

# AKTIVKOHLE – MADE IN SWITZERLAND!



**Die Elimination von Mikroverunreinigungen in der Abwasserreinigung mit Aktivkohle oder Ozon ist eine wichtige Massnahme zum vorbeugenden Schutz der Gewässer und der Trinkwasserressourcen der Schweiz. Während der Einsatz von Ozon mit einem hohen Energieverbrauch einhergeht, führt der Einsatz von Aktivkohle andernorts zu negativen Umweltauswirkungen, da die Aktivkohle zum Teil aus fossilen Ausgangsstoffen wie Stein- oder Braunkohle hergestellt und zudem über weite Strecken transportiert wird. Aktivkohlen mit sehr guten Eliminationsleistungen könnten aber auch in der Schweiz aus einheimischen erneuerbaren Roh- und Reststoffen hergestellt werden.**

*Nikolas Hagemann; Thomas D. Bucheli\*, Agroscope; Hans-Peter Schmidt, Ithaka Institut  
Ralf Kägi; Marc Böhler; Christa S. McArdell, Eawag*

## RÉSUMÉ

### CHARBON ACTIF – MADE IN SWITZERLAND

L'élimination des micropolluants dans les STEP avec du charbon actif ou de l'ozone constitue une mesure importante de protection des cours d'eau et des ressources en eau potable de Suisse. Tandis que l'utilisation d'ozone implique une consommation élevée d'énergie, celle du charbon actif provoque ailleurs un impact environnemental négatif: fabriqué en partie à l'aide de matières brutes fossiles comme la houille et le lignite, il est transporté sur de longues distances. Des charbons actifs avec de très bonnes performances d'élimination pourraient cependant aussi être fabriqués en Suisse à partir de substances résiduelles et de matières premières, comme l'a montré le projet EMPYRION, qui a permis, à partir de matières premières ligneuses, de produire du charbon actif aux capacités de sorption semblables à celles du CAP commercial, fabriqué principalement à partir de matières premières fossiles. Le processus de fabrication est décisif pour la performance d'élimination, en particulier le degré d'activation, qui est modulé par la température et le dosage de l'oxydant. Une activation trop faible conduit à un charbon moins performant, tandis qu'une dose trop élevée conduit à une combustion inutilement élevée. Il s'agit donc de trouver un équilibre optimal pour atteindre l'élimination maximale de micropolluants par quantité de bois utilisée.

## EINFÜHRUNG

Die am 1. Januar 2016 in Kraft getretene revidierte Gewässerschutzverordnung enthält die Verpflichtung zur Elimination von Mikroverunreinigungen (EMV) in relevanten Kläranlagen der Schweiz. Dieser Punkt soll nun bis 2040 umgesetzt werden. Die EMV, z. B. mit Pulveraktivkohle (PAK), kann nachweislich die Ökotoxizität von gereinigtem Abwasser verringern [1]. Während bei der Ozonung, die sich durch eine kompakte Bauweise auszeichnet, die Mikroverunreinigungen oxidiert und so abgebaut werden – dabei können je nach Abwasserzusammensetzung unerwünschte Reaktionsprodukte entstehen [2, 3] –, werden bei der Behandlung mit Aktivkohle die Mikroverunreinigungen durch Adsorption entfernt. In Bezug auf die Umweltauswirkungen der Ozonung ist neben der Beschaffung von reinem Sauerstoff vor allem der hohe Stromverbrauch nachteilig, was aber durch eine verantwortungsvolle Beschaffung (Ökostrom) abgefangen werden kann. Bei der Bereitstellung von Aktivkohle ist insbesondere zu beachten, dass deren Produktion – häufig in fernen Schwellenländern – oft keine «saubere Sache» ist [4], sodass die Gefahr besteht, dass saubere Gewässer in der Schweiz zulasten anderer Umweltkompartimente, vor allem der

\* Kontakt: [thomas.bucheli@agroscope.admin.ch](mailto:thomas.bucheli@agroscope.admin.ch)

Atmosphäre, erzielt werden. Zwar gibt es nur wenige aktuelle, wissenschaftlich belastbare Ökobilanzen zur Herstellung von Aktivkohle, doch errechnete die DWA-Arbeitsgruppe KA-8.6 «Aktivkohleinsatz auf Kläranlagen» [5] auf Basis einer anonymen Befragung unter Herstellern einen CO<sub>2</sub>-Fussabdruck von 11 bis 18 Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalente je Tonne Aktivkohle auf Basis von Braun- oder Steinkohle respektive von 5 bis 7 Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalente je Tonne Aktivkohle für Kokosnussschalen-Aktivkohle. Auch kann nicht davon ausgegangen werden, dass an entsprechenden Produktionsstandorten der Arbeitsschutz, insbesondere in Bezug auf die Belastung mit Stäuben, zufriedenstellend gewährleistet ist [4].

Daher wurden im Rahmen des vom BAFU finanzierten Projekts «EMPYRION – Nachhaltige Eliminierung von Mikroverunreinigungen auf Kläranlagen mittels Pyrolysaten aus biogenen Abfällen» Methoden zur Herstellung von Aktivkohle aus Schweizer Roh- und Reststoffen erforscht und die Eignung der so hergestellten Kohlen für die EMV aus kommunalem Abwasser getestet.

## HERSTELLUNG VON AKTIVKOHLE AUS SCHWEIZER ROHSTOFFEN

### AUSWAHL DER ROHSTOFFE

In der wissenschaftlichen Literatur gibt es zahlreiche Beispiele für die Herstellung von Kohle-Sorbenzien, z. B. aus Holz, Olivenkernen, Obststeinen, Ernteresten [6] oder gar Klärschlamm [7], doch in der Regel wurden diese weder für die EMV noch in der Matrix Abwasser getestet. Stattdessen wurde meist die Entfernung einzelner Stoffe aus Reinstwasser quantifiziert. Dieses Vorgehen berücksichtigt nicht die spezifische Abwassermatrix nach der biologischen Reinigung. Ausserdem wurden in den meisten Studien den experimentellen Kohlen keine kommerziellen Aktivkohlen als Referenz gegenübergestellt, was eine studienübergreifende Interpretation erschwert. Daher konnte auf Basis der Literatur keine Vorauswahl geeigneter Ausgangsstoffe für Aktivkohlen getroffen werden. In Gesprächen mit Vertreterinnen und Vertretern verschiedener Branchen wurden als mögliche Ausgangsmaterialien u. a. Schlämme aus der Papierherstellung, Etiketten aus dem PET-Recycling, Getreidespelzen und Obststeine genannt. Die meisten dieser Reststoffe sind jedoch nicht in ausreichendem Masse für die Produktion einer relevanten Menge Aktivkohle verfügbar oder bereits vertraglich in thermische Verwertungswege eingebunden. Daher fokussierte sich EMPYRION auf Holz (gemischtes Holz, Buche, Fichte und Tanne von der ZürichHolz AG, Wetzikon), holzige Reststoffe (Borke<sup>1</sup>, holziges Strassenbegleitgrün, ebenfalls ZürichHolz AG; holziges Siebüberkorn aus der Biomasseverwertung<sup>2</sup> sowie Altholz<sup>3</sup> vom Biomassezentrum Spiez der Oberland Energie AG) und Klärschlämme der ARA Werdhölzli und Herisau.

### VORBEREITUNG DER ROHSTOFFE

Holz und holzige Reststoffe wurden für die Versuche mit Häcksler und Schneidmühle zerkleinert und auf die Fraktionen

<sup>1</sup> Borke ist der äussere, überwiegend abgestorbene Teil der Rinde, der unter den heimischen Bäumen vor allem bei Nadelbäumen ausgeprägt ist. Buche oder Hainbuche dagegen weisen keine Borke auf.

<sup>2</sup> Nach Vergärung und/oder Kompostierung.

<sup>3</sup> Alte Möbel, gebrauchtes Bauholz, Holz von Abrissarbeiten.

## HERSTELLUNG VON AKTIVKOHLE

Details zu Ursprung und Rohstoffen von Aktivkohlen sind meist gut gehütete Geschäftsgeheimnisse. Aktivkohlen für die Abwasserreinigung werden häufig aus Stein- oder Braunkohle, z. B. in China, hergestellt. In Sri Lanka und zunehmend auch in Indien werden Aktivkohlen aus Kokosnussschalen produziert, die dort zwar als Reststoff vorliegen und somit als «nachhaltiger» Rohstoff gelten könnten. Doch die primitiven Produktionsmethoden führen zu hohen Emissionen von Kohlenmonoxid, Methan und Stäuben. Eine abschliessende Mischung verschiedener Aktivkohlen und eine etwaige Granulierung wird häufig in Europa durchgeführt, wo von wenigen Herstellern auch noch Aktivkohle aus Holz oder Torf hergestellt wird. Im deutschsprachigen Raum findet jedoch unseres Wissens keine Aktivierung mehr statt.

2–4 mm und 4–8 mm gesiebt. Auf der ARA Werdhölzli wurden Frischschlamm nach dem Voreindicker sowie ausgefalter und entwässerter Schlamm entnommen und bei 105 °C getrocknet. Der Frischschlammkuchen wurde in circa 1 × 2 cm grosse Stücke zerkleinert. Der getrocknete Faulschlamm hatte eine körnige Struktur und konnte ohne weitere Verarbeitung für die Aktivkohleherstellung eingesetzt werden.

### PYROLYSE UND AKTIVIERUNG

Als Aktivierung wird bei der Aktivkohleherstellung die Vergrößerung der zur Adsorption verfügbaren Oberfläche durch die partielle, kontrollierte Oxidation des Kohlenstoffes im Ausgangsmaterial bezeichnet. Je nach Verfahren kann bereits vorgängig pyrolysierte (verkohlte) Biomasse oder fossile Kohle als Ausgangsmaterial dienen. Bei der sogenannten physikalischen Aktivierung (oder Gasaktivierung) wird das Ausgangsmaterial auf über 850 °C erhitzt und mit Dampf oder CO<sub>2</sub> teilweise oxidiert [8]. Neben der physikalischen Aktivierung besteht auch die Möglichkeit der chemischen Aktivierung, die aber für Aktivkohlen zur Wasseraufbereitung nicht eingesetzt werden darf, weil die Chemikalien in das behandelte Wasser auswaschen können.



Fig. 1 PYREKA, eine Pilotanlage zur Herstellung pyrolytischer und aktivierter Kohlen aus Biomasse. Zur Pyrolyse wird der 1 m lange Reaktor permanent mit Stickstoff (2 l/min) durchströmt, zur Aktivierung mit 2–10 l/min Luft, CO<sub>2</sub> und/oder Dampf aus 1–7 ml/min destilliertem Wasser.



Fig. 2 Altholz, Holzkohle aus pyrolysiertem Altholz (900 °C) und Aktivkohle aus Altholz (von links nach rechts) im ungefähren Verhältnis des Masseverlusts während der Produktion. Hochtemperatur-Holzkohle ist anthrazitfarben, während die aktivierte Kohle schwarz ist.

Deshalb wurde im Projekt EMPYRION lediglich die physikalische Aktivierung angewendet. Diese wurde auf der Pilotanlage PYREKA (Fig. 1; Pyreg GmbH, Dörth, Deutschland) durchgeführt, in der 0,5–2 kg Ausgangsmaterial pro Stunde in einem kontinuierlichen Verfahren bei bis zu 900 °C thermisch behandelt werden kann. Dabei können verschiedene Gase durch den Reaktor geleitet werden. Unter Stickstoff-Schutzgas und dem Ausschluss von Sauerstoff kann pyrolysiert und unter einem definierten Strom von CO<sub>2</sub>, Luft und/oder Wasserdampf kann aktiviert werden.

Es gibt zwei Möglichkeiten der Prozessführung: Biomasse lässt sich vorgängig pyrolysieren und wird anschliessend in einem separaten Schritt aktiviert. Alternativ kann die Biomasse aber auch direkt den Bedingungen der Aktivierung ausgesetzt werden, sodass Pyrolyse und Aktivierung in einem technischen Prozess umgesetzt werden. Die Aktivierung führt aufgrund von Oxidationsreaktionen zu einem geringeren Massenertrag als die unter Sauerstoffausschluss stattfindende Pyrolyse. Die Produkte von (Hochtemperatur-)Pyrolyse und Aktivierung sind mit blossen Auge unterscheidbar (Fig. 2).

#### TEST DER EXPERIMENTELLEN AKTIVKOHLEN

Die EMV-Leistung wurde in 24-Stunden-Schüttelversuchen mit biologisch gereinigtem Abwasser aus dem Ablauf der Nachklärbecken der ARA Werdhölzli getestet. Dazu wurden die experimentellen Aktivkohlen mit einer Schlagmühle auf <200µm vermahlen und dann den Abwasserproben mit 0,75–2,8 gPAK/gDOC

zudosiert. Anschliessend wurden der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK254), der gelöste organische Kohlenstoff (*dissolved organic carbon*, DOC) sowie die 12 Mikroverunreinigungen (Leitsubstanzen) gemessen, die gemäss der «Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen» zu bestimmen sind [9]. Alle Ergebnisse werden relativ dargestellt, also in Prozent der Null-Kontrolle. Die Null-Kontrolle ist eine Abwasserprobe, die ohne Zusatz von Aktivkohle ebenfalls 24 h geschüttelt wurde (Variation der Null-Kontrolle über 24 h <8%).

Um die Resultate besser einordnen zu können, wurden die Versuche auch mit zwei kommerziell erhältlichen und grösstechnisch bereits eingesetzten Referenz-Aktivkohlen (Carbopal AP, Donau Carbon GmbH, Frankfurt, Deutschland und Norit SAE Super, Cabot Norit, Boston, USA) durchgeführt.

Die spezifische Oberfläche der Aktivkohlen wurde durch N<sub>2</sub>-Gasadsorption und anschliessender Berechnung auf Grundlage des Modells von Brunauer, Emmett und Teller (BET) bestimmt.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

##### EIGENSCHAFTEN UND EMV-LEISTUNG DER EXPERIMENTELLEN AKTIVKOHLEN

Innerhalb des Projekts EMPYRION wurden rund 100 verschiedene (Aktiv-) Kohlen hergestellt. Ein mehrstufiges, iteratives Verfahren aus Herstellung und Testung der Kohlen erlaubte es, den Pro-

zess der Aktivierung besser zu verstehen und zu optimieren.

Figur 3 zeigt, dass Holz-Aktivkohlen (auch: aktivierte Pflanzenkohlen) ähnlich gute oder bessere Eliminationsleistungen bezüglich DOC und Mikroverunreinigungen aufwiesen als kommerzielle Produkte. Auch wurden ähnlich hohe Werte für die spezifische Oberfläche im Bereich von 741 bis 1235 m<sup>2</sup>/g gefunden (Tab. 1). Mit nicht-aktivierter Pflanzenkohle (aus Buchenholz hergestellt) wurden keine vielversprechenden Ergebnisse in Bezug auf BET und EMV erzielt. Ein ähnliches Bild lieferten verschiedene kommerzielle Pflanzenkohlen (Daten nicht aufgeführt). Die Qualität der holzigen Ausgangsmaterialien hatte innerhalb des untersuchten Spektrums (hochwertige Holzsortimente aus dem Wald versus holzige Reststoffe) nur einen begrenzten Einfluss auf die EMV-Leistung. Die Resultate deuten darauf hin, dass bei holzigen Rohstoffen der entscheidende Faktor der Grad der Aktivierung ist, der durch unterschiedliche Dosierungen des Oxidationsmittels (Dampf) definiert wird. Figur 4 zeigt, dass ansteigende Dampfdosierungen zu einem höheren Massenverlust und damit zu einem geringeren Ertrag führten und dass die Eliminationsleistung (gemessen als SAK254-Reduktion) in guter Korrelation zum Abbrand (Massenverlust) steht. Neben der Aktivierung mit Dampf konnte auch mit einer Mischung aus Dampf und CO<sub>2</sub> eine vielversprechende Aktivkohle erzeugt werden.

Sorbentien auf Basis von Klärschlamm (Klärschlamm-Aktivkohlen) wiesen eine ähnlich geringe Leistung auf wie nicht-

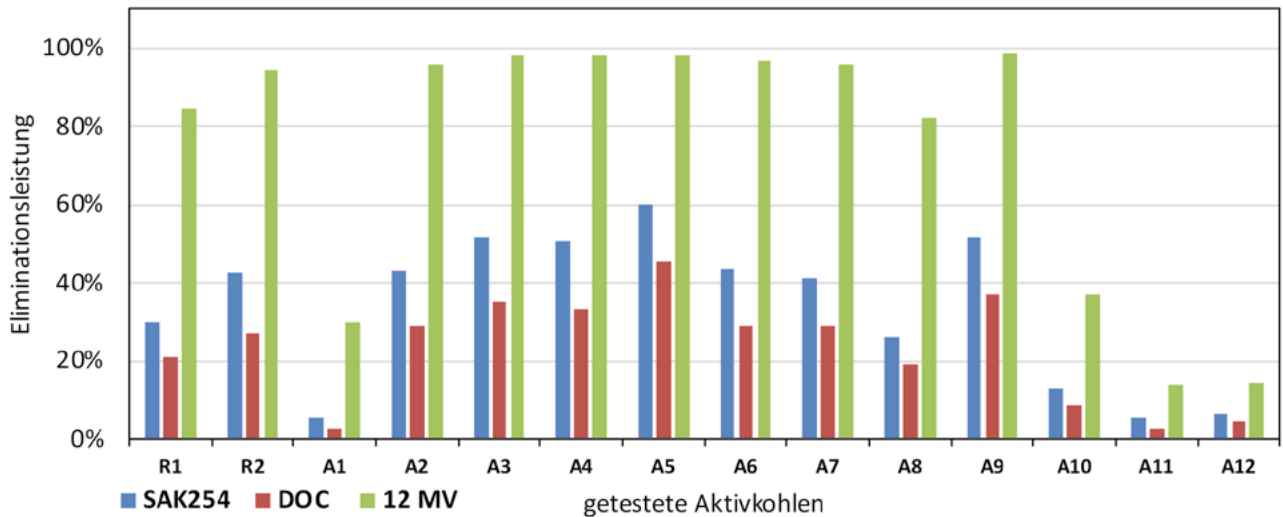


Fig. 3 Eliminationsleistungen der Aktivkohlen R1, R2, A1–A12 (siehe Tab. 1) in Bezug auf SAK254, DOC und die in der Verordnung des UVEK gelisteten 12 Mikroverunreinigungen (12 MV). Die Versuche wurden in biologisch behandeltem Abwasser mit DOC = 4,9 mg/l und mit einer PAK-Dosierung von 2,8 g PAK/g DOC durchgeführt.

aktivierte Holz-/Pflanzenkohle. Figur 5 stellt die Reduktion des SAK254 der Reduktion der 12 Mikroverunreinigungen beziehungsweise des DOC gegenüber. Dargestellt sind 42 Datenpunkte (14 Aktivkohlen aus Figur 3 in drei Do-

sierungen). Eine sehr gute Korrelation ( $R^2 = 0,98$ ) wurde zwischen SAK254- und DOC-Reduktion gefunden. Ebenso korrelierte ( $R^2 = 0,82$ ) die Reduktion der 12 Mikroverunreinigungen gut mit der Reduktion des SAK254, allerdings nur bis

zu einer SAK254-Reduktion von 35%. Bedingt durch die Sorption von DOC nahm die SAK254-Reduktion weiter zu, obwohl die 12 Mikroverunreinigungen aus der gegebenen Abwassermatrix weitgehend eliminiert waren. Dies zeigt erneut, dass die Reduktion des SAK254 ein zuverlässiger Kennwert für die EMV ist und daher sehr gut zum Testen von Aktivkohlen eingesetzt werden kann.

Insgesamt konnten wir zeigen, dass sich aus unterschiedlichen holzigen Ausgangsmaterialien Aktivkohlen herstellen lassen, die ähnliche Sorptionseigenschaften aufweisen wie kommerzielle, überwiegend aus fossilen Rohstoffen hergestellte PAK. Entscheidend für die Eliminationsleistung ist der Herstellungsprozess, vor allem der Grad der Aktivierung, der durch die Temperatur und die Dosierung des Oxidationsmittels gesteuert wird. Eine zu geringe Aktivierung (z.B. zu wenig Dampf) führt zu einer weniger leistungsfähigen Kohle, während eine zu hohe Dosis zu unnötig hohem Abbrand (Massenverlust) führt. Es gilt also, ein Optimum zu finden, um die maximale EMV pro eingesetzter Menge Holz zu erzielen.

**SCHWEIZER HOLZ-AKTIVKOHLE: WIRTSCHAFTLICHE ÜBERLEGUNGEN**

Weil die Qualität des Ausgangsmaterials gegenüber den Prozessbedingungen eine untergeordnete Rolle spielt, solange es «holz» ist, können möglichst preisgünstige Holzarten und -sortimente verwenden

|     | Ausgangsmaterial  | Gas zur Aktivierung    | Potenzielle Oxidation <sup>a</sup> | Ertrag <sup>b</sup> | BET [m <sup>2</sup> /g] |
|-----|---|------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| R1  | Donau Carbon Carbopal AP: vermutlich fossile Kohle                                      |                        |                                    | n/a                 | 804                     |
| R2  | Norit SAE Super: vermutlich Torf, Holz, ggf. fossile Kohle                              |                        |                                    | n/a                 | 912                     |
| A1  | Buchenholz, pyrolysiert, nicht aktiviert  |                        | 0%                                 | 15%                 | 345                     |
| A2  | Buchenholz  | Dampf                  | 50%                                | 7%                  | 780                     |
| A3  | Buchenholz  | Dampf                  | 100%                               | 3% <sup>c</sup>     | 913                     |
| A4  | Buchenholz  | Dampf, CO <sub>2</sub> | 100%                               | 4%                  | 899                     |
| A5  | Pflanzenkohle (600 °C) aus Fichte und Tanne   | Dampf                  | ~50%                               | 9%                  | 741                     |
| A6  | Fichten- und Tannenholz   | Dampf                  | 100%                               | 6%                  | 1235                    |
| A7  | Holziges Siebüberkorn einer Kompostierung   | Dampf                  | ~50%                               | 10%                 | 945                     |
| A8  | Borke/Rinde von Nadelhölzern  | Dampf                  | 50%                                | 19%                 | 549                     |
| A9  | Mischholz/Holz hackschnitzel  | Dampf                  | 100%                               | 10%                 | 826                     |
| A10 | Klärschlamm Herisau (enthält 13% Carbopal) mit Mischholz (Trockenmasseverhältnis 1:1,2) | Dampf                  | ~50%                               | 16%                 | 190                     |
| A11 | Klärschlamm Herisau (enthält 13% Carbopal)  | Dampf                  | ~50%                               | 59%                 | 106                     |
| A12 | Faulschlamm Werdhölzli  | Dampf                  | ~50%                               | 50%                 | 65                      |

<sup>a</sup> Die «potenzielle Oxidation» beschreibt das [molare] Verhältnis von Aktivierungsgas zum Kohlenstoffgehalt des Ausgangsmaterials; eine höhere potenzielle Oxidation generiert einen höheren Aktivierungsgrad.  
<sup>b</sup> Der Ertrag wurde experimentell als Verhältnis von Aus- zu Eintrag an der PYREKA bestimmt.  
<sup>c</sup> Bei hohen Aktivierungsgraden wird der Ertrag unterschätzt, da in der Versuchsanlage leider sehr feines Kohlepulver nicht vollständig vom Abgasstrom getrennt werden kann und damit zum Teil nicht im Kohleausstrag gesammelt wird, sondern mit dem Abgas nachverbrannt wird.

Tab. 1 Übersicht über die ausgewählten Aktivkohlen und den Massenertrag der Produktion.

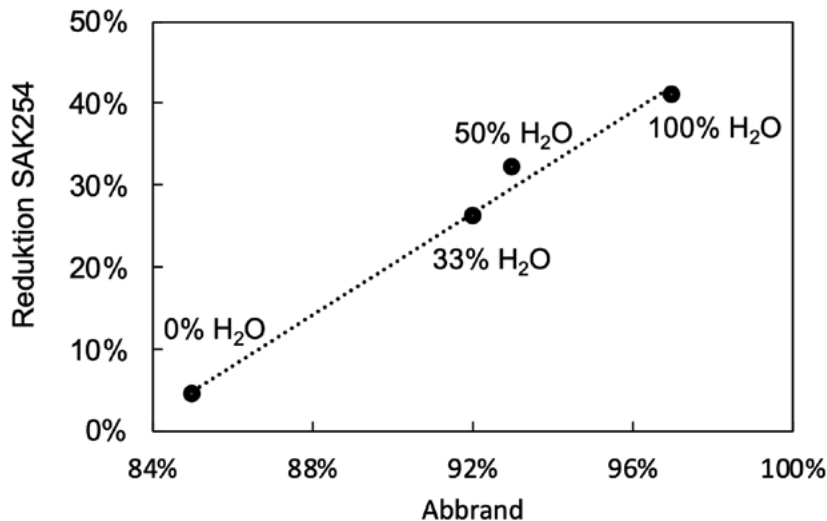


Fig. 4 Die Reduktion des SAK254 im 24-h-Schüttelversuch durch (Aktiv-)Kohle aus Buchenholz korreliert ( $R^2=0,98$ ) mit dem Abbrand, d.h. dem Massenverlust während der Produktion. Die Buchen(aktiv)kohle wurde mit unterschiedlichen Dosierungen an Dampf, angegeben als molares Verhältnis (in %) von Dampf ( $H_2O$ ) zum Kohlenstoff im Ausgangsmaterial, hergestellt. 0% entspricht einer reinen Pyrolyse.

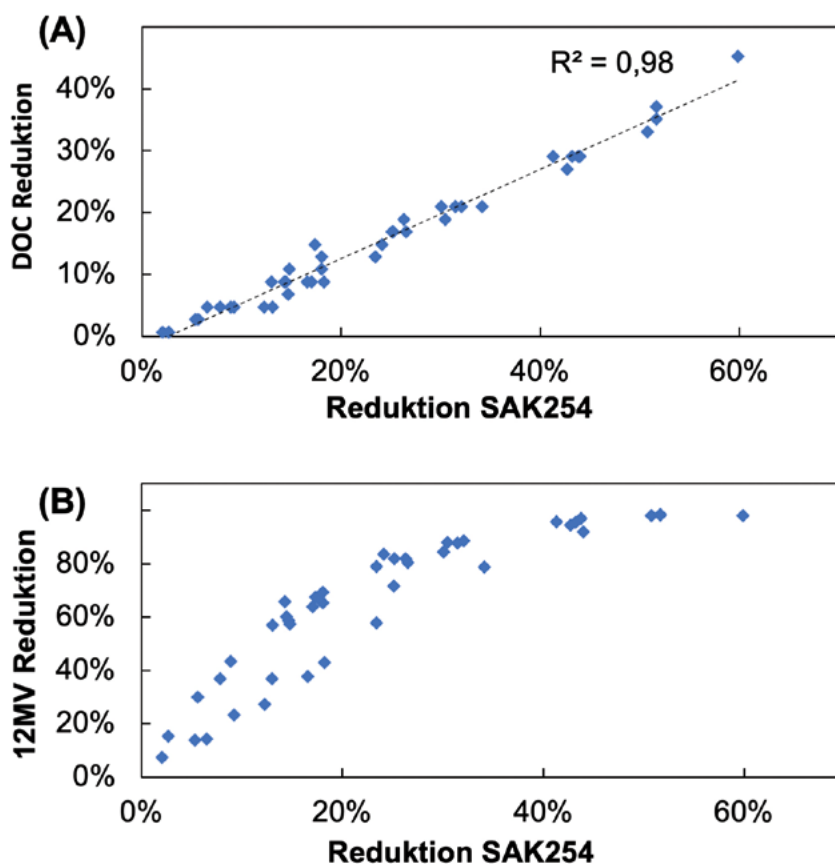


Fig. 5 Die Reduktion des SAK254 als Indikator für die Elimination von (A) DOC und (B) der 12 Mikroverunreinigungen (12 MV) gemäss der Verordnung des UVEK (Reduktion gegenüber einer nicht mit Aktivkohle behandelten Kontrollprobe im Schüttelversuch).

det werden. Hochwertige Holzsortimente wie Fichte/Tanne oder Buche kosten laut Branchenexperten 50 bis 80 Franken pro Tonne, sodass eine Aktivierung mit nur 5 bis 10% Ertrag zu Rohstoffkosten von 500 bis 1600 Franken pro Tonne führen würde, was für den Einsatz zur EMV als eher unrealistisch anzusehen ist. Die Kosten für holzige Reststoffe wie Altholz, Siebüberkorn der Biomasseverwertung und holziges Strassenbegleitgrün ergeben sich vor allem aus der Notwendigkeit, diese zu zerkleinern und von Fremdstoffen wie Glas, Sand, Steinen und Plastik zu befreien. Kosten um 10 bis 20 Franken pro Tonne sollten für das aufbereitete Material realisierbar sein.

Da diese Reststoffe bereits in Verwertungs-/Entsorgungspfade eingebunden sind (v. a. Holz- und Biomassekraftwerke, Kehrlichtverbrennungsanlagen), ergibt sich ein komplexes Bild, das nur unter Einbezug aller Beteiligten weiterentwickelt werden kann. Dabei darf der aufstrebende Markt für sogenannte «Pflanzkohle», d. h. nicht-aktivierte (Holz-)Kohle für den Einsatz in der Landwirtschaft, als Futtermittelzusatz und Bodenverbesserer, nicht ausser Acht gelassen werden.

#### KLÄRSCHLAMM-AKTIVKOHLE

Klärschlamm-Aktivkohle wies eine deutlich geringere Leistungsfähigkeit auf, weswegen eine höhere Dosierung erforderlich wäre, was aber technisch nicht sinnvoll umzusetzen ist. Hingegen ist die Anwendung von Aktivkohle, die aus einer Mischung der Ausgangsstoffe Holz und Klärschlamm hergestellt wurde, grundsätzlich möglich. Dieser Pfad könnte insbesondere für diejenigen ARA von Interesse sein, bei denen die Klärschlamm-entsorgung bisher wirtschaftlich unbefriedigend gelöst ist. Möglicherweise könnte die Aktivierung aufgrund der deutlichen Massenreduktion auch hinsichtlich der Entsorgung ein attraktiver Weg sein.

Klärschlamm enthält *per definitionem* diejenigen Stoffe, die eine ARA aus dem Abwasser entfernt hat und somit nicht wieder ins Wasser zurückgelangen dürfen. Wird der Klärschlamm nun pyrolytisch behandelt und aktiviert, werden die organischen Schadstoffe, wie Mikroverunreinigungen oder auch Flockungsmittel, praktisch vollständig zerstört [10]. Problematisch hingegen sind Mineralstoffe und Metalle, die bei Temperaturen bis 900 °C nicht zerstört werden und nur

teilweise flüchtig sind. Metalle und Metalloide werden daher im Produkt der Aktivierung angereichert. In einem Vorversuch konnte jedoch bereits gezeigt werden, dass nur minimale Mengen solcher Elemente aus der Klärschlamm-Kohle in die Abwassermatrix ausgewaschen wurden. Dies bedarf aber weiterer systematischer Studien.

## DER WEG IN DIE PRAXIS

Anhand der vorliegenden Daten lässt sich aufzeigen, dass PAK aus holzigen Reststoffen grundsätzlich jene aus fossilen Rohstoffen in der EMV vollständig ersetzen können. Dies würde nicht nur die Umwelt entlasten, sondern auch die schweizerische Abhängigkeit von Importen reduzieren. Doch bis dahin ist es noch ein langer Weg. Gemäss mehreren Gesprächen mit Branchenexperten, die keinesfalls vollständige Wirtschaftlichkeitsberechnungen ersetzen können, sollten zunächst folgende Fragen geklärt werden:

1) Wie beeinflussen holzbasierte Aktivkohlen die Abwasserreinigung? PAK wird nach ihrem Einsatz in der EMV-Stufe meistens in die Biologie zurückgeführt (Gegenstromprinzip zur optimalen Ausnutzung der PAK), um dort nochmals beladen und dann mit dem Biologie-Schlamm aus der Anlage ausgetragen zu werden. PAK wird also nicht nur als nachgeschalteter Abwasserfilter eingesetzt, sondern beeinflusst sämtliche Prozessstufen. Grundsätzlich denkbar sind negative (aber auch positive) Einflüsse auf das Absetzverhalten des Schlammes. Während für herkömmliche Aktivkohlen ausreichend Praxiserfahrungen vorliegen, die einen problemlosen Betrieb belegen [11], fehlen diese Erfahrungen für holz- bzw. reststoffbasierte Kohlen. In einem Folgeprojekt EMPYRION II wird daher Aktivkohle aus dem holzigen Siebüberkorn einer Kompostierung erstmals auf der Pilot-Kläranlage der ProReno AG in Basel [12] über mehrere Wochen getestet. Dort erfolgt die Dosierung der PAK (bisher: Norit SAE Super) nach einer Ozonung vor einem Sandfilter. Die PAK gelangt durch die Rückführung des Spülwassers des Filters in den Belebtschlamm.

2) Wie müssen holzige Reststoffe aufbereitet werden?

Die ökonomische Betrachtung zeigte schnell, dass holzbasierte Aktivkohlen nur aus Reststoffen wirtschaftlich hergestellt werden können. Diese können jedoch mit Kunststoffen, Sand und Steinen verunreinigt sein, insbesondere wenn es sich um Siebüberkorn aus einer Kompostierung/Vergärung handelt. Hier ist zu klären, bis zu welchem Grad die Fremdstoffe entfernt werden müssen und wie dies verfahrenstechnisch zu lösen ist. Der notwendige Reinheitsgrad ist wiederum abhängig von der eingesetzten Pyrolyse- und Aktivierungstechnik (Dimensionen der Anlage, Drehrohrofen versus Schneckenreaktor usw.). Ohne eine genaue Spezifikation des Ausgangsmaterials ist es nicht möglich, die Wirtschaftlichkeit des Vorhabens zu bestimmen (Kosten der notwendigen Aufbereitung der Ausgangsstoffe) und ein geeignetes Risikomanagement aufzubauen (Wie kann die Verfügbarkeit der Ausgangsrohstoffe bzw. Reststoffe mit diesen Spezifikationen dauerhaft sichergestellt werden?).

3) Welche Technologie kann zur Aktivierung eingesetzt werden?

Derzeit wird in der Schweiz und mutmasslich im gesamten deutschsprachigen Raum keine Aktivkohle hergestellt, d.h. die

## DANKSAGUNG

Wir danken dem Bundesamt für Umwelt (BAFU) für die finanzielle Förderung und den ARA ProReno, Altenrhein, Thunersee und Herisau für Ihre inhaltliche Unterstützung als Begleitgruppe des Projekts EMPYRION und EMPYRION II. Mitarbeiter der VSA-Plattform Mikroverunreinigungen, insbesondere *Aline Meier* und *Christian Abegglen* waren durch Netzwerkarbeit eine sehr grosse Hilfe. Wir danken dem Team des Klärwerks Werdhölzli für die Bereitstellung der Wasserproben, der ZürichHolz AG und der Oberland Energie AG für die Bereitstellung der Ausgangsmaterialien. Wir danken *Andreas Maccagnan* (Eawag) für die Durchführung der MV-Analysen.

eigentliche Aktivierung wird im grosstechnischen Massstab nirgendwo durchgeführt. In der Schweiz wird lediglich eine Anlage zur Reaktivierung von GAK betrieben, die aber nicht zur Aktivierung genutzt werden kann, da dazu erheblich höhere Dosierungen an Dampf notwendig wären. Daher ist der Aufbau neuer Produktionskapazitäten notwendig. Aktivkohle wird industriell überwiegend in Drehrohröfen hergestellt [13]. Dies ist eine gut verfügbare und skalierbare Technologie, denn Drehrohröfen werden für verschiedene industrielle Anwendungen eingesetzt. Aber auch andere Ofengeometrien und Funktionsweisen sind denkbar.

4) Wie kann bei (teilweise) dezentraler Produktion bzw. inhomogenem Ausgangsmaterial eine gleichbleibende Qualität sichergestellt werden? Gleichbleibende Eigenschaften sind ein entscheidendes Qualitätsmerkmal für Aktivkohlen, um in der EMV konstante Ergebnisse erzielen zu können. Hier bieten fossile Kohle und Kokos- oder Palmölnussschalen als vergleichsweise homogene Rohstoffe mit hoher Verfügbarkeit entscheidende Vorteile. Bei Siebüberkorn aus der Biomasseverwertung sind jedoch sowohl saisonale Variabilität als auch Unterschiede zwischen verschiedenen Anlagen möglich. Innerhalb des Folgeprojekts EMPYRION II wird deshalb durch Beprobung verschiedener Anlagen in der Schweiz sowie durch die regelmässige Beprobung einer Anlage über ein Jahr hinweg diese Variabilität genauer untersucht.

Typische Kompostanlagen in der Schweiz produzieren 1000 bis 10 000 Tonnen holziges Siebüberkorn und können damit bei 5 bis 10% Ertrag jeweils den Rohstoff für 50 bis 1000 Tonnen Aktivkohle liefern. Die meisten Schweizer ARA mit PAK-Stufe werden einen Jahresbedarf zwischen 50 und 200 Tonnen haben. Damit sind prinzipiell drei Modi der Aktivkohle-Produktion denkbar:

- Vollständig lokale Herstellung der Aktivkohle durch entsprechend dimensionierte Anlagen auf oder in der Nähe einer ARA. Neben der Aktivierung müssen auch die Konfektionierung (v. a. Pulverisierung) und der Transport lokal gelöst werden. Saisonale Qualitätsschwankungen müssten gegebenenfalls auf der ARA durch Anpassung der PAK-Dosierung aufgefangen werden. Für mögliche Ausfälle der lokalen Produktion ist durch ein entsprechendes Risikomanagement und durch PAK-Reserven vorzusorgen.
- Lokale Pyrolyse der Reststoffe bei lokalen Kompostbetrieben bzw. Biomassezentren, kombiniert mit einem oder mehreren zentralen Verarbeitungsstandorten für die eigentliche Aktivierung und Konfektionierung. Durch die Nachfrage nach

lokal produzierter Pflanzenkohle sind entsprechend dimensionierte Pyrolyseanlagen bereits am Markt etabliert.

- Vollständig zentrale Herstellung der Aktivkohle. Saisonale und lokale Qualitätsunterschiede können gegebenenfalls durch Mischung ausgeglichen werden. Die Wirtschaftlichkeit dieses Ansatzes ist jedoch wegen der hohen Transportkosten für die Ausgangsmaterialien zu prüfen.

Diese Überlegungen sind nicht limitiert auf holziges Siebüberkorn aus der Biomasseverwertung. In vergleichbarer Menge und Verteilung stehen auch Altholz oder holziges Strassenbegleitgrün zur Verfügung. Altholz wird bereits entsprechend aufbereitet, allerdings ist es stark in thermische Verwertungspfade eingebunden, sodass hier ein kompetitiver Markt zu erwarten ist. Holziges Strassenbegleitgrün, Strauchschnitt und ähnliche Holzsortimente unterliegen starker Saisonalität, die durch Lagerung und/oder Mischung kompensiert werden müssten.

5) Wie wird die Zulassung geregelt?

In der EU unterliegt Aktivkohle dem Chemikalienrecht, d.h. ein Hersteller, der mehr als eine Tonne Aktivkohle pro Jahr in den Markt einbringen möchte, muss sein Produkt nach der REACH-Verordnung zulassen und dem zuständigen REACH-Konsortium beitreten<sup>4</sup>. Für den Markt innerhalb der Schweiz ist dies nicht zwingend notwendig; es obliegt dem Bundesamt für Umwelt (BAFU) sowie dem Bundesamt für Gesundheit (BAG), die Kriterien und Formalitäten für das Inverkehrbringen von Stoffen festzulegen. Ein pragmatischer Ansatz ist hier notwendig, um die Entwicklung einer Schweizer Aktivkohleindustrie zu ermöglichen. Mit dem

<sup>4</sup> <http://www.reachactivatedcarbon.eu/>

Europäischen Pflanzenkohle-Zertifikat (*European Biochar Certificate*, EBC; [14]), das in der Schweiz entwickelt wurde, besteht bereits sowohl eine Blaupause für die Zertifizierung als auch ein Standard für die chemischen Analysen. Durch die Analysen im Rahmen des EBC wird vor allem die Produktsicherheit im Sinne der Freiheit von Schadstoffen (u. a. Schwermetalle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) gewährleistet. Für Aktivkohle sollte das EBC um weitere Analyseparameter ergänzt werden, die die Qualität des Produkts hinsichtlich EMV quantitativ abbilden (siehe dazu auch den Artikel von Meier und Böhler in dieser Ausgabe, S. 22; [15]).

## SCHLUSSBETRACHTUNG

Die Vision einer Schweizer Aktivkohle für Schweizer ARA ist mittelfristig greifbar, auch wenn eine Reihe von Fragen, insbesondere hinsichtlich der praktischen und wirtschaftlichen Umsetzung noch zu klären sind. Sowohl für den Gewässer- als auch für den Klimaschutz wäre dies eine gute Nachricht.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Wilhelm, S. et al. (2018): Influence of different wastewater treatment technologies on genotoxicity and dioxin-like toxicity in effluent-exposed fish. *Environ Sci Eur.* 30: 25. doi:10.1186/s12302-018-0154-0
- [2] Böhler, M et al. (2017): Projekt ReTREAT. Untersuchungen zu Verfahren für die biologische Nachbehandlung nach Ozonung. *Aqua & Gas* 5/2017: 54–63
- [3] Bourgin, M. et al. (2018): Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Res.* 129: 486–498
- [4] Hagemann, N. (2018): Aktivkohlen – Eine saubere Sache? *Ithaka Journal*: <http://www.ithaka-journal.net/aktivkohlen-eine-saubere-sache>

- [5] DWA (2016): *Aktivkohleinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung – Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe KA-8.6 «Aktivkohleinsatz auf Kläranlagen»*. Korrespondenz *Abwasser, Abfall* 63: 1062–1067
- [6] Dias, J.M. et al. (2007): Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Environ. Manage.* 85: 833–846. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.031>
- [7] Devi, P.; Saroha, A.K. (2017): Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. *Sci. Total Environ.* 578: 16–33. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.220>
- [8] Hagemann, N. et al. (2018): Activated carbon, biochar and charcoal: Linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs. *Water (Switzerland)* 10: 182. doi:10.3390/w10020182
- [9] Boehler, M. et al. (2012): Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Sci. Technol.* 66: 2115–2121
- [10] Ross, J.J. et al. (2016): Emerging investigators series: pyrolysis removes common microconstituents triclocarban, triclosan, and nonylphenol from biosolids. *Environ. Sci. Res. Technol.* 2: 282–289. doi:10.1039/c5ew00229j
- [11] DWA (2018): *Betriebserfahrungen mit Aktivkohleanlagen – Bericht der DWA-Arbeitsgruppe KA-8.6 «Aktivkohleinsatz auf Kläranlagen»*. KA Betriebs-Info 2018: 2715–2718
- [12] Fux, C. et al. (2015): Ausbau der ARA Basel mit 4. Reinigungsstufe. *Aqua & Gas*. 7/8-2015: 10–17
- [13] Marsh, H.; Reinoso, F.R. (2006): *Activated carbon*. Elsevier Ltd.
- [14] EBC (2012): *European Biochar Foundation – European Biochar Certificate – Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*. Eur. Biochar Found. Arbaz, Switzerland, Version 6.1 of June 19, 2015: 1–17. doi:0.13140/RG.2.1.4658.7043
- [15] Meier, A.; Böhler, M. (2019): Wahl, Beschaffung und Qualitätssicherung von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf ARA – bisherige Erfahrungen und Kenntnisstand. *Aqua & Gas* 1/2019: 22–31