

EDITORIAL

Willkommen zur dritten Ausgabe des Newsletters der BMBF-Fördermaßnahme MachWas! In diesem Newsletter möchten wir Sie über die jüngsten Entwicklungen in der Fördermaßnahme „Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft – MachWas“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) informieren. In MachWas werden 13 Verbundprojekte hinsichtlich der Erforschung und Entwicklung von Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft gefördert. In dieser letzten Ausgabe des Newsletters möchten wir von zurückliegenden Veranstaltungen informieren und Sie auf interessante Links und Hinweise zu den Themenfeldern in MachWas hinweisen.

In dieser Newsletter Ausgabe möchten wir Ihnen mehr über die Entwicklung papierbasierter Elektroden für die mikrobielle, elektrochemische Abwasserreinigung (Verbundprojekt Elektropapier), Polyvalente Trennungen durch flexible Integration aktiver Oberflächen in Membranen (Verbundprojekt POLINOM) sowie neue Adsorptionsmaterialien und Regenerationsverfahren zur Elimination von Spurenstoffen in kommunalen und industriellen Kläranlagen (Verbundprojekt ZeroTrace) berichten.

Weiterhin erhalten Sie einen Bericht über die Abschlusskonferenz der Fördermaßnahme, die im Februar 2020 erfolgreich in Frankfurt am Main im DECHEMA-Haus stattfand.

Nähere Informationen zur Fördermaßnahme MachWas, zu den einzelnen Verbundprojekten sowie Neuigkeiten und Publikationen finden Sie jederzeit auf www.machwas-material.de.

INHALT

Verbundprojekt ElektroPapier	2
Verbundprojekt POLINOM	3
Verbundprojekt ZeroTrace	5
Verbundprojekte / Kontakt	7

MachWas-Aktivitäten in 2020



Die MachWas Abschlusskonferenz

Am 12. und 13. Februar 2020 fand die MachWas-Abschlusskonferenz im DECHEMA-Haus in Frankfurt am Main statt. Die Veranstaltung wurde von über 100 Teilnehmern besucht. Nach drei Jahren transdisziplinärer Forschung stellten die 13 Verbundprojekte an zwei Tagen ihre Ergebnisse vor. Experten aus der Materialforschung für nachhaltige Wasserwirtschaft und interessierten Teilnehmern aus der Wissenschaft trafen sich bei dieser öffentlichen Veranstaltung zum Austausch

und Diskurs über die neuen Erkenntnisse und Entwicklungen aus den geförderten Projekten. Weiterhin wurden Resultate zu anwendungsrelevanten und übergreifenden Fragestellungen der MachWas-Querschnittsthemen präsentiert. Am Abend des 12. Februar fand ein gemeinsames Abendessen mit Posterschau statt, bei dem die Teilnehmer zusätzlich die Möglichkeit hatten sich über die Ergebnisse der Fördermaßnahme auszutauschen.

Neues aus den MachWas-Verbundprojekten

Elektropapier: Entwicklung papierbasierter Elektroden für die mikrobielle, elektrochemische Abwasserreinigung

Kurzbeschreibung:

Für die nachhaltige Nutzung der Ressource Wasser spielen neu entwickelte Materialien sowie alternative technologische Konzepte eine zentrale Rolle. Innovative Verfahren im Bereich der nachhaltigen Abwasserbehandlung stellen sogenannte mikrobielle elektrochemische Technologien (MET) dar. Dabei wird die organische Schmutzfracht im Abwasser durch Mikroorganismen direkt in elektrische Energie oder Energieträger umgewandelt. Im Projekt werden MET dahingehend weiterentwickelt, dass eine wirtschaftliche Betriebsführung ermöglicht wird. Dabei sind die Entwicklung eines neuartigen papierbasierten Werkstoffs zur Herstellung von dreidimensionalen Flächenelektroden und die Optimierung kohlenwasserstoffbasierter Kationentauscher-Membranen (KAM) entscheidend.

Ereignisse im letzten Jahr:

Der neuartige papierartige Werkstoff, das sog. „Elektropapier“, weist einen Füllgrad von ca. 80 % Graphit auf, besitzt einen geringen elektrischen Widerstand von 0,014 Ωcm und ist leicht formbar ohne Risse und Delaminationen auszubilden. Die technische Skalierbarkeit des „Elektropapieres“ wurde durch die erfolgreiche Überführung der Papierrezeptur auf die kontinuierliche Papierherstellung im Technikumsmaßstab bestätigt. Es wurden zudem weiter Versuche zur Erhöhung der Nassfestigkeit der Papiere durch die Optimierung der Papierrezeptur (Lang-/Kurzfaserverhältnis, Glättungsverfahren, Nassfestmittle-Dosierung) durchgeführt. Der Rohstoffpreis für die Herstellung liegt bei ca. 5,5 €/m² und der Preis für das „Elektropapier“ welches im Technikumsmaßstab produziert wurde bei ca. 33 €/m². Die Entwicklung der rohrförmigen KAM durch verschiedene Schweißtechniken wurde optimiert

und die gesamte Membranentwicklung im Pilotmaßstab (bis 1700 mm breite auf der großtechnischen Maschine) abgeschlossen.

Die Membranen wurden mit dem entwickelten ElektroPapier in unterschiedlichen MET getestet. Im Prototypen (24 L Reaktorvolumen) wurden mit kommunalem Abwasser und Papieranoden ein spezifischer CSB-Abbau von 0,35 – 0,55 mg CSB/(cm²_{Papieranodenfläche} *h) und ca. 60% CSB-Gesamtabbau erreicht. In Hinsicht auf die Stromproduktion wurden vergleichbare Stromdichten mit ElektroPapier und mit Graphitplattenelektroden erreicht ($j_{\text{max, Graphit}} = 1,50 \text{ A/m}^2$; $j_{\text{max, ElektroPapier}} = 1,20 \text{ A/m}^2$). Die erreichte Stromdichte kann durch Variation des Potentials gesteigert werden. Bei der mikrobiellen Analyse des Biofilms auf verschiedene Anodenmaterialien zeigt sich, dass sich Populationen gleicher Diversität sowohl auf den Graphitplattenanoden als auch auf ElektroPapier-Anoden bilden. Dieses Ergebnis ist in Hinblick auf die durch den Biofilm erzeugt vergleichbaren erreichten maximalen Stromdichten schlüssig.

Die Papieranoden zeigten nach 10 Monaten keine optischen Materialschwächen und nur geringe Quellerscheinungen. Bei der Analyse des gebrauchten Papiers wurde eine Abnahme der Blattstärke um ca. 20% verzeichnet und es waren Defekte und Delaminationen in der Papierstruktur bei mikroskopischer Betrachtung sichtbar. Diese entstanden vermutlich durch die mikrobielle Probennahme nach dem Ausbau oder durch die mikrobielle Aktivität. Diese hatten jedoch keinen Einfluss auf die Reinigungsleistung der Anode. Zur Weiterentwicklung der Anodengeometrie wurde ein Projekt in Kooperation mit der TU Darmstadt durchgeführt und dabei sechs kreative Papieranoden designt (siehe Abb. 1).

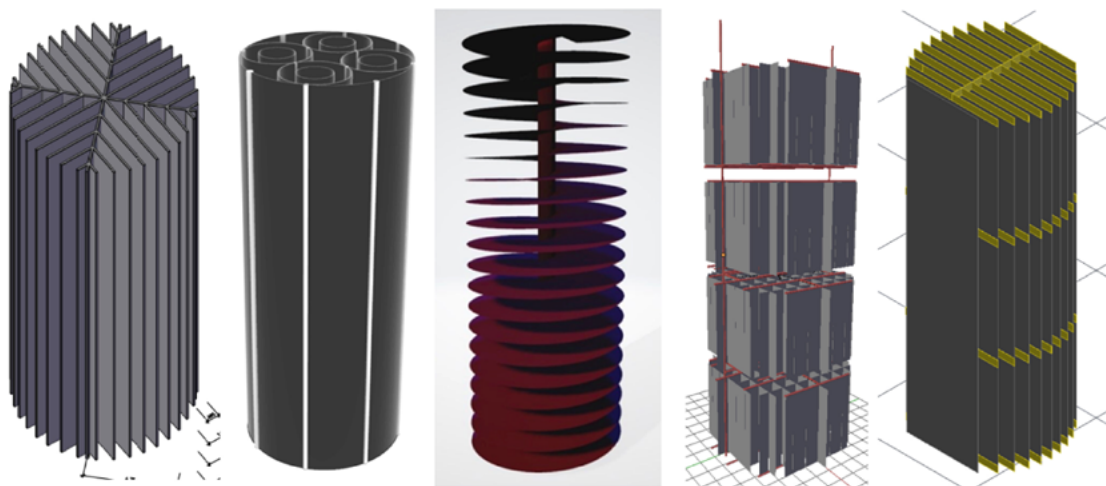


Abbildung 1: Mögliche Anodengeometrien (Quelle: TU Darmstadt).

Neues aus den MachWas-Verbundprojekten

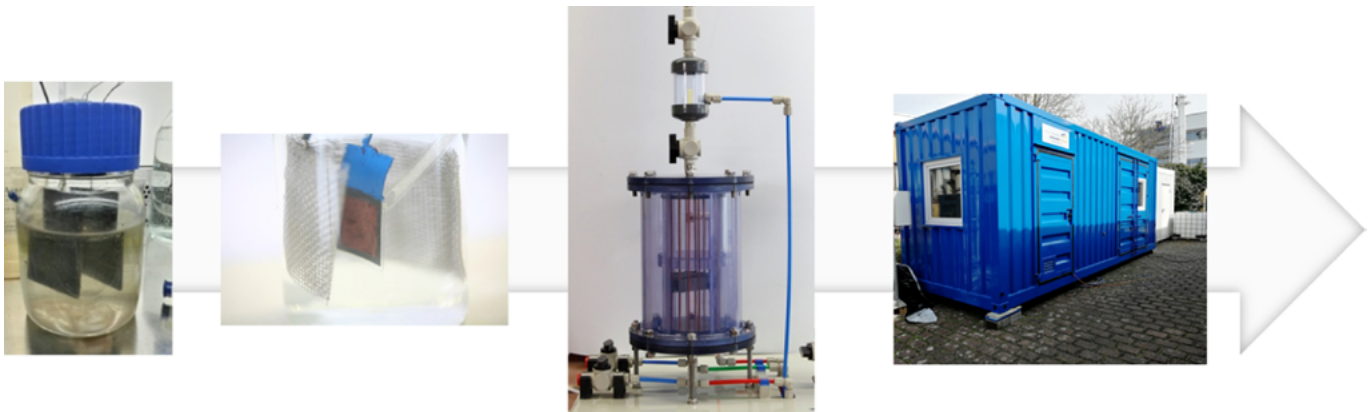


Abbildung 2: Entwicklung des Reaktorsystems vom Labormaßstab bis zum Demonstrator (Quelle: EnviroChemie GmbH).

Im Praxisbeweis für die großtechnische Umsetzung in der industriellen Abwasserreinigung wurden die entwickelten Einzelkomponenten (ElektroPapier und KAM) in Rohrmodule integriert und in einem Demonstrator eingebaut. Dieser besteht aus einem Behandlungssystem mit 10 mikrobiellen Elektrolysezellen (MEZ) und kann hydraulisch eine maximale Abwassermenge von 4 m³/d verarbeiten. Die Ergebnisse im

Demonstrationsbetrieb mit industriellem Molkereiabwasser zeigten, dass die Papieranoden auch nach monatelangem Betrieb weder Leistungs- noch Stabilitätsverluste aufzeigten. Im Betrieb wurde das Abwasser weitgehend gereinigt und daraus Wasserstoff erzeugt. Insgesamt bewertet das Projektkonsortium das Verfahren als sehr vielversprechend.

POLINOM: Polyvalente Trennungen durch flexible Integration aktiver Oberflächen in Membranen

Kurzbeschreibung:

Für die Wasserfiltration steht heute bereits eine ganze Reihe unterschiedlicher Membrantypen zur Verfügung. Gemeinsam ist diesen kommerziell eingesetzten Membranen, dass im Wesentlichen die unterschiedlichen Trenngrenzen für den Größenausschluss funktionell genutzt werden. Die darunterliegende poröse Struktur, die eine hohe spezifische Oberfläche bietet, bleibt dagegen ungenutzt. In diesem Vorhaben werden Materialien und Verfahren entwickelt, um die Membran vollständig räumlich zu nutzen. Hierfür werden neue Beschichtungsmaterialien und neue partikuläre Additive entwickelt. Diese werden entweder direkt in den Herstellungsprozess oder in einem Nachbehandlungsschritt in die Membran integriert. Durch diesen Ansatz sind Membranen zugänglich, die zusätzlich zu ihrer Filtrationsfunktion in Wasser gelöste Stoffe adsorptiv binden können.

Ereignisse seit Projektstart:

Zunächst wurde im Projekt die Entwicklung von funktionellen Beschichtungen und partikulären Adsorbentien parallel verfolgt. Um die Beschich-

tungen zielgerichtet an die Membran anbinden zu können, wurde die Azid-Alkin-„Click“-Reaktion als Ansatz ausgewählt. Hierzu wurden einerseits funktionelle Membranpolymere, wie z.B. azidiertes Polysulfon, hergestellt und daraus im Gemisch mit anderen Membranpolymeren über den Phaseninversions-

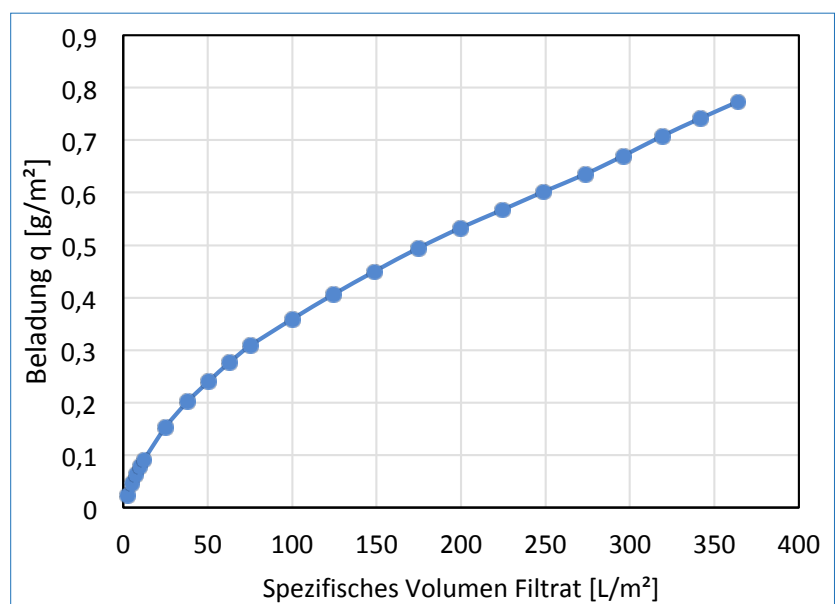


Abbildung 3: Durch dynamisches Adsorptionsexperiment erzielte Beladung einer Membran, welche über „Click“-Reaktion mit alkinterminiertem Polyethylenimin beschichtet wurde.

Neues aus den MachWas-Verbundprojekten

prozess poröse Flach- und Hohlfasermembranen entwickelt. Andererseits wurden komplementäre Beschichtungspolymere, wie z.B. alkinyliertes Polyethylenimin, synthetisiert. Diese wurden dann unter milden Bedingungen an die innere Membranoberfläche „geclickt“. Die erfolgreiche Umsetzung wurde unter anderem durch dynamische Adsorptionsversuche nachgewiesen. So konnten z.B. $0,77 \text{ g/m}^2$ Cu-Ionen gebunden werden (Abbildung 3), bevor 90 % der ursprünglichen Kupferkonzentration von 10 mg/L im Filtrat nachgewiesen werden konnten.

Parallel dazu wurden zahlreiche partikuläre Additive auf Basis von Polystyrol im geplanten Größenbereich von 200 nm bis 500 nm entwickelt. Über statische Adsorptionsversuche wurde nachgewiesen, dass durch die Auswahl verschiedener Partikelfunktionalisierungen (z.B. Sulfonat, Amin, Aldehyd) die Anforderungen an unterschiedliche Trennaufgaben durch Kombination einfach erfüllt werden können. Die funktionellen Polymerpartikel konnten anschließend direkt in den Herstellungsprozess der Hohlfasermembranen integriert werden (Abbildung 4). Die Adsorptionsfähigkeit der hergestellten Mixed

Matrix Membranadsorber für die ausgewählten Mikroschadstoffe (Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol und Sulfamethoxazol) wurde mit dynamischen Adsorptionstests ermittelt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass zwei unterschiedliche Partikelfunktionalisierungen ausreichend sind, um drei der vier Mikroschadstoffe erfolgreich abzutrennen. So konnten ca. 13 g/m^2 des Mikroschadstoffs Diclofenac bis zum Durchbruch (definiert bei 10 % der Ausgangskonzentration im Permeat) gebunden werden. Zudem wurde Diclofenac auch in Spurenkonzentrationen von 2 µg/L quantitativ zurückgehalten. Darüber hinaus konnte mit den verwendeten Mixed-Matrix Membranadsorbern verschiedene Schwermetalle, wie Blei, Kupfer und Nickel, mit hoher Kapazität aus Wasser separiert werden.

Im weiteren Verlauf erfolgte die Zusammenführung der Beschichtung mit den partikulären Mixed-Matrix Membranen. Hierfür wurden funktionelle Partikel in Membranen integriert, die zusätzlich azidiertes Polysulfon enthalten. Anschließend wurden diese Membranen mit alkinyliertem PEI erfolgreich umgesetzt. Diese multifunktionalen Membranen können im

Bereich UF/MF für die simultane Abtrennung unterschiedlicher Schadstoffe angewendet werden.

Begleitend erfolgte außerdem eine Aufskalierung der Anwendungstests: Neben der Verwendung von Einfasermodule ($0,0005 \text{ m}^2$) wurden Mehrfasermodule mit Membrantrennflächen von $0,005 \text{ m}^2$ bis ca. $0,1 \text{ m}^2$ getestet (Abbildung 5). Hierfür war es vorab notwendig, den Herstellungsprozess der Partikel und Mixed-Matrix Membranadsorber im Technikumsmaßstab zu etablieren. So konnten mittlerweile funktionelle Partikel im Maßstab von einigen hundert Gramm hergestellt und gereinigt werden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass der Spinnprozess auch für Mixed-Matrix Membranen stabil läuft und über mehrere Stunden Partikel-enhaltende Hohlfasermembranen hergestellt werden können.

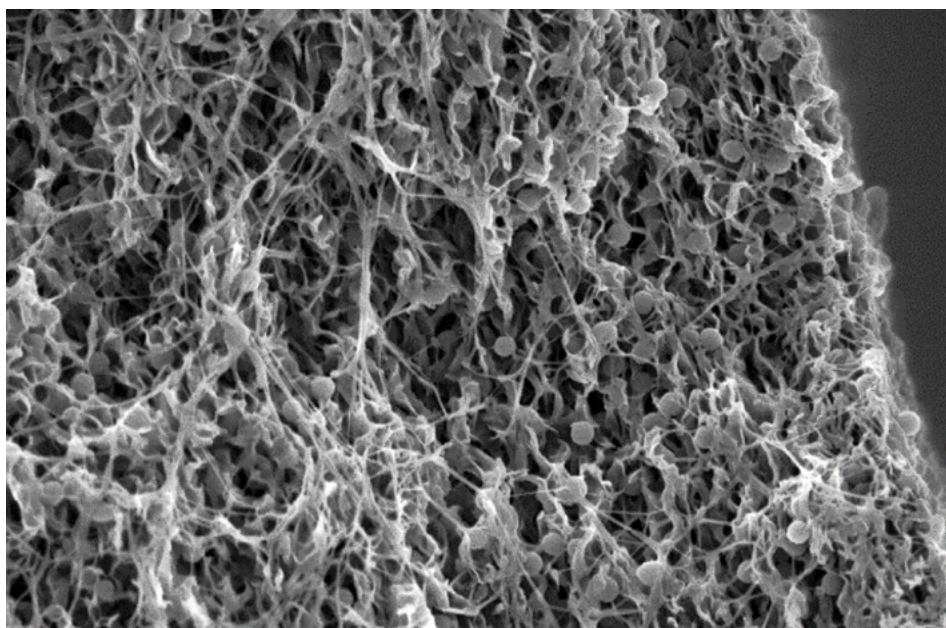


Abbildung 4: REM Aufnahme des Querschnitts einer Hohlfasermembran mit integrierten funktionellen Polymerpartikel (sog. Mixed Matrix Membranadsorber).



Abbildung 5: Prototyp Modul mit einer Membrantrennfläche von ungefähr $0,07 \text{ m}^2$ (ca. 50 Fasern).

Neues aus den MachWas-Verbundprojekten

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

Kurzbeschreibung:

In Deutschland lassen sich in nahezu allen Ab- und Gewässern Spurenstoffe finden. Teils setzen die Kläranlagen Aktivkohlen ein, die diese Spurenstoffe an der Oberfläche binden. Die Aktivkohle wird überwiegend aus Steinkohle gewonnen – einem nicht nachwachsenden Rohstoff. Das Konsortium entwickelt Aktivkohlen aus regenerativen Materialien, die in großen Mengen preiswert verfügbar sind. Statt die beladenen Aktivkohlen unter großem logistischem Aufwand in einer zentralen Regenerationsanlage zu reaktivieren, wird in ZeroTrace ein Verfahren zur vor-Ort-Regeneration entwickelt. Der gesamte Prozess wird anlagentechnisch umgesetzt und für unterschiedliche Abwässer demonstriert. Projektbegleitend werden eine Stoffstromanalyse, Delphi-Studien und eine Multikriterienanalyse durchgeführt.

Ereignisse seit Projektstart:

Zu Beginn des Forschungsprojekts war das ZeroTrace-Team zuversichtlich, innerhalb der nächsten Monate mechanisch robuste, elektrisch leitfähige Aktivkohlen als Pellets aus kommerzieller Pulveraktivkohle herstellen zu können. Trotz langjähriger Erfahrung der Projektpartner in der Aktivkohleherstellung, scheiterten alle Aktivierungsversuche - egal ob mit Steinkohlen, Holzkohlen oder Kokosnusskohlen basierten Pulveraktivkohlen (PAK). Die Pellets aus PAK, Graphit und verschiedenen Bindemitteln wie Pech, Dicksaft oder Melasse ließen sich nicht in aktivierte Komposit-Kohlen überführen. Vermutlich waren oberflächenaktive chemische Verbindungen an der Oberfläche der Basis-PAK dafür verantwortlich, dass die Endprodukte der Aktivierung aus mehr als 50 Versuchen meist Brösel oder gar Staub waren.

Aus diesem Grund und aufgrund der relativ guten Ökobilanz entschied sich das Konsortium, auf Holzkohlemehl als Roh-

stoff umzusteigen, dieses im Verhältnis 4:1 mit Graphit zu mischen und mit einem zuckerbasierten Material zu binden. Der gewünschte Erfolg stellte sich ein: Die Komposit-Aktivkohle (Abbildung 6) war mechanisch stabil, aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt (abgesehen von Graphit) und konnte in einem Screening bis zu 98 % Diclofenac aus synthetisch hergestellten Testlösungen (mit 10.000-fach höheren Konzentrationen als in Kläranlagenabläufen) entfernen. Gegenwärtig werden Adsorptionsisothermen der CAC-ZT genannten Komposit-Aktivkohle aufgenommen, die auch Messungen im Mikrogrammbereich umfassen.

Nach der erfolgreichen Entwicklung einer neuen Aktivkohle-Rezeptur entschied sich das Konsortium, die relativ geringen, im Labormaßstab hergestellten Mengen von CAC-ZT (ca. 200 g/Charge) nur in der neuen Laboranlage elektrothermisch zu regenerieren und nicht in den Adsorbern auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen einzusetzen. Dort liefen über einen Zeitraum von sechs Monaten jeweils 5 Adsorber à 40 L im Ablauf des kommunalen Abwassers bzw. 5 Adsorber à 20 L im Ablauf des industriellen Abwassers. Sie waren mit kommerzieller granulierter Kokosnuss-Aktivkohle, einem ebenfalls nachwachsenden Rohstoff ausgestattet (Abbildung 7). In Berechnungen, Simulationen und Messungen der Leitfähigkeit in kompaktierten Schüttungen hat sich gezeigt, dass auch kommerzielle granuliert Aktivkohlen grundsätzlich zur elektrothermischen Regeneration geeignet sind. Zwar wird erwartet, dass der Regenerationsprozess deutlich energieintensiver ist als mit der CAC-ZT; dies wird aber zu Gunsten einer gleichbleibenden Aktivkohlequalität und -quantität toleriert.

Die CAC-ZT besitzt in der kompaktierten Schüttung mit 70 S/m eine ca. 3-mal so hohe elektrische Leitfähigkeit wie die Kokosnuss-Aktivkohle. Um das Prinzip der elektrothermischen Regeneration – der sogenannten EFSA-Electric Field Swing Adsorption, die bisher in Einzelfällen in der Gasphasen-

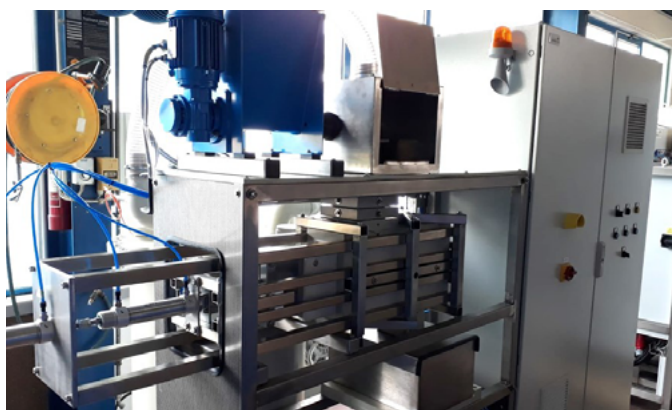


Abbildung 6: Pelletierte ZeroTrace Aktivkohlen (CAC-ZT) und kontinuierlich betriebene EFSA-Pilotanlage (EnviroChemie)

Neues aus den MachWas-Verbundprojekten



Abbildung 7: Versuchsanlagen mit Kokosnuss-Aktivkohle für industrielles Abwasser (links) und kommunales Abwasser (rechts)

adsorption eingesetzt wird, wissenschaftlich zu untersuchen und auf die Flüssigphasenadsorption zu übertragen, wurde ein EFSA-Versuchsreaktor mit einem Volumen von 4 L konstruiert und gebaut. In diesem Reaktor wird die CAC-ZT sowohl mit Spurenstoffen aus künstlichen und realen Abwässern beladen als auch elektrothermisch entladen. Was im Prinzip relativ einfach klingt, ist im Detail technisch und wissenschaftlich sehr herausfordernd: Wie wirkt sich die Feuchtigkeit auf die Regeneration aus? Wie wird eine vollständige Kontaktierung erreicht? Welche Effekte hat die konkurrierende Adsorption von den organischen Inhaltsstoffen und den Spurenstoffen im Ablauf auf die Standzeit und die Regenerationstemperatur?

Die Erfahrungen aus dem Betrieb der Laboranlage flossen in den Bau einer Pilotanlage ein (Abbildung 6), die kontinuierlich mit beladener Aktivkohle befüllt wurde und in der anschließend die Regeneration bei 500 °C erfolgreich die Adsorptionsfähigkeit der Kokosnuss-Aktivkohle wieder herstellte.

Schon von Beginn an wird bei ZeroTrace die Arbeitshypothese in Bezug auf Nachhaltigkeit und den wirtschaftlich-technischen Nutzen im Gesamtkontext der gesellschaftspolitisch geführten Diskussion der Spurenstoffproblematik betrachtet. In einer zweistufigen Delphibefragung stellte sich in der ersten Runde mit 114 vollständig ausgefüllten Fragebögen von Teilnehmern aus Behörden, Wissenschaft, Industrie und Verbänden heraus, dass 82 % Vorgaben zur weitergehenden Abwasserreinigung befürworten und 60 % die Einführung einer Regelung zwischen 2021 und 2025 erwarten. Die spannende Frage, ob ZeroTrace nicht nur eine technische, sondern auch wirtschaftliche und nachhaltige Lösung zur Entfernung von Spurenstoffen sein kann, lässt sich mit „Ja“ beantworten. Eine umfassende stoffstrombasierte Multikriterien-Analyse zeigt, dass das ZeroTrace Verfahren mit der CAC-ZT gleiche Nutzwerte wie die konventionelle Adsorption mit Steinkohlen und Holzkohlen basierter Aktivkohle und externer Regeneration besitzt.

MachWas – Verbundprojekte

Materialien für Membranverfahren

CNT-Membran: Nanoporöse Membranen hohen spezifischen Flusses aus orientierten CNTs für die energieeffiziente Aufbereitung von Ab- und Prozesswässern der Erdöl- und Erdgasindustrie

KerWas: Dünnwandige, keramische Membranen angepasster Benetzbarkeit und hoher volumenspezifischer Membranfläche für die Nanofiltration und Membrandestillation zur nachhaltigen Aufbereitung von salzhaltigen Wässern

MABMEM: Entwicklung einer Material-Auswahlbox zur Herstellung von Hochleistungsmembranen für die Wasseraufbereitung

POLINOM: Polyvalente Trennungen durch flexible Integration aktiver Oberflächen in Membranen

Rohrmembran: Neue Beschichtungsmethoden zur Herstellung maßgeschneiderter, säurebeständiger Umkehrosmose-Rohrmembranmodule für die Aufbereitung partikelhaltiger Prozesswässer

Materialien für oxidative & reduktive Verfahren

ElektroPapier: Entwicklung papierbasierter Elektroden für die mikrobielle, elektrochemische Abwasserreinigung

RADAR: Radikalische Abwasserreinigung

Adsorptionsmaterialien

ContaSorb: Entwicklung von Kohlenstoff-Eisen-Komposit-Materialien für die Sorption und Zerstörung von halogenierten Grundwasser-schadstoffen

Ferrosan: Entwicklung hochvernetzter Biopolymere auf Basis von Glucan-Chitin-Komplexen zur Schwermetallabscheidung insbesondere der Eisenadsorption

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

Materialien für weitere Anwendungen in der Wassertechnik

AntiPARAM: Antifoulingkonzepte für Mehrparameter-Analysemess- und Wasserentkeimungssysteme

KERAMESCH: Entwicklung und Erprobung von Keramik-Metall-Schwabekörpern aus Kompositwerkstoffen zur effizienten reduzierenden Schadstoffelimination aus Abwässern in fluidised-bed-Reaktoren bei hohen Durchsätzen

OEMP: Optimierte Materialien und Verfahren zur Entfernung von Mikroplastik aus dem Wasserkreislauf

Vernetzungs- und Transferprojekt der BMBF-Fördermaßnahme MachWas:

Kontakt:



Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Dr. Thomas Track

Tel.: +49 (0)69 7564-427
E-Mail: thomas.track@dechema.de

Dipl.-Biol. Sabrina Giebner

Tel.: +49 (0)69 7564-619
E-Mail: sabrina.giebner@dechema.de

Dipl.-Ing. Katja Wendler

Tel.: +49 (0)69 7564-425
E-Mail: katja.wendler@dechema.de



Projektträger Jülich
Geschäftsbereich Neue Materialien und Chemie
Forschungszentrum Jülich GmbH
52425 Jülich

Dr. Katja Stephan

Tel.: +49 (0)2461 61-2264
E-Mail: k.stephan@fz-juelich.de

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung