit von DGK und CAC-ZT mit realem Abwasser

Adsorptionsverhalten von CAC-ZT im Spurenstoffkonzentrationsbereich mit dem Ablauf der Vorklärung

Auch mit dem Ablauf der Vorklärung der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen wurden Adsorptionsversuche bei realistischen Spurenstoffkonzentrationen für Diclofenac ($5,25 \mu\text{g/L}$) durchgeführt. Die Vorklärung wurde für die Versuche ausgewählt, da dort die Konzentration an organischen Verschmutzungen relativ hoch ist und schnelle Effekte zu erwarten waren. Wird die Organik adsorbiert, kann es unter Umständen dazu kommen, dass Spurenstoffe schlechter oder gar nicht mehr adsorbiert werden, da die Adsorptionsplätze schon belegt sind. Dieses Phänomen nennt man *konkurrierende Adsorption*. Es wurden Versuche mit regenerierten und reaktivierten Aktivkohlen (CAC-ZT und DGK) durchgeführt, um zu prüfen, ob die thermische Behandlung generell und im Speziellen die abweichenden Temperaturen einen Effekt auf die Adsorption im Spurenstoffkonzentrationsbereich haben.

Allerdings gestaltete sich die Labormessung für die Adsorptionsisothermen in dem Spurenstoffkonzentrationsbereich mittels HPLC-MS extrem schwierig, da einige Messwerte außerhalb des Messbereichs lagen und die Ergebnisse von Stichproben, die an ein zusätzliches Labor weitergeleitet wurden, um den Faktor zwei von den ursprünglichen Ergebnissen abwichen. Eine weitere Ursache wird in einer möglicherweise veränderten Adsorptionskinetik vermutet, bei der der Adsorptionserfolg eher von dem Antransport der Diclofenac-Moleküle als von der Diffusion abhängt, so dass bei der geringen Zugabe von Aktivkohle sich untypische Messwerte ergeben. Teils sinkt die Beladung sogar mit höherer Konzentrationen an Aktivkohle. Aus diesen Gründen ließen sich die Messwerte in Abbildung 22 nicht auswerten.

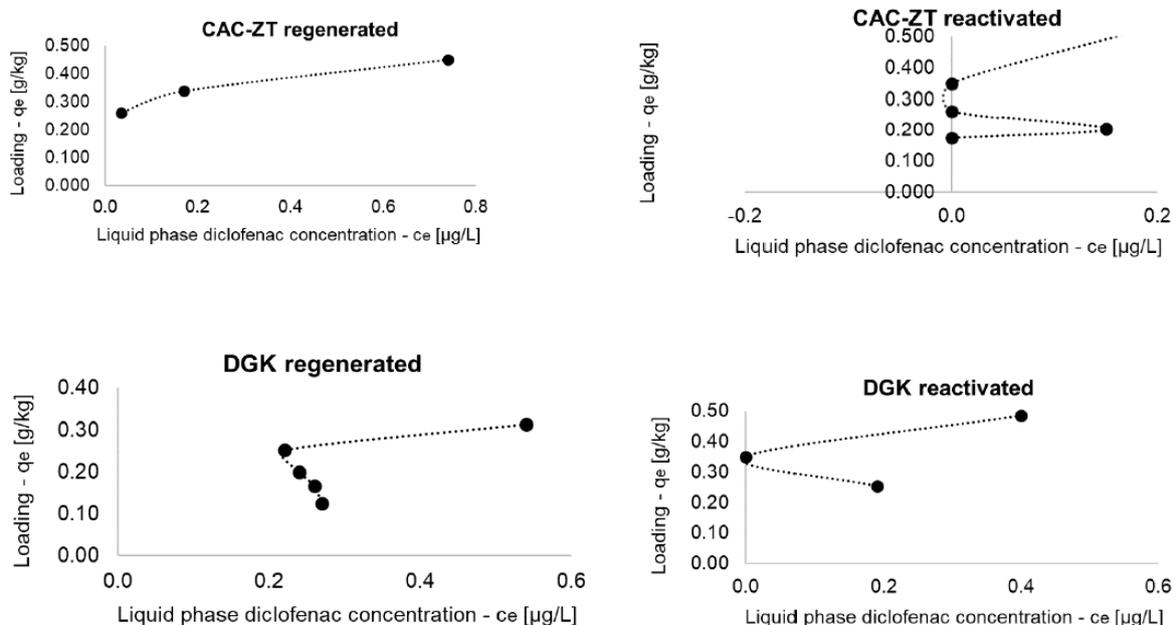


Abbildung 22: Adsorptionsversuche mit verschiedenen Aktivkohlen $c(\text{DCF}) = 5 \mu\text{g/L}$

Voruntersuchungen zur Regeneration von DGK

Der Kläranlagenablauf enthält neben Spurenstoffen auch gelöste und ungelöste organische Substanzen, die ebenfalls an der Aktivkohle adsorbieren. Geprüft werden sollte deshalb, wie

gut sich die adsorbierte Organik wieder von der Aktivkohle entfernen lässt. Die Menge an Organik im Kläranlagenablauf wird im Kläranlagenbetrieb durch die Parameter CSB bzw. DOC/TOC angegeben.

Es galt die Hypothese zu überprüfen, dass es ausreicht, die organischen Komponenten bei moderaten Temperaturen zu entfernen, um die anfängliche Adsorptionseffektivität für Spurenstoffe wieder zu erreichen

Im Labormaßstab wurden zur Untersuchung dieser Hypothese orientierende Regenerationsexperimente durchgeführt, um zu prüfen, ob organische Komponenten (CSB) bereits bei 450 °C desorbiert werden können. Diese Temperatur ist maximal zulässig, wenn handelsübliche Materialien für den EFSA-Reaktorbau (emailierter Stahl) verwendet werden sollen. Bei einer räumlichen Trennung der Adsorption und Desorption können auch höhere Temperaturen eingestellt werden, da die Aktivkohlen in getrockneter Form in Reaktoren aus herkömmlichem Ofenmaterial (Schamott) regeneriert werden können.

Die Regenerationsversuche sollten die Hypothese empirisch überprüfen und wurden aufgrund der guten Verfügbarkeit und der gleichbleibenden Qualität mit der granulierten Aktivkohle DGK 8/30 von CarboTech durchgeführt. Sie verliefen wie folgt:

(1) Aktivkohle wurde in einem Schüttelversuch (1h in Ablaufwasser aus der Vorklärung) mit CSB (= Organik) „beladen“.

(2) Einmal vor Zugabe der Aktivkohle und noch einmal nach Beendigung des Schüttelversuchs wurde der CSB im Ablaufwasser bestimmt. Hieraus ergab sich eine Differenz, die der CSB-Beladung der Aktivkohle entspricht.

(3) Anschließend wurde die Aktivkohle bei 450 °C unter Stickstoff in einem Rohrofen regeneriert und danach erneut die Schritte (1) und (2) durchgeführt. Bei einer ähnlich großen CSB-Differenz kann von einer gelungenen Regeneration ausgegangen werden (Tabelle 11, eingekreist).

Tabelle 11: Beispielhafte Ergebnisse eines Regenerationsversuchs mit DGK8/30 – Adsorptionsfähigkeit (Doppelbestimmung: B1 und B2)

Versuch vom 15.5.2019 (beladen); Doppelversuch	filtriert
CSB im Ablauf Vorklärung vor Schüttelversuch	98 mg/l
Schüttelversuche 2h mit 2,5 g DGK8 beladen in Ablauf Vorklärung	
CSB nach Entfernung von beladener DGK8 [B1]	62 mg/l
CSB nach Entfernung von beladener DGK8 [B2]	67 mg/l
CSB auf beladener DGK8 [dB1]	36 mg/l
CSB auf beladener DGK8 [dB2]	31 mg/l
Regeneration mit N ₂ bei 400°C für 1h	
CSB im Ablauf Vorklärung vor Schüttelversuch	102 mg/l
CSB nach Entfernung von beladener DGK8 [B1]	71 mg/l
CSB nach Entfernung von beladener DGK8 [B2]	68 mg/l
CSB auf beladener DGK8 [dB1]	31 mg/l
CSB auf beladener DGK8 [dB2]	34 mg/l

6.3.8 Ergebnisse der SAXS-Messungen

Fraunhofer UMSICHT stellte der BAM ausgewählte Aktivkohlen (CAC-ZT und DGK) zum Screening mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) zur Verfügung. Diese Aktivkohlen wurden im Hinblick auf deren initiale Hohlraumstruktur, Veränderung der Porenstruktur infolge der Einlagerung in eine Schadstofflösung sowie auf die Effekte der elektrothermischen Regenerierbarkeit auf die Initialstruktur hin untersucht. Insbesondere wurden die Fähigkeit, Schadstoffe zu binden sowie die Regenerationsbedingungen betrachtet.

6.3.8.1 Bestimmung der Hohlraumstruktur

Die SAXS-Messungen an der im Projekt priorisierten CAC-ZT (M1: Charge 1) als Pellet wies zwei Porengrößen von einem Radius von 4,1 nm und einem Radius von 0,35 nm auf (Abbildung 23).

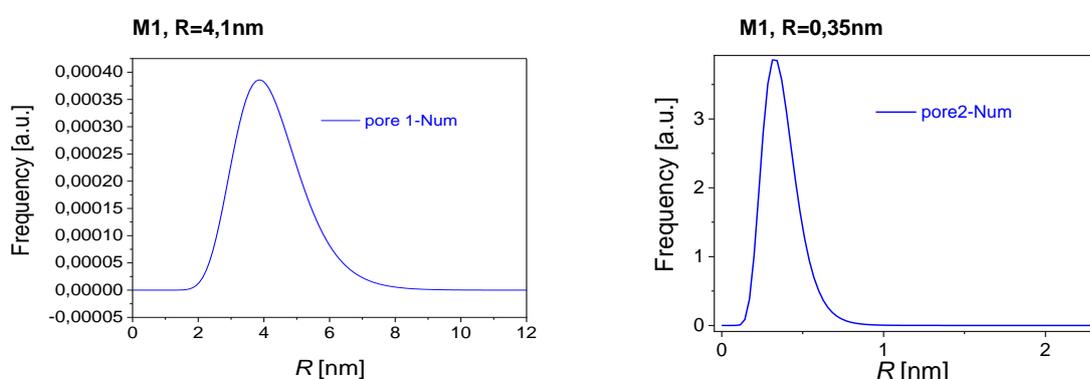


Abbildung 23: Streukurve von M 1-Pellet mit SASfit-Auswerte-Programm zahlengewichtet angepasst; Nachweis einer kleinen Anzahl von kleinen Poren mit $R=4,1$ nm und einer großen Anzahl von sehr kleinen Poren mit $R=0,35$ nm

Um sicherzustellen, dass die Messergebnisse vergleichbar zu den Adsorptionsversuchen sind, die gemahlene Aktivkohlen verwenden, wurden vergleichend von M1 ganze und gemahlene Pellets in der SAXS untersucht (Abbildung 24). Pellets und Pulver zeigten keine strukturellen Unterschiede.

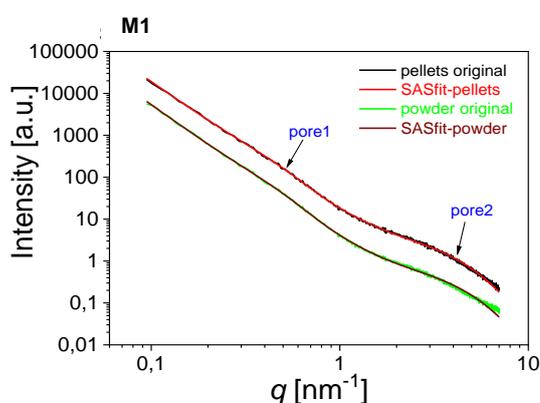


Abbildung 24: SAXS Kurven von M1-Pellets und M1-Pulver

Aktivkohlen auf Basis von Kokosnussschalen besitzen üblicherweise sehr kleine Poren, was auch die Messungen der DGK in der SAXS für Pellets und Pulver bestätigten. Die DGK zeigte eine Porengröße von $R=0,4$ nm (Abbildung 25).

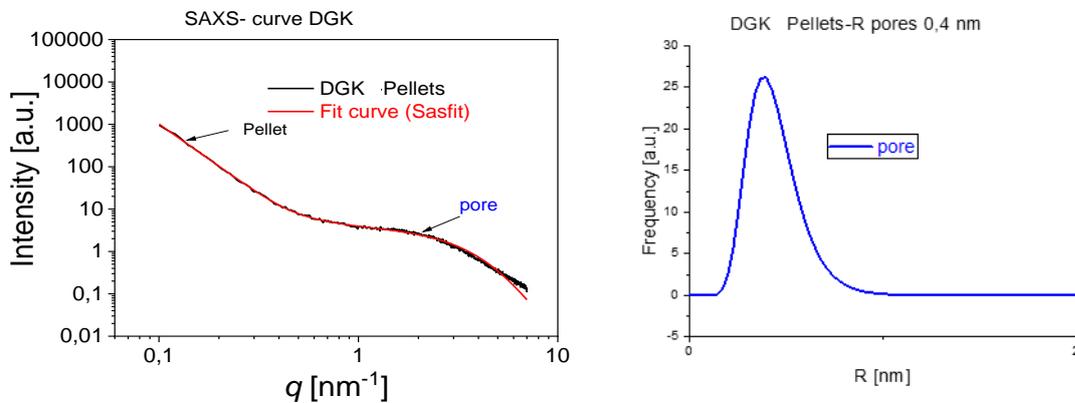


Abbildung 25: links: SAXS-Kurve und Modell-Streukurve mit SASfit zur Bestimmung der zahlengewichteten Größenverteilung der Poren der Aktivkohle DGK; rechts: Größenverteilung der Poren von DGK mit SASfit-Auswerte-Programm zahlengewichtet bestimmt; viele kleine Poren von $R=0,4$ nm wurden nachgewiesen

Nachfolgende Experimente zeigen die Adsorption verschiedener Schadstofflösungen in die Poren.

6.3.8.2 Veränderung der Hohlraumstruktur während des Kontakts zu Nanosilber- und Diclofenac-Lösungen

SAXS-Messungen der CAC-ZT in Lösungen aus Nanosilber, Diclofenac und Acesulfam

Zuerst wurden SAXS-Messungen an drei Chargen von CAC-ZT: M8, M9, M10 als Pellets und Pulver in funktionalisierter Nanosilberpartikellösung N008 als Referenzmaterial durchgeführt, um die Eignung des Messverfahrens zu prüfen.

Die Silber-Nanopartikel der Nanosilberlösung (N008) adsorbieren innerhalb von 3 Tagen komplett in den Hohlräumen der gemahlene Aktivkohlen. Im UV-VIS Spektrum ist dementsprechend eine Entfärbung des Überstandes sichtbar, was eine vollständige Adsorption des Nanosilbers bestätigt (Abbildung 26). Bei den Pellets ist bei dieser relativ kurzen Adsorptionsdauer nur bei M8 eine sichtbare Entfärbung des Überstandes zu erkennen. Der Überstand von M9 und M10 zeigt noch Silber-Nanopartikel N008 in der Schadstofflösung (Abbildung 27, Abbildung 28). Eine Adsorption in die Hohlräume der Pellets kann in der SAXS bei allen drei Proben nachgewiesen werden.

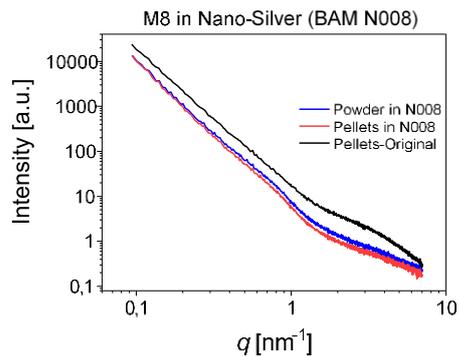


Abbildung 26: SAXS-Kurven von M8 in BAM N008, Nanosilberlösung adsorbiert komplett in die Poren der Pellets und des Pulvers

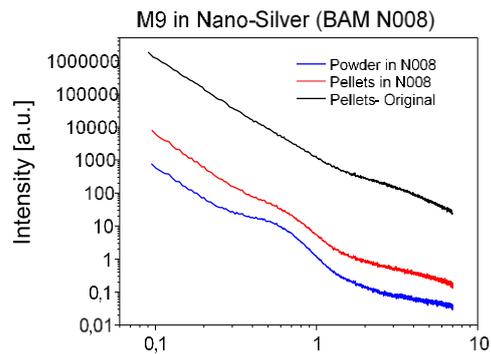


Abbildung 27: SAXS-Kurven von M9 in BAM N008, Nanosilberlösung adsorbiert komplett in die Poren des Pulvers

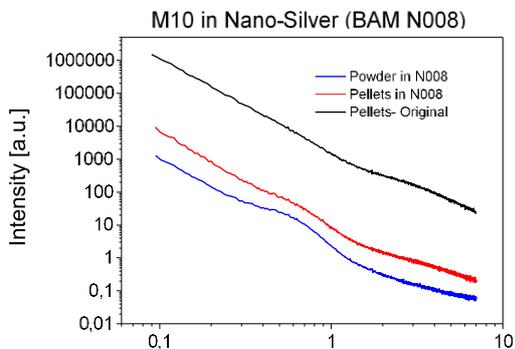


Abbildung 28: SAXS-Kurven von M10 in BAM N008, Nanosilberlösung adsorbiert komplett in die Poren des Pulvers

Nachdem sich die Eignung der SAXS-Analytik zur Bestimmung von Porenhohlräumen im Versuch mit dem Referenzmaterial gezeigt hat, wurden SAXS-Messungen an den Aktivkohlechargen M8 und M9 als Pellets und Pulver in Diclofenac-Lösung durchgeführt.

Diclofenac adsorbiert komplett nach einem Tag in die Hohlräume der gemahlene Aktivkohlen M8 und M9. M9-Pellets adsorbieren die Schadstofflösung komplett nach drei Tagen, die M8-Pellets zu 82 % (Abbildung 29, Abbildung 30).

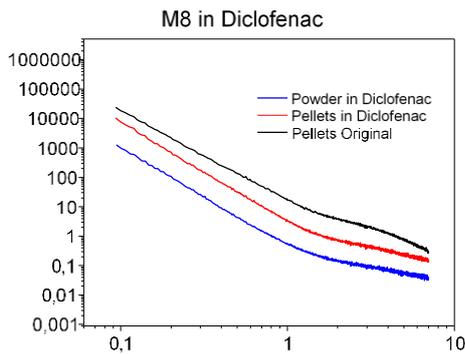


Abbildung 29: SAXS-Kurven von M8-Pellets und -Pulver in Diclofenac-Lösung; 100% Adsorption im Pulver nach 1 Tag; 82% Adsorption in die Pellets nach 3 Tagen

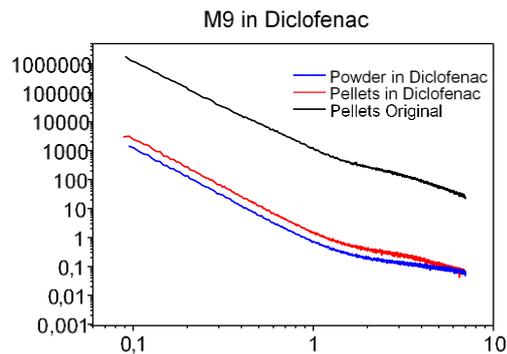


Abbildung 30: SAXS-Kurven von M9-Pellets und -Pulver in Diclofenac-Lösung; 100 % Adsorption im Pulver nach 1 Tag; 100 % Adsorption in die Pellets nach 3 Tagen

Die Lagerung von zwei M1-Pellets ($m \sim 0,1$ g) in der von Fraunhofer UMSICHT zur Verfügung gestellten Diclofenac-Lösung (60 mg/L) bei 23°C zeigte, dass Diclofenac den größten Teil der sehr kleinen Poren mit einem Radius von 0,35 nm verblockt (70 % weniger Poren), aber auch die größeren Poren mit einem Radius von 4,1 nm füllt (30 % weniger Poren, Abbildung 31). Diese Adsorption dauert bei den pulverisierten Aktivkohlen nur eine Stunde (Abbildung 32); bei den zwei Pellets sind nach 20 Stunden noch geringe Mengen an Diclofenac in der Schadstofflösung vorhanden und mit UV-VIS nachweisbar.

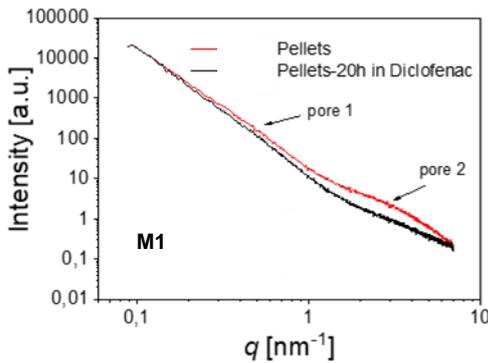


Abbildung 31: SAXS-Kurven von M1-Pellets original und in Diclofenac nach 20 h Lagerung

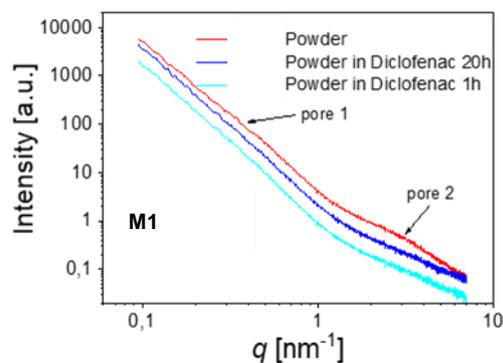


Abbildung 32: SAXS-Kurven von M1-Pulver original und in Diclofenac nach 1 h Lagerung

Als weiterer tendenziell schwer adsorbierbarer Spurenstoff wurde Acesulfam ausgewählt und die Veränderung der Hohlräume von M1-Pellets untersucht.

Nach 48 h bei 23 °C Lagerung von M1 in der Acesulfam-Lösung verblockt das Acesulfam vor allem die sehr kleinen Poren ($R = 0,35$ nm) und reduziert die Porenanzahl um 62 % und zu

einem geringeren Anteil die kleinen Poren ($R = 4,1 \text{ nm}$), einhergehend mit einer Reduktion der Porenanzahl um 10 % (Abbildung 33).

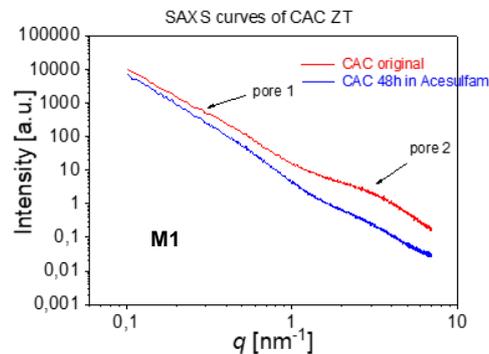


Abbildung 33: SAXS-Kurven der M1-Pellets original und in Acesulfam-Lösung nach 48 h Lagerung. Nachweis der Verblockung von 62 % der sehr kleinen Poren ($R = 0,35 \text{ nm}$) und 10 % der kleinen Poren ($R = 4,1 \text{ nm}$).

SAX-Messungen der DGK in Lösungen aus Diclofenac und Acesulfam

Für die Pilotversuche wurde mit der DGK eine kokosnussschalenstämmige Aktivkohle ausgewählt, deren Porenvolumen ebenfalls in SAXS-Messungen in Diclofenac untersucht wurde.

Nach 5 Stunden Lagerung bei 23 °C von $0,1 \text{ g}$ Pellets in der Diclofenac-Lösung konnte mit Hilfe der UV-VIS Messung eine vollständige Adsorption in den Pellets nachgewiesen werden. Die SAXS-Untersuchungen bestätigten dieses Erkenntnis. 88 % der Poren ($R = 0,4 \text{ nm}$) sind mit Diclofenac gefüllt (Abbildung 34).

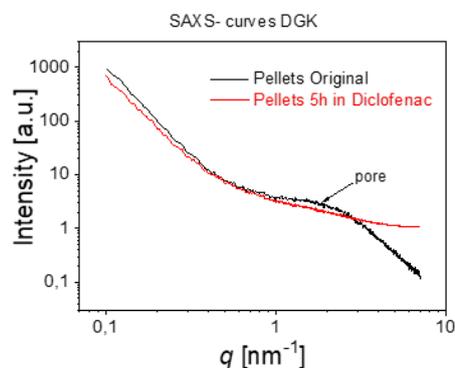


Abbildung 34: SAXS-Kurven von DGK original und 26 h in Diclofenac; 88 % der Poren ($R = 0,4 \text{ nm}$) sind gefüllt

Für die SAXS-Messungen der DGK in Acesulfam-Lösung, wurden $0,1 \text{ g}$ der Pellets 22 h in der Acesulfam-Lösung bei 23 °C gelagert. Mit der SAXS-Messung konnte nachgewiesen werden, dass 60 % der Poren mit der Acesulfam gefüllt sind. UV-VIS Messungen bestätigen dieses Ergebnis (Abbildung 35).

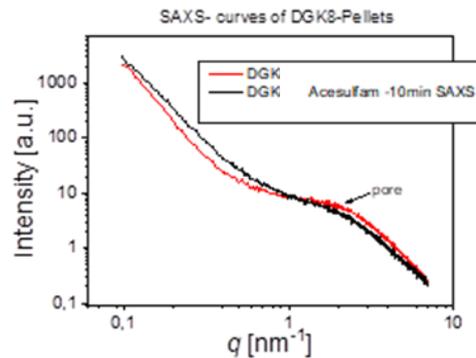


Abbildung 35: SAXS-Kurven von DGK original und 22 h in Acesulfam; 60% der Poren sind gefüllt

Inwiefern sich die konkurrierende Adsorption in organischen Lösungen auf die Effizienz der DGK auswirkt, wurde an SAXS-Messungen mit realen Abläufen aus der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen untersucht. Allerdings reichte die Adsorptionsdauer der DGK-Pellets in dem Kläranlagenablauf nicht aus, um mit der SAXS eine Veränderung des Hohlraumvolumens nachzuweisen. Es zeigte sich keine Adsorption in die Poren der Aktivkohlen (Abbildung 36).

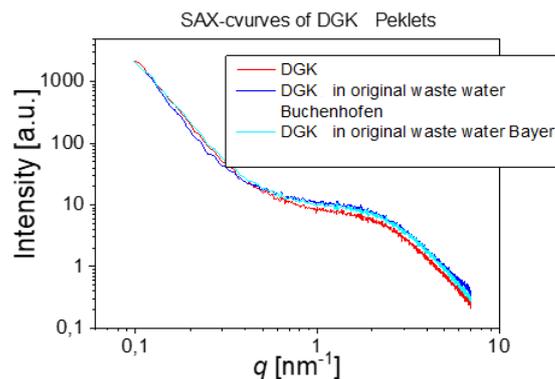


Abbildung 36: SAXS-Kurven der originalen und beladenen DGK-Pellets mit Schadstofflösungen aus den Klärwerken Buchenhofen und Bayer.

6.3.8.3 Elektrische Regenerierbarkeit der Initialstruktur der leitfähigen Aktivkohlen

M1 wurde bei 400 °C regeneriert bzw. bei 850 °C reaktiviert; Fraunhofer UMSICHT stellt der BAM jeweils Proben (PAK) für die SAXS Messungen zur Verfügung.

Trotz thermischer Behandlung betrug die Porenanzahl der sehr kleinen Poren ($R = 0,45 \text{ nm}$) nur noch 30 % nach der Regeneration und 33 % nach der Reaktivierung, die vergleichend zur Regeneration betrachtet wurde. Außerdem vergrößern sich die sehr kleinen Poren von $R = 0,35 \text{ nm}$ auf $0,45 \text{ nm}$. Die Anzahl der kleinen Poren ($R = 4,1 \text{ nm}$) bleibt unverändert. Es macht nur einen sehr geringen Unterschied, ob bei 400 °C regeneriert oder bei 850°C reaktiviert wird. Trotzdem zeigen die Adsorptionsversuche (nächstfolgender Abschnitt), dass sich die Adsorptionsfähigkeit nach der thermischen Behandlung nicht verschlechtert. Möglicherweise reicht das freie Porenvolumen für die Adsorption von Diclofenac noch aus, zumal sich die Porengröße der sehr kleinen Poren um 28 % vergrößert hat, was einer Zunahme des Porenvolumens (Annahme: Kugel) um den Faktor 2,1 bedeutet.

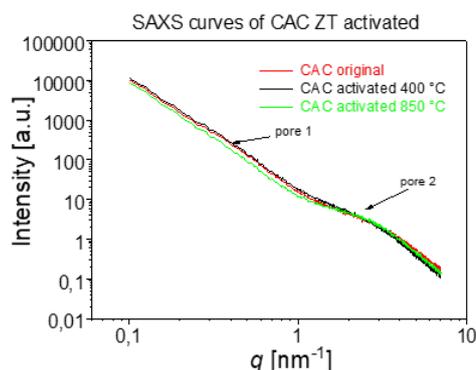


Abbildung 37: SAXS-Kurven der originalen und bei 400 °C regenerierten und bei 850 °C reaktivierten pulverisierten M1

Das Verfahren der Röntgenkleinwinkelstreuung hat sich als einzigartig in der Materialcharakterisierung von Aktivkohlen herausgestellt, da es direkt die Porenstruktur analysiert und auch zwischen den verschiedenen Porengrößen unterscheiden kann. Die Erkenntnisse zur Morphologie der Adsorbentien erlauben die Entwicklung maßgeschneiderter Adsorptionsverfahren in Abhängigkeit der zu entfernenden Komponenten und die Steuerung der thermischen Regeneration.

Tabelle 12 fasst die Ergebnisse der SAXS-Messungen von CAC-ZT (M1) und DGK zusammen. Alle Messungen zeigen für die CAC-ZT eine mindestens doppelt so hohe Abnahme der Porenanzahl in den sehr kleinen im Vergleich zu den kleinen Poren. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Fläche der sehr kleinen Poren nur 0,7 % der kleinen Poren entspricht und sie sich deshalb viel schneller füllen.

Bei der Methodenentwicklung zur thermischen Behandlung müssen zukünftig Temperaturen und Verweilzeiten im Ofen so gewählt werden, dass sie auch eine Diffusion der Desorptionsprodukte aus den kleinsten Poren erlauben. Da die Ergebnisse aus den Adsorptionsversuchen im Gegensatz zu den Untersuchungen mit der SAXS vor und nach thermischer Behandlung auf ein freies Porenvolumen hindeuten, wäre eine weitere SAXS-Messung empfehlenswert, um die Ergebnisse zu überprüfen.

Tabelle 12: Zusammenfassung der morphologischen Untersuchung von CAC-ZT (M1) und DGK mittels SAXS (DCF: Diclofenac, ACS: Acesulfam)

	M1-PAK	M1-Pellet	DGK-Pellet
Porengröße	4,1 nm, 0,35 nm	4,1 nm, 0,35 nm	0,4 nm
Adsorption in DCF-Lösung	100 % nach 1h	≈100 % nach 20h	100 % nach 5 h
Reduktion der Porenanzahl in DCF-Lösung	4,1 nm: 30 % 0,35 nm: 70 %	4,1 nm: 30 % 0,35 nm: 70 %	88 %
Reduktion der Porenanzahl in ACS-Lösung		4,1 nm: 10 % (nach 48h) 0,35 nm: 62 % (nach 48h)	60 % (nach 22h)
Porenanzahl nach			
- Regeneration (400 °C)	4,1 nm: 100 %; 0,35 nm: 30 %		
- Reaktivierung (850 °C)	4,1 nm: 100 %, 0,35 nm: 33 %		

6.4 Stoffstromanalyse

In einem iterativen Prozess über den Projektverlauf hinweg wurde von inter 3 eine Sach- und Energiebilanz mit einer Stoffstromanalyse in Anlehnung an die DIN 14040 „Umweltmanagement-Ökobilanz“ für die untersuchten Aktivkohleverfahren ausgearbeitet und visualisiert. Dabei wurden die bereits erarbeiteten Daten zu den Produktionsketten von Aktivkohle (Abschnitt 6.2) mit entsprechenden Daten für die CAC-ZT und der Anwendung und Regeneration von Aktivkohle ergänzt. Somit konnten Aspekte für die Installation und den Betrieb der Verfahren in einem definierten räumlichen Bewertungsrahmen mit normierten Kennwerten in einer Abbildung dargestellt werden.

Auf Grundlage der Labortätigkeiten zur Herstellung der CAC-ZT konnte definiert werden, dass Graphit als leitendes Material in die Komposit-Aktivkohle eingebracht wird. Da für die Produktion von CAC-ZT etwa 20 % Graphit zugesetzt werden müssen, verschlechtert sich die Ressourcenbilanz etwas (Abschnitt 6.2). Natürliches Graphit wird bergbautechnisch größtenteils in China (70 %), gefolgt vom Kongo, Brasilien und Kanada gewonnen (die geopolitische Abhängigkeit ist also vorhanden). Außerdem ist Graphit als Bestandteil moderner Batteriezellenproduktion und Maschinenteknik in Zeiten der Energie- und Mobilitätswende gefragt (Konkurrenznutzung)⁴⁰. Als Bindemittel wird zuckerstämmige Palatinose und Dicksaft, ein Nebenprodukt aus der heimischen Zuckerindustrie eingesetzt, was aus Ressourcensicht als unkritisch beurteilt wird.

In der Stoffstromanalyse wurden außerdem Mengenbilanzen für den Einsatz konventioneller GAK Verfahren mit externer Reaktivierung sowie mehrerer Varianten der innovativen Zero-Trace GAK Verfahren mit on-site Regeneration abgebildet (Verfahrensvarianten werden in Abschnitt 6.7.2 eingeführt).

Mit den gesammelten Informationen konnte die Stoffstromanalyse als Sankey-Diagramm in Abbildung 38 erstellt werden. Die Stoffstromanalyse bildet eine wesentliche Grundlage für die inhaltliche Ausgestaltung der Delphi-Befragung (Abschnitt 6.7.1) sowie der stoffstrombasierten Multikriterien-Analyse (Abschnitt 6.7.3). Im oberen Bereich der Abbildung konnten dafür bereits Bewertungskriterien für die 4. Reinigungsstufe in vier Hauptgruppen verortet werden.

⁴⁰ Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) (2014): Graphit, Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe

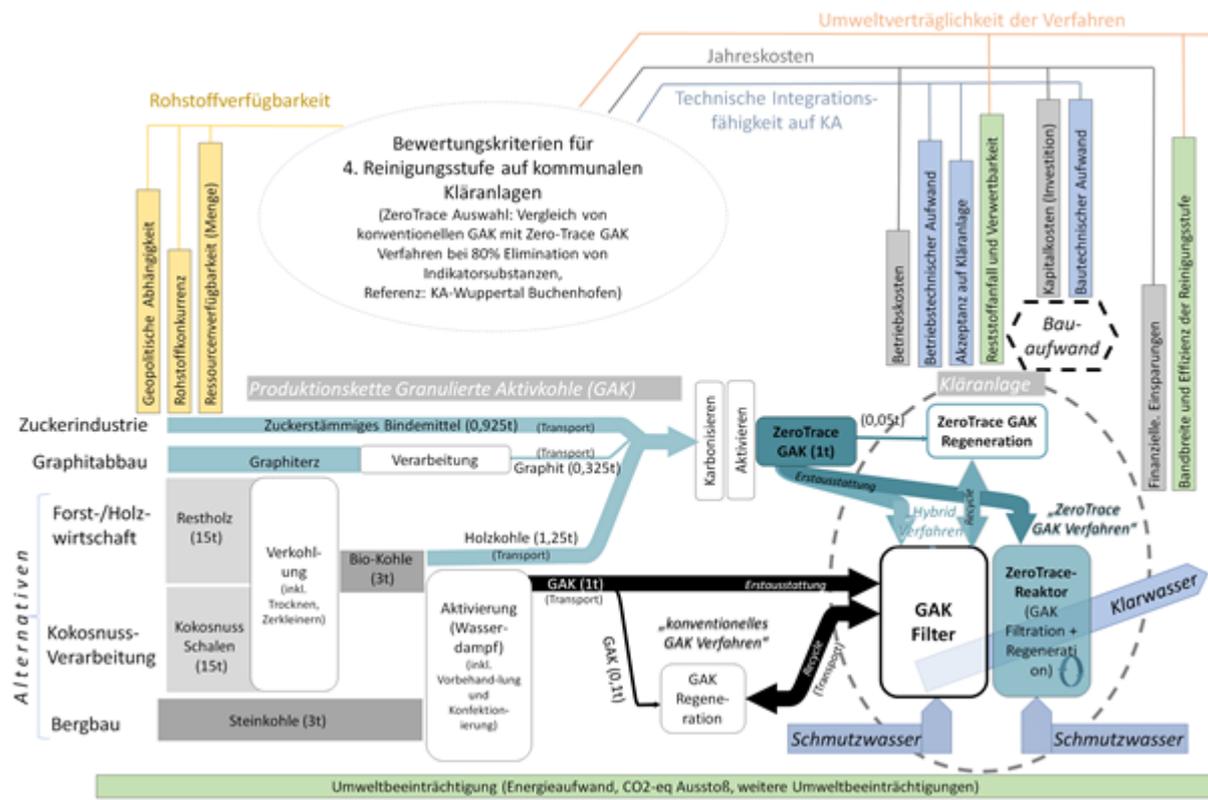


Abbildung 38: Stoffstromanalyse der untersuchten Aktivkohlematerialien und Verfahren, inklusive der Verortung von Kriteriengruppen für die multikriterielle Bewertung.

6.5 Labor- und Technikumsversuche

6.5.1 Säulenversuchsteststand

6.5.1.1 Aufbau des Säulenversuchsteststands

Die Säulenversuchsanlage diente dem Test und der Beladung einer klassischen Aktivkohle unter kontinuierlichen Bedingungen. Für die Beladung wurde dabei in aufeinanderfolgenden Versuchen die übliche Diclofenac-Lösung eingesetzt. Die Anlage besteht aus vier unabhängigen, parallelen Säulen. Fotos der Anlage sind in Abbildung 39 von vorne und der Rückseite dargestellt. Abbildung 40 zeigt den schematischen Aufbau für einen Säulenteststand.

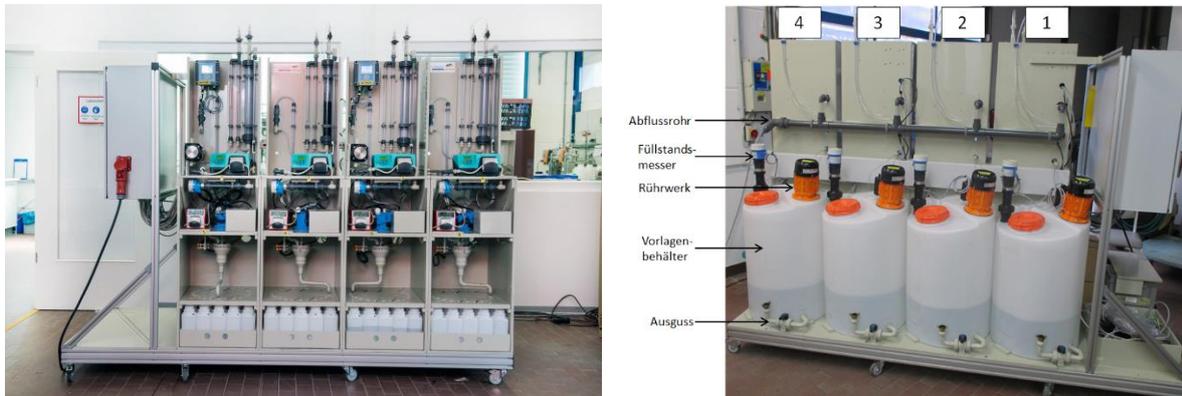


Abbildung 39: Fotografie der Säulenversuchsanlage (links: Vorderansicht, rechts: Rückansicht)

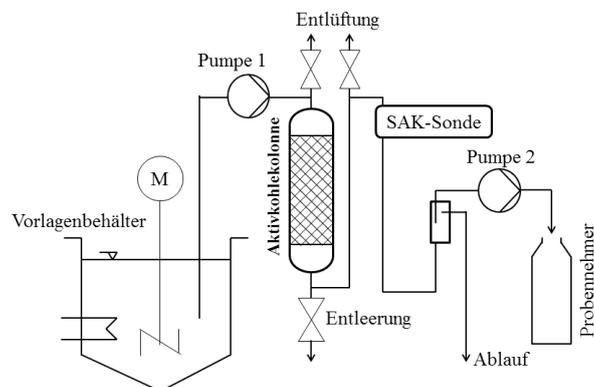


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Säulenversuchsanlage

Der Teststand ist voll automatisiert und besteht aus jeweils einem gerührten und beheizbaren Vorlagenbehälter mit einem Fassungsvermögen von 200 L, ausgestattet mit einer Mindestfüllstandserfassung. Von diesem wird mittels der Pumpe 1 ein Volumenstrom von 30 ml/min zur Aktivkohlesäule ($Fläche\ AF = 15,2\ cm^2$, $Bettvolumen\ V_F = 150\ ml$, $Betthöhe\ h_F = 100\ mm$) gefördert. Die Filtergeschwindigkeit betrug 20 mm/min. Zwischen der Pumpe 1 und der Säule wird die Temperatur und der Druck des Rohwassers erfasst. Zur Einstellung eines definierten Überstands und zur Entleerung der Säule wurde eine Entlüftung eingebaut. Die Säulen werden von oben nach unten durchströmt.

Im Ablauf der Säulen 1 und 3 ist eine SAK-Sonde zur Erfassung des SAK₂₅₄-Wertes⁴¹ eingebaut. Ebenfalls kann auf dieser Strecke durch Pumpe 2 ein Teilstrom zu einem Probenehmer in zeitlich festzulegenden Intervallen auf 24 einzelne Probenflaschen verteilt werden kann. Die Anlage ist mittels einer zentralen Steuereinheit zu bedienen. Auf dieser werden die Messwerte für Temperatur, Druck und SAK₂₅₄ aufgezeichnet.

6.5.1.2 Durchführung der Säulenversuche

Vergleichend zu den Adsorptionsversuchen mit der DGK bei UMSICHT wurde die bei Enviro-Chemie etablierte Aktivkohle Envisorp 30 mit den beiden Referenzlösungen Diclofenac und Acesulfam mit jeweils einer Konzentration von 0,06 g/L beaufschlagt, um den Einfluss der Modells-substanzen auf das Adsorptionsverhalten zu beschreiben. Diese granuliert Aktivkohle ist aus Steinkohle hergestellt. Die Iodzahl wurde mit 1000 ± 50 mg/g bestimmt.

Für die Adsorptionsversuche wurde diese Aktivkohle über einen 125 µm Sieb mit VE-Wasser gewaschen um den Staubanteil zu entfernen. Anschließend wurde die Aktivkohle im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Für jeden Versuch wurde eine definierte Menge von 85 g absolut trockener, gewaschener GAK eingewogen und mindestens 48 Stunden in VE-Wasser gewässert, um eine möglichst vollständige Sättigung aller Poren zu gewährleisten. Diese so vorbereitete GAK wurde dann in die Säulen überführt und dort mit VE-Wasser 24 Stunden gespült. Dieser Zeitraum erwies sich als ausreichend, damit im Ablauf keine Veränderung der Leitfähigkeit oder des pH-Werts mehr nachweisbar war.

Für jeden Säulenversuch wurden 200 L der entsprechenden Wassermatrix in den Vorlagentanks vorbereitet. Für die Versuche mit den Modells-substanzen Diclofenac und Acesulfam wurden diese anschließend in das VE-Wasser eingemischt. Die Testlösungen wurden bei 30 °C konstant gehalten.

Für die Konzentrationsbestimmung der Inhaltsstoffe der Testlösung wurde in der SAK-Messung ein messtechnisches Prinzip gewählt, das eine automatisierte Erfassung der Konzentrationen erlaubt und eine lineare Abhängigkeit zu den Testsubstanzen besitzt.

Tabelle 13 fasst die aus den Säulenversuchen ermittelten Kennzahlen für die Modells-substanzen Diclofenac und Acesulfam in VE-Wasser mit Envisorp 30 als Adsorber zusammen.

⁴¹ SAK₂₅₄: (Spektraler) Absorbtionskoeffizient (SAK): Lichtschwächung, die ein Wasser bei einer Schichtdicke von 1 m bei 254 nm Wellenlänge hat. Die Ergebnisse korrelieren mit der organischen Belastung des Wassers

Tabelle 13: Kenndaten der Durchbruchskurve gemäß des Massentransfermodells mit Modellsubstanzen an Envisorp 30 in VE-Wasser (Abschnitt 4.5)

	Säulenversuch 1	Säulenversuch 2
Adsorbens	Envisorp 30	Envisorp 30
Adsorptiv	Diclofenac 0,06 g/L	Acesulfam 0,06 g/L
BV bei t _{0,5}	87	64
BV bei t _{0,15}	137	78
BV bei t _{0,85}	875	266
q(adsorbiert) [mg/g]	64	9
BV bei t _{ST}	413	141
c/c ₀ (t _{ST})*	0,57	0,66

*Verhältnis innerpartikulärer Diffusion zur Filmdiffusion

6.5.1.3 Ergebnisse der Säulenversuche

Tabelle 13 zeigt, dass in beiden Versuchen, Säulenversuch SV1 und SV2, das Aktivkohlebett zunächst ohne Durchbruch (< 5 %) der Modellsubstanzen durchströmt wird. Diclofenac durchströmt das Bett 23-mal häufiger als Acesulfam, bevor ein Durchbruch messbar wird. Höhere durchflossene Bettvolumina können ebenfalls für den 15 %, den 85 % und die stöchiometrische Zeit bis zum Modellsubstanzdurchbruch festgestellt werden. Insgesamt wird 64 mg Diclofenac pro Gramm Aktivkohle adsorbiert, wohingegen bei Acesulfam als Modellsubstanz nur 9 mg/g durch die Aktivkohle entfernt wird. Die erzielten Beladungen der Modellsubstanzen decken sich mit Ergebnissen aus anderen Studien, welche Diclofenac (Rigobello, 2013)⁴² bzw. Acesulfam (Scheurer, 2010)⁴³ hinsichtlich der Adsorption an Aktivkohle untersucht haben.

Eine deutlich bessere Adsorptionsfähigkeit von Diclofenac als von Acesulfam entspricht den Erwartungen da DCF mit 52,2 Å² eine wesentliche kleinere polare Oberfläche als ACE (87,2 Å²) und daher eine größere Tendenz zur festen Phase hat, was zu einer höheren Beladung führt (NCBI, Acesulfame potassium, 2020⁴⁴; NCBI, Diclofenac sodium, 2020⁴⁵). Gleichzeitig besitzt DCF eine höhere molare Masse und eine größere räumliche Struktur gegenüber ACE. Zur Folge stellt sich an der Adsorbensoberfläche für DCF zunächst eine geringere Konzentration ein. Dies ergibt eine langsamer zunehmende Triebkraft für den innerpartikulären Transport mit der Poren- und Oberflächendiffusion und die finalen höheren Beladungen für DCF stellen sich später ein.

⁴² Rigobello, E. S. (2013). Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration. *Chemosphere*, S. 92.2, S. 184–191

⁴³ Scheurer, M. F.-J. (2010). Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners“. *Water research*, S. 44.12, S. 3573–3584

⁴⁴ NCBI, N. C. (14. 07 2020). Acesulfame potassium. Von <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11074431> abgerufen

⁴⁵ CBI, N. C. (14. 07 2020). Diclofenac sodium. Von <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5018304#section=Information-Sources> abgerufen

6.5.2 EFSA-Laborreaktor

6.5.2.1 Aufbau des EFSA-Laborreaktors

Verfahrenstechnischer und mechanischer Aufbau

Das ursprüngliche Konzept der EFSA sah eine Anlage mit zwei Betriebszuständen vor: Über einen sehr langen Zeitraum werden Abwässer zur Elimination der Spurenstoffe durch die Anlage geleitet und dann erfolgt ein kurzer Regenerationsschritt durch eine starke elektrische Aufheizung. Deshalb werden an das Wandmaterial einer EFSA Anlage sehr unterschiedliche Anforderungen gestellt, die die Auswahl stark einschränken:

- elektrisch nicht leitfähig
- wasserfest und korrosionsbeständig
- hochtemperaturbeständig (900°C)

Für die Anlage im Labormaßstab wurde Quarzglas als Material gewählt, das alle Anforderungen gut erfüllt. Dies ist für eine Anlage im Großmaßstab jedoch nicht geeignet. Als Alternativen wurden emaillierte Stahlbehälter ermittelt, die in chemischen Anlagen Stand der Technik sind – allerdings nur bis ca. 400°C einsetzbar sind. Theoretisch untersucht wurden auch Varianten, in denen nur ein Teil der Aktivkohle geheizt und die umgebende Aktivkohle als Isolationsmaterial verwendet wird (s.u.). Alternativ wurde ein anderes Anlagenkonzept entwickelt, in dem Adsorption und Regeneration in zwei verschiedenen Anlagen durchgeführt werden (Abschnitt 6.5.3).

Um bei der Laboranlage Randeffekte zu vermeiden und eine gute Skalierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, ist ein gewisser Mindestquerschnitt und eine gewisse Höhe (d.h. Lauflänge des Fluids im Reaktor) einzuhalten: Der Durchmesser sollte mindestens zehnmal so groß wie die Pelletabmessungen und die Lauflänge fünfmal so groß wie der Durchmesser sein. Gewählt wurde deshalb ein Durchmesser von 100 mm (ausgehend von einer maximalen Pelletlänge von 10 mm) und eine Lauflänge von 500 mm. Hiermit ergibt sich ein Volumen von vier Litern. Im Laufe des Projekts zeigte sich jedoch, dass die ausreichende Bereitstellung von beladener Aktivkohle in diesen Mengen nicht gewährleistet werden konnte.

Über der Höhe des Reaktors sind fünf Stützen für Messstellen vorgesehen, an denen die Temperatur und die elektrische Spannung im Bett gemessen werden können. Abbildung 41 zeigt den Aufbau des Reaktors und Abbildung 42 zeigt den fertigen EFSA-Reaktor an seinen endgültigen Betriebsort im physikalischen Labor von Fraunhofer UMSICHT.

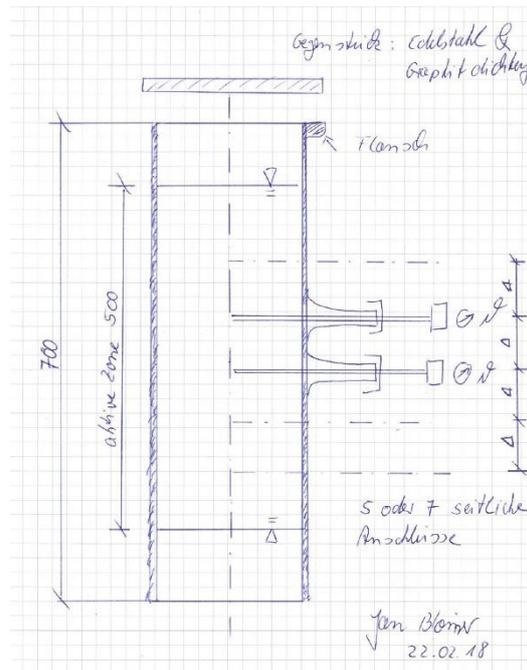


Abbildung 41: EFSA Reaktor



Abbildung 42: Aufbau des ESFA-Reaktors

Elektrischer und messtechnischer Aufbau

Maßgeblich für die elektrische Auslegung des Reaktors ist der elektrische Widerstand der Schüttung. Dieser Widerstand (bzw. die Leitfähigkeit) ist nicht leicht zu bestimmen, da er vom Einfüllvorgang und vom aktuellen Anpressdruck abhängt. Abbildung 12 zeigt Leitfähigkeiten bei hohem Anpressdruck und im wieder entlasteten Zustand. Je nach Aktivkohle macht dies den Faktor 3-4 aus. Der Effekt ist reversibel, d.h. bei der Belastung erfolgt weder eine Umordnung des Betts noch eine Zerstörung der Pellets.

Auch beim späteren Betrieb der Labor EFSA zeigte sich, dass die AK sorgfältig eingefüllt und verdichtet werden muss (s.u.), um eine ausreichende und gleichmäßige Leitfähigkeit der Schüttung sicherzustellen.

Die Netzteile liefern ihre Nennleistung nur bei einem ganz bestimmten Widerstand; bei höherem oder niedrigerem Widerstand greift die Strom- bzw. Spannungsbegrenzung des Netzteils und die Leistung sinkt. Der Leistungsbedarf des Reaktors wurde zu maximal 2000 W abgeschätzt und ein Netzteil: 3000 W – 20A – 150 V angeschafft. Abbildung 43 (links) zeigt die mögliche Heizleistung in Abhängigkeit vom Schüttungswiderstand; alle Zustände im dreieckigen Bereich unterhalb der beiden Linien sind möglich. Bei einem Widerstand von z. B. 1 Ohm ist die mögliche Heizleistung bereits auf ca. 400 W gefallen! Eingezeichnet ist der Betriebspunkt bei 400 °C mit der Aktivkohle DGK (blauer Punkt); dieser entspricht ca. 400 W el. Leistung. Beim weiteren Aufheizen sinkt der Widerstand des Betts; trotzdem sind noch Leistungsreserven vorhanden. Maximal erreichbar sind mit der aktuellen Aktivkohle ca. 720°C.

Abbildung 43 (rechts) zeigt die Charakteristik eines gleich starken, aber anders ausgelegten Netzteils.

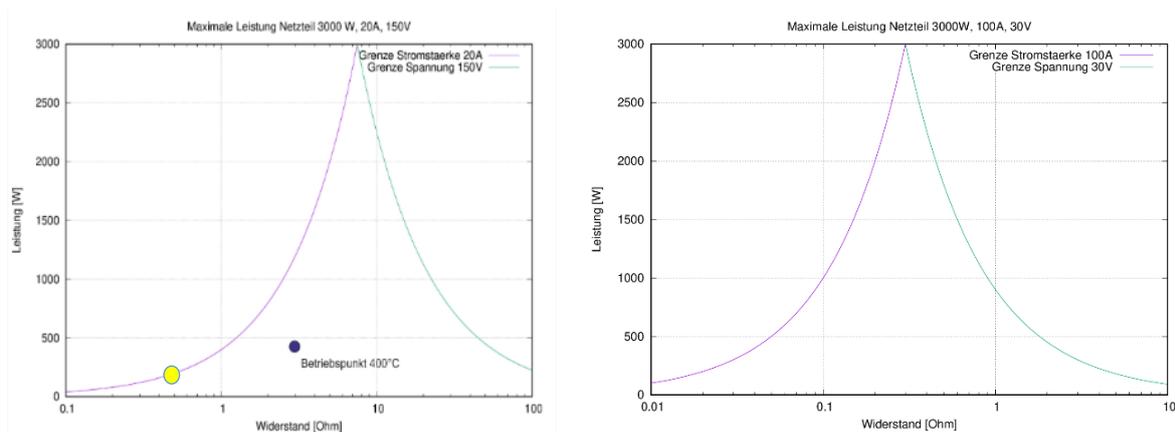


Abbildung 43: Leistung von Netzteilen in Abhängigkeit vom Schüttungswiderstand

Ein zusätzlicher Effekt ist, dass der Widerstand des Betts sich mit der Temperatur ändert; z.B. fällt er von ca. 13 Ohm (bei Raumtemperatur) auf 3-4 Ohm (bei 400 °C) (Abbildung 44; links) Der Effekt ist ebenfalls weitgehend reversibel: Beim Abkühlen steigt der Widerstand wieder, um beim Wiederaufheizen erneut zu fallen. Abbildung 44 (rechts) zeigt einen identischen Versuch mit derselben Aktivkohle: Der Anfangswiderstand unterscheidet sich deutlich bei unterschiedlichen Einfüllbedingungen.

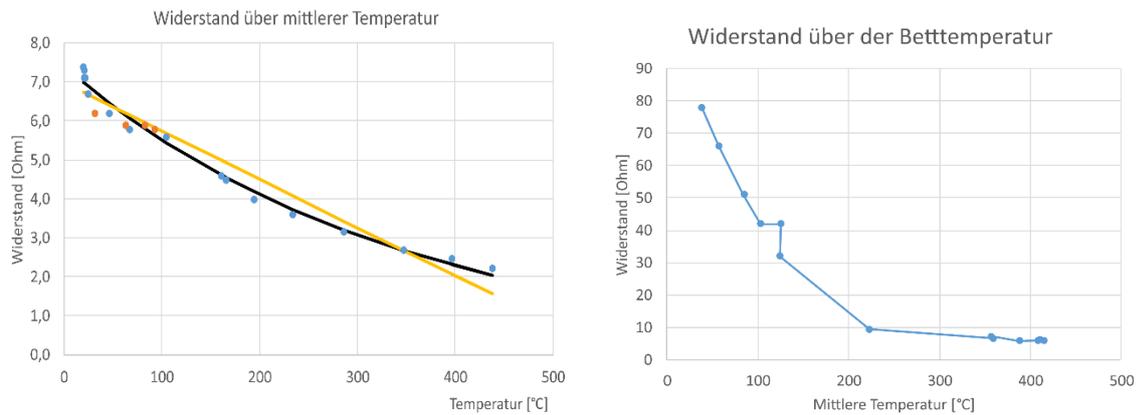


Abbildung 44: Elektrischer Widerstand über der Betttemperatur bei zwei unterschiedlichen Versuchen mit derselben Aktivkohle

Die Wichtigkeit des Einfüllvorgangs zeigt ebenfalls der nächste Versuch (Abbildung 45): Eine lose eingefüllte Schüttung weist einen Widerstand von 1000 Ohm auf und ist nicht heizbar. Zudem ist der Spannungsabfall nicht linear mit der Höhe, d.h. die Zonen sind unterschiedlich stark verdichtet. Dieses Bett wurde dann 3-mal durch „Stochern“ mit einem Draht nachverdichtet. Hierbei fiel der Widerstand bis auf 40 Ohm und der Spannungsabfall war linear. Die Schüttdichte stieg im Bett um ca. 10 % an. (Der Volumenverlust wurde durch weiteres Material ausgeglichen.) Ein Nachverdichten durch bloßen Druck auf die Oberseite des Betts hat demgegenüber keinerlei Effekt, da die Schüttung sich verspannt und nicht nachrutscht und verdichtet.

Versuche haben gezeigt, dass die Schüttungen rückspülbar sein müssen, da sie ansonsten sehr schnell mechanisch verstopfen (Abschnitt 6.6). Es bleibt zu prüfen, ob sich ein rückgespültes Bett selbstständig so gut setzt, dass eine ausreichende Leitfähigkeit gegeben ist.

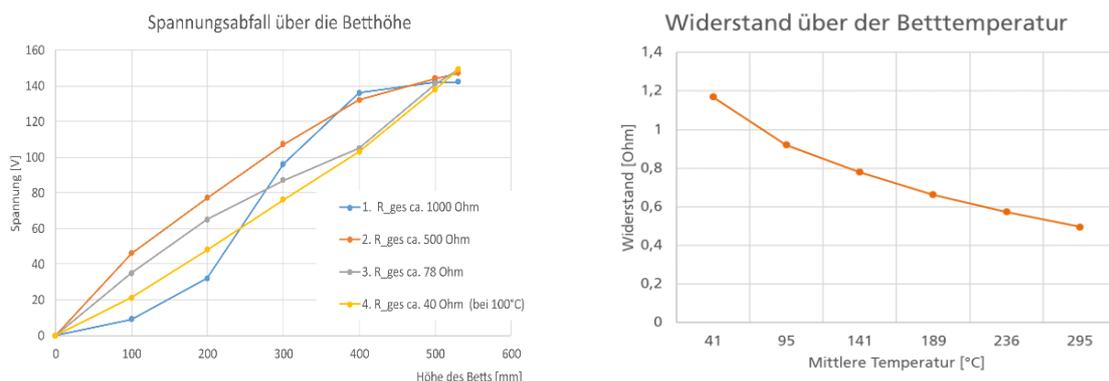


Abbildung 45: Spannungsabfall über der Schüttung

Abbildung 46: Widerstand der Schüttung aus CAC-ZT Aktivkohle

Die Temperaturen entlang des Reaktors werden mit fünf Thermoelementen gemessen. Da diese elektrisch leitfähig sind, können sie nur quer zum Stromfluss eingebaut werden, weil sie sonst Kurzschlüsse verursachen. Ein Vorteil ist, dass man an den Thermoelementen, die elektrische Spannung im Bett abgreifen kann und so kontrollieren kann, ob das Bett gleichmäßig verdichtet wurde (Abbildung 45).

Eines der Thermoelemente – normalerweise das mittlere – dient als Sensor für den PID Regler. Das beschaffte Netzteil hat einen Reglereingang, so dass das Netzteil direkt die erforderliche Leistung abgeben kann und keine externe Leistungselektronik nötig ist.

Wasserseitiger Aufbau

Ursprünglich war geplant, die Beladung der Aktivkohlen auch in dem EFSA Reaktor durchzuführen, wie es im späteren Betrieb vorgesehen war. Dies wurde während des Projekts jedoch nicht umgesetzt. Es zeigte sich, dass die Beladung jeweils viele Wochen in Anspruch genommen hätte, um dann *eine* Regeneration durchführen zu können. Deshalb wurden die Aktivkohlen extern beladen – entweder unter Realbedingungen in der Kläranlage Buchenhofen oder unter Laborbedingungen.

Die EFSA ist für einen abwasserseitigen Einsatz prinzipiell geeignet – eine Aufrüstung mit Wasseranschlüssen ist vorbereitet und wäre problemlos möglich. Aufgrund des Verblockens von Festbettreaktoren sollte beim Betrieb mit realen Abwässern eine Rückspülmöglichkeit vorgesehen werden. Dies bedingt, dass die obere Elektrode flexibel angebracht wird, um dem Bett Raum zur Expansion während der Rückspülung zu geben.

Simulationsrechnungen

Die Wärmeverteilung sowohl am Einzelpellet als auch im gesamten Bett wurden durch Simulationsrechnungen in Comsol Multiphysics untersucht (Abbildung 47). Die Wärmeentwicklung in den Pellets erfolgt überwiegend an den Kontaktstellen, da hier die Stromdichte sehr hoch ist. Für die Simulation werden die Pellets als Quader dargestellt und die Kontaktstellen als kleine Aluminium-Quader mit sehr guter elektrischer. und Wärmeleitfähigkeit realisiert. Die Rechnungen wurden mit typischen Stoffkonstanten für Aktivkohle durchgeführt.

Für den Betrieb der EFSA bedeutet dies, dass die Aufheizung nicht zu schnell erfolgen sollte, da die lokalen Temperaturen wesentlich höher sein können, als die in der Schüttung angezeigten mittleren Temperaturen, um die Aktivkohle in den Kontaktstellen nicht zu beschädigen. Den Pellets muss genügend Zeit gegeben werden, um gleichmäßig durchzuwärmen und eine vollständige Regeneration erreichen zu können.

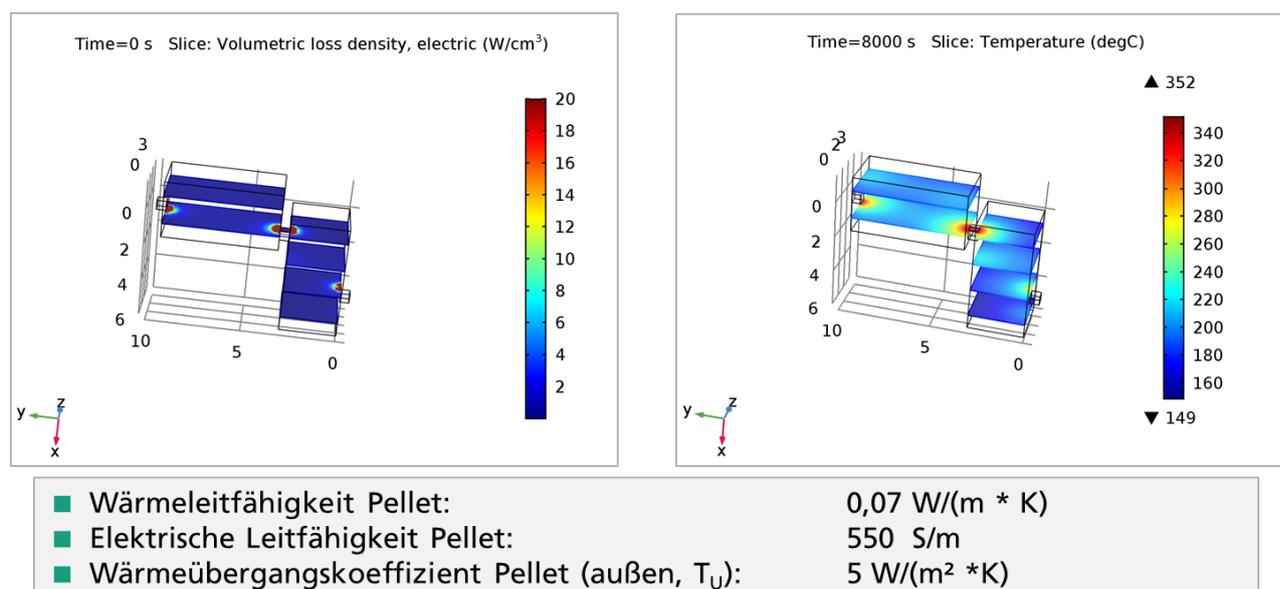


Abbildung 47: Leistungs- Temperaturverteilung zwischen zwei Aktivkohle-Pellets unter folgenden Annahmen: Konstanter Wärmeübergang an der Oberfläche keine Konvektion

Simulation der elektrischen Heizung in Adsorberbecken

Das EFSA Verfahren ist besonders vorteilhaft, wenn die Regeneration der Aktivkohle direkt in den Adsorberbecken stattfinden kann. Allerdings ist das Behältermaterial (in der Regel Beton) nicht für so hohe Temperaturen geeignet. Zudem wäre zu einer schnellen Regeneration eines kompletten Beckens, eine sehr hohe Leistung bereitzustellen.

Durch die erforderliche regelmäßige Rückspülung sind die Becken allerdings ohnehin nicht mehr geschichtet, sondern die enthaltene AK ist gut durchmischt. Deshalb wäre auch die Regeneration von Teilmengen der AK ausreichend, um einen stationären Zustand zu erreichen. Eine Verfahrensidee ist, Elektroden in einen Teilbereich des (abgelassenen) Beckens einzutauchen und diesen Bereich partiell aufzuheizen. Dies soll mittig in dem Becken erfolgen, um die gute Isolationsfähigkeit der Aktivkohle auszunutzen, damit die Betonwände thermisch nicht belastet werden. Eine am Boden des Reaktors liegende Sandschüttung würde die thermische Beanspruchung auf den Reaktorboden stark reduzieren. Abbildung 48 und Abbildung 49 zeigen die freigesetzte elektrische Leistung in dem Bett in der Aufsicht und Seitenansicht. Am Boden isoliert der elektrisch nichtleitende Sand gut. Auch die Seitenwände hinter den Elektroden sind gut abgeschirmt. Allerdings weicht an den offenen Seitenflächen das elektrische Feld zur Seite aus und führt auch dort zur Erwärmung. Dies führt auch zu einer Überhitzung der Elektrodenspitzen, da diese mehr Strom in das Bett abgeben als die glatten Flächen. Deshalb wurden verschiedene Elektrodenformen ausprobiert. Die gezeigte Erweiterung vermeidet die thermischen Spitzen.

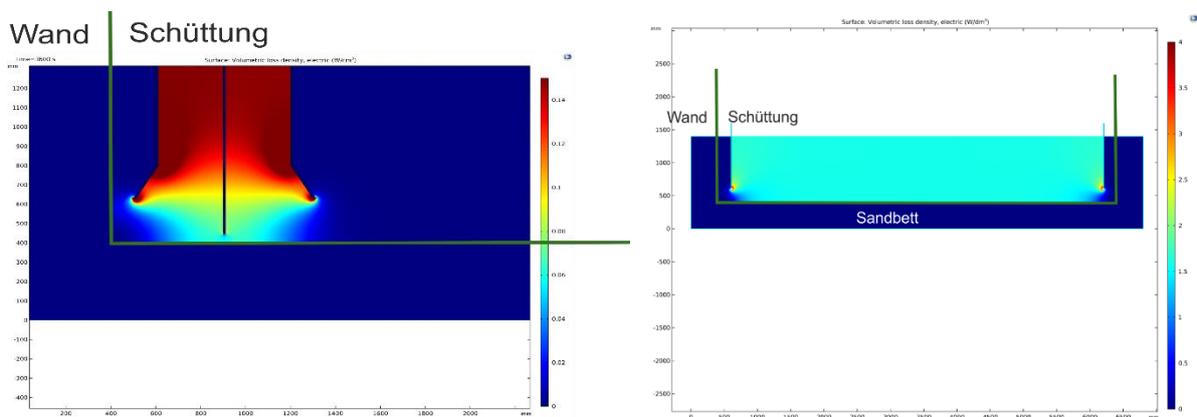


Abbildung 48: Aufsicht auf ein partiell geheiztes Bett

Abbildung 49: Aufsicht auf ein partiell geheiztes Bett

Inbetriebnahme und Regenerationsversuche

Abbildung 50 zeigt einen Regenerationszyklus, d.h. es wird mit beladener, feuchter Aktivkohle begonnen: Zunächst steigt die Temperatur durch das verdunstende/verdampfende Wasser nicht über 100 °C und der Widerstand beträgt 3-4 Ohm. Danach beginnt zuerst der Widerstand zu steigen (ab 13:40 Uhr) und danach die Temperatur am Kopf des Reaktors, da die Aktivkohle hier zuerst trocknet. (Die Gasströmung erfolgt von oben nach unten, um auch Kondensate nach unten ableiten zu können.)

Dann steigen auch die übrigen Temperaturen steil an und der Widerstand erreicht ein Maximum bei trockener, kalter Aktivkohle, um dann mit steigender Temperatur wieder abzufallen.

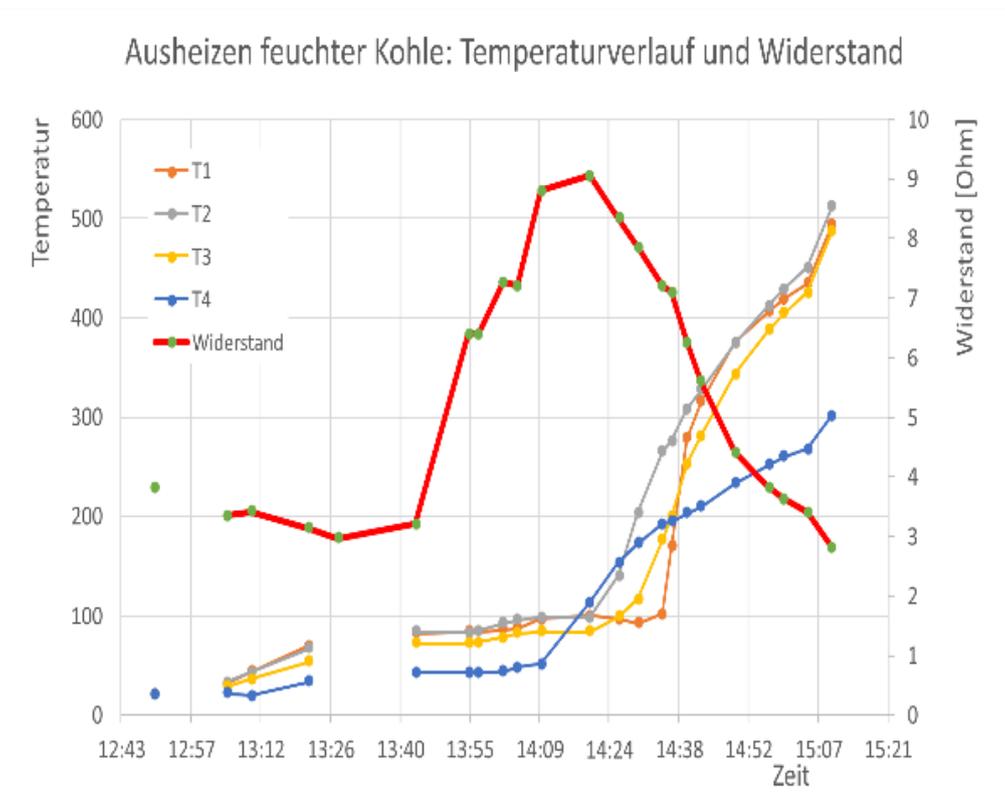


Abbildung 50 Temperatur- und Widerstandsverlauf eines Regenerationsversuchs

6.5.2.2 Durchführung und Ergebnisse der Versuche mit EFSA-Laborreaktor UMSICHT

Um die thermische Regenerierbarkeit der Aktivkohlen im EFSA-Laborreaktor zu untersuchen, waren für einen Zyklus folgende Schritte notwendig.

1. **Beladung der Aktivkohle** mit genügend Diclofenac zur Befüllung des Laborreaktors, um einen Effekt bei der Regeneration erkennen zu können. Ziel war eine möglichst starke Beladung in kurzen Zeiträumen, die aber nicht vollständig war. Es werden reine Diclofenac-Lösungen und keine realen Abwässer aus der Kläranlage verwendet, um die Anzahl der Variablen bei dem Regenerationsversuch klein zu halten.
2. **Regeneration der Aktivkohle** unter Variation der Temperatur, um optimale Betriebsbedingungen zu bestimmen.
3. **Messung von Adsorptionsisothermen und Einzelpunkten** im Schüttelversuch zur Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens der beladenen und regenerierten Aktivkohle im Vergleich.

Um den Vergleich mit den Versuchen im Pilotmaßstab zu ermöglichen, wurde als Aktivkohle für die Regenerationsversuche DGK ausgewählt.

Durchführung der Regenerationsversuche

Für die **Beladung der DGK** wurde 200 L VE-Wasser in einen Rührreaktor gegeben, in dem 0,5 mM Natriumbicarbonat, 0,3 mM Calciumchlorid und 0,2 mM Magnesiumsulfat und 12 g Diclofenac (entspricht der versuchsüblichen Konzentration von 60 mg/L Diclofenac) gelöst waren, um ein Modellwasser herzustellen. Der Lösung wurden 3018 g Aktivkohle zur Beladung hinzugegeben. Die Dispersion wird kontinuierlich homogenisiert. Die DCF-Konzentration in der

Lösung wurde täglich mittels UV/VIS-Spektroskopie gemessen und anschließend auf die Konzentration von 60 mg/L nachdosiert.

Für die **Regeneration** wurde die beladene Aktivkohle über die obere Öffnung des Quarzglasrohres in die EFSA gefüllt und sorgfältig verdichtet. Vor dem Aufheizen wurde ein Inertgasvolumenstrom (Stickstoff) von $\dot{V} = 0,25 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$ eingestellt. Es wurden Regenerationsdurchläufe bei 400 °C und 550 °C durchgeführt. Diese Temperaturen wurden nicht nur wegen der Materialbeständigkeit ausgewählt, sondern aus dem Grund, dass bei 400 °C eine reine Desorption der flüchtigen Komponenten und bei 550 °C eventuell schon ein Effekt der Pyrolyse wie bei der Reaktivierung zu beobachten ist.

Für eine möglichst anwendungsnahe Versuchsdurchführung wurde die Aktivkohle nicht vortrocknet, sondern feucht in die EFSA eingefüllt. Infolge des vorgelagerten Trocknungsprozesses der Aktivkohle stellten sich die Temperaturen in der EFSA langsam ein, sodass ein Überschwingen des Reglers vermieden wurde. Die Temperaturen wurden anschließend für 30 Minuten gehalten. Die Abkühlung erfolgt durch natürliche Konvektion und durch den Stickstoffstrom, der ggf. erhöht werden kann, um eine schnellere Abkühlung zu erreichen.

Die **Adsorptionsgleichgewichtsisothermen** wurden in Schüttelversuchen mit der versuchsüblichen Ausgangskonzentration von 60 mg/L DCF und gemahlener DGK mit Konzentration von 25 bis 400 mg/L bestimmt. Die Ergebnisse wurden gemäß des Langmuir-Modells als Adsorptionsisotherme dargestellt und die Langmuir-Konstanten q_m und b sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 berechnet.

Ergebnisse der Regenerationsversuche

In Tabelle 14 ist die Adsorptionsfähigkeit der frischen und der beladenen DGK nach der Regeneration bei 400 °C und 500 °C als Ergebnis einer Langmuir-Extrapolation dargestellt. Die Langmuir-Isotherme Konstanten q_m und b wurden für den jeweils gewählten Konzentrationsbereich der PAK berechnet.

Tabelle 14: Langmuir-Konstanten q_m und b für die frische sowie bei 400 °C und 550 °C regenerierte DGK

	PAK-Bereich [mg/L]	q_m^* [g/kg]	b [L/mg]	R^2
DGK (frisch)	50 - 350	194 ± 1	6,0	0,9999
Reg 400	25 – 400	96 ± 1	0,17	0,9064
Reg 550	25 - 400	90 ± 1	0,32	0,8928

Mittelwert und Min/Max-Werte von zwei Wiederholungen

Tabelle 15: zeigt, dass in den ersten Regenerationsversuchen nur ca. 46 % bei einer Regenerationstemperatur von 500 °C und 49 % bei 400 °C der ursprünglichen maximalen Beladungskapazität wieder erreicht wurden.

Abbildung 51 zeigt die dazugehörige Langmuir-Adsorptionsisotherme und die Abweichungen der Messpunkte von der Isotherme, die auf gewisse Unsicherheiten bei der Bestimmung der Langmuir-Konstanten hindeuten. Aber selbst bei der Neuberechnung ohne „Ausreißer“ wird die ursprüngliche Adsorptionsfähigkeit nach der Regeneration deutlich unterschritten.

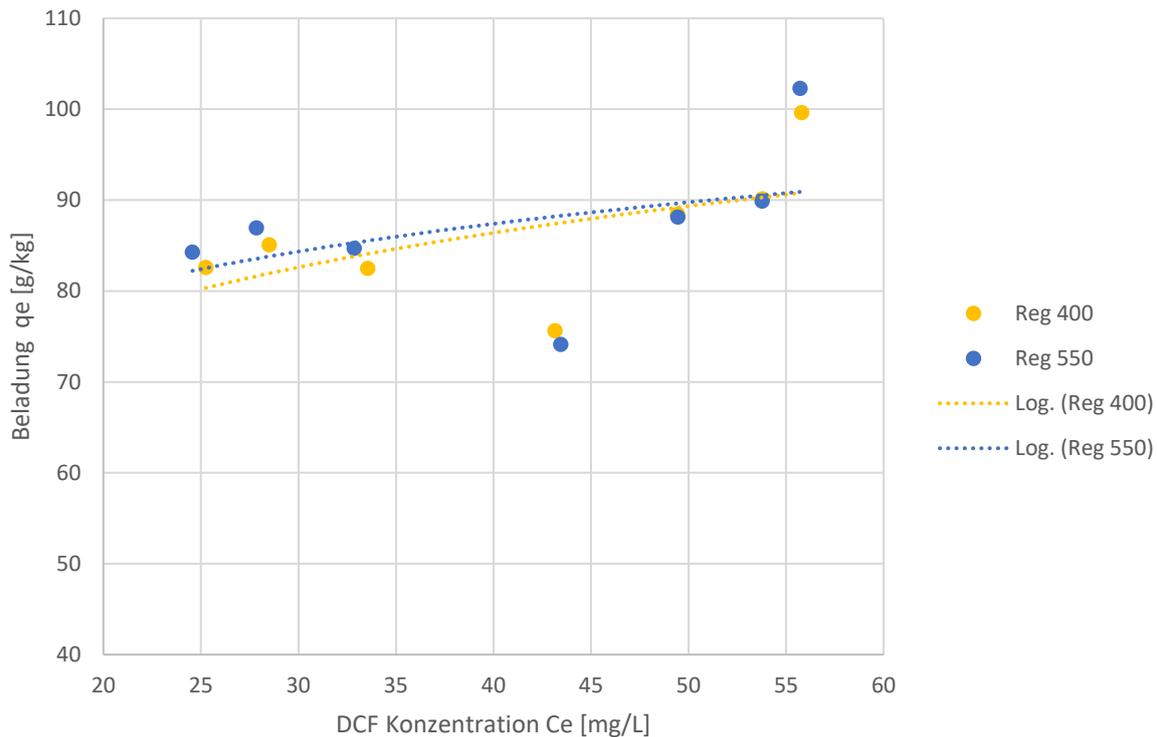


Abbildung 51: Darstellung der Isothermen bei 60 mg/L DCF der regenerierten DGK bei 400°C und bei 550 °C⁴⁶

Um die Effektivität des Regenerationsprozesses zu bewerten, wurden auch Einzelpunktmessungen im üblichen Schüttelversuch nach 18 Stunden ausgewertet, die erheblich schneller einen Vergleich der Versuche erlauben als Adsorptionsisothermen, deren Auswertung erst nach 13 Tagen erfolgt.

Abbildung 52 zeigt, dass die im Rührreaktor mit Diclofenac beladene DGK nach 18 Stunden Schüttelversuch noch mit zusätzlich $45,2 \pm 1$ g/kg Diclofenac beladen wurde, was im Vergleich zur frischen DGK mit 118 ± 1 g/kg einer Abnahme der Beladungskapazität von 62 % entsprach. Bei der Einzelpunktmessung erreichte die Beladung $64,8 \pm 2$ g/kg für die bei 400°C und $66,9 \pm 2$ g/kg für die bei 550 °C regenerierte DGK, was zwar eine Verbesserung im Vergleich zur beladenen Aktivkohle, aber nur 54 % bzw. 57 % der Beladungskapazität der frischen DGK für Diclofenac war.

Der Regenerationserfolg war bei 550 °C ein wenig höher als bei 400 °C, weil mehr flüchtige Substanzen ausgetrieben werden, die neben Diclofenac bereits auf der frischen Aktivkohle adsorbiert waren (z. B. aus der Luft oder Reste bei der Herstellung) und sich die Diffusion von Diclofenac aus den Poren beschleunigt. Der Effekt, dass durch die einsetzende Pyrolyse bei 550 °C Pyrolyseprodukte die Poren verstopfen blieb aus oder war zumindest nicht bemerkbar. Dennoch ist davon auszugehen, dass trotz thermischer Behandlung noch Diclofenac oder dessen Abbauprodukte in den Poren der Aktivkohle vorhanden sind. Diese Ergebnisse stimmen sowohl mit denen der Adsorptionsisothermen als auch mit der SAXS-Messung qualitativ überein.

⁴⁶ Klement C. Entwicklung eines elektrothermischen Regenerationsverfahrens für die Spurenstoffentfernung mittels Aktivkohle 2020.

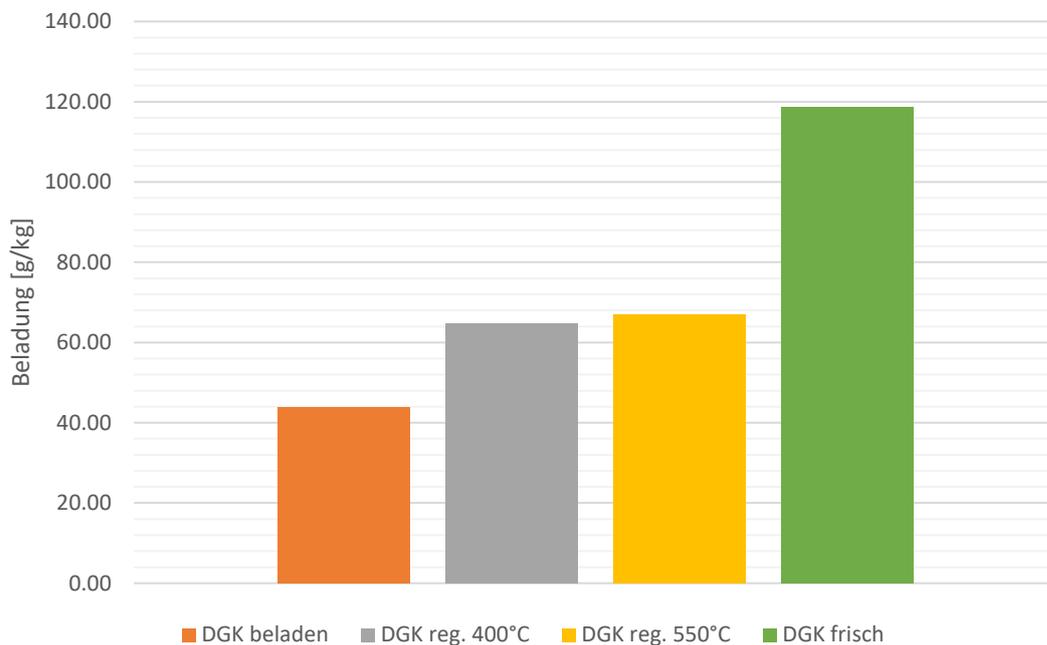


Abbildung 52: Einzelpunktmessungen der beladenen und der regenerierten DKG im EFSA-Reaktor

Als Ursache für die unvollständige Regeneration wurde eine inhomogene Temperaturverteilung im EFSA-Reaktor vermutet. Bei einem weiteren Regenerationsversuch mit dem ESFA-Laborreaktor wurden zur Überprüfung dieser Hypothese zwei der vier Sensoren im Randbereich positioniert, um das radiale Temperaturprofil zu messen. Die Ergebnisdarstellung für unterschiedliche Zieltemperaturen (Regler) in Tabelle 16 zeigt deutlich, dass es nicht nur in lateraler Richtung ein Temperaturprofil infolge der Überströmung mit kaltem Gas gibt, sondern auch in radialer Richtung. Je höher die Solltemperatur wird, desto stärker ist die Abnahme der Temperatur zum Rand hin mit einer maximalen Abnahme an T1 von 65 %.

Tabelle 16: Temperatur im ESFA-Reaktor beim Aufheizen

T1 [°C]**	T2 [°C]	Regler [°C]	T3 [°C]**	T4 [°C]*
389	557	550	358	317
434	630	650	456	386
490	722	750	586	493

*T4 lag an der Oberfläche des Aktivkohlebetts

** T1 und T3 wurden aus der Mitte des Reaktors bis an 1cm zum Rand herausgezogen

Tabelle 17 zeigt, dass sich dieser Effekt mit der Heizdauer noch verstärkt.

Tabelle 17: Temperatur im ESFA-Laborreaktor während der Regeneration bei 770°C bei unterschiedlichen Haltezeiten

t [min]	T1 [°C]**	T2 [°C]	Regler [°C]	T3 [°C]**	T4 [°C]*
0	524	739	770	615	513
10	526	733	770	595	501
20	529	734	770	594	500
30	512	737	770	568	492

*T4 lag an der Oberfläche des Aktivkohlebetts

** T1 und T3 wurden aus der Mitte des Reaktors bis an 1cm zum Rand herausgezogen

Diese Temperaturunterschiede können verschiedene Ursachen haben: Die Heizleistung in der Schüttung hängt vom lokalen Widerstand ab. Eventuell ist die Schüttung im Randbereich nicht ausreichend verdichtet. Aktivkohle ist ein schlechter Wärmeleiter, deshalb wurde davon ausgegangen, dass die Aktivkohle sich selbst isoliert und keine Wandisolierung nötig ist und es wurde zunächst auf eine Wandisolierung verzichtet, um die optische Kontrolle der Schüttung zu ermöglichen. Diese Strategie wurde nach den vorgestellten Ergebnissen aber verworfen und ein weiterer Regenerationsversuch in einem mit Steinwolle isolierten EFSA-Reaktor bei 550°C durchgeführt. Dazu wurde eine neue Charge DGK mit Diclofenac beladen, allerdings aus Zeitgründen 60 % weniger als bei der vorherigen Beladung im Rührreaktor gemessen an den Ergebnissen aus dem Schüttelversuch.

Abbildung 52 zeigt, dass nach der Isolierung die Regeneration vollständig verläuft, alle Poren wieder für die Adsorption „geöffnet“ sind und die Beladungskapazität sogar um 7,3 % steigt.

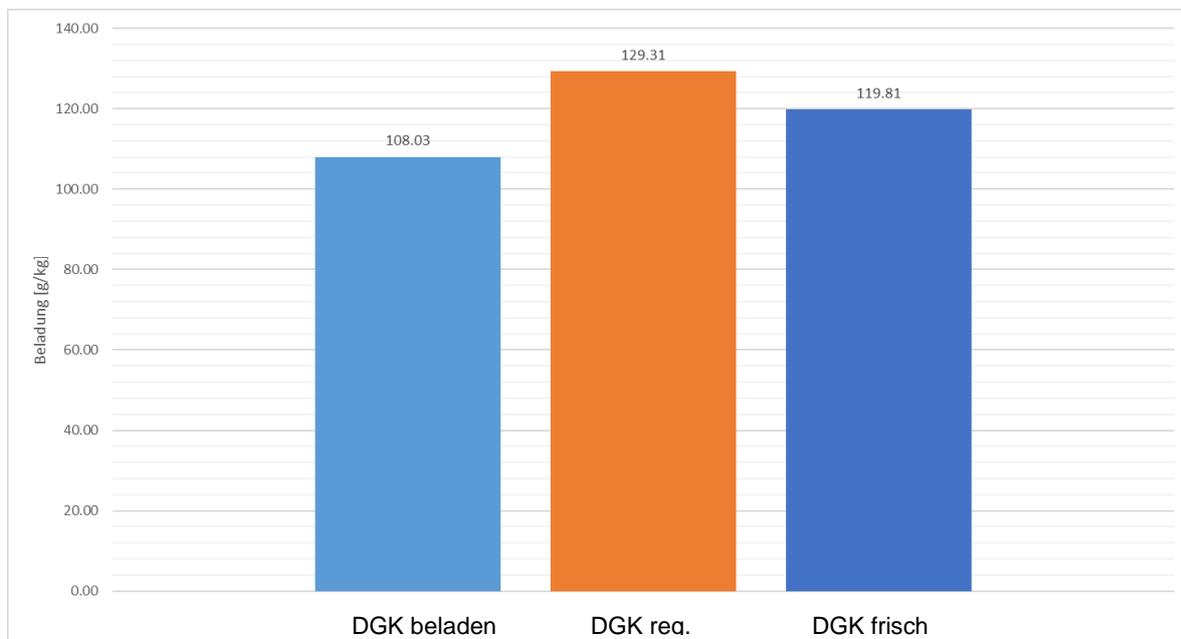
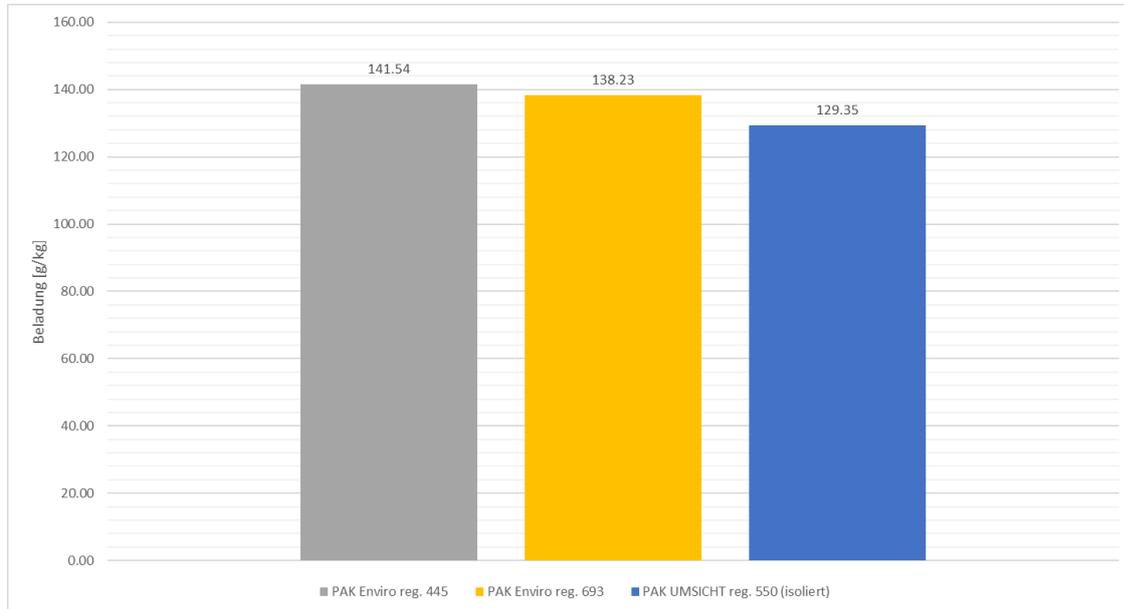


Abbildung 53: Einzelpunktmessungen der beladenen und der regenerierten DKG im EFSA-Reaktor bei 550 °C

Ein Vergleich der Regenerationsversuche der beiden EFSA-Anlagen (Laborreaktor bei UMSICHT und Pilotanlage bei EnviroChemie, Abbildung 54) zeigt, dass die Aktivkohlen nach der

Regeneration in der Pilotanlage bei EnviroChemie und im Laborreaktor bei UMSICHT annähernd die gleiche Beladungskapazität an Diclofenac bei der Einzelpunktmessung erreicht. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die zur Regeneration eingesetzten DGK bei EnviroChemie und UMSICHT unterschiedlich stark mit Diclofenac beladen waren und bei UMSICHT gemessen an den Ergebnissen der Schüttelversuche um 10 % höher waren.



DGK EC req. 445°C DGK EC req.693°C DGK UMSICHT req. 550°C (isoliert)

Abbildung 54: Ergebnisse der Regenerationsversuche bei UMSICHT und EnviroChemie (EC) im Vergleich der Beladungskapazitäten aus Einzelpunktmessungen im Schüttelversuch

6.5.3 EFSA-Pilotanlage

6.5.3.1 Aufbau der EFSA-Pilotanlage

Die EFSA Pilotanlage sollte demonstrieren, wie eine Regenerierung von beladenen Aktivkohlen in drei aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten quasikontinuierlich im Betrieb ablaufen könnte.

Ein Foto der EFSA-Pilotanlage ist in Abbildung 55 von vorne und von der Rückseite dargestellt.

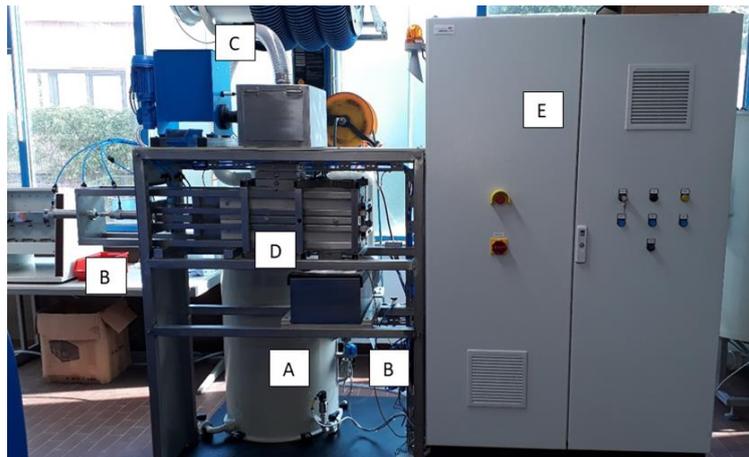


Abbildung 55: links: Fotografie der EFSA-Pilotanlage (Vorderansicht): A: Abluftanlage B: Pneumatik C: Befüllereinheit D: EFSA Reaktor E: Schaltschrank

Abbildung 56 zeigt den schematischen Aufbau der EFSA-Pilotanlage:

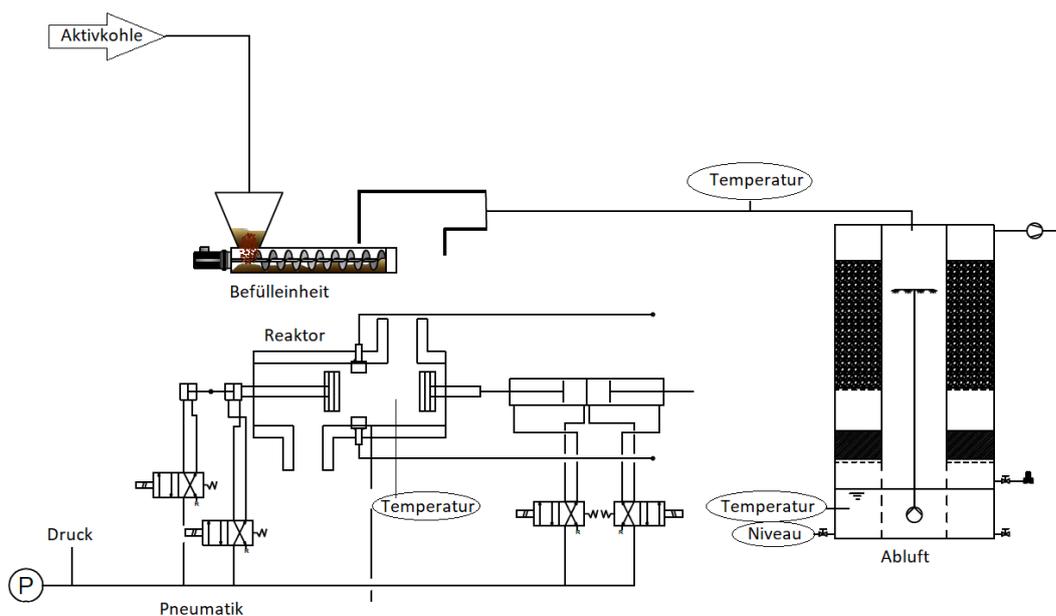


Abbildung 56: Schematische Darstellung der EFSA-Pilotanlage

Die Pilotanlage ist voll automatisiert, sodass der Befüll-, der Regenerier- und der Entleerungsvorgang automatisch ablaufen. Bevor die Anlage gestartet wird, muss die Aktivkohle in den Behälter für die Befüllung gegeben werden. Sobald die Anlage startet, wird zunächst der Abluftwäscher eingeschaltet. Bei diesem wird mittels einer Vakuumpumpe die Luft zunächst durch einen Tröpfchenabscheider gesaugt. An den Wassertropfen können verschiedene Stoffe abgeschieden werden. Anschließend passiert die Luft eine Schicht Füllkörper und Aktivkohle (Envisorp 30) um weitere Stoffe aus der Luft zu entfernen.

Anschließend wird der Regenerationsreaktor gefüllt. Dafür sind die Pneumatikzylinder geschlossen und die Einfüllschnecke wird für eine einstellbare Zeit gestartet. Ist die Zeit abgelaufen, schaltet die Schnecke aus und drei der Pneumatikzylinder gehen auf, sodass die Aktivkohle in die Mitte der Reaktionskammer geführt wird, wo sie die Elektroden berührt (Abbildung 57). Anschließend gibt es eine Vorwärmphase und eine Regenerationsphase. Für beide Phasen können der Energieeintrag in Kilowatt und die Dauer eingestellt werden. Bevor die Aktivkohle aus dem Reaktor geführt wird, ist eine Abkühlungsphase vorgesehen. Nach der Abkühlung schalten die Pneumatikzylinder um und die Aktivkohle wird in einen Behälter entleert. Die Pneumatikzylinder werden dafür drei Mal geöffnet und geschlossen, sodass die Aktivkohle vollständig aus der Kammer ausgetragen wird. Für die Startposition werden alle Zylinder wieder geschlossen und die Anlage mitsamt dem Abluftwäscher wird abgeschaltet.

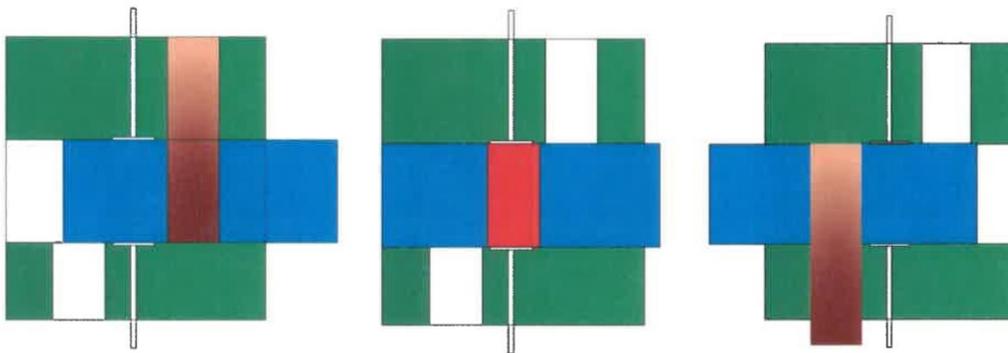


Abbildung 57: Schematische Darstellung des Befüll-, Regenerier- und Entleerungsvorgangs (von links) der EFSA-Anlage

6.5.3.2 Regenerationsversuche und Ergebnisse

Für jede Regeneration werden etwa 600 ml beladene Aktivkohle benötigt. Diese wird in den Befülltrichter gegeben und die Regeneration wie oben beschrieben durchgeführt.

Zur Beurteilung der Qualität der Regeneration wird die regenerierte Aktivkohle vor und nach der Regeneration mit einer definierten Diclofenac- oder Acesulfamlösung beaufschlagt. Dafür wird die Aktivkohle mit einem Mörser zerkleinert und anschließend durch ein 45 µm-Sieb klassiert. Für diese Versuche wird ebenfalls ein Standard mit 60 mg/L Diclofenac oder Acesulfam angesetzt. In den Schüttler werden insgesamt 12 Proben gegeben. 9 Proben mit 0,25 g der jeweils zu testenden Aktivkohle und 40 ml Standardlösung. Zum Vergleich wird eine Probe mit 0,25 g frischer Aktivkohle + 40 ml Standardlösung angesetzt, eine mit 0,25 g beladener Aktivkohle + 40 ml Standardlösung und eine mit der Standardlösung ohne Aktivkohle und für 24 h mit einem Schüttler geschüttelt. Anschließend werden die Feststoffe mit einem Spritzenvorfilter (0,45 µm) entfernt und die Lösung photometrisch gemessen.

Einfluss der Regenerationstemperatur auf die Adsorptionsfähigkeit von Diclofenac und Acesulfam

Abbildung 58 zeigt den Wellenlängenscan nach der Beladung mit Standard-Diclofenac-Lösung mit 0,06 g/L, sowie die Lösung nach zwei Stunden Schüttelzeit von beladener, frischer und regenerierter Aktivkohle in dieser Lösung. Je höher die Extinktion ist, desto mehr Diclofenac ist in der Lösung noch vorhanden. Die verwendete Aktivkohle wurde im Kläranlagenablauf des industriellen Abwassers auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen beladen. Es ist festzustellen, dass die beladene Aktivkohle einen nahezu identischen Verlauf aufweist, wie der der Standardlösung und keine weitere Beladung messbar ist. Frische Aktivkohle weist eine schlechtere Adsorption auf, als regenerierte Aktivkohle. Dieser Effekt konnte ebenfalls festgestellt werden, wenn frische Aktivkohle bei verschiedenen Temperaturen die EFSA-Anlage passiert hat (Abbildung 59). Es ist zu vermuten, dass durch die Temperaturerhöhung Stoffe, die mit der Zeit aus der Luft an die Aktivkohle adsorbiert wurden, gelöst werden. Bei 400 °C werden nach Deventer und Camby (1988)⁴⁷ mittel bis schwer flüchtige Stoffe von der Aktivkohle desorbiert und ab 500 °C beginnt die Pyrolyse nicht flüchtiger Stoffe. Dies erklärt ebenfalls, dass die regenerierte Aktivkohle bei 500 °C eine etwas höhere Adsorbierbarkeit von Diclofenac aufweist, als die Aktivkohle, die bei 400 °C regeneriert wurde.

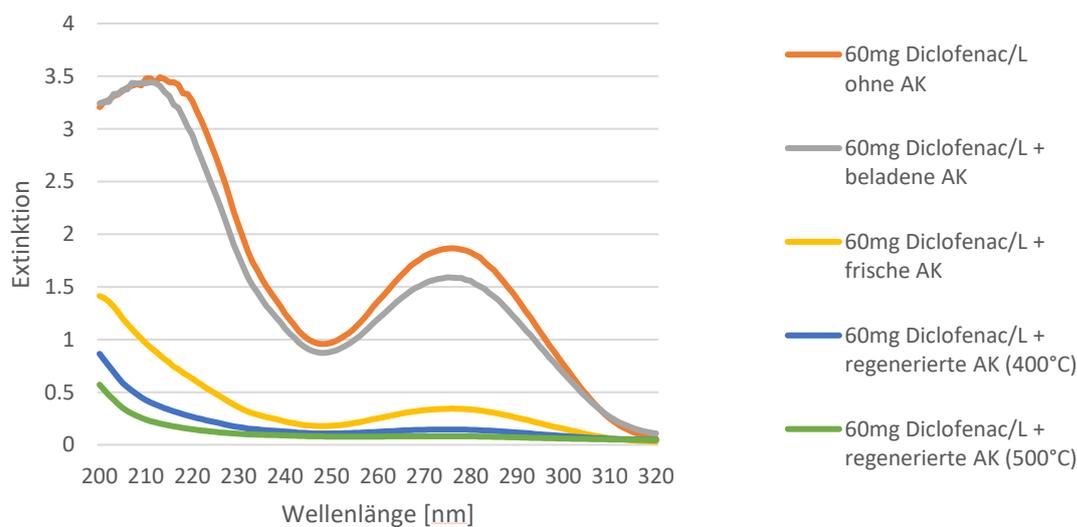


Abbildung 58: Wellenlängenscan der 0,06 g/L Diclofenac-Lösung, sowie der Lösungen nach zwei Stunden Schütteln mit industriellem Abwasser beladener, regenerierter und frischer Aktivkohle.

⁴⁷ DEVENTER, J. S., & CAMBY, B. S. (12 1988). Kinetics of the thermal regeneration of spent activated carbon in a fluidized bed. ScienceDirect, S. 179-189

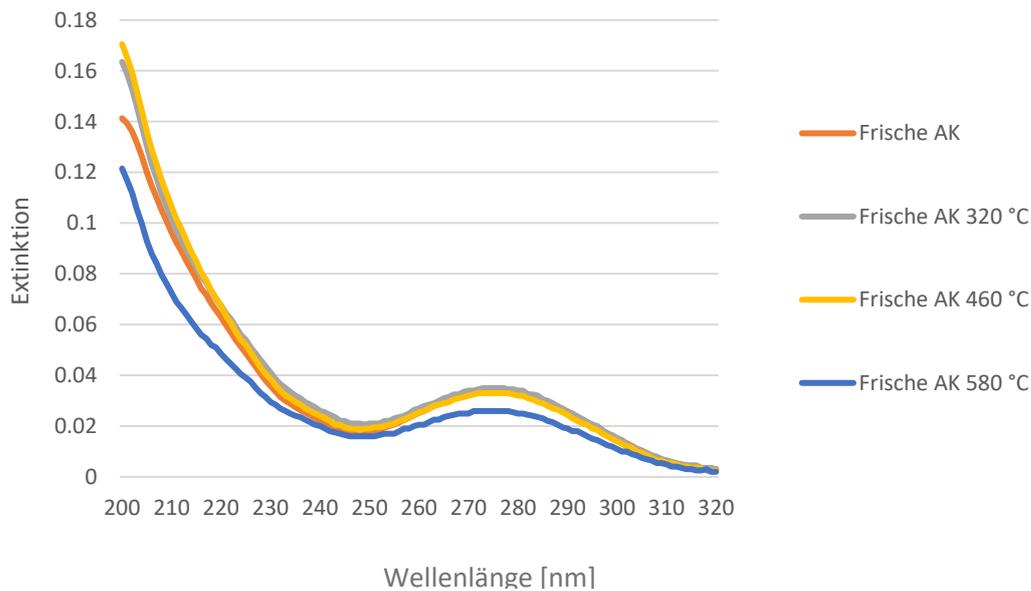


Abbildung 59: Regenerierte und frische Aktivkohle bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zu frischer Aktivkohle, Substrat Diclofenac

Abbildung 60 zeigt die verbleibende Extinktion als Maß der Beladungskapazität der 0,06 g/L Diclofenac-Lösung nach 24 Stunden Schütteln von Aktivkohle, die bei unterschiedlichen Temperaturen regeneriert wurde. Mit steigender Temperatur sinkt die Extinktion bei 276 nm und damit die Diclofenac-Konzentration in der Lösung, da mit steigender Temperatur mehr flüchtige Substanzen von der Aktivkohle entfernt werden können und damit bei der anschließenden Beladung mehr Diclofenac adsorbiert werden kann. Auffallend ist, dass ab 400 °C eine nahezu vollständige Adsorption von Diclofenac stattfindet. Eine Erhöhung der Temperatur scheint daher nicht notwendig zu sein, um die Aktivkohle zu regenerieren.

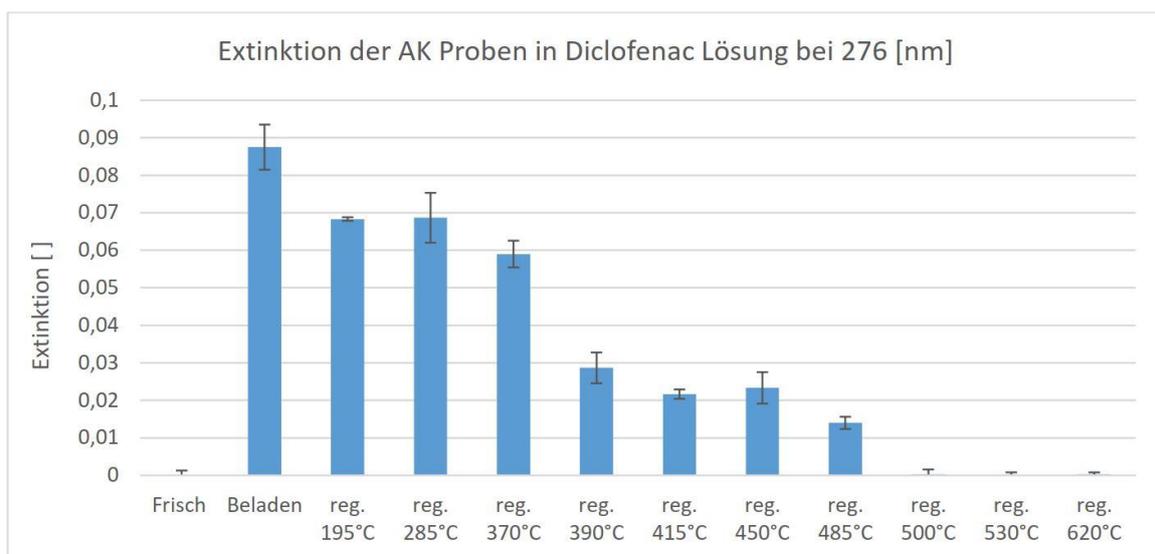


Abbildung 60: Wellenlängenscan der 0,06 g/L Diclofenac-Lösung sowie der Lösungen nach 24 Stunden Schütteln von mit industriellem Abwasser beladener, regenerierter und frischer Aktivkohle

Abbildung 61 zeigt die verbleibende Extinktion der 0,06 g/L Acesulfam-Lösung nach 24 Stunden Schütteln von Aktivkohle, die bei unterschiedlichen Temperaturen regeneriert wurde. Zu erwarten wäre ein Verlauf wie in Abbildung 60. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass bei gleicher Versuchsdurchführung die Extinktion zwischen 0,1-0,7 bei 226 nm schwankt. Dennoch ist auch hier zu sehen, dass oberhalb von 400 °C Regenerationstemperatur eine vollständige Regeneration der Aktivkohle erreicht wird.

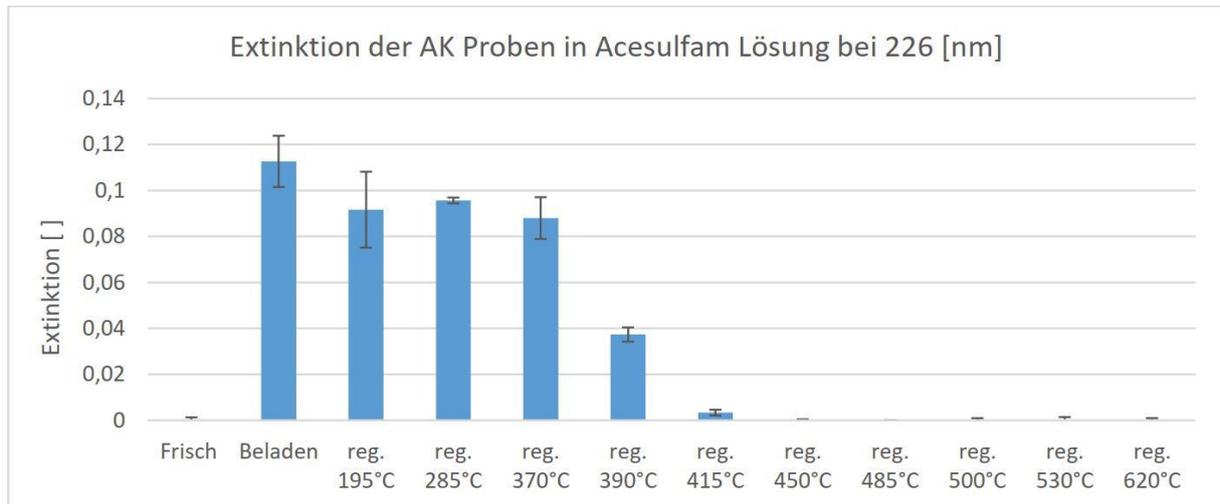


Abbildung 61: Wellenlängenscan der 0,06 g/L Acesulfam-Lösung sowie der Lösungen nach 24 Stunden Schütteln von mit industriellem Abwasser beladener, regenerierter und frischer Aktivkohle

Energie- und Zeitbedarf für den Betrieb der EFSA-Pilotanlage

Die durchschnittlich benötigte Energie und Zeit zur Regeneration von Aktivkohle im Pilotbetrieb werden im Nachfolgenden abgeschätzt. Für die Regeneration wird die EFSA-Pilotanlage im Arbeitspunkt bei ca. 450°C betrieben. Die Werte von Dauer [s] und Leistung [kW] sind Mittelwerte aufgenommener Daten durchgeführter Regenerationsdurchläufe. Eine Abweichung ist aufgrund unterschiedlicher Schüttdichten und Feuchtigkeitsgrade der Aktivkohle möglich. Beide Begebenheiten beeinflussen die Leitfähigkeit des Aktivkohlebetts und damit den Energie- und Zeitbedarf. Tabelle 18 zeigt die Zeiten und Leistungen der einzelnen Regenerationsschritte.

Tabelle 18: Energie- und Zeitbedarf für die Regeneration eines Aktivkohlevolumens von 0,6L

Abfolge	Dauer [s]	Leistung [kW]	Energie [kWh]
Anfahren	20	0,3 +0,25	0,003
Befüllen	330	0,3+ 0,25+ 0,12	0,061
Regeneration	180	0,3+ 0,25+ 4,0	0,228
Abkühlphase	1800	0,3+ 0,25	0,275
Σ	2330	--	0,567

Die Regeneration von 0,6L Aktivkohle dauert insgesamt 39 Minuten und benötigt 0,6 kWh elektrische Energie.

Im Falle der Einbettung in den realen Kläranlagenprozess wird die Regeneration nicht von trockener Aktivkohle, sondern von Aktivkohle mit hohem Feuchtigkeitsgehalt erfolgen. Dazu muss der Regeneration eine Trocknung vorgeschaltet werden, wodurch sich sowohl der Gesamtverbrauch an Energie als auch die benötigte Zeit erhöht. Tabelle 19 gibt einen Überblick über den Energie- und Zeitbedarf der Regeneration für die Versuchsanlage. Die Regeneration von 0,6 L Aktivkohle dauert 71 Minuten und verbraucht ca.1 kWh el. Energie. Diese Daten sind nur bedingt vergleichbar mit den anzunehmenden Werten für eine großtechnische Anlage.

Tabelle 19: Energie- und Zeitbedarf für die Regeneration nasser Aktivkohle (0,6 L)

Abfolge	Dauer [s]	Leistung [kW]	Energie [kWh]
Anfahren	20	0,3 +0,25	0,003
Befüllen	330	0,3+ 0,25+ 0,12	0,061
Trocknung Phase 1	60	0,3+ 0,25+ 4,5	0,084
Trocknung Phase 1.2	600	0,3+ 0,25	0,091
Trocknung Phase 2	30	0,3+ 0,25+ 4,0	0,038
Trocknung Phase 2.2	600	0,3+ 0,25	0,091
Trocknung Phase 3	30	0,3+ 0,25+ 3,8	0,036
Trocknung Phase 3.2	600	0,3+ 0,25	0,091
Regeneration	160	0,3+ 0,25+ 4,0	0,202
Abkühlphase	1800	0,3+ 0,25	0,275
Σ	4230	--	0,972

6.6 Pilotversuche

Als Vorbereitung für die Versuche zur Regeneration in den EFSA-Reaktoren im Labor- und Demonstrationsmaßstab wurde Aktivkohle (DGK) in Festbettadsorbern im Pilotmaßstab mit realen Kläranlagenabläufen beladen. Die Ergebnisse zu den Adsorptions- und Regenerationsversuchen werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

6.6.1 Durchführung und Ergebnisse der Pilotversuche zur Adsorption

6.6.1.1 Pilotstandorte

Die Pilotversuche zur Spurenstoffelimination aus kommunalem Abwasser wurden auf der Kläranlage Buchenhofen in Wuppertal durchgeführt. Die Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen (KA-Buchenhofen) ist mit einer Ausbaugröße von 600 000 EW die größte der 11 vom Wuppertalverband betriebenen Kläranlagen. Die Kläranlage ist als Belebungsstufe mit Vor- und Nachklärung ausgeführt und wurde bereits in den 1990er-Jahren um eine Flockungsfiltration ergänzt (Abbildung 62). Bei der Flockungsfiltrationsanlage der KA Buchenhofen handelt es sich um 28 offene, abwärts durchströmte Mehrschichtfilter.

In unmittelbarer Nähe zur Kläranlage Buchenhofen befindet sich eine industrielle Kläranlage. Diese 2-stufige biologische Anlage behandelt täglich bis zu 3 500m³ Abwasser. Der Ablauf der letzten Reinigungsstufe wird zur KA Buchenhofen geleitet und dem Abwasser nach der mechanischen Reinigungsstufe zugeführt.



Abbildung 62: Kläranlage Buchenhofen mit Flockungsfiltration im Vordergrund

6.6.1.2 Aufbau und Betrieb der Pilotanlagen

Es wurden zwei baugleiche Versuchsanlagen aufgestellt. Die Versuchsanlagen wurden von der Firma EnviroChemie GmbH konzipiert und umgesetzt. Eine Anlage wird mit dem Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Buchenhofen gespeist, die andere mit dem Ablauf der industriellen Kläranlage, mit dem Ziel das Adsorptionsverhalten der Inhaltstoffe der unterschiedlichen Wässer an der Aktivkohle zu vergleichen (Abbildung 63 und Abbildung 64). Die Versuchsanlagen bestehen jeweils aus vier Adsorbern. Nach der Zulaufpumpe ist ein Wasserzähler und eine Schwebekörperdurchflussmessung installiert, um die Anzahl der Bettvolumina zu bestimmen, mit welcher die Adsorber beladen wurden. Zudem konnte die Pumpe

händisch geregelt werden, um einen gleichmäßigen Durchfluss zu gewähren. Zusätzlich wurden Vorfilter, eine Pumpe sowie eine Durchflussmessung installiert.

Die Adsorber sind mit einem Verrohrungssystem miteinander verbunden, sodass sie entweder einzeln, in Reihe oder parallel beschickt werden können. Es wurde zunächst entschieden, jeweils nur einen Adsorber zu beladen, um die Möglichkeit zu haben, mehrere Versuche durchführen zu können und nicht alle Adsorber direkt zu beladen.

Die zylinderförmigen Adsorber der Anlagen haben unterschiedliche Höhen. Daraus ergibt sich für die Industrieabwasseranlage ein Fassungsvermögen von 24 Litern je Adsorber und für die Kommunalabwasseranlage eines von 48 Litern. Vor der Beschickung mit Abwasser wurden die Adsorber mit Frischwasser gespült und etwa einen Tag stehen gelassen, um die Aktivkohle zu wässern und um Feinstkorn auszuspülen. Gleichzeitig diente die Wässerungsphase als Dichtigkeitsprüfung.



Abbildung 63: Containerstandort (links) mit 24 L Adsorbern (rechts) für das industrielle Abwasser



Abbildung 64: Anlagenstandort „alte Endkontrolle“ (links) mit 48 L Adsorbern (rechts) für die Versuche mit kommunalem Abwasser

Nach der erfolgreichen Entwicklung einer neuen leitfähigen Aktivkohle-Rezeptur bei UMSICHT entschied sich das Konsortium, die relativ geringen, im Labormaßstab hergestellten Mengen von CAC-ZT (ca. 200 g/Charge) nur für Laborversuche zu nutzen und stattdessen in den Adsorbern auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen die DGK einzusetzen (Eigenschaften siehe Tabelle 7) (Abbildung 65).

Es wurde täglich eine Sichtkontrolle der Anlagen durchgeführt. Hierbei wurde auf ungewöhnliche Vorfälle, wie Undichtigkeiten, Geräusche, Verschmutzung und Abfall des Durchflusses, geachtet und wurden eventuell auftretende Fehler behoben.



Abbildung 65: Befüllen der 24 l Adsorber mit Aktivkohle DGK

Als Verweilzeit des Abwassers im Adsorber wurden zunächst ca. 30 Minuten gewählt, um dem Adsorptionsprozess ausreichend Zeit zu geben. Ein entsprechender Volumenstrom von 96 l/h bzw. 48 l/h wurde eingestellt. Durch die zu grobe Skalierung des Schwebekörper-Durchflussmessers wurde bei beiden Anlagen aber letztendlich ein Volumenstrom von 96 l/h gewählt und damit die Verweilzeit des industriellen Wassers auf 15 min verkürzt.

Dem Adsorber vorgeschaltet wurde ein Vorfilter aus PP Mikrofasern, um die Aktivkohle vor Verschmutzungen wie z.B. Algen zu schützen. Die Filterkerzen der Vorfilter sind in verschiedenen Porengrößen verfügbar. Es wurde mit Filtern einer Porengröße von 25 µm begonnen, die sich allerdings innerhalb weniger Stunden zusetzten (Abbildung 66). Als betrieblich praktikabel erwies sich eine Porengröße von 100 µm, mit der der gewünschte Durchfluss ca. 48- 72 Stunden aufrecht gehalten werden konnte. Anschließend wurden die Filter jeweils gewechselt.



Abbildung 66: Belegung der Vorfilterkerzen: links: kommunale Anlage, 2 d Betrieb; Mitte: vermehrtes Algenaufkommen; rechts: industrielle Anlage, 2 d Betrieb

Es wurden drei Versuchsreihen zur Beladung der Aktivkohlen mit den Inhaltstoffen aus industriellem bzw. kommunalem Abwasser durchgeführt. In den ersten beiden Versuchsreihen wurde jeweils ein Adsorber an jeder Anlage mit Vorfilter betrieben. Im dritten Versuch wurden für beide Wässer jeweils zwei 48 Liter Adsorber in Reihe geschaltet und mit doppeltem Volumenstrom, 200 L/h, beschickt. Durch dieses Vorgehen kann durch die Gesamtadsorberhöhe von ca. 2 m das reale Filterbett in Buchenhofen mit seiner Höhe von 2 m realistischer nachgebildet werden.

Eine weitere Änderung im dritten Versuchsdurchgang stellte die Verlegung des Anlagenstandortes für das kommunale Abwasser an den Ablauf der Filtration dar. Da die Verschmutzungen der Vorfilter während des Versuchsbetriebes stetig zunahm, sollte durch dieses Vorgehen ein längerer Betrieb der Anlage ermöglicht werden.

Zur Dokumentation der Adsorption und für die Berechnung der Aktivkohlebeladung wurde die CSB-, TOC- und DOC-Konzentration 2 x wöchentlich jeweils vor und nach dem Adsorber gemessen. Spurenstoffmessungen wurden zusätzlich ein- bis zweimal pro Versuchsreihe begleitend durchgeführt. Die ausgewählten Spurenstoffe waren Diclofenac, Gabapentin und Acesulfam, da von diesen Stoffen bekannt ist, dass sie in kommunalem Abwasser regelmäßig in nennenswerten Konzentrationen auftreten und teils schwer adsorbierbar sind.

Der Versuchsbetrieb wurde im März 2019 gestartet und endete nach jeweils 3 Versuchsreihen im September 2019. Im Anschluss wurde noch ein Versuch zur Schnellbeladung von Aktivkohle durchgeführt.

6.6.1.3 Ergebnisse der Adsorptionsversuche im Pilotmaßstab

Die behandelte Wassermenge wird in Bettvolumina ausgedrückt. Als Bettvolumina (BV) wird das Verhältnis von behandelter Wassermenge bezogen auf das Adsorber-Volumen bezeichnet ($BV = V_{\text{Wasser}} / V_{\text{Filtermaterial}}$ in m^3/m^3). Der Wert dient damit als Kennwert für eine spezifische hydraulische Beschickung, um das „Alter“ der GAK-Schüttung im Filterbett zu beschreiben (Abschnitt 4.5).

In Abhängigkeit von der Durchflusswassermenge stieg die Zahl der Bettvolumina während der drei Versuchsdurchläufe kontinuierlich an und erreichte bis zum Versucheende einen Wert von 1700 bis 2200 BV für den Ablauf der kommunalen Kläranlage und 1000 bis 3000 BV für den Ablauf der industriellen Anlage (Abbildung 67). Dabei hat der mit dem industriellen Abwasser betriebene Adsorber aufgrund des höheren eingestellten Durchflusses in den ersten beiden Versuchsreihen eine höhere Anzahl Bettvolumina erreicht. Die Versuchsreihen wurden jeweils beendet, wenn der Durchfluss trotz der eingesetzten Vorfilter, erkennbar am Abflachen der Kurve, deutlich abnahm.

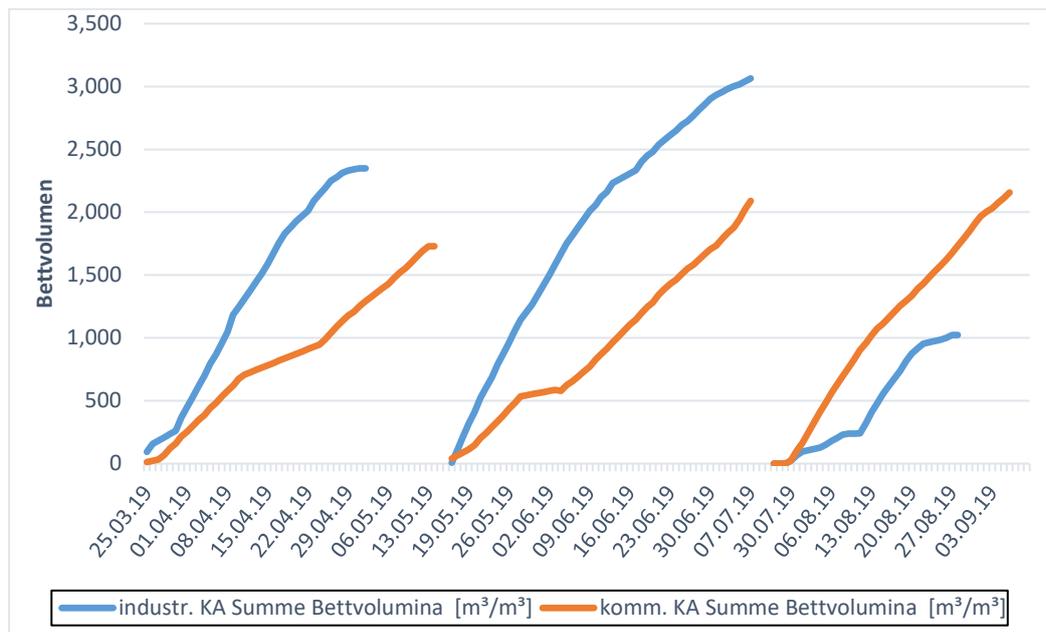


Abbildung 67: erreichte Bettvolumina für die Adsorber der industriellen und kommunalen Versuchsanlage in den drei durchgeführten Versuchsreihen

Das Abwasser im Zulauf der Adsorber der kommunalen Kläranlage weist in den ersten beiden Versuchsreihen, die mit Ablauf der Nachklärung durchgeführt wurden, einen mittleren CSB_{fit} von 22 mg/L auf. Der mittlere CSB -Ablaufwert betrug 11 mg/L, im Mittel wurden 50 % des CSB_{fit} adsorbiert. In der dritten Versuchsreihe, die mit dem Ablauf der Filtration beschickt wurde, liegt der mittlere CSB_{fit} bei 19,5 mg/L und es erfolgte ebenfalls eine mittlere Entfernung durch Adsorption um 50 % auf einen mittleren Ablauf CSB von 9 mg/L (Abbildung 68).

Bei Betrachtung des Verlaufs der Entfernung fällt auf, dass die CSB -Entfernung in den ersten Versuchstagen mit über 70% relativ hoch ist, aber bereits nach ca. 2 Wochen deutlich auf eine Entfernung von nur noch rund 26 bis 40 % abnimmt. In der letzten Versuchsreihe, mit dem filtrierten Abwasser und der doppelten Aktivkohlemenge, beträgt die CSB -Entfernung auch am Ende der Versuchsreihe noch über 50 %.

Bei Vergleich dieser Werte mit dem industriellen Abwasser so ist dort der mittlere CSB_{fit} im Zulauf mit 42 mg/l fast doppelt so hoch. Der mittlere CSB_{fit} im Ablauf beträgt über alle Versuchsreihen 30 mg/l, die mittlere CSB -Entfernung liegt damit deutlich geringer als beim kommunalen Abwasser bei 28 %. Es sind deutliche Unterschiede zwischen den ersten beiden und der dritten Versuchsreihe zu erkennen. Durch das Hinzufügen eines zweiten Adsorbers unter Beibehaltung der Wassermenge, die pumpenbedingt in den ersten beiden Versuchsreihen nahezu doppelt so hoch war wie bei der kommunalen Anlage, wurde die Kontaktzeit in der industriellen Anlage verdoppelt. Dadurch konnte in der dritten Versuchsreihe auch eine fast doppelt so hohe Anfangs- CSB -Entfernung von fast 70 % im Vergleich zu 40 % erreicht werden. Hat diese sich in den ersten beiden Versuchsreihen bereits nach rund 2 Wochen zwischen 10 und 20 % eingependelt, so liegt sie in der dritten Versuchsreihe erst nach 4 Wochen bei ca. 20 % (Abbildung 69). Unter gleichen Voraussetzungen bezüglich der Kontaktzeit verläuft die CSB -Entfernung am Anfang der Versuchsreihe auf dem gleichen Niveau. Bedingt durch die etwa doppelt so hohe CSB -Konzentration im industriellen Abwasser nimmt die Entnahme-Kapazität der Aktivkohle jedoch deutlich schneller ab.

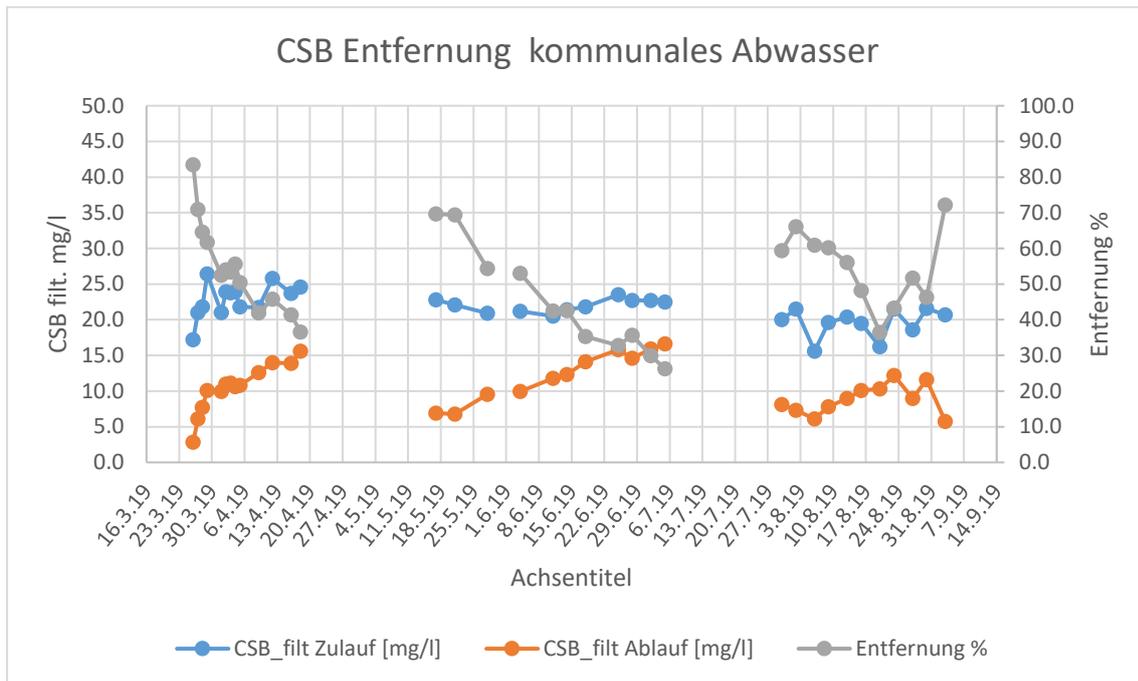


Abbildung 68: CSB_{filt.} Im Zulauf und Ablauf der Adsorber der kommunalen Kläranlage und CSB-Entfernung für die drei Versuchsreihen

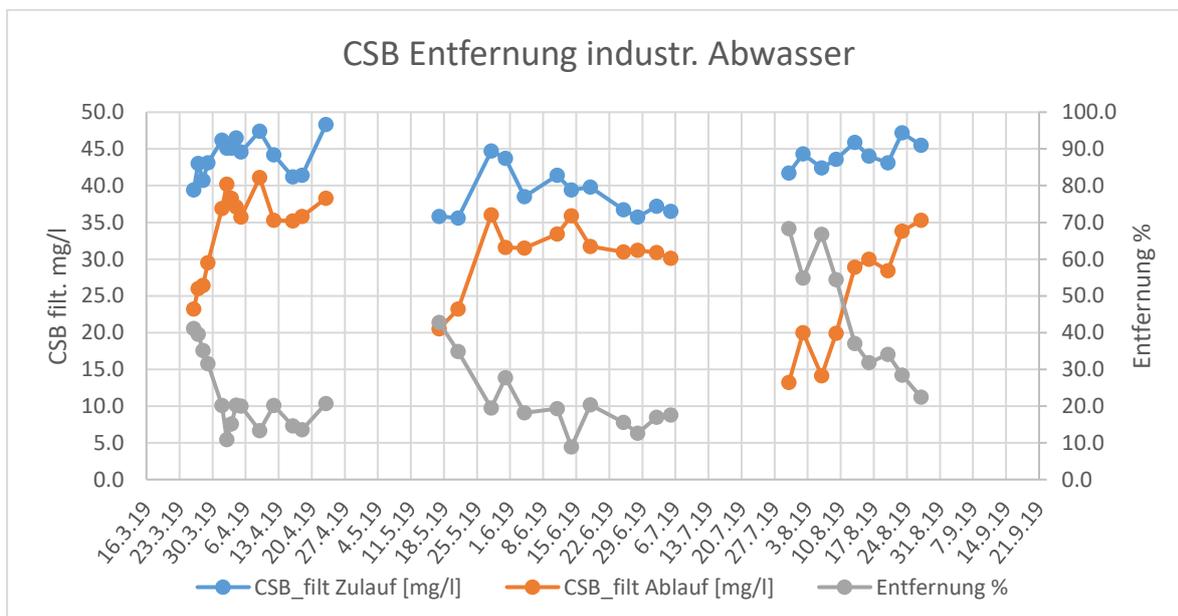


Abbildung 69: CSB_{filt.} Im Zulauf und Ablauf der Adsorber der industriellen Kläranlage und CSB-Entfernung für die drei Versuchsreihen

Die Spurenstoffe wurden in der industriellen Versuchsanlage insgesamt dreimal und in der kommunalen Versuchsanlage insgesamt viermal analysiert. Im industriellen Abwasser sind dabei die Medikamentenwirkstoffe nicht nachweisbar. Lediglich Acesulfam tritt in ähnlichen, stark schwankenden Konzentrationen, zwischen 0,3 und 7 µg/L, wie im kommunalen Abwasser auf (Tabelle 20). Acesulfam wird aus dem industriellen Abwasser zu 32 bis 47 % entfernt, aus dem kommunalen Abwasser, mit der etwa doppelt so hohen Kontaktzeit, zu 67 bis 99 %.

Auch Gabapentin kann aus dem kommunalen Abwasser zu 75 bis 99 % entfernt werden, obwohl Gabapentin und Acesulfam beide eher als nicht gut bis kaum adsorbierbar gelten⁴⁸. Diclofenac gilt als gut adsorbierbar. Die Ergebnisse von einer Entfernung zwischen 88 und 99 % bestätigen dies.

Tabelle 20: Ergebnisse zur Elimination von Diclofenac, Gabapentin und Acesulfam in den Versuchsanlagen im Vergleich

Spurenstoff	Versuchsreihe	Industrielle Anlage	Kommunale Anlage
		Entfernung [%]	Entfernung [%]
Diclofenac	1	Stoff nicht nachweisbar	96%
	1		97%
	2		99%
	2		88%
	3		99%
Gabapentin	1	Stoff nicht nachweisbar	99%
	1		84%
	2		97%
	2		75%
	3		99%
Acesulfam	1	35%	81%
	1		93%
	2	47%	98%
	2	32%	99%
	3		67%

Aus den Betriebsdaten der Adsorber wird nachfolgend die CSB-Beladung der Aktivkohle ausgewertet. Dabei wird nur der gelöste CSB (CSB_{fil}) betrachtet, da die partikulären Anteile über die normale Raumfilterwirkung zurückgehalten und normalerweise bei einem großtechnischen Betrieb bei der Spülung der Raumfilter entfernt werden. Die Berechnung der Beladung erfolgt mit folgenden Annahmen:

- Die gemessenen Konzentrationen werden interpoliert (Füllen der Datenlücken)
- Die adsorptiv entnommene CSB-Fracht wird über die Filterlaufzeit kumuliert
- Die kumulierte entnommene CSB-Fracht wird auf die gesamte GAK-Masse bezogen

In allen Versuchsreihen mit kommunalem und industriellem Wasser wurden etwa gleiche CSB-Beladungen zwischen 40 und 60 g/kg Aktivkohle erreicht. Abbildung 70 zeigt die CSB-Beladung aufgetragen über den erreichten Bettvolumina. Die Unterschiede in der Ausgangs-CSB-Konzentration (deutlich höher im industriellen Abwasser) und der CSB-Elimination (höher im kommunalen Abwasser) gleichen sich am Ende der Versuchsreihen (jeweils dadurch gegeben, dass kein ausreichender Durchfluss mehr durch das System generiert werden konnte) nahezu aus. Die Beladung erfolgte in der industriellen Anlage mit dem höheren CSB tendenziell schneller (z.B. Reihe 3), der erste Adsorber musste aber bereits nach 14 Tagen außer

⁴⁸ DWA-Themen T1/2019 - Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung - Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte - Mai 2019

Betrieb genommen werden. Danach flacht die Beladungskurve entsprechend ab. Die höchsten Beladungen von rund 60 g/kg Aktivkohle wurden mit industriellem Wasser (Reihe 2) und mit dem Ablauf der Filtration der kommunalen Kläranlage (Reihe 3) erreicht.

Im Vergleich dieser Werte mit denen anderer Versuche erscheint die Beladung aufgrund der geringen durchgesetzten BV relativ niedrig. In großtechnischen Versuchen auf der gleichen kommunalen Kläranlage konnten CSB-Beladungen von 190 g_{CSB}/kg_{GAK} bis 225 g_{CSB}/kg_{GAK} nach 18 000 bis 21 000 BV erzielt werden. ⁽⁴⁹⁾. Die Gleichgewichtsbeladung aus den im Vorfeld im Labor erstellten Adsorptionsisothermen betrug für die dort eingesetzte frische GAK (Hydraffin AR) 360 g_{CSB}/kg_{GAK}. Aber auch bei diesen Versuchen lag die Beladung nach 2000 bis 3000 BV erst bei etwa 50 g/kg.

In den großtechnischen Versuchen konnten die Adsorber immer, wenn nötig, meist täglich, zurückgespült und somit gereinigt werden. Aufgrund der fehlenden Spülmöglichkeiten bei den ZeroTrace Adsorbern wurden die Aktivkohlen für die weitere Bearbeitung mit den entsprechenden 40 bis 60 g/kg CSB-Beladung ausgebaut und an EnviroChemie für die Regenerationsversuche in der EFSA-Pilotanlage.

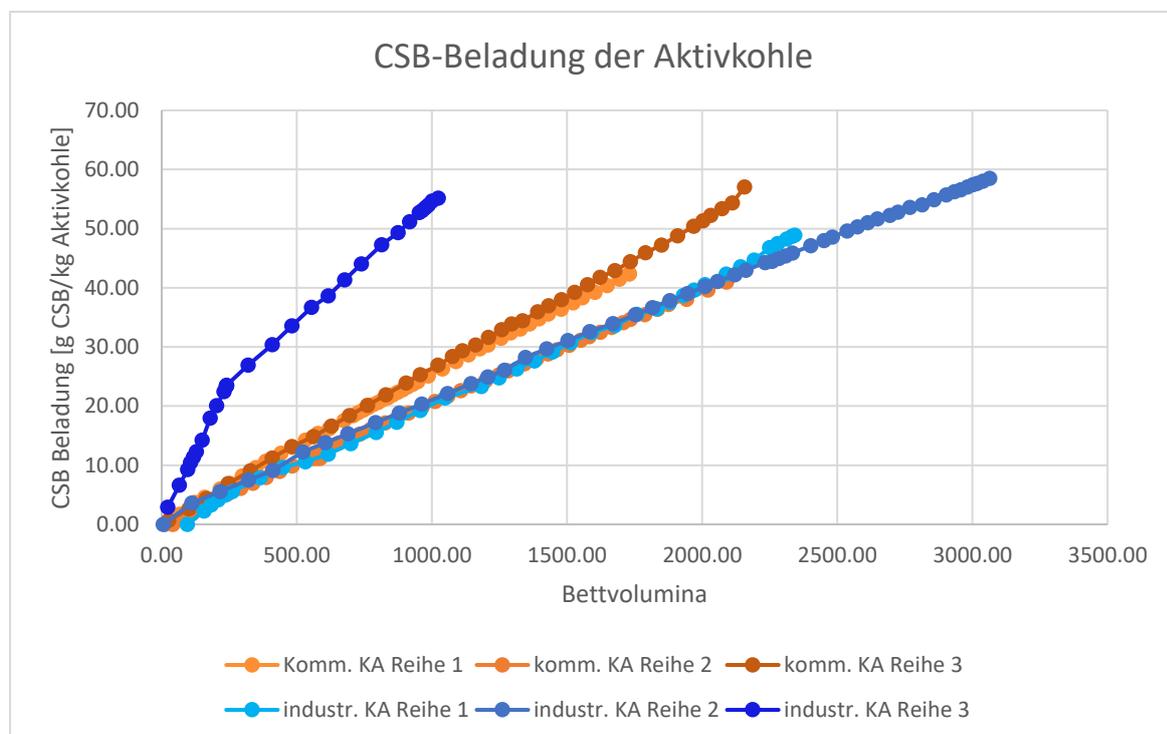


Abbildung 70: CSB-Beladung der Aktivkohlen aus der Beschickung mit kommunalem und industriellem Abwasser

Um für die Desorptionsversuche mit der EFSA Pilotanlage noch stärker beladene Aktivkohlen zur Verfügung stellen zu können, wurde ein zusätzlicher Versuch zur Schnellbeladung von Aktivkohle konzipiert und durchgeführt. Dazu wurden 20 kg der Kokosnuss-Aktivkohle DGK in ein 1000 Liter Gefäß gefüllt und im Zeitraum vom 20.3.2019 bis 13.04.2019 mit Wasser aus

⁴⁹ Bornemann, C.; et al.: Technische Erprobung des Aktivkohleeinsatzes zur Elimination von Spurenstoffen in Verbindung mit vorhandenen Filteranlagen „Filter AK+“, Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). Oktober 2015

dem Ablauf der kommunalen Kläranlage durchströmt. Es wurden 61 400 BV durchgesetzt, die entsprechende mittlere Kontaktzeit betrug ca. 1,2 Minuten. Die Adsorption des CSB_{fil} an die Aktivkohle zeigt Abbildung 71. Die kurze Kontaktzeit führte nur zu einer sehr geringen CSB-Entfernung. In Summe betrug die Beladung am Ende des Versuches ebenso 60 g/kg Aktivkohle wie nach der Beladung in den Adsorbern. Diese Aktivkohle wurde ebenfalls für weitere Versuche ausgebaut (Abbildung 72).

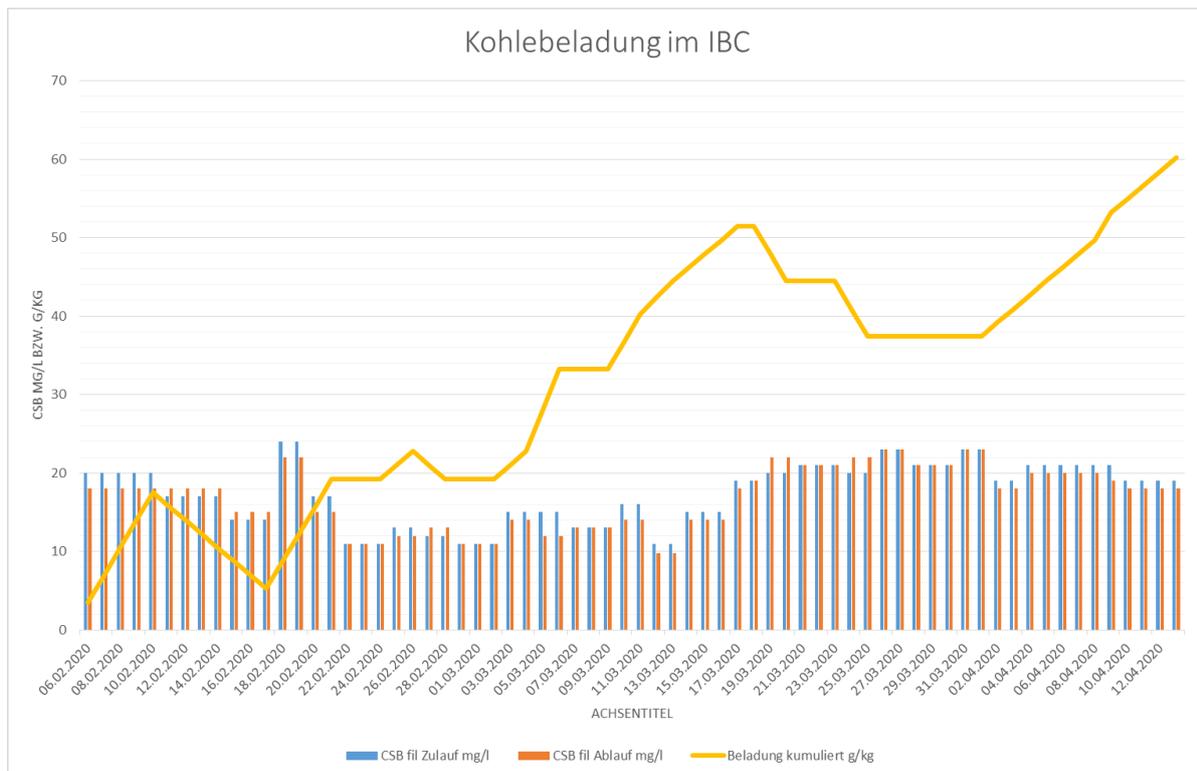


Abbildung 71: „Schnellbeladung“: CSB-Konzentrationen im Zu- und Ablauf und Beladung der DGK-Aktivkohle



Abbildung 72: „Schnellbeladung“: Versuchsreaktor (links), Aktivkohle nach Beladung (Mitte) und aufgeschnittener Reaktor nach Versuchsende (rechts)

6.7 Simulation der großtechnischen Umsetzung

Für die Simulation und prospektive Bewertung eines umfänglichen großtechnischen Einsatzes von innovativen Aktivkohleverfahren zur Spurenstoffentfernung aus Abwasser in Deutschland wurde eine Expertenbefragung und mehrdimensionale Bewertung durchgeführt.

6.7.1 Handlungsrahmen für zukünftige Spurenstoffentfernung

Im Rahmen der Untersuchung einer großtechnischen Umsetzung, wurden zukünftige Nutzeranforderungen sowie übergeordnete sozioökonomische und ökologische Aspekte der Entwicklung von neuen Verfahren für die Spurenstoffentfernung auf kommunalen und industriellen Kläranlagen untersucht. Ziel war die strategische Ausrichtung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, um die Erfolgchancen für eine nachhaltige Breitenanwendung der Technologie zu verbessern. Dafür wurden ausgehend von der angefertigten Stoffstromanalyse und flankierender Literaturanalysen zentrale Fragekomplexe und Thesen zu Rahmenbedingungen für den Einsatz innovativer Aktivkohleverfahren auf kommunalen Kläranlagen von inter 3 entworfen und mit dem Konsortium weiterentwickelt. In intensiver Abstimmung mit der Begleitforschung, den Teilnehmer*innen der MachWas Querschnittsarbeitsgruppe „Innovations- und Umwelteffekte von MachWas-Materialien“ sowie den Moderatoren des „Stakeholderdialog Spurenstoffstrategie des Bundes“ konnte daraufhin eine breit angelegte Delphi-Expertenbefragung in zwei Wellen/Durchläufen zum Thema „Spurenstoffe in der deutschen Wasserwirtschaft“ konzipiert und im Jahr 2018 durchgeführt werden.

Aufgrund der langwierigen und intensiven Vorbereitungsphase, der Reichweite sowie dem Umfang der Expertenbefragung wurde die Entscheidung getroffen, eine geplante zweite Delphi-Befragung zu Nachhaltigkeitsaspekten für die Bewertung von innovativen Aktivkohleverfahren in die erste Befragung zu integrieren. Dafür wurden aus Literaturanalysen zur ersten Delphi-Befragung sowie insbesondere aus der Stoffstromanalyse (Abschnitt 6.4) Kriterien zu ökologischen, sozio-ökonomischen, technischen und geostrategischen Aspekten identifiziert. Die Ergebnisse der Delphi-Befragung zur Relevanz von unterschiedlichen Nachhaltigkeitsaspekten werden in den folgenden Abschnitten präsentiert.

Die Befragung wurde als Online-Fragebogen umgesetzt und in zwei Wellen im März und Juli 2018 durchgeführt. Im Rahmen der Befragung haben die Expert*innen sich zu drei Themenblöcken geäußert: Wie wird die Relevanz von Spurenstoffen in der deutschen Wasserwirtschaft eingeschätzt? Wie wird sich der rechtliche und organisatorische Rahmen für den Umgang mit Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen künftig entwickeln? Und wie sehen die Expert*innen die technische Fortentwicklung im Bereich der Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen? In der zweiten Welle wurden entsprechend der Delphi-Methode (Häder 2014⁵⁰) die Ergebnisse des ersten Durchgangs zu pointierten Aussagen zugespitzt und den Teilnehmer*innen der ersten Befragung zur erneuten Stellungnahme zurückgespielt. Mehr als 100 erfahrene Expert*innen aus dem Umwelt- und Wasserbereich (Abbildung 74) haben so ihre Einschätzungen zum voraussichtlichen zukünftigen Umgang mit Spurenstoffen und zu zukünftigen Vorgaben in der deutschen Wasserwirtschaft kundgetan.

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse (und weitere hier aus Platzgründen nicht dargestellten Aspekte) wurden neben einem breiteren Publikum, insbesondere dem Konsortium vorgestellt und mit ihm diskutiert. Vor allem die Relevanz des Themas, der identifizierte Bedarf für eine Spurenstoffentfernung auf unterschiedlichen Kläranlagengrößenklassen, mögliche

⁵⁰ Häder, M. (2014): Delphi-Befragungen, Ein Handbuch, Springer VS.

Technologiekombinationen, die zum Einsatz kommen könnten und erwartete Indikatorparameter für die Überprüfung der Leistungsfähigkeit konnten den Entwicklungsprozess im Konsortium unterstützen.

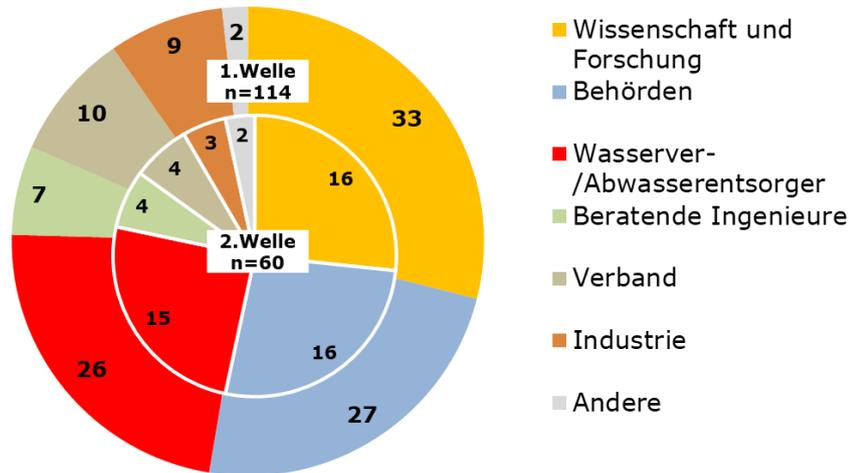


Abbildung 73: Zusammensetzung der Stichprobe der zwei Wellen der Expert*innen Delphi-Befragung zu Spurenstoffen in der Deutschen Wasserwirtschaft.

Die konkrete Vorgehensweise bei der Befragung und alle Ergebnisse wurden in gwf Wasser | Abwasser Nr. 10 vom 16.10.2018 in dem Artikel „Spurenstoffe in der deutschen Wasserwirtschaft“ (S. 23-29) ausführlich dargestellt. Die veröffentlichten Ergebnisse, die im Folgenden kurz zusammengefasst werden, zeigen Korridore für die Technologieentwicklung auf und erweitern die Arbeitsziele von der technischen Machbarkeit auf die sozioökonomische Umsetzbarkeit.

Die Umfrage hat gezeigt, dass das Thema Spurenstoffe in der deutschen Wasserwirtschaft von knapp 80 % der Befragten als wichtigste Herausforderung gesehen wird, die in den nächsten zehn Jahren verstärkt in Forschung, Regelung und Umsetzung bearbeitet werden muss. Noch mehr Befragte, knapp 90% schätzen, dass kommunale Kläranlagen auf einer Skala von 1-5 der wichtigste Eintragspfad für Spurenstoffe in die Gewässer sind, darauf folgen Landwirtschaft und Mischwasserüberläufe als wichtige Eintragspfade (Abbildung 79).



Abbildung 74: Experteneinschätzung zur Bedeutung von Eintragspfaden von Spurenstoffen - Angabe Mittelwert

Mehr als 90 % der Befragten erwarten, dass Arzneistoffe in den nächsten zehn Jahren die höchste Relevanz für die kommunale Abwasserreinigung haben werden, noch vor Bioziden und Haushalts- und Industriechemikalien. Ein Bild möglicher geeigneter Substanzen zur Überprüfung der Reinigungsleistung der 4. Reinigungsstufe, angeführt von Diclofenac, Carbamazepin und Benzotriazolen konnte in der zweistufigen Expertenbefragung erarbeitet werden (Abbildung 75).

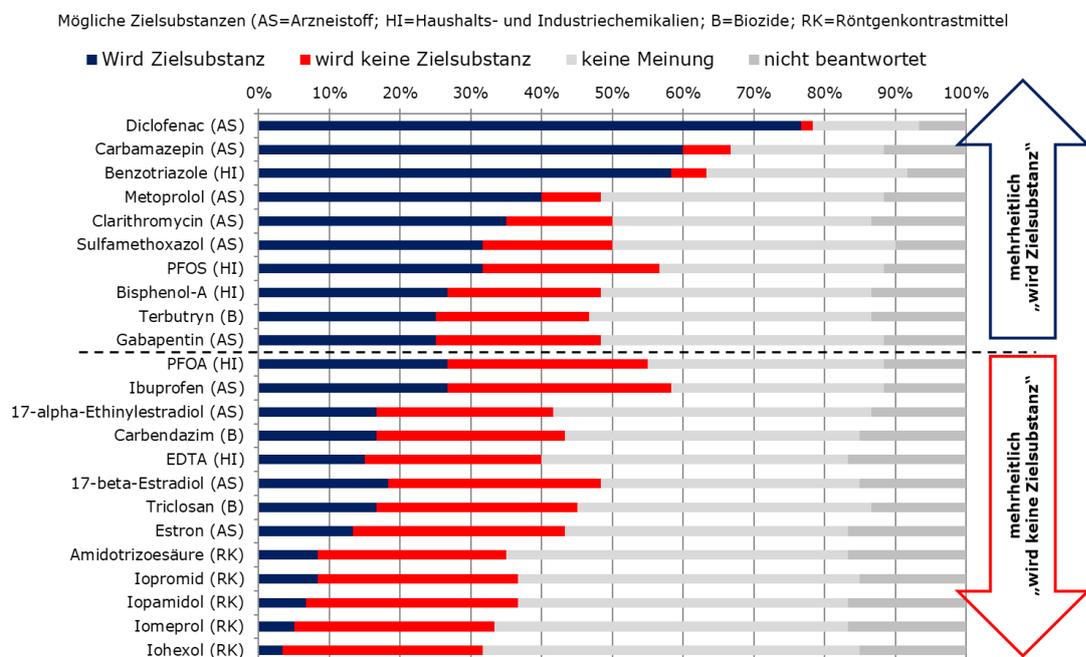


Abbildung 75: Experteneinschätzung, ob genannten Spurenstoffe als Zielsubstanz zur Überprüfung der Reinigungsleistung für 4.RS herangezogen werden

Aufgrund von spezifizierten Risiken wird von knapp 80 % der Befragten die Einführung einer bundesweiten Regelung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen zwischen

2021 und 2025 erwartet. Eine mögliche Akzentuierung der Regelung wurde mit Hilfe der Delphi-Methode erarbeitet. Einzelne Kriterien wurden separat diskutiert. 62 % der Befragten erwarten, dass alle der bundesweit etwa 250 Kläranlagen der Größenklasse (GK) 5, das sind Kläranlagen mit mehr als 100.000 angeschlossenen Einwohnerwerten (EW), uneingeschränkt von einer Regelung betroffen sein werden. Außerdem gehen ebenfalls 62 % der Befragten davon aus, dass alle Kläranlagen, die in Gebiete entwässern, die für die Trinkwassergewinnung genutzt werden, unabhängig ihrer Größe von einer Regelung betroffen sein werden. In Kommentaren von Personen, die diese These nicht teilen, wurde insbesondere darauf verwiesen, dass wahrscheinlich kleine Kläranlagen mit weniger als 5000 angeschlossenen Einwohnern aufgrund der Verhältnismäßigkeit von einer Regelung ausgenommen werden.

Weiterhin werden Kriterien, wie die Einleitung in sensible Ökosysteme, eine überdurchschnittliche Spurenstoffkonzentration im Ablauf und besonders hohe Anteile von Abwasser im Gewässer als relevante Kriterien angesehen (Abbildung 76). Im Ergebnis werden voraussichtlich große Kläranlagen und Kläranlagen, die in Gebieten für die Trinkwassergewinnung, in sensible Ökosysteme oder besonders kleine Gewässer einleiten, bzw. überdurchschnittliche Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf aufweisen, zu einer 80 % Reduktion von Zielsubstanzen verpflichtet.

Kläranlagen, die zukünftig von einer Regelung betroffen sein werden, wenn ...

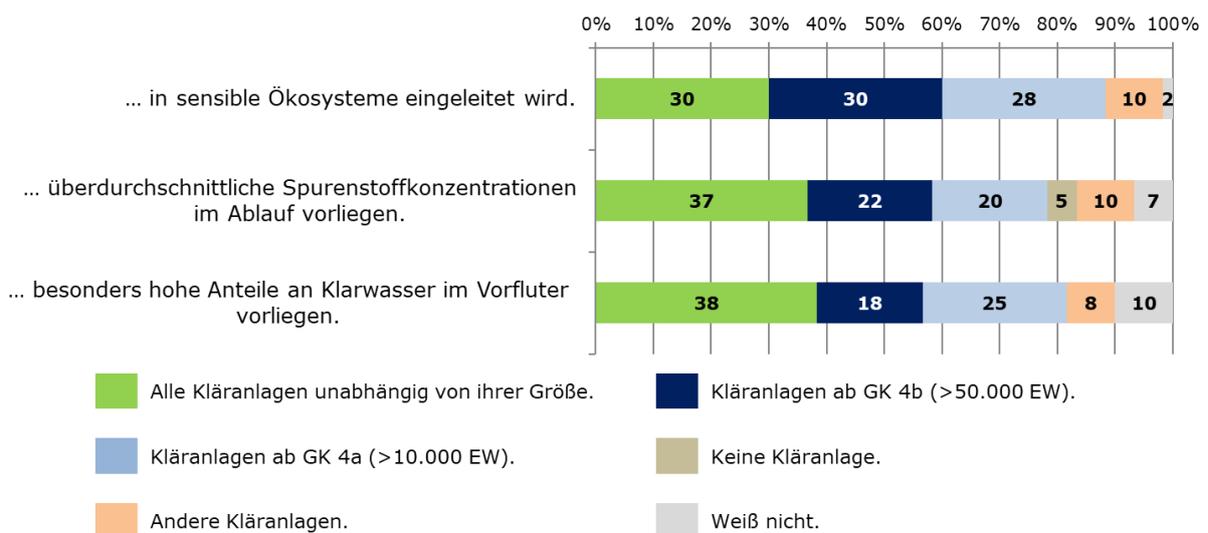


Abbildung 76 Kriterien für die Auswahl von Kläranlagen

Für eine Finanzierung der 4. Reinigungsstufe werden nach Einschätzung der Befragten sehr wahrscheinlich Mittel aus der bundesweiten Abwasserabgabe (nach AbwAG) oder aus Abwassergebühren eingesetzt. Eine Besteuerung spurestoffemittierender Produkte oder Erhebung von Gewässerschutzabgaben von Herstellern und Importeuren wurde zwar als wünschenswert, aber mehrheitlich als ausgeschlossen oder unwahrscheinlich gesehen. Die hohen Einsatzpotenziale von Aktivkohleverfahren in Kombination mit Ozonierung für die 4. Reinigungsstufe werden durch die Umfrage hervorgehoben (Abbildung 77). 65 % der Befragten sehen bei Verfahren mit Ozonierung und GAK das höchste Einsatzpotenzial, gefolgt von PAK in Kombination mit Filtern bzw. mit Ozonierung. Eine Folgefrage zeigt die Expertenmeinung, dass auf der Hälfte aller in den nächsten 10 Jahren realisierten Anlagen GAK Einsatz finden wird. Außerdem gehen fast 90 % der Befragten davon aus, dass die aufgeführten Technologien auch mittelfristig (5-15 Jahre) das höchste Einsatzpotenzial für die 4. Reinigungsstufe haben und nur 3 % vermuten, dass neue Verfahren besser geeignet sein werden.

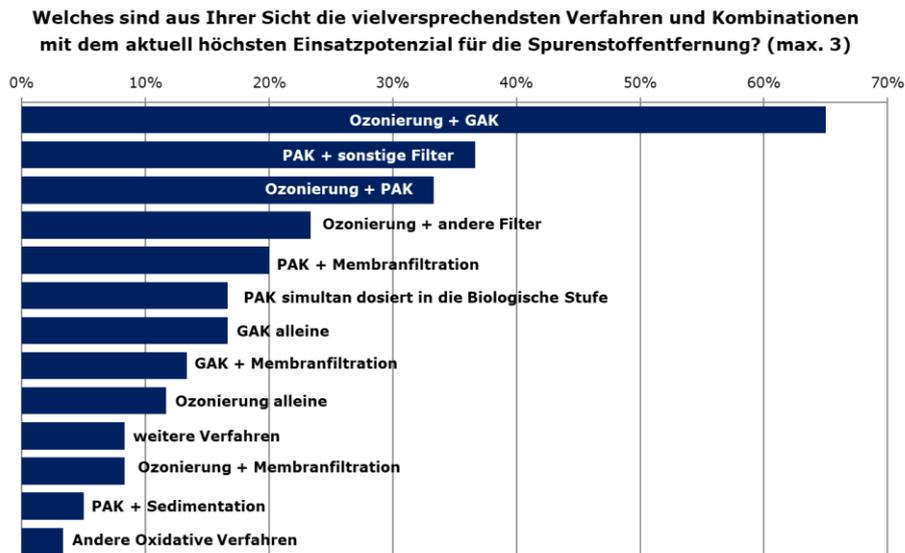


Abbildung 77: Experteneinschätzung zu zukünftigen Verfahren für die Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen.

Neben einer verfahrenstechnischen Weiterentwicklung scheint aber insbesondere die Verabschiedung einer eindeutigen und klaren bundesweiten Regelung für die Befragten der wichtigste Schritt zu einer dringend benötigten Spurenstoffentfernung auf relevanten kommunalen und industriellen Kläranlagen zu sein. Dabei werden vor allem Aspekte, die sich auf das Fehlen von klaren Regelungen und Konzepten auf Bundes- und europäischer Ebene beziehen, genannt (siehe blaue Kategorie in Abbildung 78). Hohe volkswirtschaftliche Kosten werden ebenfalls als wichtiges Umsetzungshemmnis bewertet (grüne Kategorie) genau wie unzureichend validiertes Wissen zur ökologischen Wirksamkeit der aktuellen Ansätze in der 4. Reinigungsstufe (rote Kategorie). Dagegen spielen Schwierigkeiten bei der Umsetzung wie technische Machbarkeit, Platzmangel, fehlende Akzeptanz und Knowhow bei Kläranlagenbetreibern mit jeweils weniger als 10 Prozent an Antworten nur eine untergeordnete Rolle.



Abbildung 78: Auswahl Umsetzungshemmnisse in drei Kategorien (Nennung >10%).

6.7.2 Verfahrensvarianten einer technischen Umsetzung

Die Gestaltung der großtechnischen Umsetzung der EFSA wurde durch inter 3 eng begleitet, um die zukünftige Eignung der entwickelten Verfahren für die Praxis auf Kläranlagen zu unterstützen. Hierfür wurden in einer Reihe von Verbundworkshops entlang des gesamten Projektverlaufs die praxisrelevanten Anforderungen des Wupperverbands mit den technischen Anforderungen aus der Verfahrensentwicklung in prototypischen Verfahrensvarianten zusammengebracht. Als Fallbeispiel für die Analyse wurde die Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen mit folgenden Zielen und Ausgangsvoraussetzungen gewählt:

- Die durchschnittlich behandelte Schmutzwassermenge mit GAK Filtern liegt bei 80% des Vollstroms der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen.²⁹
- Mehrschichtfilterbecken (14 Filterkammern) sind bereits vorhanden und können für eine GAK-Filtration genutzt werden.
- Ein Aufbereitungsziel von 80% mittlerer Elimination für die Substanzen Acesulfam, Diclofenac und Gabapentin soll erreicht werden.
- Etwa 1660 m³ GAK/Jahr soll regeneriert werden; entsprechende Bettvolumina der Aktivkohle „Hydrffin AR“ von Donau Carbon wurden im Projekt FilterAK+²⁹ definiert und werden für die in *ZeroTrace* betrachteten Aktivkohlen mit 22 712 BV bei täglicher Rückspülung angenommen. Das entspricht 13,8 Filter-Wechsel (à 120m³) pro Jahr und eine Filterstandzeit von 12,2 Monaten.

Im Projektverlauf und im intensiven Austausch mit den beteiligten Kläranlagenbetreibern und planenden Ingenieuren hat sich gezeigt, dass eine Vielzahl von Ausgestaltungsmöglichkeiten für die angestrebten GAK Verfahren bestehen. In der Folge wurde entschieden, die in Abbildung 79 dargestellten vier GAK Verfahren für einen weiteren Vergleich zu definieren und nicht wie ursprünglich geplant lediglich ein GAK und PAK Verfahren (Abschnitt 6.2).

- V1 | Konv. GAK-Verfahren mit konv. Filtration und konv. externer Regeneration
- V2 | GAK-Verfahren mit konv. Filtration und on-site ZeroTrace-Regeneration im EFSA-Reaktor
- V3 | GAK-Verfahren mit integrierter ZeroTrace-Filtration und on-site ZeroTrace-Regeneration in Filterkammer mittels EFSA
- V4 | GAK-ZeroTrace Verfahren mit integrierter ZeroTrace-Filtration und on-site Regeneration im EFSA Reaktor

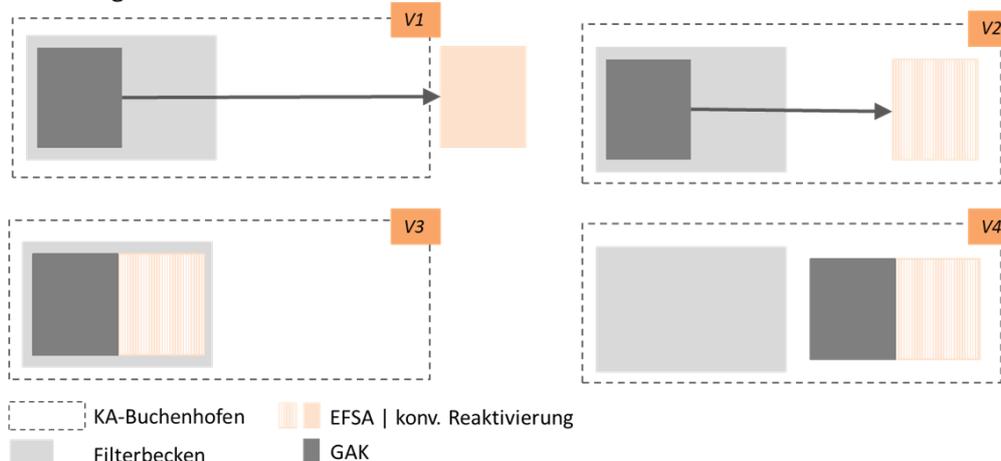


Abbildung 79: Betrachtete Verfahrensvarianten der 4. Reinigungsstufe (eigene Darstellung Fraunhofer UMSICHT).

Zunächst wurde ein konventionelles Referenzverfahren der 4. Reinigungsstufe definiert. Dabei wird der auf der Kläranlage vorhandene Mehrschichtfilter für eine GAK-Filtration umgenutzt und die beladenen GAK-Aktivkohlen werden im konventionellen Verfahren in Drehrohröfen durch Dienstleister außerhalb der Kläranlage (off-site) reaktiviert (Abbildung 79, V1).

In Abgrenzung zu diesem konventionellen Verfahren der 4. Reinigungsstufe wurden drei Verfahren definiert, die eine Regeneration der Aktivkohlen mittels EFSA auf der Kläranlage (on-site) vorsehen (Abbildung 79, V2-V4):

V2: 4. Reinigungsstufe mit konventioneller GAK-Filtration im umgenutzten Mehrschichtfilter und *ZeroTrace*-Regeneration im EFSA-Reaktor on-site auf der Kläranlage. Dieses Verfahren wurde zur prototypischen Umsetzung des EFSA-Reaktors bei EnviroChemie präferiert, da der Aufwand zur Prototyperstellung im Rahmen des Projektes abgedeckt werden konnte. Als Rahmenbedingung für das Design wurden neben oben genannten folgende angenommen:

- Der *ZeroTrace*-Reaktor wird kontinuierlich 8h/Tag an 5 Tagen/Woche (160h/Monat) betrieben und kann damit alle 14 Filterkammern bedienen.
- Eine Verweilzeit der Aktivkohle im EFSA-Reaktor von 2h, inkl. Aufheizen und Abkühlen wird angenommen um die Aktivkohle zu regenerieren.
- Als Reaktorgröße werden folglich 1,75 m³ angenommen.

V3: Umbau des Mehrschichtfilters zu Filtrations- und EFSA-Einheit zur GAK-Filtration und Regeneration via EFSA in der umgebauten Mehrschichtfilterkammer on-site auf der Kläranlage. Die Ausgestaltung dieses Verfahrens beruht auf Erfahrungen mit dem Laborreaktor bei Fraunhofer UMSICHT und entsprechenden Modellierungen (Abschnitt 6.5.2.1).

V4: Neubau einer Filtrations- und Regenerationseinheit für die integrierte GAK-Filtration und Regeneration via EFSA in einem *ZeroTrace*-Reaktor (keine Umnutzung von Mehrschichtfiltern). Die Ausgestaltung dieses Verfahrens beruht auf Erfahrungen mit dem Laborreaktor bei Fraunhofer UMSICHT.

Die vier genannten Verfahrensvarianten bilden die Grundlage für den Verfahrensvergleich mittels Nutzwertanalyse (siehe Abschnitt 6.7.3).

6.7.3 Nachhaltigkeitsbewertung der Verfahrensvarianten

Die Nutzwertanalyse als multikriterielles Bewertungsverfahren ermöglicht einen Verfahrensvergleich, der über eine rein ökonomische Betrachtung hinaus, relevante sozioökonomische, ökologische und technische Entscheidungsdimensionen einbezieht. Bei *ZeroTrace* wurde die Nutzwertanalyse als Methode eingesetzt, um mögliche Verfahrensalternativen (konventionelle und EFSA-Verfahren, Abschnitt 6.7.2) in Kombination mit unterschiedlichen Aktivkohletypen (Abschnitt 6.2) miteinander zu vergleichen. Dabei werden:

- die besten Alternativen und Handlungsoptionen identifiziert und so eine Entscheidungsunterstützung für Planer und Entscheider geliefert;
- aufgezeigt, wo die Stärken und Schwächen der Verfahren für eine spätere praktische Umsetzung liegen und so eine angepasste Verfahrensentwicklung oder Weiterentwicklung ermöglicht;
- Informationen über Präferenzen von involvierten Stakeholdern sowie die Charakteristiken der Verfahren als Grundlage für eine zukünftige Kommunikationsstrategie herausgearbeitet.

Der Ablauf mehrdimensionaler Bewertungs- und Analyseverfahren ist in

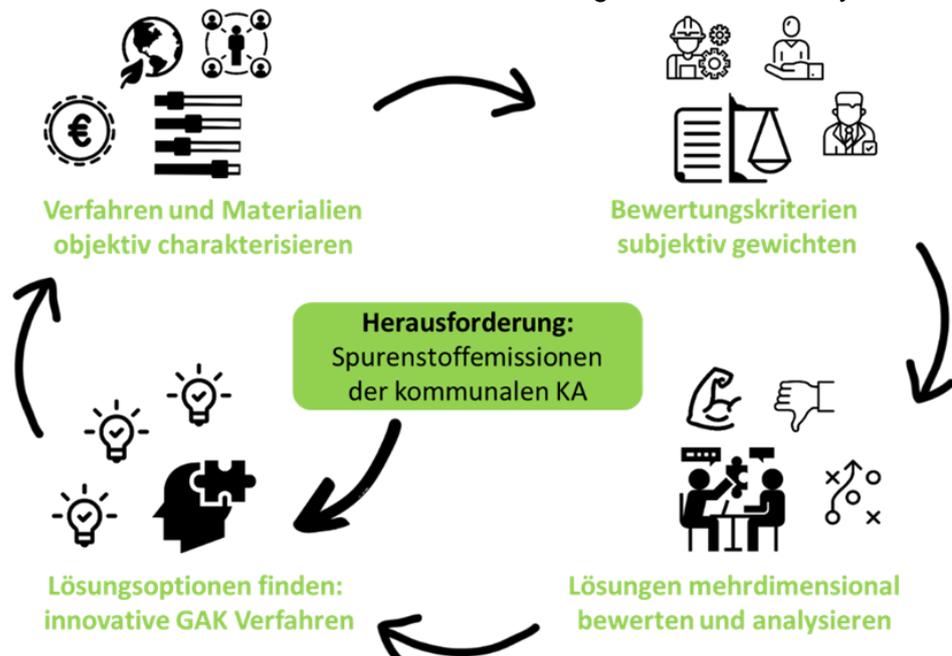


Abbildung 80Abbildung 80 dargestellt:

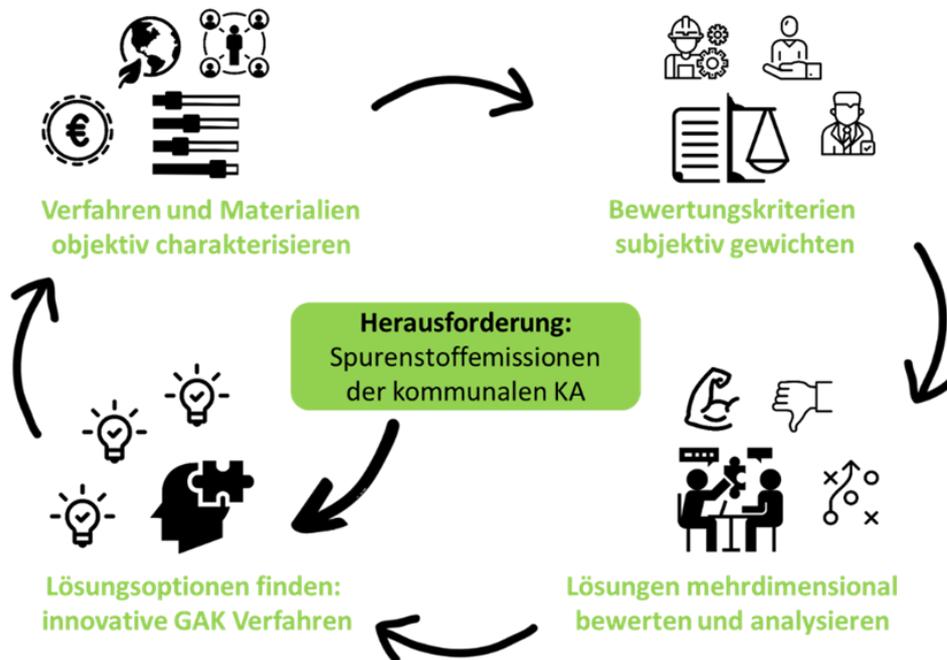


Abbildung 80: Ablauf Mehrdimensionaler Bewertungsverfahren.

Ausgangspunkt ist die Herausforderung, Spurenstoffemissionen kommunaler Kläranlagen zu reduzieren. Auf dieser Basis wurden zunächst (i) Lösungsoptionen in Form von Varianten von GAK-Verfahren identifiziert und selektiert, die sich durch die eingesetzten Aktivkohlearten (Abschnitt 6.2) und Regenerationsverfahren unterscheiden (vgl. Abschnitt 6.7.2); (ii) ein Set an relevanten Kriterien zur Nachhaltigkeitsbewertung der Lösungsalternativen wurde mit der Stoffstromanalyse und Delphi Befragung definiert (vgl. Abschnitt 6.4 und 6.7.1) und die Verfahrensalternativen entlang dieser Kriterien charakterisiert (siehe unten). Die ausführliche Charakterisierung jedes Verfahrens hinsichtlich der einzelnen Kriterien ist dem Anhang zu entnehmen. Die definierten Kriterien wurden dann (iii) durch relevante Entscheidungsträger*innen in der Delphi Befragung gewichtet und (iv) die Verfahrensalternativen hinsichtlich der Kriterien mehrdimensional und differenziert nach Präferenzen der Entscheidungsträger*innen bewertet und analysiert.

6.7.3.1 Definition von Nachhaltigkeitskriterien

Mit dem definierten Kriterien Set der Nutzwertanalyse werden entscheidungsrelevante Aspekte für die Installation und den Betrieb einer 4. Reinigungsstufe auf kommunalen Kläranlagen abgebildet (Abschnitt 6.4, Abbildung 38). Das Kriterien Set sollte dementsprechend zukünftig auch auf alternative Verfahren wie Ozonierung, Membranverfahren oder Pulveraktivkohle sowie Verfahrenskombinationen angewendet werden können.

Die Kriterien unterteilen sich in die vier Hauptgruppen: Jahreskosten, technische Integrationsfähigkeit auf der Kläranlage, Umweltverträglichkeit der Verfahren und globale Rohstoffverfügbarkeit der eingesetzten Materialien. Die Auswahl der Kriterien erfolgte unter Anleitung von inter 3 durch Diskurse im Konsortium während der Erstellung der Delphi-Befragung und der Stoffstromanalyse für die *ZeroTrace*-Aktivkohleverfahren (welche Aspekte sind

kritisch?) sowie durch Literaturanalysen zur Verfahrensbewertung in der Siedlungswasserwirtschaft (u.a. Röder et al., 2014⁵¹; Nyga, et al., 2018⁵²; Dierich, et al., 2017⁵³; Hermann, et al., 2007⁵⁴).

Im folgenden Abschnitt werden die gewählten Kriterien (grün) inklusive entsprechender Indikatoren (rot) vorgestellt (Abbildung 81). In der Darstellung der Kriteriengruppen sind jeweils Pfeile angegeben, die anzeigen, ob dieses Kriterium/dieser Indikator maximiert oder minimiert werden soll.

Kriteriengruppe 1: **Jahreskosten**

In der Kriteriengruppe **Jahreskosten** sind die wichtigsten betriebswirtschaftlichen Elemente für die Verfahren auf der Kläranlage enthalten:



Abbildung 81: Unterkriterien und Indikatoren der Kriteriengruppe Jahreskosten.

Jährliche Kapitalkosten sind die diskontierten Kosten für die 4. Reinigungsstufe mit Investitions- und potenziellen Reinvestitionskosten, abgeschrieben über einen Zeitraum von 20 Jahren.

Jährliche Betriebskosten für die nachfolgenden Aufwendungen im Betrieb der 4. Reinigungsstufe sind:

- Materialkosten für verbrauchtes Primärmaterial (z.B. Aktivkohle zum Ausgleich von Abrieb und Abbrand; Einkauf von reaktivierten Aktivkohlen im konventionellen Reaktivierungsverfahren) [€/a]
- Materialkosten für Zusatzstoffe (z.B. Flüssigstickstoff für die Regeneration beim *ZeroTrace*- bzw. Reaktivierung beim konventionellen Verfahren) [€/a]
- Energiekosten (z.B. für Verdampfen der Restfeuchte und für die Regeneration beim *ZeroTrace*- bzw. Reaktivierung beim konventionellen Verfahren) [€/a]
- Arbeitskosten für den Betrieb der Verfahren auf der Kläranlage [€/a]

Potenzielle Einnahmen und Einsparungen durch den Betrieb der 4. Reinigungsstufe. Dazu gehören potenzielle Einsparungen in der Abwasserabgabe durch eine Verbesserung der Klarwasserqualität sowie eine Abschätzung von möglichen Einnahmen durch eine Teilnahme am

⁵¹ . Röder S., Günther F.W., Bleisteiner S. (2014): Technologien für die Elimination anthropogener Spurenstoffe auf kommunalen Kläranlagen – Strategien für Bayern. gwf-Wasser/Abwasser S.648-658, DIV Deutscher Industrieverlag.

⁵² . Nyga, I., Lück A., Raber W., Hillenbrand T., Zimmermann M., Eller M., Eismann C., Möller K., Felmeden J., Langer M. and Urban W.J.F. (2018): Rahmenkonzepte zur integrierten Bewertung siedlungswasserwirtschaftlicher Systeme. gwf-Wasser/Abwasser S. 71-80, DIV Deutscher Industrieverlag.

⁵³ . Dierich, A., Hüesker, F., Ansmann, T. and Gretzschel, O. (2017) Rahmenbedingungen für die Sektorkopplung von Abwasserreinigung und Klärschlammbehandlung mit der Energiewirtschaft. – Hemmnisse, Treiber und Chancen. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 2017 (58), Nr. 87, S. 697-706, Hennes, Germany.

⁵⁴ . Hermann, B. G., Kroeze, C., and Jawjit, W. (2007) Assessing environmental performance by combining life cycle assessment, multi-criteria analysis and environmental performance indicators. In Journal of Cleaner Production, 15(18), 1787-1796.

Regelenergiesdienstmarkt. Perspektivisch könnten hier auch Kostenansätze enthalten sein, die sich auf das Vermeiden von z. B. Strafzahlungen bei einer zukünftigen Regulierung der Spurenstoffemissionen von Kläranlagen beziehen.

Kriteriengruppe 2: Technische Integrationsfähigkeit auf der Kläranlage

Bei dieser Kriteriengruppe geht es um praktische, betriebliche Aspekte der Integration der 4. Reinigungsstufe auf kommunalen Kläranlagen (Abbildung 82):



Abbildung 82: Unterkriterien und Indikatoren der Kriteriengruppe Technische Integrationsfähigkeit

Der **Bautechnische Aufwand** bildet zusätzlichen Platzbedarf für die Anlagen und benötigte zusätzliche Verkehrsflächen ab: Ob vorhandene Infrastruktur teilweise genutzt werden kann oder ein vollständiger Neubau erforderlich ist, kann eine entscheidende Rolle dafür spielen, wieviel Material- und Arbeitsaufwand mit der Installation verbunden ist.

Für den **Betriebstechnischen Aufwand** spielt eine Rolle,

- ob und welche Wechselwirkungen mit anderen Prozessen zu erwarten sind (z. B. mit Belebungsbecken oder der Schlammfäulung),
- wie hoch der zusätzliche Steuerungs- und Regelbedarf auf der Kläranlage ist,
- wie die Betriebssicherheit der 4. Reinigungsstufe ist, bzw. wie weit Redundanzen mitgeplant werden müssen,
- wieviel Verkehr durch Externe auf dem Klärwerksgelände durch die 4. Reinigungsstufe entsteht,
- ob und welche Art von zusätzlichem Know-how auf der Kläranlage benötigt wird,
- welche Anforderungen an den Arbeitsschutz durch z.B. Explosionsgefahr oder toxische Stoffe entstehen.

Die **Akzeptanz auf der Kläranlage** bildet die Perspektive des Kläranlagenbetriebs ab. Dabei geht es um den subjektiven Bedienkomfort der 4. Reinigungsstufe, um die Eigenverantwortung und Autarkie bei dem Betrieb und das Ausmaß der gegebenenfalls erforderlichen Systemumstellung für die Integration der neuen Verfahren.

Kriteriengruppe 3: Umweltverträglichkeit der Verfahren

Wie Abbildung 83 zu entnehmen ist, werden in dieser Gruppe auch Kriterien integriert, die dem Einsatz auf der Kläranlage vor- und nachgelagerte Prozesse beschreiben:



Abbildung 83: Unterkriterien und Indikatoren der Kriteriengruppe Umweltverträglichkeit

Die **Bandbreite Eliminationsspektrum** beschreibt, welche anderen Stoffe (z. B. Mikroorganismen, CSB, Nährstoffe) neben den primären Zielparametern (Spurenstoffe) aus dem Abwasser entfernt werden.

Das Kriterium **Umweltschäden** beschreibt durch Bereitstellung und Einsatz der (primären) Materialien für die 4. Reinigungsstufe und den Einsatz des Verfahrens verursachte Energieaufwendungen und CO₂-Emissionen. Außerdem werden sonstige Umweltschäden bei der Materialherstellung (z. B. Rodung von Regenwald oder Bergbaufolgen) abgeschätzt, ebenso wie gegebenenfalls zusätzliche Belastungen des Kläranlagenablaufs durch z. B. Materialverluste (wie bei PAK) oder unerwünschte Reaktionsprodukte (wie bei der Ozonierung).

Das Kriterium **Reststoffanfall** beschreibt die Abfallproduktion, Entsorgungsfähigkeit der anfallenden Reststoffe und der Kreislauffähigkeit der Abfallstoffe; z. B. können Charakteristiken und Vorteile der Kreislaufführung von GAK hier konkretisiert werden.

Kriteriengruppe 4: Rohstoffverfügbarkeit

Dieses Kriterienset bezieht sich auf die Verfügbarkeit der Rohstoffe für die Aktivkohleproduktion (Abbildung 84):



Abbildung 84: Unterkriterien und Indikatoren der Kriteriengruppe Rohstoffverfügbarkeit

Die **geostrategische/politische Abhängigkeit** bezieht sich auf die Herkunft der Rohstoffe für die Aktivkohlen, den aktuellen Status der Rohstoffproduktion und Vermarktungswege.

Das Kriterium **Konkurrenzen um Rohstoffe** bildet ab, welche Art von alternativen Nutzungen für die Rohstoffe besteht bzw. sich in Zukunft entwickeln wird.

Die **Ressourcenverfügbarkeit** beschreibt die Menge an verfügbaren Rohstoffen für die Aktivkohletypen. Die globale Verfügbarkeit wird mit der Menge an benötigten Rohstoffen verglichen, um einen abgeschätzten zukünftigen Bedarf in Deutschland bei flächendeckender Einführung von GAK Verfahren für die 4. Reinigungsstufe zu decken.

6.7.3.2 Verfahrensbewertung

Während das Kriterienset für weitere Verfahren der 4. Reinigungsstufe anwendbar ist, wurde die Verfahrensbewertung als Teil der Nutzwertanalyse im *ZeroTrace*-Projekt von inter 3 ausschließlich für die im Projekt betrachteten GAK-Verfahren mit EFSA-Regeneration im

Vergleich zum konventionellen GAK-Aktivkohleverfahren mit externer Regeneration in Drehrohröfen durchgeführt (siehe Verfahrensbeschreibung in Abschnitt 6.7.2).

Betrachtet wurden die 4 Verfahren der 4. Reinigungsstufe mittels granulierter Aktivkohle für jeweils drei Ausgangsstoffe: (i) die in *ZeroTrace* hergestellten CAC-ZT auf Basis von regional produziertem Holz, (ii) die Carbotech DGK auf Basis von Kokosnussschale und die (iii) konventionelle Aktivkohle Hydraffin AR auf Basis eines Braun-Steinkohle-Gemischs. Hieraus ergeben sich je Verfahren drei Varianten (Tabelle 21), die entlang der Kriterien charakterisiert und im nächsten Schritt bewertet wurden.

Tabelle 21: Durch die Nutzwertanalyse multikriteriell charakterisierte und bewertete Verfahrensvarianten.

	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3
Verfahren:	Verfahren 1: Konventionelles GAK- Verfahren			Verfahren 2: Konventionelle Filtra- tion EFSA- Regeneration			Verfahren 3: Filtration und EFSA- Regeneration in Filterkammer			Verfahren 4: Filtration und EFSA- Regeneration in Reaktor		
Beschrei- bung:	<i>Konventionelles GAK- Verfahren mit GAK-Filt- ration im umgenutzten Mehrschichtfilter und konventioneller externer Regeneration in Drehrohröfen.</i>			<i>Konventionelle GAK- GAK Filtration im umge- nutzten Mehrschichtfilter und on-site ZeroTrace Regeneration im EFSA- Reaktor.</i>			<i>GAK-Verfahren mit inte- grierter ZeroTrace Filtration und on-site Regeneration in umge- bauter Filterkammer mittels EFSA.</i>			<i>GAK -Verfahren mit in- tegrierter ZeroTrace- Filtration und on-site Regeneration im EFSA- Reaktor.</i>		
<i>Betrachtete GAK-</i>	CAC- ZT	DGK8	Hydr. AR	CAC- ZT	DGK8	Hydr. AR	CAC- ZT	DGK8	Hydr. AR	CAC- ZT	DGK8	Hydr. AR
Ausgangs- stoffe	Holz	Ko- kos	Stein/ Braun kohle	Holz	Ko- kos	Stein/ Braun kohle	Holz	Ko- kos	Stein/ Braun kohle	Holz	Ko- kos	Stein/ Braun kohle
Verfahrens- Varianten	V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2	V4.3

Die Verfahrensbewertung gibt Aufschluss über Stärken und Schwächen der entwickelten *ZeroTrace*-Verfahren im Vergleich untereinander und zu konventionellen Verfahren. Mit der Gewichtung der Kriterien sind Rückschlüsse auf die Verfahrenspräferenzen der involvierten Akteursgruppen möglich.

Der Bewertung zugrunde liegen angenommene **technische Rahmenbedingungen** ausgehend von der Referenz-Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen, Erfahrungen aus dem Betrieb der Pilotanlagen und Abschätzungen. Die Tabellen im Anhang beschreiben die wichtigsten technischen Daten der Rahmenbedingungen. So werden gleiche Bettvolumina für alle betrachteten Verfahren und Aktivkohlen angenommen, da in den Versuchen im Projekt keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten. Diese Annahme sollte in Folgeprojekten überprüft werden. Die drei betrachteten Aktivkohlen weisen zudem eine unterschiedliche Rütteldichte auf, was sich auf die Füllmenge in Gewicht und damit auf die Materialkosten für die GAK auswirkt, ebenso auf den Energieaufwand für die Regeneration der Aktivkohlen und die Transportkosten und -emissionen. Auch Auswirkungen auf die zu erreichenden Bettvolumina sind anzunehmen.

Die **Bewertung der Verfahrensvarianten** basiert auf den Ergebnissen der Pilotversuche und Materialentwicklung im Projekt, ergänzt um Ergebnisse der Projekte Filter AK+²⁹ und ASKURIS³¹ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**, sowie Literaturwerten und Abschätzungen und Annahmen für Indikatoren, zu denen noch keine verwertbaren Ergebnisse vorliegen. Vorgehen und Erläuterung der relevantesten Unterschiede der Verfahren werden nachfolgend aufgezeigt; die genauen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

1. Jahreskosten

Die drei Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Jahreskosten aufgrund der unterschiedlichen technischen Ausgestaltung signifikant voneinander.

Kapitalkosten

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Unterschiede aufgezeigt, die ausdifferenzierte Bewertung der Verfahren ist dem Anhang zu entnehmen.

Wie in Abbildung 85 ersichtlich liegen zwischen konventionellem und EFSA-Verfahren, aber auch innerhalb der EFSA-Verfahren erhebliche Unterschiede in den Kapitalkosten:

Bei dem konventionellen Verfahren (V1) werden keine Kapitalkosten für Investitionen angenommen, da das bestehende Filterbecken auf der Kläranlage lediglich umgenutzt wird, die Reaktivierung der Aktivkohlen aber durch einen externen Dienstleister erfolgt. Somit muss keine neue Filter- oder Regenerationseinheit gebaut werden.

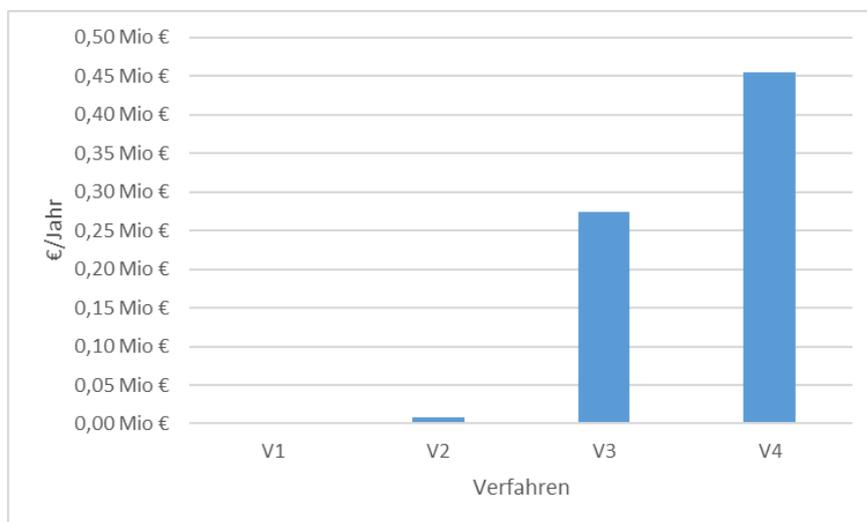


Abbildung 85: Akkumulierte jährliche Kapitalkosten für die Anschaffung der Verfahren

Im Gegensatz dazu fallen in den Verfahrensvarianten mit EFSA-Regeneration Kosten für Investitionen in erheblicher Höhe an. Für die Berechnung der Kapitalkosten, die der Grafik zugrunde liegen, wird eine Fremdkapitalfinanzierung zu einem Tilgungszinssatz von 3 % und ein Abschreibungszeitraum von 20 Jahren angenommen.

Die EFSA-Verfahren unterscheiden sich untereinander erheblich hinsichtlich der Investition:

Die EFSA-Anlage in V2 entspricht dem Technikums-Piloten aus *ZeroTrace* und beruht auf einem Prinzip, bei dem kontinuierlich beladene Aktivkohle auf der Kläranlage regeneriert wird. Bei diesem Verfahren genügt eine Anlage, um die jährlich anfallende Menge an beladener

GAK auf der Kläranlage zu regenerieren. Dies schlägt sich mit angenommenen Investitionsausgaben von etwa 120 000 € für die EFSA nieder.

In V3 sind die Investitionsausgaben mit rund 4,2 Mio. € um ein Vielfaches höher, da bei dieser Verfahrensvariante 14 Filterbecken so umgebaut werden müssen, dass eine Regeneration im Filterbecken selbst möglich ist. Hierfür bedarf es der Installation von Isoliermaterialien und mobilen Elektroden, wodurch die Höhe der angenommenen Kosten zu erklären ist.

Die Verfahrensvariante V4 bringt mit rund 7 Mio. € die höchsten angenommenen Investitionskosten mit sich. Grund hierfür ist, dass keine Umnutzung der vorhandenen Filterbecken erfolgt. Vielmehr finden die Filtration und Regeneration zusammen in einem EFSA-Reaktor statt. Um die zu behandelnde Abwassermenge der Kläranlagen Wuppertal-Buchenhofen bedienen zu können, bedarf es einem Reaktorvolumen entsprechend der 14 Filterbecken, wodurch die Kosten für die Umrüstung in die Höhe getrieben werden.

Betriebskosten

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Unterschiede aufgezeigt; die ausdifferenzierte Bewertung der Verfahren ist dem Anhang zu entnehmen.

Bei der Betrachtung der Betriebskosten der Verfahren (Abbildung 86) wendet sich das Blatt: Die Betriebskosten des konventionellen Verfahrens V1 sind mit bis zu 3 Mio. € pro Jahr um ein Vielfaches höher als für die EFSA-Verfahren. Dies liegt darin begründet, dass in diesem Verfahren die beladenen Aktivkohlen durch einen externen Dienstleister regeneriert werden. Regenerierte Aktivkohlen müssen folglich regelmäßig von dem Dienstleister eingekauft werden, was sich in den *Materialkosten* widerspiegelt, die mit über 2,8 Mio. € ein Vielfaches der Materialkosten darstellen, die bei der Nutzung von on-site EFSA-Verfahren anfallen. Hinzu kommen jährliche *Personalkosten* für dieses Verfahren, die wegen des aufwändigen Ausbaus der Aktivkohlen unter hohem Personaleinsatz mit angenommenen 60 450€²⁹ etwa doppelt so hoch sind, als für die EFSA-Verfahren, bei denen die Aktivkohlen entweder maschinell kontinuierlich entnommen werden oder an Ort und Stelle regeneriert werden. Hinzu kommen weitere *Betriebskosten* für den Ausbau der Aktivkohlen und den Transport zur Reaktivierung).

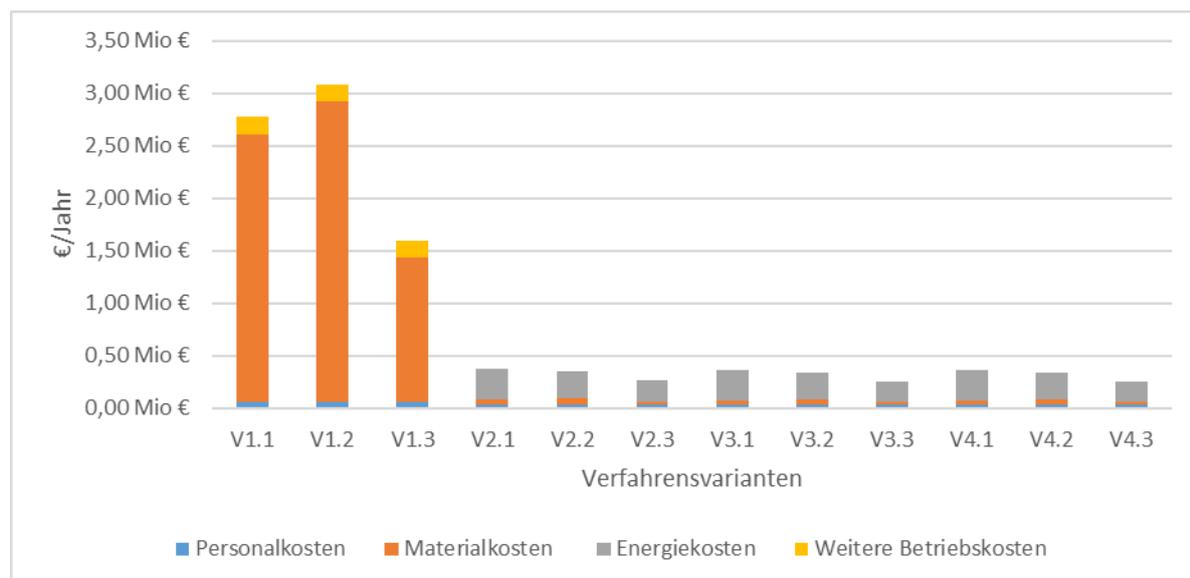


Abbildung 86: Akkumulierte jährliche Betriebskosten der Verfahrensvarianten.

Im Vergleich entstehen bei den EFSA Verfahren *Materialkosten* lediglich durch den Materialverlust durch Abrieb und Abbrand bei der Regeneration der Aktivkohlen. Die Materialverluste

unterscheiden sich je nach Verfahren in Abhängigkeit der Reibung, der sie ausgesetzt sind. Dabei sind die Materialverluste bei den EFSA-Verfahren deutlich geringer, da die Aktivkohlen nur minimal (V2) oder gar nicht (V3-V4) bewegt werden. So können GAK-Verluste, die bei konventionellen Verfahren um die 10 % betragen, voraussichtlich auf bis zu 1,5 % reduziert werden. Innerhalb der Verfahren unterscheiden sich die Varianten in Abhängigkeit der spezifischen GAK-Preise, wodurch die Variante mit CAC-ZT-Aktivkohlen auf Grund des aufwändigen Herstellungsverfahrens mit Materialkosten in doppelter Höhe im Vergleich zu den Verfahrensvarianten mit der konventionellen Aktivkohle Hydraffin AR am schlechtesten abschneidet. Für den Betrieb der EFSA-Anlagen fallen zusätzlich jährliche Materialkosten in Höhe von etwa 4500 € für den benötigten Stickstoff inklusive Lagerung und Lieferung an, sowie für die benötigte elektrische Energie zum Aufheizen der Aktivkohlen in dem EFSA-Reaktor. Insgesamt entstehen für Verdampfen der Restfeuchte von 140 % und Regeneration bei 450 °C Energiekosten von bis über 300 000€/a, wobei die Verfahrensvariante, bei der die Aktivkohle HydraffinAR (VX.3) eingesetzt wird, im Vergleich zu den anderen Verfahren die geringsten Energiekosten zur Regeneration aufweist, was auf die geringe Dichte der Aktivkohle und dadurch die geringe Masse an Material zurückzuführen ist, die für die Regeneration erhitzt werden muss. Jedoch wird dieser Effekt voraussichtlich dadurch aufgehoben, dass ein höheres GAK-Volumen bei der Adsorption benötigt wird, da diese von der Masse abhängig ist.

Einnahmen/Einsparungen

Potentielle Einnahmen, etwa durch die Teilnahme an Regelenergiemärkten oder Einsparungen durch reduzierte Abwasserabgaben wurden im Konsortium diskutiert, konnten jedoch nicht abgeschätzt werden und wurden für alle Verfahren auf 0 € gesetzt und im weiteren Verlauf nicht weiter berücksichtigt.

2. Technische Integrationsfähigkeit

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Unterschiede aufgezeigt; die ausdifferenzierte Bewertung der Verfahren ist dem Anhang zu entnehmen (siehe Anhang 5: Technische Integrationsfähigkeit).

Die Charakterisierung der Verfahren hinsichtlich ihrer technischen Integrationsfähigkeit erfolgte auf Grundlage von qualitativen Einschätzungen als Ergebnisse der Verbundworkshops und wurde anhand von Ordinalskalen erstellt - mit Ausnahme des zusätzlichen Platzbedarfs, der in m² abgeschätzt wurde. Abbildung 87 bildet die normalisierte Charakterisierung der Verfahrensvarianten ab. Hierfür wurde die Zielerreichung für jedes der drei Kriterien auf eine Skala von 1-10 ausgedrückt (höhere Punktzahl = höhere Zielerreichung) und die erreichten Punkte addiert.

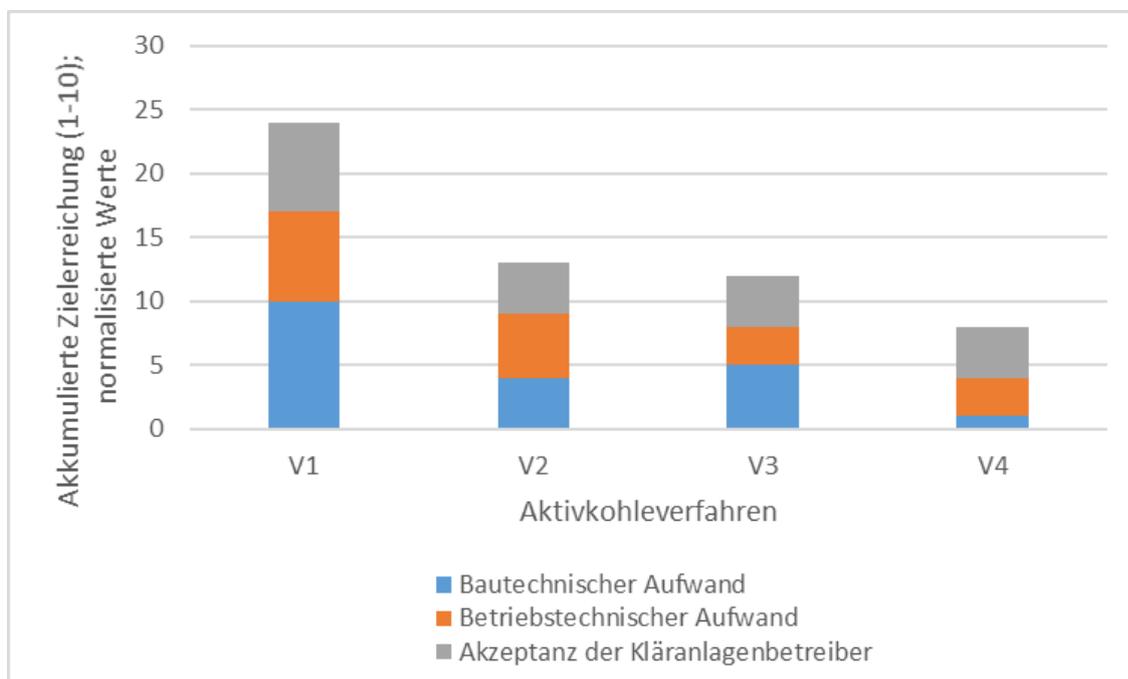


Abbildung 87: Akkumulierter Zielerreichungsgrad „Technische Integrationsfähigkeit“ der untersuchten Aktivkohleverfahren.

Insgesamt ist das konventionelle Verfahren (V1) in dieser Kriteriengruppe mit doppelt so vielen Punkten im Vergleich zu den EFSA-Verfahren (V2-V4) am besten bewertet. Begründet ist dies darin, dass der Großteil des konventionellen Verfahrens (V1) ausgelagert ist und lediglich die GAK-Filtration in der Kläranlage stattfindet. Hierfür entsteht kein Bauaufwand, ein überschaubarer Aufwand im Betrieb (negativ beeinflusst durch das zusätzliche Verkehrsaufkommen bei Abholung und Lieferung der Aktivkohle) und auch eine erwartete hohe Akzeptanz bei den Kläranlagenbetreibern (negativ beeinflusst durch die Abhängigkeit von externen Dienstleistern).

Bei den EFSA-Verfahren (V2-V4) entsteht hingegen ein erheblicher bautechnischer Aufwand durch die Installation des EFSA-Reaktors. Verfahren V3 wird in diesem Kriterium verhältnismäßig positiv bewertet, da zwar ein hoher Bauaufwand bei jedoch geringem Platzbedarf entsteht, wenn das EFSA-Verfahren im umgebauten Mehrschichtfilter stattfindet. Ganz im Gegensatz zu Verfahren V4, bei dem durch den Neubau der Filtrations- und Regenerationseinheit ein erheblicher Platzbedarf entsteht. In dem Kriterium „bautechnischer Aufwand“ schneidet unter den betrachteten EFSA-Verfahren V2 am besten ab. Da die kontinuierliche Entnahme von Aktivkohlen aus der Filtrationskammer automatisch erfolgt, wurden für dieses Verfahren

die Betriebssicherheit hinsichtlich möglicher Gefahren für die Anwender*innen hoch und die Anforderungen an den Arbeitsschutz als gering eingeschätzt. Die Akzeptanz der Verfahren bei Kläranlagenbetreiber*innen wurde für alle EFSA-Verfahren gleichermaßen eingeschätzt und liegt bei einer Zielerreichung von 4.

Die Ausgangsmaterialien für die Aktivkohlen haben keinen Einfluss auf diese Kriteriengruppe, weshalb die Varianten jedes Verfahrens gleich bewertet sind.

3. Umweltverträglichkeit

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Unterschiede aufgezeigt; die ausdifferenzierte Bewertung der Verfahren ist dem Anhang zu entnehmen (Anhang 6: Umweltverträglichkeit).

Abbildung 88 zeigt die Zielerreichung der Verfahren in dem Kriterium der Umweltverträglichkeit. Hierfür wurde die Zielerreichung für jedes der drei Kriterien auf eine Skala von 1-10 ausgedrückt (höhere Punktzahl = höhere Zielerreichung) und die erreichten Punkte addiert. Es zeigt sich, dass die EFSA-Verfahren (V2-V4) eine leicht höhere Umweltverträglichkeit haben, als das konventionelle GAK-Verfahren (V1). Es ist zudem erkennbar, dass die Ausgangsmaterialien der Aktivkohle relevant für die Umweltverträglichkeit sind.

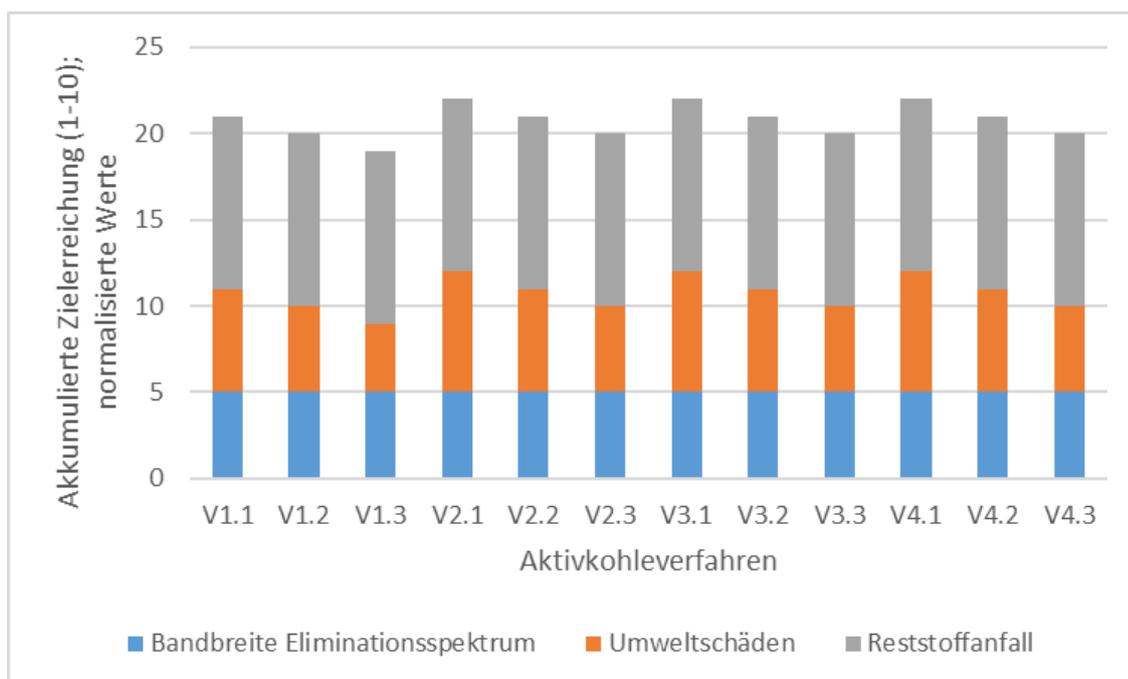


Abbildung 88: Akkumulierter Zielerreichungsgrad „Umweltverträglichkeit“ der untersuchten Aktivkohleverfahren

Die Unterschiede zwischen den Verfahren sind auf die unterschiedlichen Umweltschäden durch Treibhausgasemissionen zurückzuführen, die bei dem konventionellen Verfahren je nach eingesetzter Aktivkohle mit 4390- 5090t CO₂-eq/a und bei den EFSA-Verfahren mit 3520- 4300 CO₂-eq/a abgeschätzt werden. Wie Abbildung 89 zeigt, ist der größte Anteil der Treibhausgasemissionen der regelmäßigen Regeneration (V2-V4) und konventioneller Reaktivierung (V1) der Aktivkohlen geschuldet, bei der sowohl der benötigte Energieaufwand als auch der Abbrand der Aktivkohlen Treibhausgasemissionen verursachen.

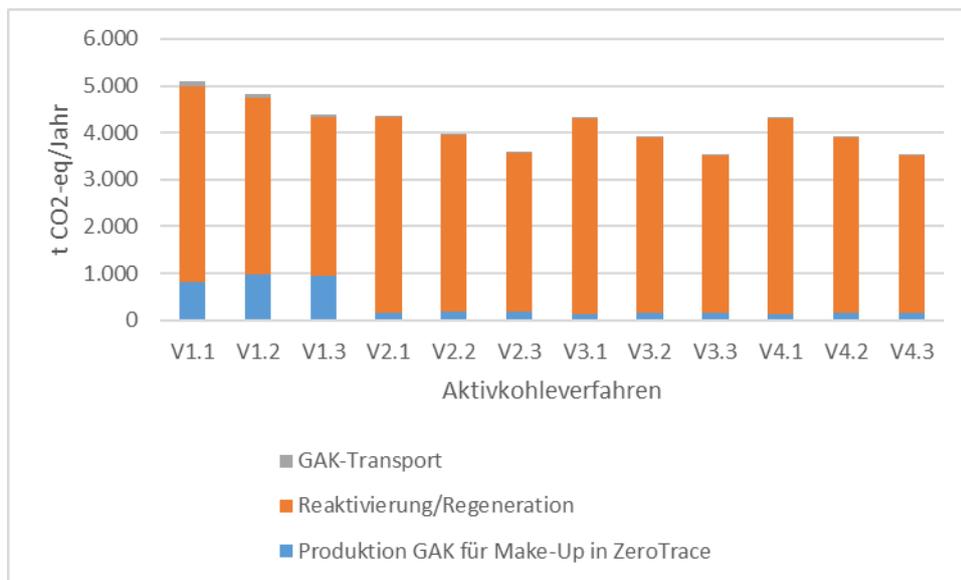


Abbildung 89: Abgeschätzte jährliche Treibhausgasemissionen der Aktivkohleverfahren

Die Emissionen pro Tonne eingesetzter GAK sind für die Aktivkohlen aus regenerativen Materialien um rund 800 kg CO₂-eq niedriger als für die Varianten mit Aktivkohlen aus fossilen Ressourcen. Dennoch sind auf Grund der höheren Rütteldichte der regenerativen Aktivkohlen die gesamten jährlichen Reaktivierungs-Emissionen höher, da mehr Masse reaktiviert wird. Da die Adsorption jedoch von der Masse abhängig ist, werden voraussichtlich weniger Volumina GAK in der Adsorption benötigt. Es ist zu beachten, dass für die Analyse der Emissionen für eine Reaktivierung (V1) und Regeneration (V2-V4) vereinfachend von gleichen Energieträgern ausgegangen wurde. Wenn für die benötigte elektrische Energie für das EFSA-Verfahren erneuerbare Energiequellen genutzt werden, würden die EFSA-Verfahren hinsichtlich der Treibhausgasemissionen deutlich besser abschneiden als die konventionellen Verfahren, bei denen die Aktivkohle derzeit mit fossiler Energie im Drehrohrofen reaktiviert wird.

Die insgesamt höheren Emissionen des konventionellen Verfahrens lassen sich auf die Materialverluste bei der Reaktivierung im Drehrohrofen zurückführen, die vergleichsweise hoch sind und durch frische Aktivkohlen ersetzt werden müssen (sog. Make Up). Mit den EFSA-Verfahren, bei dem die Aktivkohlen bei niedrigeren Temperaturen und mit minimaler oder keiner Bewegung der Aktivkohlen regeneriert werden, entstehen deutlich geringere Verluste und somit geringere Emissionen. Zudem müssen in dem konventionellen Verfahren die Aktivkohlen für die Reaktivierung von der Kläranlage zu dem Dienstleister transportiert werden, was bei Menge und Gewicht der feuchten Aktivkohlen und einem Transportweg von angenommenen 230 km zu Treibhausgasemissionen von 60-90 t pro Jahr führt, die in dem EFSA-Verfahren vermieden werden.

Die Varianten eines jeden Verfahrens unterscheiden sich zudem je nach eingesetzter Aktivkohle, da die angenommenen CO₂-Emissionen für die Herstellung der Aktivkohlen je nach Ausgangsmaterial unterschiedlich sind. Die Aktivkohlen aus fossilen Ausgangsmaterialien erzeugen bei der Herstellung höhere Emissionen im Vergleich zu der GAK aus den regenerativen Rohstoffen Holz und Kokosnussschalen, da bei letzteren der Abbrand größtenteils aus regenerativen CO₂-Emissionen besteht, die nicht auf das THP angerechnet werden⁵⁵(Jekel, Ruhl 2016, p.167⁵⁵). Unter den regenerativen GAK-Varianten (VX.1 und VX.2)

⁵⁵ Jekel, M.; Ruhl, A. (Hrsg.) (2016): Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf, Bewertung, Barrieren und Risikokommunikation (ASKURIS)

werden für die CAC-ZT aus Holzkohle höhere Emissionen für die Produktion angenommen als für die Kokoschalen-Aktivkohle, da letztere aus einem Abfallprodukt hergestellt wird.

Die Bandbreite des Eliminationsspektrums sowie der Reststoffanfall werden für alle Aktivkohlen und Verfahren gleichermaßen mit höchster Punktzahl abgeschätzt.

4. Rohstoffverfügbarkeit

In diesem Abschnitt werden die bereits in Abschnitt 6.2 eingeführten Aspekte der Rohstoffverfügbarkeit von Ausgangsmaterialien für die betrachteten Aktivkohlen präsentiert. Abbildung 90 zeigt die Zielerreichungsgrade (1-10) für die drei Aktivkohlen (Details siehe Anhang 7: Rohstoffverfügbarkeit). Die geopolitische Abhängigkeit von der Kokosnussproduktion wirkt sich negativ aus, wohingegen eine geringe Konkurrenz um die Abfälle der Kokosproduktion Vorteile gegenüber den Alternativen darstellt. Die CAC-ZT mit Rohstoffen aus heimischer Forstwirtschaft und Zuckerindustrie sowie aus geringen Teilen an importiertem Graphit zeigt die geringste Abhängigkeit von anderen Ländern und eine grundsätzlich gute Rohstoffverfügbarkeit (größtenteils nachwachsend). Es ist aber zu erwarten, dass die Konkurrenz um Graphit insbesondere mit der Elektromobilität weiter zunehmen wird. Dagegen wird die Konkurrenz um Steinkohle als fossiler Energieträger stagnieren oder rückläufig sein: jedoch besteht hier eine absolute Abhängigkeit von Drittstaaten.

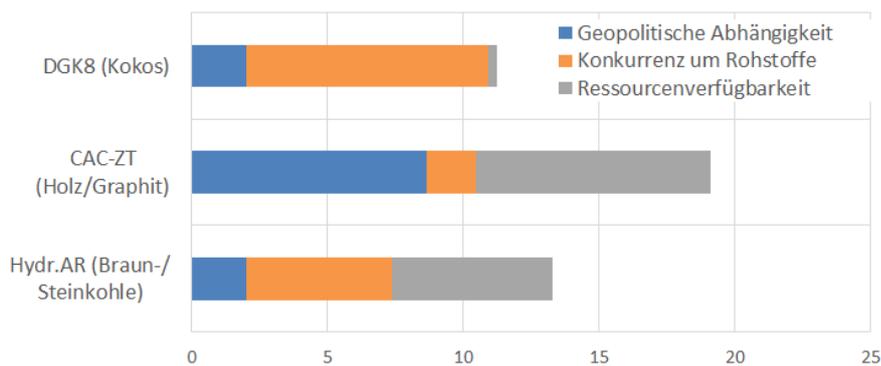


Abbildung 90: Gruppierter Zielerreichungsgrad der Kriteriengruppe „Rohstoffverfügbarkeit“

6.7.3.3 Relevanz der Nachhaltigkeitskriterien

Für die Durchführung der Nutzwertanalyse wurde ermittelt, welche Aspekte der Verfahren für welche Akteursgruppen besonders wichtig sind. Dafür wurde in der Delphi-Befragung eine Auswahl von Bewertungskriterien von den teilnehmenden Akteursgruppen nach ihrer Relevanz geordnet. In Abbildung 91 ist das Stimmverhalten der Teilnehmer*innen dargestellt, die mit dem *Direct Ranking Verfahren* Punkte entsprechend ihrer subjektiven Meinung zur Relevanz der Kriterien verteilt haben. Die Gewichte aller Kriterien summieren sich zu 100 % auf. Es wird ersichtlich, dass ökonomische Kriterien mit mehr als 35 % am wichtigsten sind und gemeinsam mit dem Eliminationsspektrum sowie dem bau- und betriebstechnischen Aufwand 58 % aller Punkte auf sich vereinen. Die Betriebskosten haben mit durchschnittlich 17 % aus Stakeholdersicht die höchste Relevanz. Weiterhin zeigt sich, dass das Stimmverhalten der Akteursgruppen untereinander aber auch unter allen Akteuren nur wenig abweicht.

Die Erkenntnisse zu Prioritäten der Nutzergruppen wurden im Konsortium diskutiert und entsprechendes Augenmerk wurde bei der Prototypenentwicklung auf die Betriebskosten gelegt, aber auch die Automatisierung für einen geringen betrieblichen Aufwand spielte eine Rolle.

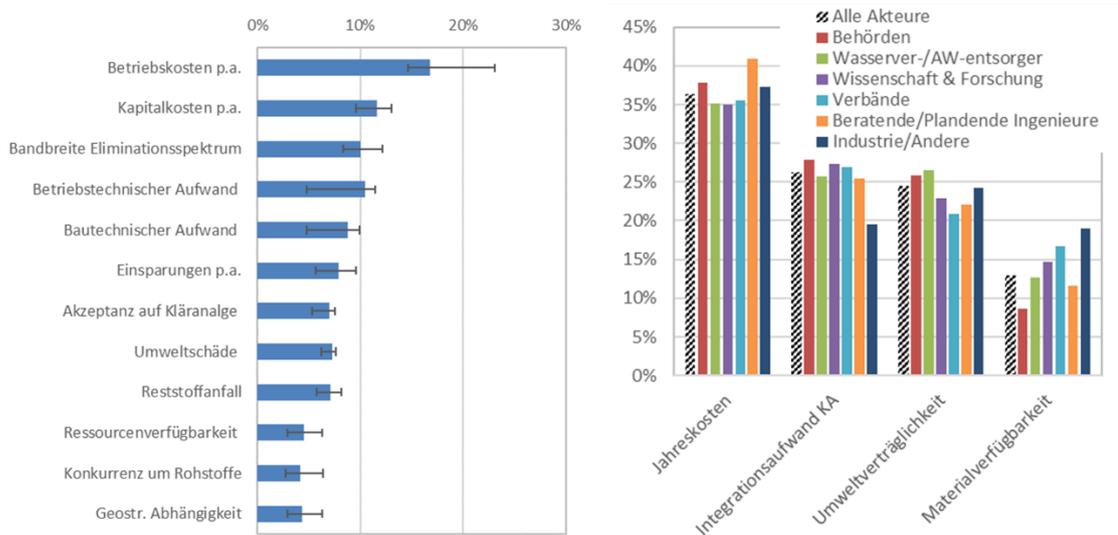


Abbildung 91: Durchschnittliche relative Relevanz der Bewertungskriterien mit Bandbreite des Stimmverhaltens (links) und relative Relevanz der Kriteriengruppen aus Sicht unterschiedlicher Akteure (rechts) (n=49).

6.7.3.4 Durchführung und Auswertung der Nutzwertanalyse

Mit Hilfe der Nutzwertanalyse wurden die konzipierten Aktivkohleverfahren und Materialien entlang der sozio-ökonomischen, ökologischen und technischen Kriterien auf ihre Eignung und Praxistauglichkeit hin untersucht. Dafür wurden für jeden Nachhaltigkeitsaspekt der Partialnutzen sowie ein Gesamtnutzen ermittelt, die Ergebnisse mit dem Konsortium diskutiert und entsprechende Schlüsse für die Entwicklung und technische Umsetzung in möglichen unterschiedlichen Einsatzfeldern gezogen.

Für die Analyse wurden die präsentierten mehrdimensionalen Bewertungen für die einzelnen Varianten mit den Präferenzen der relevanten Akteure, die durch gewichtete Kriterien ausgedrückt werden, verschnitten.

Mit etwa 48 % der Gesamtbewertung sind die Kapital- und Betriebskosten sowie der betriebstechnische und bautechnische Aufwand die wichtigsten Bewertungskriterien.⁵⁶

Abbildung 92 zeigt den Vergleich der vier GAK Verfahrensvarianten unter Einsatz der ZeroTrace Aktivkohle. Auf der linken Seite ist die Zielerfüllung der Kriterien analog zu dem vorangegangenen Abschnitt aufgetragen. Aufgrund der extrem hohen ermittelten Betriebskosten von über 3 Mio. €/a für die konventionellen GAK Verfahren mit der hochpreisigen CAC-ZT schneidet Variante 1 hier im Vergleich zu den anderen Verfahren (bedingt durch eine lineare Wertefunktion) sehr schlecht ab. Wie oben beschrieben liegt das an dem großen Materialverlust und den Kosten für externe Dienstleister bei der konventionellen externen Regeneration.

Die materialeffiziente On-site-Kreislaufführung der GAK gehört also zu den Stärken der neu entwickelten Regenerationsverfahren.

Jedoch bekommt Variante 1 hinsichtlich der Investitionen (Kapitalkosten) und dem betriebstechnischen und bautechnischen Aufwand im Vergleich Bestbewertungen, da hier die Regeneration extern erfolgt und entsprechende Infrastruktur auf dem Betriebsgelände entfällt.

⁵⁶ Da die Bandbreite des Eliminationsspektrums im Projektverlauf vereinfachend gleichgesetzt wurde (s.o.), wird dieses Kriterium hier vernachlässigt.

Weiterhin fällt auf, dass Variante 2, bei der ein EFSA Reaktor auf dem Betriebsgelände installiert wird, die Filteranlagen aber bestehen bleiben, hinsichtlich der Investitionen mit nur etwa 8 000€ jährlichen Kapitalkosten im Vergleich zu ca. 270 000€ bei Variante 3 und 450 000€ bei Variante 4 vergleichsweise sehr gut abschneidet. Der bautechnische Aufwand ist bei Variante 3 aber insgesamt geringer (insbesondere wegen geringem Platzbedarf) als bei Variante 2 und 4, was zu einem guten Abschneiden bei diesem Kriterium führt.

Bei dieser Betrachtung wird bereits deutlich, dass die Entscheidung für das eine oder andere Verfahren entscheidend von der Verfügbarkeit an Platz oder bestehenden Filteranlagen auf der Kläranlage abhängt.

Auf der rechten Seite von Abbildung 92 sind die Partialnutzen der Kriterien, also die Informationen zur Zielerfüllung, mit der durchschnittlichen Wichtung der Kriterien durch die Stakeholder dargestellt. Hier wird mit der Integration der Präferenz der Stakeholder deutlich, dass die Variante 1 mit den konventionellen GAK Verfahren aufgrund der geringen Bewertung der wichtigen Betriebskosten nur die zweite Priorität erhält. Am besten schneidet die Variante 2 mit den vergleichsweise geringen Investitionen und geringen Betriebskosten ab. Variante 3 ist in dieser Betrachtung etwa auf gleicher Ebene wie das konventionelle Verfahren, obwohl sich die Kriterienausprägungen oder auch Stärken und Schwächen sehr unterschiedlich darstellen.

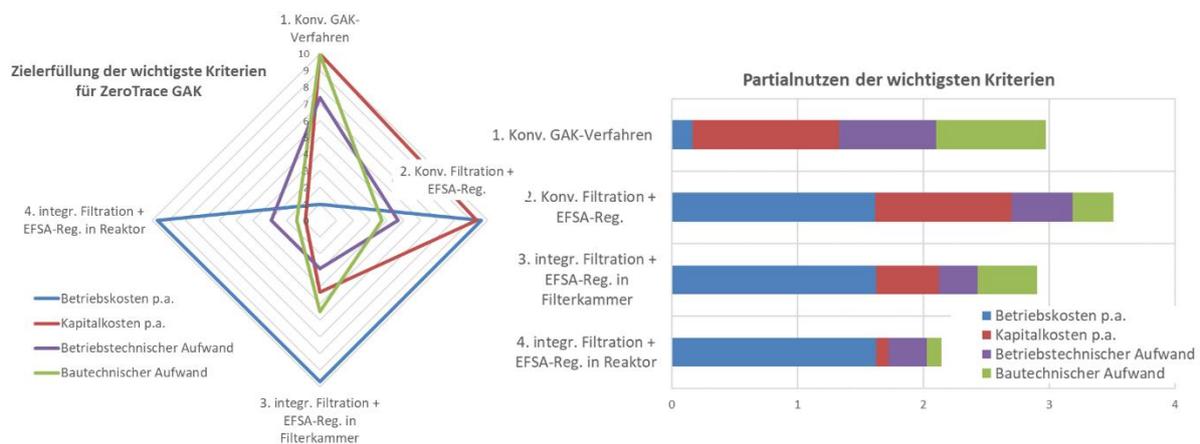


Abbildung 92: Vergleich der vier GAK Verfahrensvarianten unter Verwendung der CAC-ZT Aktivkohle über die vier wichtigsten Kriterien (~50% Gesamtgewicht), links: normierte Zielerfüllung und rechts: Partialnutzen (Zielerfüllung mit Wichtung der Kriterien)

Werden nun die vier GAK Verfahren mit allen Aktivkohlearten und über alle gewichteten Kriterien verglichen, entsteht ein anderes Bild.

In Abbildung 93 wird ersichtlich, dass, das konventionelle GAK Verfahren mit konventioneller Aktivkohle aus fossilen Quellen knapp am besten abschneidet. Das liegt vor allem daran, dass die Betriebskosten bei der vergleichsweise kostengünstigeren fossilen Aktivkohle deutlich geringer sind als bei CAC-ZT. Der geringe bzw. nicht vorhandene Aufwand für Bau- und Betrieb des konventionellen GAK Verfahrens mit externer Regeneration fällt ebenfalls stark ins Gewicht, und damit auch die gute Akzeptanz auf der Kläranlage. Dass ökologische Aspekte und Ressourcenabhängigkeiten bei Aktivkohle aus fossilen Quellen vergleichsweise schlecht bewertet sind (vgl. Verfahrensbewertung), fällt aufgrund der geringen Stakeholder Wichtung nur wenig ins Gewicht. Nichtsdestotrotz schneidet die zweite Verfahrensvariante mit GAK Filtration in bestehenden Filterbetten und on-site ESFA vornehmlich aus

diesen ökologischen Aspekten und vergleichsweise „guten“ Kosten und Aufwand auf der Kläranlage nur knapp hinter dem konventionellen Verfahren auf Platz 2 ab. Im Vergleich aller Verfahren fällt auf, dass die Nutzwerte (der Nutzen) der Verfahrensvariante 3 und 4 von den hohen Investitionskosten und bautechnischem Aufwand beeinträchtigt werden. Außerdem wird deutlich, dass die CAC-ZT für ESFA Verfahren optimal angepasst ist und bei den Varianten mit on-site Regeneration sich immer mit sehr guten Leistungsdaten darstellt.

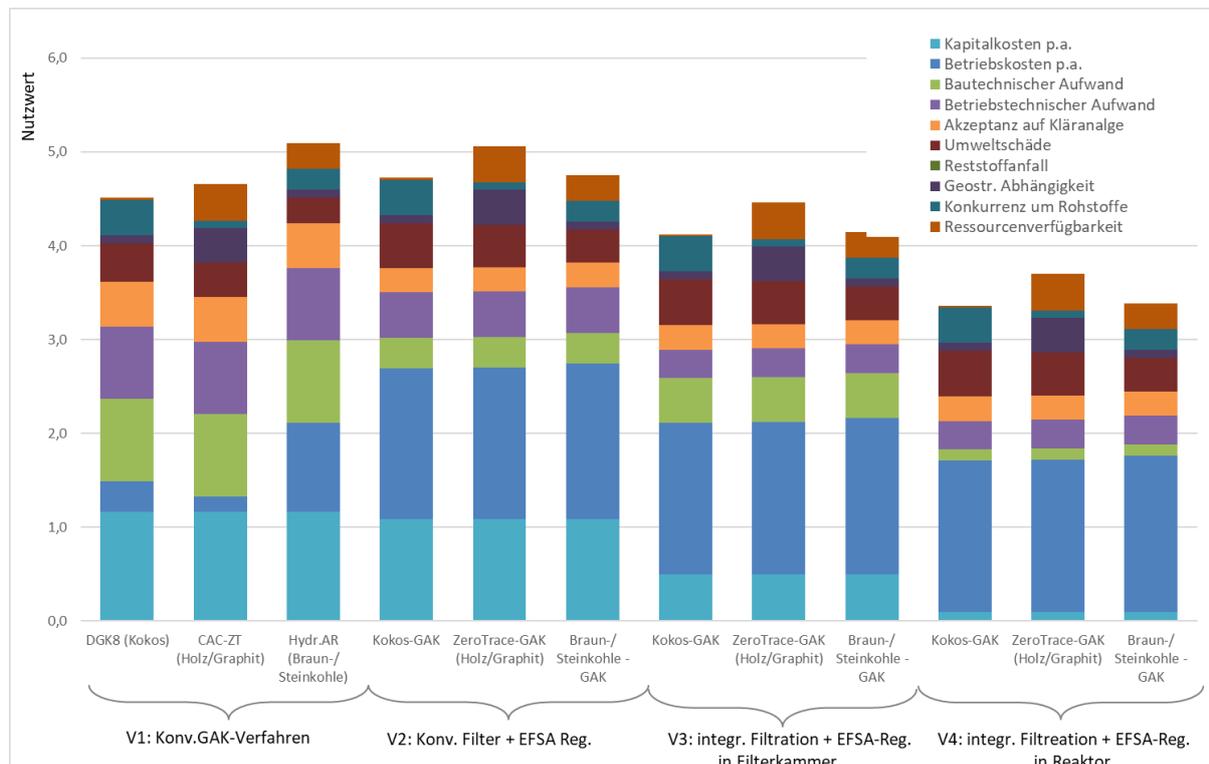


Abbildung 93: Nutzwertanalyse GAK Verfahren und Aktivkohlen.

Bei der 2020 durchgeführten online-Abschlussveranstaltung von *ZeroTrace* wurde die Relevanz der Kriteriengruppen für die Wahl von Aufbereitungsverfahren abgefragt (Abbildung 94). Dabei haben 61 Teilnehmende angegeben, dass die Umweltverträglichkeit das wichtigste Bewertungskriterium von Verfahren für die Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen ist, gefolgt von der Integrationsfähigkeit und den Jahreskosten. Bei dieser spontanen Expertenbefragung ergab sich ein deutlich anderes Bild der Kriteriengewichte als bei der Delphi-Befragung (Abbildung 91). Mit dieser Bewertung würden auch die Verfahren mit on-site Regeneration deutlich besser abschneiden als die konventionellen GAK Verfahren mit Aktivkohle aus fossilen Quellen. Interessant ist in der untenstehenden Abbildung 94, dass die Umweltverträglichkeit von eingesetzten Materialien auf kommunalen Kläranlagen als nicht so relevant eingeschätzt wird wie im Grund- oder Oberflächenwasser.

Diese ist Ihnen besonders wichtig, wenn sie sich für ein Verfahren entscheiden:

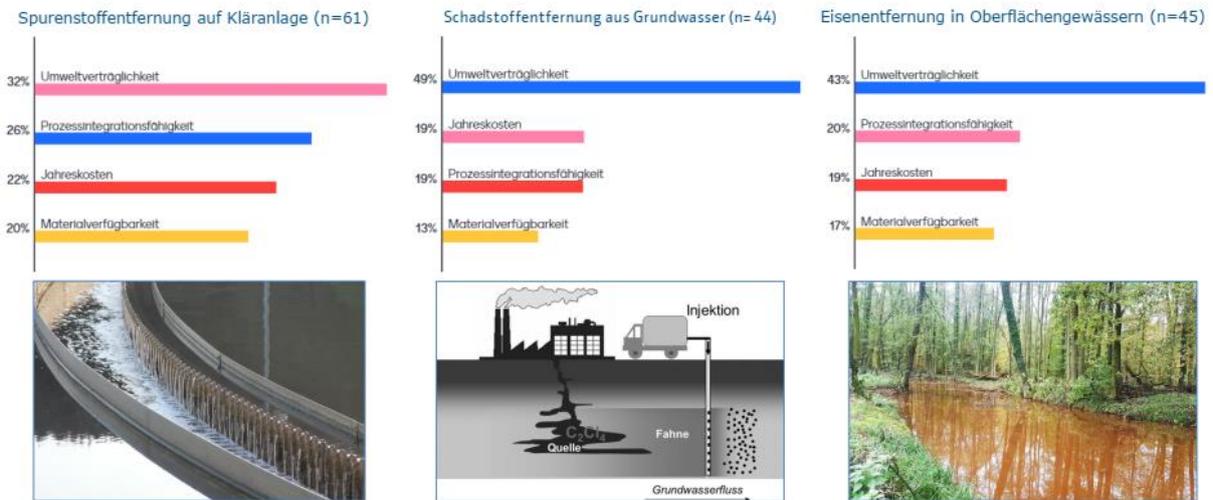


Abbildung 94: Online-Befragung zur Relevanz von Kriteriengruppen bei der Verfahrenswahl (Quelle: Online-Abschlussveranstaltung Zero-Trace, 25.9.2020).

Zusammenfassend kann man sagen, dass aus der Nutzwertanalyse Empfehlungen für GAK Verfahren entsprechend der Interessenslage von Entscheidungsträgern transparent abgeleitet werden können. Werden Lösungen gesucht, die mit vergleichsweise geringem Aufwand auf der Kläranlage installiert werden können, empfiehlt sich der Einsatz konventioneller GAK Verfahren mit externer Reaktivierung. Liegt der Fokus auf ressourceneffizienten Verfahren mit geringen Betriebskosten, sollte der Einsatz von dezentralen ESFA Verfahren zur Reaktivierung von leitfähiger Aktivkohle geprüft werden. Weiterhin sollten die Ausgangsvoraussetzungen auf der Kläranlage berücksichtigt werden: Bestehen bereits Filterbecken die sich zur Nutzung eignen, scheint eine Nutzung des Filterbeckens zur GAK Adsorption und eine Regeneration außerhalb des Filterbeckens geeignet, besteht Platzmangel oder müssen die Anlagen der 4. Reinigungsstufe neugebaut werden, könnte eine integrierte Filtration mit ESFA-Regeneration attraktiv sein.

6.8 Ergebniskommunikation

6.8.1 Tagungen und Workshops

Fachsymposium: Neue Adsorptionsmaterialien zur Reinigung von Grund-, Oberflächen- und Abwasser, 25.09.20 (virtuell, ca. 100 Teilnehmende)

Zur Präsentation der praxisrelevanten Ergebnisse an ein Fachpublikum aus den Bereichen Wasserwirtschaft, Wasser- und Abwassertechnik sowie der Materialwissenschaften, wurde von dem *ZeroTrace*-Konsortium unter Leitung von inter 3 ein Fachsymposium gemeinsam mit den Projekten Ferrosan und ContaSorb aus der MachWas-Fördermaßnahme geplant. Die als Präsenzveranstaltung gedachte Veranstaltung wurde bedingt durch die Pandemie zu einer Onlineveranstaltung umgeplant und am 25. September 2020 mit etwa 100 Teilnehmenden erfolgreich durchgeführt. Unter dem Titel »Neue Adsorptionsmaterialien zur Reinigung von Grund-, Oberflächen- und Abwasser« informierten die drei Projekte in einer interaktiven Veranstaltung über die Material- und Verfahrensentwicklungen in den unterschiedlichen Einsatzfeldern. Die Dokumentation der Veranstaltung ist beim Wupperverband unter folgender Webadresse zu finden: <https://www.wupperverband.de/service/vortraege-und-fachveroeffentlichungen/vortraege>

6.8.2 Wissenschaftlicher Austausch und Interviews

Im Frühjahr 2021 ist ein Austausch mit dem deutsch/schweizerischen **ithaka institute for carbon strategies** geplant, um internationale Forschungsförderungsmöglichkeiten zu sondieren.

Auf nationaler Ebene beabsichtigt Fraunhofer UMSICHT kurzfristig, die materialspezifischen Fragestellungen, die sich in *ZeroTrace* sowohl bei der Herstellung der Aktivkohle als auch bei der Regeneration ergeben haben, mit dem **Lehrstuhl der mechanischen Verfahrenstechnik an der Universität Duisburg-Essen** und dem **Wasserforschungsinstitut IWW** zu diskutieren, mit dem Ziel, ein eher grundlagenorientiertes Forschungsprojekt zu initiieren.

Zudem haben UMSICHT und inter 3 im Rahmen der Begleitforschung an einem Interview für die Beantwortung eines umfangreichen **Fragebogens zum Vergleich der MachWas-Verfahren** teilgenommen.

6.9 Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Die Zielerreichung wird tabellarisch für die jeweiligen Arbeitspakete in Tabelle 22 bewertet.

Tabelle 22: Zielerreichungsgrade (ZEG) der *ZeroTrace* Projektziele (0: nicht erreicht, 1: teilweise erreicht, 2: hauptsächlich erreicht, 3: voll erreicht)

Ziel	ZEG	Begründung
AP1: Entwicklung und Herstellung leitfähiger Komposit-Aktivkohle	3	CAC-ZT ist leitfähig, mechanisch stabil, hält Spurenstoffe zurück und nachhaltig aus regenerativen Rohstoffen hergestellt.
AP2: Screening der Aktivkohlen	3	In mehr als 100 Schüttelversuchen und mittels SAXS erfolgte eine umfassende Charakterisierung der Effizienz und Morphologie der verwendeten Aktivkohlen. Eine Laboranlage für Adsorptionsversuche wurde geplant, gebaut und in Betrieb gesetzt. Kontinuierliche Säulenversuche wurden zur Bewertung verschiedener Aktivkohlen durchgeführt.
AP3: Entwicklung und Umsetzung eines Verfahrens zur EFSA-Regeneration im Labormaßstab	2-3	Die Labor-EFSA wurde konzipiert und aufgebaut. Der Laborreaktor ist voll funktionsfähig und wurde in ca. 10 Regenerationsversuchen eingesetzt, jedoch ergibt sich ein teils inhomogenes Temperaturfeld, dessen negativen Effekte erst zu Projektende erkannt wurden, sodass nur noch einzelne Versuche mit dem wärmeisolierten Laborreaktor durchgeführt wurden.
AP4: Konfektionierung der Aktivkohlen	1	Zwar wurden Konzepte für eine Konfektionierung überlegt, eine Umsetzung konnte aber aufgrund der relativ geringen Menge an CAC-ZT nicht erfolgen.
AP5: Entwicklung und Umsetzung zweier mobiler Testanlagen im Pilotmaßstab	2	Es wurde eine Testanlage zur elektro-thermischen Regeneration von beladener Aktivkohle geplant, gebaut und in Betrieb genommen. Die Regeneration der Aktivkohle wurde bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und die Ergebnisse ausgewertet und somit das Verfahren als nützlich bestätigt. Die Notwendigkeit, zwei Anlagen zu bauen war nicht mehr gegeben, da es schon zwei separate Adsorptionsanlagen gab. Durch die aufwändigere Regenerationsanlage waren die Kosten zudem so hoch, dass im Projektbudget nur noch eine Anlage realisierbar war.
AP6: Pilotversuche auf einer kommunalen und einer industriellen Kläranlage	2	Die Adsorber- Versuchsanlagen mit industriellem und kommunalem Abwasser zur Beladung der Aktivkohlen wurden auf der Kläranlage Wuppertal-Buch betrieben. Die EFSA Versuchsanlage wurde beim Anlagenbauer EnviroChemie statt auf der Kläranlage betrieben.
AP 7 Risiko- und Potentialanalyse entlang der Stoffstromkette	3	Aktivkohleverfahren definiert, Stoffstromanalyse und Delphi-Befragung durchgeführt und Nachhaltigkeitsbewertung für Verfahrensvarianten erfolgreich angefertigt und ausgewertet.

6.10 Schlussfolgerungen und Ausblick

Dem *ZeroTrace*-Konsortium ist es gelungen, über mehrere technologische Reifegrade (TRL: Technology Readiness Leves) hinweg aus dem beobachteten und beschriebenen Funktionsprinzip der electric field swing adsorption (TRL 1) einen Prototyp in Einsatzumgebung zu entwickeln und anzuwenden (TRL 6). Um den Markteintritt zu schaffen, sind noch weitere Untersuchungen mit der EFSA-Anlage im Pilotmaßstab on-site auf Kläranlagen erforderlich. Auch eine vertiefte Analyse der regulatorischen Rahmenbedingungen und des Marktes für Abwassertechnik wären hilfreich.

Das *ZeroTrace*-Verfahren zeigt, dass eine elektrothermische Desorption durch Regeneration bei Temperaturen kleiner 500 °C die Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle wiederherstellen kann – und zwar sowohl von Aktivkohle, die mit reiner Diclofenac-Lösung als auch solcher, die mit realem Kläranlagenablauf beladen wurde. Ist es wirklich notwendig, sämtliche Aktivkohlen, auch die tendenziell nur schwach und zu einem großen Teil mit leichtflüchtigen Komponenten beladenen Aktivkohlen aus der 4. Reinigungsstufe mit einem genauso hohen Energieaufwand bei Temperaturen größer 800 °C zu reaktivieren wie stark beanspruchte Aktivkohlen aus industriellen Abwasserbehandlungsprozessen?

Offen bleibt allerdings auch die Fragestellung, ob dieses Niedrigtemperaturverfahren ebenso bei kommunalen Wässern, die mit schwer desorbierbaren Komponenten wie Huminsäuren beladen sind, bei mehr als einem Regenerationszyklus die ursprüngliche Beladungskapazität der Aktivkohle wieder erreicht. In jedem Fall erscheint es dem *ZeroTrace*-Konsortium unbedingt erforderlich, diese Frage vor dem Hintergrund ständig steigender GAK-Anwendungen für die Spurenstoffelimination in Deutschland, der Schweiz und zunehmend auch in anderen europäischen Ländern zu klären. Und nicht nur in der Spurenstoffentfernung, sondern insbesondere bei allen Adsorptionsverfahren, bei denen die Aktivkohlen vorwiegend mit leicht desorbierbaren Komponenten beladen sind, wie z. B. in der Trinkwasseraufbereitung ist das Energieeinsparpotential enorm.

Obwohl das *ZeroTrace*-Projekt mit der CAC-ZT eine neue, besonders leitfähige Komposit-Aktivkohle aus regenerativen Rohstoffen (Holzkohlemehl) zur Verfügung stellte, kam sie aufgrund geringer hergestellter Mengen nur selten in labortechnischen Anwendungen und gar nicht im Pilotmaßstab zum Einsatz. Das Screening verschiedener herkömmlicher GAK ergab, dass auch handelsübliche Aktivkohlen die Anforderung an die Leitfähigkeit für eine Regeneration in der EFSA besaßen. Dies erleichtert mittelfristig die schnelle Umsetzung des *ZeroTrace*-Verfahrens, da potentielle Anwender nicht auf eine Spezial-Aktivkohle angewiesen sind, sondern auch kommerzielle Produkte einsetzen können. Um herauszufinden, ob die vorteilhaften Eigenschaften der CAC-ZT bei der EFSA-Regeneration ihre Weiterentwicklung hin zu einem Massenprodukt rechtfertigen, sind noch weitere Parameterstudien und Materialanalysen erforderlich.

Ein wesentlicher Aspekt bei der Entwicklung der Komposit-Aktivkohle war die Anwendung eines einzigartigen röntgendiffraktometrischen Verfahrens, der SAXS, für die Charakterisierung von technischen Adsorbentien. Es hat sich gezeigt, dass die SAXS eine hervorragende direkte Messmethode ist, um Erkenntnisse über die Aktivkohlemorphologie ganz generell, aber auch im Vergleich von frischer zu beladener und regenerierter Aktivkohle zu gewinnen. Sie kann ein wichtiges Messinstrument werden, um den Schwenk von der rein empirischen Entwicklung von Aktivkohlen und Aktivkohleverfahren zu maßgeschneiderten Aktivkohlematerialien zu vollziehen, einhergehend mit einer deutlichen Effizienzsteigerung der Adsorptionsprozesse.

Die Ergebnisse von *ZeroTrace* zeigen erhebliche Ressourcen- und Energieeinsparpotentiale für die Wasserwirtschaft und tragen somit unmittelbar zum sechsten Nachhaltigkeitsziel der UN (SDG 6: Sauberes Wasser und Sanitärversorgung) bei, insbesondere dem Teilziel der

Verbesserung der Wasserqualität durch die Verringerung der Verschmutzung und die Behandlung des Abwassers. Allerdings wurde in der Diskussion mit dem Konsortium über die Ergebnisse der Nachhaltigkeitsbewertung festgestellt, dass die Umsetzung der Nachhaltigkeitsziele auch einen entsprechenden regulativen Rahmen und Überzeugungsarbeit bedarf, um die erhöhten Investitionen und den Aufwand für eine on-site Regenerierung der Aktivkohlen auf der Kläranlage umzusetzen und die ressourcentechnischen Vorteile der kreislauforientierten Verfahren zu heben. Grundsätzlich werden diese Vorteile bereits in GAK Verfahren im Gegensatz zu PAK Verfahren gesehen. Die Ergebnisse bestätigten den bereits eingeschlagenen Weg mit der Produktion von CAC-ZT aus regenerativen und weitestgehend nationalen oder europäischen Rohstoffquellen.

Unter wirtschaftlichen Aspekten als auch zur Erschließung neuer Einsatzgebiete und -märkte erscheinen vorproduzierte Module der Variante 4 vorteilhaft. Gerade für industrielle und kommunale Kläranlagen in abgelegenen Gebieten oder in Ländern mit schlecht ausgebauter verkehrstechnischer Infrastruktur, aber günstigen und überall verfügbarem Strom, z. B. aus Sonnenenergie können die hohe Flexibilität und die Unabhängigkeit von externen Dienstleistern das EFSA-Verfahren sehr günstig erscheinen lassen. Generell wird erwartet, dass die Nutzung von regenerativ produziertem elektrischem Strom die Attraktivität des ESFA Verfahrens in Zeiten der Energiewende weiterwachsen lässt.

7 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

EnviroChemie: Entsprechend der ursprünglichen Mittelplanung waren die Personalkosten für die Entwicklung und den Bau der Versuchsanlagen sowie für die durchgeführten Versuche der zahlenmäßig größte Posten. Dabei wurden, insbesondere aufgrund der Komplexität der Materialanforderungen und der damit verbundenen Neu-Konzeptionierung auch mehr Stunden benötigt als ursprünglich geplant. Daher mussten auch mehr Fremdleistungen vergeben werden als ursprünglich geplant. Die Material- und Reisekosten fielen insgesamt niedriger aus als geplant, so dass die zusätzlichen Kosten für Personal und Fremdleistungen ausgeglichen werden konnten.

EVERS: Da die Konfektionierungsversuche, wie in Abschnitt 6.3.6 beschrieben, nicht erforderlich waren, beschränkten sich die Ausgaben von EVERS auf Reisekosten und Personalaufwand für die fachliche Unterstützung bei den praktischen Arbeiten zu den Labor- und Pilotversuchen.

Fraunhofer UMSICHT: Die Projektmittel wurden fast zum größten Teil für den Personalaufwand bei Fraunhofer UMSICHT aufgewendet. An dem Projekt waren vier wissenschaftliche Mitarbeiter*innen (Chemie, Maschinenbau, Verfahrenstechnik, Entsorgungstechnik) und diverse Studierende als Hilfwissenschaftler oder Masterand/Bachelorand beschäftigt. Außerdem wurden die Versuche an der BAM in einem größeren Unterauftrag von UMSICHT durchgeführt. Weitere Kostenpunkte waren die Spurenstoffanalytik, Bau der EFSA-Laboranlage und extern durchgeführte Aktivierungsversuche. Außerdem entstanden Fraunhofer UMSICHT Reisekosten für Arbeits- und Projekttreffen sowie Statustreffen und Tagungen an unterschiedlichen Orten.

inter 3: Personalkosten für die wissenschaftlichen Mitarbeiter*innen und Hilfskräfte waren die größten Posten bei den Projektmitteln. Weiterhin wurden Reisekosten für Expertengespräche, Arbeits- und Projekttreffen aufgewendet. Für die online Delphi-Befragung sind Gebühren für die Softwarenutzung angefallen.

Wupperverband: Die Projektmittel wurden zum größten Teil für Personalkosten aufgewendet. Außerdem entstanden Analytikkosten und Reisekosten für Arbeits- und Projekttreffen sowie Statustreffen an unterschiedlichen Orten.

8 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten waren notwendig und angemessen, um die vorgegebenen Ziele gemäß Arbeitsplan zu erreichen.

9 Voraussichtlicher Nutzen

9.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Das Forschungsvorhaben hat klar gezeigt, dass eine elektrothermische Regeneration bei deutlich geringeren Temperaturen (-> Sparen von Energie und Kosten) als bei der üblichen Reaktivierung in der Aktivkohlefiltration zur Elimination von Spurenstoffen geeignet ist, um vor Ort betrieben zu werden (keine Transportkosten und –aufwand, mehr Flexibilität). Gegenwärtig beratschlagen die Konsortialpartner über eine geeignete Umsetzungs- und Transferstrategie, die bisher wie folgt geplant ist:

- Zurverfügungstellung der EFSA im Pilotmaßstab durch EnviroChemie (kurzfristig)
- Beantragung von Forschungsmitteln für weitere Parameterstudien mit der EFSA (kurzfristig)
 - zur Ermittlung optimaler Betriebsparameter und Anpassung der EFSA im Demonstrationsmaßstab und
 - für weitere Versuchsreihen auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen
- Beantragung von Forschungsmitteln zur Entwicklung und Umsetzung einer EFSA im erweiterten Pilotmaßstab für Langzeitversuche auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen (mittelfristig)
- Vermarktung von Beratungsdienstleistungen für die Entwicklung und Implementierung von innovativen Aktivkohleverfahren in der 4. Reinigungsstufe auf kommunalen Kläranlagen.

Mittel bis langfristiges Ziel dieser Maßnahmen ist die Markteinführung des EFSA-Verfahrens.

Die entwickelte EFSA für Aktivkohleanwendungen in Abwasser ermöglicht einen vielfältigen Einsatz im Bereich der Abwasserbehandlung. Insbesondere für kleinere Anlagen wird der Einsatz von Aktivkohle damit wirtschaftlicher, da der Aufwand für den Transport und den Ausbau der Aktivkohle reduziert werden. Auch Anwendungen, bei denen die Aktivkohle schnell belädt, können von der Möglichkeit der vor Ort Regeneration profitieren.

Anwendungsfelder mit konkretem Umsetzungspotenzial sind z.B.

- Kommunale Kläranlagen
- Betriebskläranlagen von Pharmaproduzenten
- Kläranlagen von Krankenhäusern und Forschungslaboren
- Kleinere Kläranlagen, z.B. von Lackierbetrieben, Werkstätten oder Wäschereien
- Regenwasseraufbereitung von hochbelasteten Oberflächen
- Aussichtsreich scheint auch der Einsatz der Anlagen in Insellagen wo Infrastruktur für zentral organisierte Regeneration fehlt oder auch im entwicklungspolitischen Kontext.

Weitere allgemeine gemeinsame Verwertungsstrategien sind Abschnitt 9.3 zu entnehmen.

9.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Die Ergebnisse von *ZeroTrace* werden unmittelbar nach Abgabe des Schlussberichts über die Homepage von Fraunhofer UMSICHT (<https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/referenzen/ZeroTrace.html>) sowie Vorlesungseinheiten einem breiten wissenschaftlichen Publikum, aber auch interessierten Personen ohne speziellen fachlichen Hintergrund kommuniziert.

Im Frühjahr 2021 ist ein Austausch mit dem deutsch/schweizerischen ithaka institute for carbon strategies geplant, um internationale Forschungsförderungsmöglichkeiten zu sondieren.

Auf nationaler Ebene beabsichtigt Fraunhofer UMSICHT kurzfristig, die materialspezifischen Fragestellungen, die sich in *ZeroTrace* sowohl bei der Herstellung der Aktivkohle als auch bei der Regeneration ergeben haben, mit dem Lehrstuhl der mechanischen Verfahrenstechnik an der Universität Duisburg-Essen und dem Wasserforschungsinstitut IWW zu diskutieren, mit dem Ziel, ein eher grundlagenorientiertes Forschungsprojekt zu initiieren.

Ganz generell wird Fraunhofer UMSICHT das Fraunhofer-Netzwerk aktivieren und die Ergebnisse insbesondere in den Forschungsallianzen, z. B. SysWasser vorstellen und Anschlussprojekte diskutieren.

Es wird erwartet das gewonnene Forschungserkenntnisse mittelfristig in nationalen und internationalen Forschungsprojekten stark nachgefragt werden. Voraussichtlich wird die Spurenstoffthematik mittel- und langfristig international an Relevanz gewinnen und deutsche Expertise große Erfolgsaussichten haben.

9.3 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase (Umsetzung der FE-Ergebnisse)

Die Verwertungsziele von UMSICHT als Konsortialpartner für eine wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 23: Tabellarische Zusammenfassung der Verwertungsziele (Zeitskalen der Verwertung: kurzfristig: bis 3 Jahre, mittelfristig: 4-7 Jahre, langfristig: ab 8 Jahre)

Beteiligte Projektpartner	Verwertung/Vermarktung	Zeithorizont
alle	Entwicklung einer Patentstrategie zum EFSA-Verfahren wird geprüft	kurzfristig
alle	Initiierung fortführender Forschungsprojekte auf nationaler und internationaler Ebene unter Nutzung des Partnernetzwerks	mittelfristig
alle	Veröffentlichung in einem begutachteten Fachjournal	kurzfristig

10 Fortschritte im Themengebiet bei anderen Stellen

Dem Konsortium sind keine sonstigen Anwendungen der EFSA Technologie in wässrigen Medien bekannt. Bei Fraunhofer UMSICHT beschäftigen sich Wissenschaftler im Rahmen des BMBF-Projekts Carbon2Chem mit einem Kombinationsprozess aus Druckwechseladsorption und EFSA zur Reinigung von Hüttengasen. Im Labor- bis Pilotmaßstab wurden Versuchsanlagen aufgebaut und werden betrieben, die allerdings bei Betriebstemperaturen bis höchstens 300 °C erheblich geringere Ansprüche an den Anlagenbau stellen; die Ergebnisse stehen noch aus.

11 Veröffentlichungen

11.1 Erfolgte Veröffentlichungen

- Gehrke et al.: Neue Adsorptionsmaterialien und Regenerationsverfahren zur Elimination von Spurenstoffen in industriellen Kläranlagen, Tagungsband: Industrietage Wassertechnik, 14. – 15.11.17, Dortmund
- Gehrke: Neue Adsorptionsmaterialien und Regenerationsverfahren zur Entfernung von Spurenstoffen, Materialinnovationen 2018, 04.06. bis 06.06.18, München
- 1. Broschüre zu MachWas: Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft, Dechema, Mai 2018

- Raber, Nuñez (2018): Spurenstoffe in der deutschen Wasserwirtschaft, gwf Wasser | Abwasser Nr. 10 (S. 23-29)
- Masterarbeit von Maria Vázquez: Assessment of a low temperature regeneration process of activated carbons for the elimination of micropollutants, 13.01.20
- Masterarbeit von Christoph Klement: Entwicklung eines elektrothermischen Regenerationsverfahrens für die Spurenstoffentfernung mittels Aktivkohle, 06.11.20
- Beitrag zum MachWas-Newsletter, Dechema, Dezember 2020
- UMSICHT-Homepage: <https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/referenzen/ZeroTrace.htm>, abgerufen am 19.01.20
- Kumpmann, Lüttmann: Spurenstoffe aus Abwasser sicher entfernen: Elektroschocks für Aktivkohle – Die nachhaltige Alternative für Spurenstoffe, Process, veröffentlicht: 03.02.2021 (<https://www.process.vogel.de/elektroschocks-fuer-aktivkohle-die-nachhaltige-alternative-fuer-spurenstoffe-a-997203/?cmp=nl-254&uuid=4C3FF94B-833D-4198-A2D1-D86635613C4C>)

11.2 Geplante Veröffentlichungen

- Gehrke et al.: Neue Materialien und Verfahren zur Spurenstoffelimination – eine vergleichende Messstudie zur Entfernung von Diclofenac, 03/20 eingereicht bei der Korrespondenz Abwasser
- 2. Broschüre zu MachWas: Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft, Dechema

12 Anhänge

Anhang 1: Technische Rahmendaten Nutzwertanalyse

Anhang 2: Jährliche Kapitalkosten

Anhang 3: Jährliche Betriebskosten

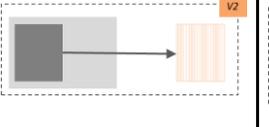
Anhang 4: Jahreskosten gesamt

Anhang 5: Technische Integrationsfähigkeit

Anhang 6: Umweltverträglichkeit

Anhang 7: Rohstoffverfügbarkeit

Anhang 1: Technische Rahmendaten Nutzwertanalyse

Verfahren		V1			V2			V3			V4				
Verfahrensbeschreibung														<ul style="list-style-type: none">  KA-Buchenhofen  Filterbecken  EFSA konv. Reaktivierung  GAK 	
		<p>Als Referenz dient die Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen (KWB) des Wuppertalverbands (WV)</p>													
Einheit		DGK 8	CAC-ZT	Hydrafin AR	DGK 8	CAC-ZT	Hydrafin AR	DGK 8	CAC-ZT	Hydrafin AR	DGK 8	CAC-ZT	Hydrafin AR	Anmerkung/Quelle	
		V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2	V4.3		
Technische Daten:															
Filter-/Regenerationseinheiten	Anzahl	14											Behandlung von 80% des Ref.-Ablaufs	Bornemann et al. 2015	
Bettvolumina	(m3 Wasser/m3 Aktivkohle)	22.712											Mittelwert Indikatorsubstanzen bei 80% Gesamtelimination		
Abwassermenge	(m3/a)	47.110.000											KWB		
GAK behandelte Abwassermenge (80%)	(m3/a)	37.688.000											80% des jährlichen Ablaufs		
Filtervolumen gesamt	(m3)	120											Filtervolumen muss insgesamt 120m3 sein, da gleiche Abwassermenge		
GAK Befüllung	(to/Filter)	60	54	42	60	54	42	60	54	42	60	54	42	V1-4 gleich, da gleiche Wassermenge filtriert	
Filterstandzeit	(Monate)	12,2											Gleiche Filtrationsleistung aller betrachteten GAK	Annahme	
Filterwechsel	(Anzahl/a)	13,8													
GAK Rütteldichte	(to/m3)	0,50	0,45	0,35	0,50	0,45	0,35	0,50	0,45	0,35	0,50	0,45	0,35	Messergebnisse	ZeroTrace

Anhang 2: Jährliche Kapitalkosten

Einheiten	V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2	V4.3	Anmerkung/Quelle	
1.1. Jährliche Kapitalkosten:														
Erläuterung		Keine Investitionen, da Umnutzung von vorhandenem Mehrschichtfilter		Investitionen für einen EFSA-Reaktor, der 14 Filterkammern bedient			Investition für Filterumbau für Filtration und Regeneration im Filterbecken			Investition <i>ZeroTrace</i> EFSA und Filtrationseinheit				
Bau, Maschinen und EMSR Filter-/Regenerationseinheit	(€/Stück)	-		120.000			300.000			500.000			ZT-Abschätzung	ZT-Abschätzung
Bau, Maschinen und EMSR gesamt	(€)	-		120.000			4.200.000			7.000.000			Bedienung 14 Filterbecken bzw. Behandlung 80% des Abfluss KWB	
Stickstofftank:														
Fundament	(€)	-					4.000						Infrastruktur für N-Spülung, Abschätzung nach Quelle	Blog Stickstoff und Sauerstoff 2007
Zaun	(€)	-					1.500							
Rohrleitung	(€)	-					2.000							
Investitionsausgaben gesamt	(€)	-		127.500			4.207.500			7.007.500				
Tilgungsrate der Investition	(€/a)	-		6.375			210.375			350.375				
Kapitalkosten														
Abschreibedauer ohne Restbuchwert	(a)			20									Annahme	
Kalkulatorische Zinsen (i) 2019	(%)			3,00%									Annahme Fremdkapital Zins 2020	
Zinskosten	(€/a)	-		1.913			63.113			105.113				
Kosten für Tilgung und Zinsen	(€/a)	-		8.288			273.488			455.488				

Anhang 3: Jährliche Betriebskosten

	V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2	V4.3	Anmerkung/Quelle		
1.2. Betriebskosten:															
Personalkosten:															
Menge	Faktor	0,93			0,5						Abschätzung	KWB			
Spezifischer Preis	(€/a)	65.000											Näherungswert	KWB	
Jährliche Personalkosten	(€/a)	60.450			32.500										
Materialkosten (GAK):															
GAK Preis	(€/to)	3.000	3.750	2.250	3.000	3.750	2.250	3.000	3.750	2.250	3.000	3.750	2.250	DGK+Hydraffin: Näherungswerte; CAC-ZT: Abschätzung	CarboThech UMSICHT
GAK Verlust bei Regeneration/Reaktivierung durch Abrieb und Abbrand	(%)	10,00%			2,00%			1,50%			1,50%			Annahme: Materialverluste lediglich von den Verfahren, nicht aber von den GAK-Sorten abhängig	CarboTech; UMSICHT; Benstöm et al. 2016
GAK Make-Up	(to/a)	82,80	74,52	57,96	16,56	14,90	11,59	12,42	11,18	8,69	12,42	11,18	8,69	Ausgleich der Verluste durch neue GAK	
GAK Einkauf	(to/a)	828,00	745,20	579,60	16,56	14,90	11,59	12,42	11,18	8,69	12,42	11,18	8,69	V1: Einkauf gesamter Filtermenge inkl. Make-Up V2-V4: Einkauf nur Make-Up	
GAK Transportkosten	(€/Wechsel)	5.000			-						Relevanter Transport nur für V1; V2-V4 kleine Menge Transport vernachlässigbar	Bornemann et al. 2015			
GAK Transportkosten	(€/Jahr)	69.000			-										
Materialkosten GAK inkl. Transport	(€/a)	2.553.000	2.863.500	1.373.100	49.680	55.890	26.082	37.260	41.918	19.562	37.260	41.918	19.562		
Materialkosten (Stickstoff):															
Verbrauch	(to N/to regenerierte GAK)	-			1										
Verbrauch	(l/to regenerierte GAK)	-			1.237	1.237	1.237	1.237	1.237	1.237	1.237	1.237	1.237	Versuchswerte	Fraunhofer
Verbrauch	(to/a)	-			828	745	580	828	745	580	828	745	580		
Stickstoffpreis	(€/to)	-			0,17							Fraunhofer			

	V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2	V4.3	Anmerkung/Quelle	
1.2. Betriebskosten:														
Stickstoffkosten	(€/a)	-		142	127	99	142	127	99	142	127	99		
Lieferung und Tank (Stickstoff):													Annahme Installation eines 80.000 Liter Tanks	Linde-Broschüre (Zugriff 2019)
Verbrauch	l/a	-		1.024.236	921.812	716.965	1.024.236	921.812	716.965	1.024.236	921.812	716.965		
80k-L-Tank-Befüllung	(Anzahl/a)	-		13	12	9	13	12	9	13	12	9		
Miete Stickstofftank	(€/a)	-		3.000									Näherungswerte	Blog Stickstoff und Sauerstoff 2007
GGVS	(€/a)	-		896	807	627	896	807	627	896	807	627		
Mautgebühr N-Transport	(€/a)	-		512	461	358	512	461	358	512	461	358		
Kosten Tank und N-Lieferung	(€/a)	-		4.408	4.267	3.986	4.408	4.267	3.986	4.408	4.267	3.986		
Jahreskosten für Stickstoff	(€/a)	-		4.550	4.395	4.085	4.550	4.395	4.085	4.550	4.395	4.085		
Materialkosten gesamt	(€/a)	2.553.000	2.863.500	1.373.100	54.230	60.285	30.167	41.810	46.312	23.646	41.810	46.312	23.646	
Energiekosten														
Energiepreis	(€/kWh)	0,1747											Industrie ohne Steuern; Jahresverbrauch 160.000-bis 20 Mio. kWh	bdwe 2019
Verdampfen:														
Restfeuchte	%	140%											Versuchswerte	UMSICHT
Energiebedarf für Verdampfen	(kwh/to)	-		970									Versuchswerte	UMSICHT
Gesamte Energiekosten für Verdampfen (13,8 Wechsel)	(€/a)	-		140.312	126.281	98.218	140.312	126.281	98.218	140.312	126.281	98.218		
Regeneration														
Energiebedarf für Regeneration	(kwh/to)	-		1.000									Versuchswerte	UMSICHT
Gesamte Energiekosten für	(€/a)	-		144.652	130.186	101.256	144.652	130.186	101.256	144.652	130.186	101.256		

	V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2	V4.3	Anmerkung/Quelle	
1.2. Betriebskosten:														
Regeneration (13,8 Wechsel)														
Energieaufwand Verdampfen und Regeneration	(MwH/a)	-		1.631	1.468	1.142	1.631	1.468	1.142	1.631	1.468	1.142		
Energiekosten gesamt	(€/a)	-		284.964	256.467	199.475	284.964	256.467	199.475	284.964	256.467	199.475		
<u>Weitere Fixkosten</u>														
Ausbau genutzter Aktivkohle, ohne Personal	(€/Filter)	12.000											Näherungs-werte	WV
Ausbau genutzter Aktivkohle, ohne Personal	(€/a)	165.600												
Betriebskosten gesamt	(€/a)	2.779.050	3.089.550	1.599.150	371.694	349.252	262.141	359.274	335.280	255.621	359.274	335.280	255.621	

Anhang 4: Jahreskosten gesamt

	Einheiten	V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2
1.1 Kapitalkosten	(€/a)	-			8.288	8.288	8.288	273.488	273.488	273.488	455.488	455.488
1.2 Betriebskosten	(€/a)	2.779.050	3.089.550	1.599.150	371.694	349.252	262.141	359.274	335.280	255.621	359.274	335.280
1.3 Einnahmen/Einsparungen	(€/a)	-										
Jahreskosten netto	(€/a)	2.779.050	3.089.550	1.599.150	379.981	357.540	270.429	632.761	608.767	529.108	814.761	790.767

Anhang 5: Technische Integrationsfähigkeit

2. Technische Integrationsfähigkeit auf Kläranlage		V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2	V4.3	Anmerkung/Quelle	
2.1 Bautechnischer Aufwand:															
zusätzlicher Platzbedarf	(m2)	0			50			0				70		Näherungswert	EnviroChemie
Bauaufwand	0-5 (wenig - viel)	-			3			5				4			
2.2 Betriebstechnischer Aufwand:															
Wechselwirkungen		keine			keine			keine				keine		Einschätzung	ZT-Konsortium
Aufwand für Steuerung, Überwachung, Regelung	(1-4 = niedrig-hoch)	1			3			3				3		Ordinalskala Durchschnitt	ZT-Konsortium
Betriebsicherheit (hinsichtlich störungsfreier Betrieb)	(1-4 = niedrig-hoch)	4			2			2				2			
Betriebsicherheit (hinsichtlich Gefahren für Anwender)	(1-4 = niedrig-hoch)	4			3			2				2			
Zusätzliches Verkehrsaufkommen	(1-3 = nicht vorhanden-hoch)	2			1			1				1			
Bedarf zusätzliches Knowhow	(1-4 = niedrig-hoch)	1			3			3				3			
Anforderungen Arbeitsschutz (gesamt)	(1 -5 =keine-sehr hoch)	1			1			3				3			
2.3 Akzeptanz auf Kläranlage															
Komplexität der Bedienung	(1-3 = einfach-schwierig)	1			3			3				3		Ordinalskala Durchschnitt	ZT-Konsortium
Autarkie/Abhängigkeit der Kläranlage von Dritten	(1-3 =abhängig-weitestgehend unabhängig)	1			3			3				3			
nötige Systemumstellung	(1-5 = keine-sehr hoch)	2			4			4				4			

Anhang 6: Umweltverträglichkeit

3. Umweltverträglichkeit		V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2	V4.3	Anmerkung/Quelle		
3.1. Zusätzliche Bandbreite der Eliminationsleistung	(1-5 = keine-sehr hoch)	3			3			3			3			Ordinalskala Durchschnitt	ZT-Konsortium	
3.2 Umweltschäden																
<u>Global Warming potential:</u>																
CO2-Emission zur Herstellung verschiedener Aktivkohlen	(kg CO2eq/to GAK)	9.900	13.080	16.250	9.900	13.080	16.250	9.900	13.080	16.250	9.900	13.080	16.250	DGK: Wert für Kosnusschalen Hydraffin AR: Mittel aus Braun- und Steinkohle CAC-ZT: Abschätzung im Mittel zw. BGK und Hydraffin AR	Jekel, Ruhl 2015, p.167) UMSICHT	
Herstellung GAK für Make-Up in ZeroTrace	(kg CO2eq/a)	819.720	974.722	941.850	163.944	194.944	188.370	122.958	146.208	141.278	122.958	146.208	141.278	CO2-Emissionen für Make-Up-Menge		
CO2-Emission zur Reaktivierung/Regeneration von verschiedenen Aktivkohlen	(kg CO2eq/to GAK)	5.046	5.046	5.830	Abschätzung nach ASKURIS-Bericht; Annahme gleicher Emissionen für DGK und CAC-Regeneration; nur fossiler Abbrand berechnet für Hydraffin AR	Jekel, Ruhl 2015, p.167)										
Reaktivierung/Regeneration von beladener GAK in ZeroTrace	(kg CO2eq/a)	4.177.757	3.759.981	3.378.836	4.177.757	3.759.981	3.378.836	4.177.757	3.759.981	3.378.836	4.177.757	3.759.981	3.378.836	Entsprechend GAK-Einkauf	Für Filterbeladung	
CO2-Emissionen GAK-Produktion und Reaktivierung	(t CO2eq/a)	4.997	4.735	4.321	4.342	3.955	3.567	4.301	3.906	3.520	4.301	3.906	3.520			
Transportentfernung zur Reaktivierung	km	230			-			-			-			Entfernung von KWB zu Reaktivierungsanlage in Frankfurt (a.M.)	Annahme ZT-Konsortium	
Transportentfernung zu GAK-Produzent	km	-	-	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	Entfernung von nächstem GAK-Produzenten zu KWB		
Gewicht genutzte GAK	(t/Filterwechsel)	84			76			59			-			Restfeuchte 140%		

3. Umweltverträglichkeit		V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2	V4.3	Anmerkung/Quelle
Abtransport genutzte GAK	(t*km)	19.320		17.388			13.524			-		-		
Antransport neue/reaktivierte GAK	(t*km)	13.800	12.420	9.660	497	447	348	373	335	261	373	335	261	
GAK-Transport für Reaktivierung	(t CO2eq/ Filterwechsel)	7	6	5										
CO2-Emissionen GAK-Transport für Reaktivierung	(t CO2eq/a)	93	83	65	0,10	0,09	0,07	0,08	0,07	0,05	0,08	0,07	0,05	
GWP gesamt (t CO2eq/a)		5.091	4.818	4.386	4.342	3.955	3.567	4.301	3.906	3.520	4.301	3.906	3.520	
sonstige Umweltschäden Herstellung	(1-4 = gering-hoch)	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4	Ordinalskala; Abschätzung nach h Literaturrecherchen
zusätzliche Belastung des Ablaufs	(1-5 = keine Relevanz-sehr hohe Relevanz)	1			1			1			1			
3.3 Reststoffanfall	to/a	0			0			0			0			
Entsorgungsfähigkeit der Abfälle	(1-6 = sehr gut-sehr schlecht)	1			1			1			1			1
Zusätzliche Abfallproduktion	(t/a)	0			0			0			0			Für GAK zu vernachlässigen
Kreislaufführung des Materials	(1-6 = sehr schlecht-sehr gut)	0			0			0			0			Nur im Vergleich zu anderen Verfahren z.B. GAK relevant

Anhang 7: Rohstoffverfügbarkeit

4 Rohstoffverfügbarkeit		V1.1	V1.2	V1.3	V2.1	V2.2	V2.3	V3.1	V3.2	V3.3	V4.1	V4.2	V4.3	Anmerkung/Quelle
4.1 Geopolitische Abhängigkeit	(1-3 = keine-hoch)	3	1,5	2	3	1,5	2	3	1,5	2	3	1,5	2	Ordinalskala; Abschätzung nach h Literaturrecherchen
4.2 Konkurrenz um Rohstoffe	(1-3 = keine-hoch)	1,5	2	3	1,5	2	3	1,5	2	3	1,5	2	3	
4.3 Ressourcenverfügbarkeit (Menge)	(1-3 = gering-hoch)	1	2,5	2	1	2,5	2	1	2,5	2	1	2,5	2	