



Projektverbund
Emmingen-Liptingen

**Auswirkungen der Fällmitteldosierung
auf die Spurenstoffentfernung
von granulierten Aktivkohlefiltern**

Abschlussbericht

- Dezember 2024 -

Dr.-Ing. Christian Locher (JuP)

Marvin Blind M.Sc. (JuP)

Gemeinde Emmingen-Liptingen
Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg (KomS)
Jedele und Partner GmbH, Stuttgart (JuP)

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1	Situation	4
2	Kläranlage Emmingen-Liptingen	6
2.1	Kläranlage	6
2.2	Kontinuierlich gespülte Filter	8
3	Großtechnischer Versuch	10
3.1	Versuchsaufbau	10
3.2	Analytikprogramm	15
3.2.1	Probenahme	15
3.2.2	Standardparameter	16
3.2.3	Spurenstoffanalytik	19
3.2.4	Analyse der granulierten Aktivkohle	21
3.3	Kontrollprogramm und Sand-Cycle	22
3.4	Zeitlicher Ablauf Versuche	23
4	Versuchsergebnisse	25
4.1	Betriebliche Aspekte	25
4.1.1	Beschickung und Fällmitteldosierung	25
4.1.2	Spülung	29
4.1.3	Sinkgeschwindigkeit / Sand-Cycle	30
4.1.4	Betriebsprobleme	31
4.1.5	GAK-Schichthöhe bzw. GAK-Verlust	33
4.2	Ergebnisse Standardparameter	35
4.2.1	Phosphorparameter	35
4.2.2	Abfiltrierbare Stoffe	39
4.2.3	Chemischer Sauerstoffbedarf	43
4.2.4	SAK ₂₅₄	46
4.2.5	Zusammenfassende Bewertung	48
4.3	Spurenstoffe	51

	Seite
4.4 GAK-Analysen	56
4.4.1 Ergebnisse vor und nach der labortechnischen Reaktivierung	56
4.4.2 Rührversuche der Aktivkohle	59
4.4.3 Schüttelversuche der Aktivkohle	63
4.4.4 Großtechnische Reaktivierung	67
5 Zusammenfassung	68
6 Literatur	74
Anhang	

1 Situation

In der Kläranlage Emmingen-Liptingen wird seit Dezember 2013 erstmals in Deutschland ein kontinuierlich gespülter Filter mit granulierter Aktivkohle (GAK) zur Entnahme von Spurenstoffen betrieben. Aufgrund der sehr guten Resultate mit dem GAK-Filter wurden die Untersuchungen 2018 erweitert und die bestehenden Sandfilter ebenso zu GAK-Filtern umgerüstet. Es war ein direkter Vergleich der prozentualen Spurenstoffentfernung zwischen frischer und beladener sowie einer gröberen GAK möglich. Zusätzlich konnte die maximale Filtergeschwindigkeit bis zur Fluidisierung zwischen den GAK verglichen werden. Als Resultat kann festgehalten werden, dass die betrieblichen Vorteile mit der gröberen GAK, die nur eine minimal schlechtere Spurenstoffentfernung aufweist, überwiegen. Diese Erfahrungen sind für die weitere Entwicklung dieses Verfahrens als weitergehende Reinigungsstufe zur Spurenstoffentfernung als sehr wertvoll anzusehen. Mittlerweile wurde das Verfahren auf verschiedenen Kläranlagen umgesetzt oder ist in Planung (bspw. die Kläranlagen Weissenburg, Baden-Baden, Fridingen, Überlinger See).

In Baden-Württemberg und auch in vielen anderen Regionen Europas müssen auf zahlreichen Kläranlagen verschärfte Phosphorablaufkonzentrationen eingehalten werden. Verfahren zur Spurenstoffentfernung sind in der Regel mit einem Filter ausgestattet, daher sind hier Synergieeffekte möglich. Zum einen wird durch die zusätzliche Feststoffabtrennung im Filter partikulär gebundener Phosphor zurückgehalten. Zum anderen könnte gelöstes ortho-Phosphat durch Fällmitteldosierung vor dem Filter ausgefällt und zurückgehalten werden (Flockungsfiltration). Bislang war noch nicht hinreichend geklärt, wie sich eine Fällmitteldosierung direkt vor einen **GAK**-Filter auf dessen Spurenstoffentfernung auswirkt.

Entscheidende Erkenntnisse hierzu können nur durch Langzeituntersuchungen gewonnen werden. Auf der Kläranlage Emmingen-Liptingen konnte im Zuge dieses Projekts eine solche Langzeituntersuchung unter optimalen Randbedingungen durchgeführt werden. Hierzu wurde in alle drei kontinuierlichen Filtern frische GAK des gleichen Typs eingefüllt. Vor zwei Filter wurde kontinuierlich Fällmittel (Eisen(III)-chlorid) zur weitergehenden Phosphorelimination dosiert. Der dritte Filter wurde als Referenzfilter ohne Fällmittel betrieben. Alle anderen Randbedingungen (Zulaufmenge, Spülzyklus) wurden identisch gehalten. Der Betrieb der Filter und das gefilterte Abwasser wurden zwischen April 2023 und September 2024 über 18 Monate

begleitend untersucht und umfassend auf Spurenstoffe und Standardparameter analysiert. In den ersten vier Monaten konnten insbesondere die Standardparameter im Zuge einer Masterarbeit in einer hohen Frequenz analysiert werden (Blind, 2024). Ergänzend wurden ca. alle drei Monate GAK-Proben aus mehreren Filtern genommen und vor bzw. nach einer labortechnischen Reaktivierung untersucht. Aufgrund der Ergebnisse wurden gegen Versuchsende zusätzlich Rühr- und Schüttelversuche mit GAK-Proben vor und nach der labortechnischen Reaktivierung durchgeführt. Mit der großtechnischen Langzeituntersuchung und den ergänzenden labortechnischen Untersuchungen sollten im Wesentlichen neue Erkenntnisse bzw. Antworten zu folgenden Fragestellungen gewonnen werden:

- Hat die Fällmitteldosierung (Eisen(III)-chlorid) direkt vor einen GAK-Filter eine negative Auswirkung auf die adsorptive Spurenstoffentfernung?
- Hat die Fällmitteldosierung (Eisen(III)-chlorid) direkt vor einen GAK-Filter eine negative Auswirkung auf die sonstige Reinigungsleistung des Filters?
- Wird der Betrieb der kontinuierlichen GAK-Filter durch die Fällmitteldosierung wesentlich beeinflusst?
- Hat die Fällmitteldosierung (Eisen(III)-chlorid) eine negative Auswirkung auf die Reaktivierbarkeit der beladenen granulierten Aktivkohle?

Dieser Abschlussbericht gibt die wesentlichen Ergebnisse und Erkenntnisse der Versuchsbegleitung zwischen April 2023 und September 2024 wieder. Das Projekt wurde federführend von der Jedele und Partner GmbH in Zusammenarbeit mit dem Kompetenzzentrum Spurenstoffe und der Gemeinde Emmingen-Liptingen durchgeführt. Die Ergebnisse der bisher auf der Kläranlage Emmingen-Liptingen durchgeführten großtechnischen Untersuchungen sind in den Berichten Locher et al. (2015), Locher und Schilling (2016), Locher (2016), Locher (2017) sowie Locher und Kugele (2021) aufgeführt.

2 Kläranlage Emmingen-Liptingen

2.1 Kläranlage

Die Kläranlage Emmingen-Liptingen befindet sich rund fünf Kilometer südlich von Tuttlingen im Süden Baden-Württembergs. Das gereinigte Abwasser wird in den Seltenbach eingeleitet und damit in das Teileinzugsgebiet des Bodensees, aus welchem die Bodensee Wasserversorgung Wasser entnimmt und zu Trinkwasser aufbereitet. Der Seltenbach versickert kurz nach der Kläranlageneinleitung.

Die Kläranlage wurde in den Jahren 2005 bis 2013 vollständig erneuert und auf 7.500 EW erweitert. Sie behandelt in der Spitze bis zu 84 l/s Mischwasser aus den Teilorten Emmingen und Liptingen. Die Kläranlage verfügt über eine mechanisch-biologische Reinigung mit chemischer Phosphorelimination. Die Biologie wurde als Belebungsverfahren mit aerober Stabilisierung umgesetzt. Die biologische Stufe besteht aus einem Kombibecken mit außenliegender Belebung (intermittierende Belüftung) und innenliegender Nachklärung. Das aerobe Schlammalter liegt in der Regel in einem bei aerober Schlammstabilisierung üblichen Bereich von etwa 25 Tagen. Der Ablauf der Nachklärung wird durch eine nachgeschaltete GAK-Filtration im Teilstromverfahren behandelt. In der Regel wird der Trockenwetterabfluss komplett über die drei Filter geführt und bei Regenwetter das überschüssige Wasser vorher entlastet.

In folgender Abbildung ist die Verfahrenstechnik der Kläranlage Emmingen-Liptingen vereinfacht dargestellt.

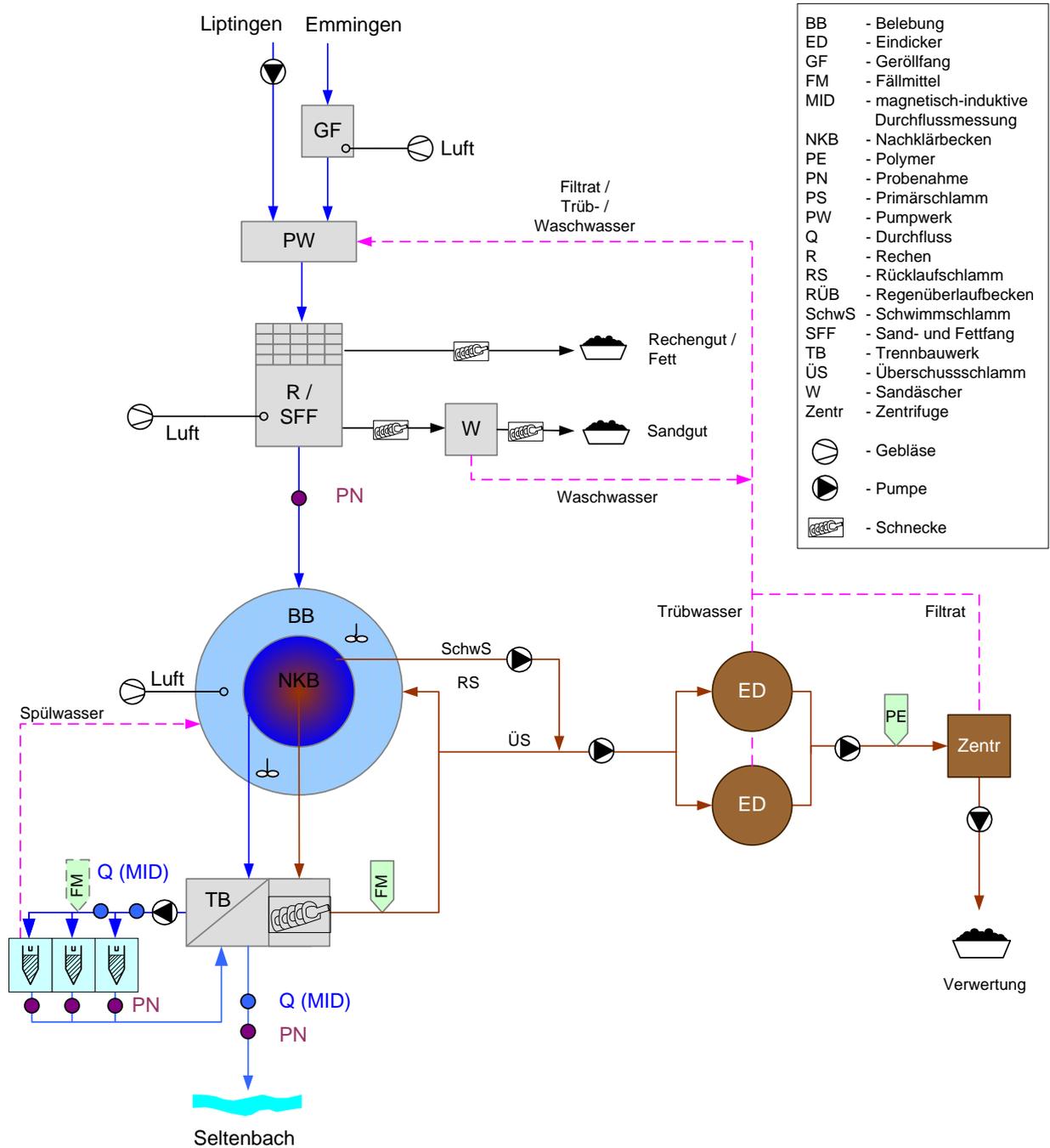


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Kläranlage Emmingen-Liptingen

2.2 Kontinuierlich gespülte Filter

In Emmingen-Liptingen sind drei kontinuierlich arbeitende Filter der Firma Sulzer Flow Germany GmbH (früher Nordic Water GmbH) installiert. Bei diesem Filtersystem erfolgt die Beschickung im unteren Bereich des Filterbettes. Das Wasser strömt von unten nach oben und wird dabei filtriert. Das verschmutzte Filtermaterial wird von der Mammutpumpe zu einem über dem Filterbett angeordneten Wäscher gefördert und dort gereinigt. Die abgetrennten Schmutzpartikel werden mit dem Waschwasser aus dem Filter ausgetragen. Das Waschwasser der drei Filter wird zurück in die Belebung geleitet. Das gereinigte Filtermaterial sinkt von oben durch das Labyrinth (in Abbildung als Sandwäscher bezeichnet) wieder auf das Filterbett zurück. Der Filtrationsvorgang wird durch die Wäsche zu keiner Zeit unterbrochen. Separate Schlamm- oder Spülwasserspeicher sind nicht erforderlich. Die Filter wurden ursprünglich als Sandfilter gebaut und zu Beginn mit Sand gefüllt. Seit 2018 werden alle drei Filter mit granulierter Aktivkohle (GAK) zur Spurenstoffentfernung betrieben.

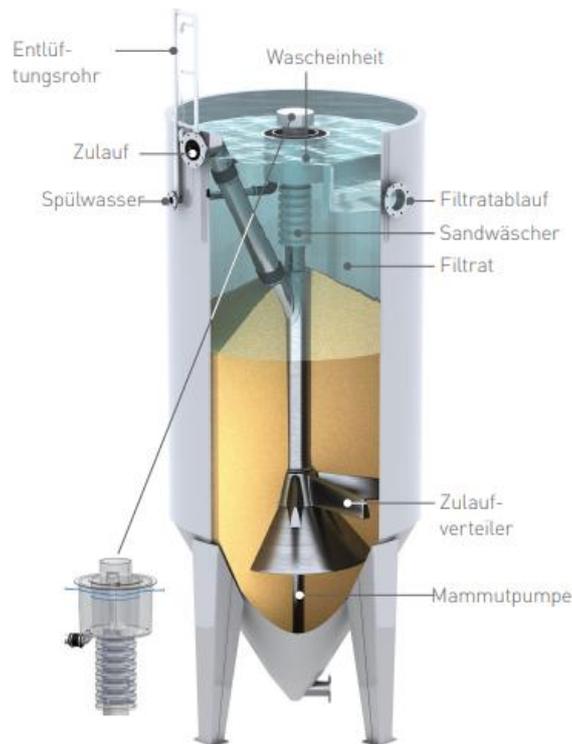


Abbildung 2: Aufbau eines kontinuierlich gespülten (DynaSand-)Filters

Die drei kontinuierlichen Sandfilter wurden 2011 fertiggestellt und sind auf eine Wassermenge von je 20 l/s (Summe 60 l/s) ausgelegt. Der erste Sandfilter wurde im Dezember 2013 zu einem GAK-Filter umgerüstet. Seit 2018 werden alle Filter als GAK-Filter betrieben. Neben dem Austausch des Sandes mit GAK waren für die Umrüstung ein kleinerer Mammutheber sowie messtechnische Anpassungen notwendig.

Ein nachgeschalteter GAK-Filter soll unter anderem die aus der Nachklärung abtreibenden Feststoffe zurückhalten. Aufgrund der Beschickung der kontinuierlichen Filter von unten nach oben mit biologisch gereinigtem Abwasser, kann die granulierten Aktivkohle abhängig von der Korngröße und Filtergeschwindigkeit fluidisieren, d.h. expandieren. Infolgedessen kann ein zuverlässiger Rückhalt der abfiltrierbaren Stoffe nicht mehr gewährleistet werden. Für einen stabilen und sicheren Betrieb ist daher eine GAK zu bevorzugen, die im Bereich der im Normalbetrieb angestrebten Filtergeschwindigkeit kaum fluidisiert. Die Reinigungsleistung von feinerer GAK ist besser als von gröberer GAK. Daher sollte die Korngröße so klein wie möglich gewählt werden, um eine hohe Reinigungsleistung zu erreichen. Geeignet ist eine Korngröße von 8 x 30 mesh. Die Filtergeschwindigkeit sollte auf < 8 m/h begrenzt werden.

3 Großtechnischer Versuch

3.1 Versuchsaufbau

Ziel des Versuches war es, die Auswirkungen einer Fällmitteldosierung direkt vor der GAK-Filtration zu ermitteln. Zwei Filter (GAK 1 und GAK 3) sollten kontinuierlich mit Fällmittel beaufschlagt, ein Filter (GAK 2) als Referenzfilter ohne Fällmittel betrieben werden. Die Dosierung sollte möglichst dauerhaft ohne große Variation erfolgen. Die veränderbaren Randbedingungen sollten, soweit möglich, über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten werden.

Als Fällmittel wurde vor den Filtern eine herkömmliche flüssige 40%ige Eisen-III-Chloridlösung eingesetzt. Um eine ausreichende Einmischung vor der Filtrationsstufe zu gewährleisten, wurde das Fällmittel vor einen dynamischen Mischer (Flocmix-IM2E) dosiert.

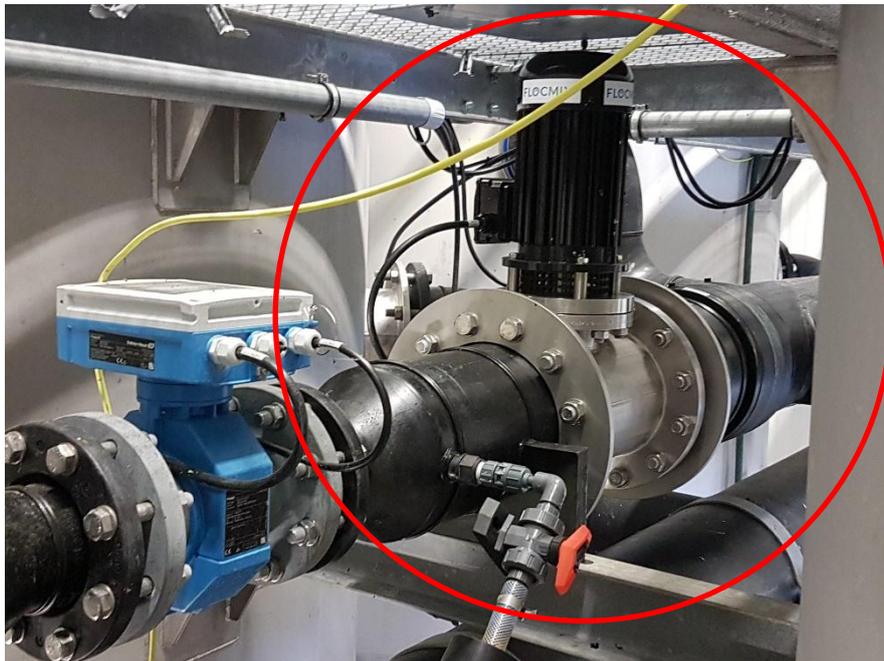


Abbildung 3: Fällmitteldosierstelle mit nachgeschaltetem dynamischem Mischer und MID zur Abwassermengenmessung

Während der Versuchsdauer wurde gleichzeitig eine simultane Phosphorelimination durch kontinuierliche Dosierung in das Rücklaufschlammumpwerk durchgeführt. An dieser Stelle wurde eine stabilisierte Mischung von Polymetallhydroxidkomplexen auf Aluminium- und Eisen-Basis eingesetzt. Die simultane Fällmitteldosierung in die Biologie und die Fällmitteldosierung vor die GAK-Filtration erfolgten aus verschiedenen Lagerbehältern und mit verschiedenen Membranpumpen.



Abbildung 4: Fällmitteldosierstation für Simultan- und Nachfällung

Alle drei Filter wurden vor Versuchsbeginn am 29. März 2023 mit je rd. 5 Tonnen frischer GAK befüllt. Anhand der Erfahrungen mit dem vorangegangenen Projekt (Locher und Kugele, 2021) wurde für alle Filter eine GAK identischen Typs mit einer Korngröße von 8 x 30 mesh (0,6 - 2,36 mm) gewählt. Die Spezifikationen sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1: Eingesetzte granulierte Aktivkohle

Parameter	Bezeichnung
Typ	Filtrisorb 300
Hersteller	Chemviron
Bettichte kg/m ³ l	470
mesh	8x30
Ausgangsprodukt	Steinkohle
Aktivierung	Dampfaktivierung

Die einzelnen Filterzellen wurden mit einer maximalen Zulaufmenge von je 10 l/s beschickt. Bei einer Filteroberfläche von je 5 m² entspricht dies einer maximalen Filtergeschwindigkeit von rd. 7,2 m/h. Bei maximaler Beschickung ergibt sich eine minimale Leerbettkontaktzeit von ca. 10 Minuten, da das Filterbett oberhalb des Verteilersterns nur rd. 1,2 m beträgt.

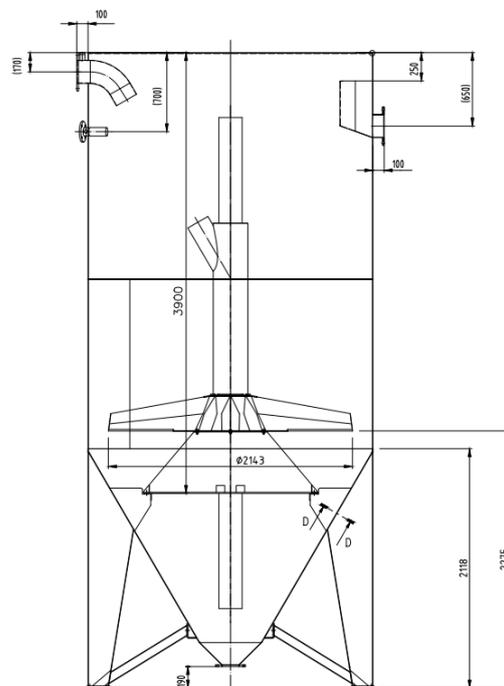


Abbildung 5: Schnitt der eingesetzten GAK-Filter (Quelle: Sulzer Flow Germany GmbH)

Es gibt eine Mengenmessung (MID) in der gemeinsamen Zulaufleitung zu allen drei Filtern und eine Mengenmessung in der gemeinsamen Zulaufleitung zu GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3. Vor GAK-Filter 2 ist ein regelbarer Schieber vorhanden, welcher den Zufluss auf ein Drittel der Zulaufmenge eindrosselt. Die weiteren zwei Drittel werden mit Handschieber gleichmäßig auf die GAK-Filter 1 und 3 verteilt. Durch regelmäßige Überprüfung der Überfallhöhe an den Ablaufwehren wurde eine konstante Verteilung sichergestellt.

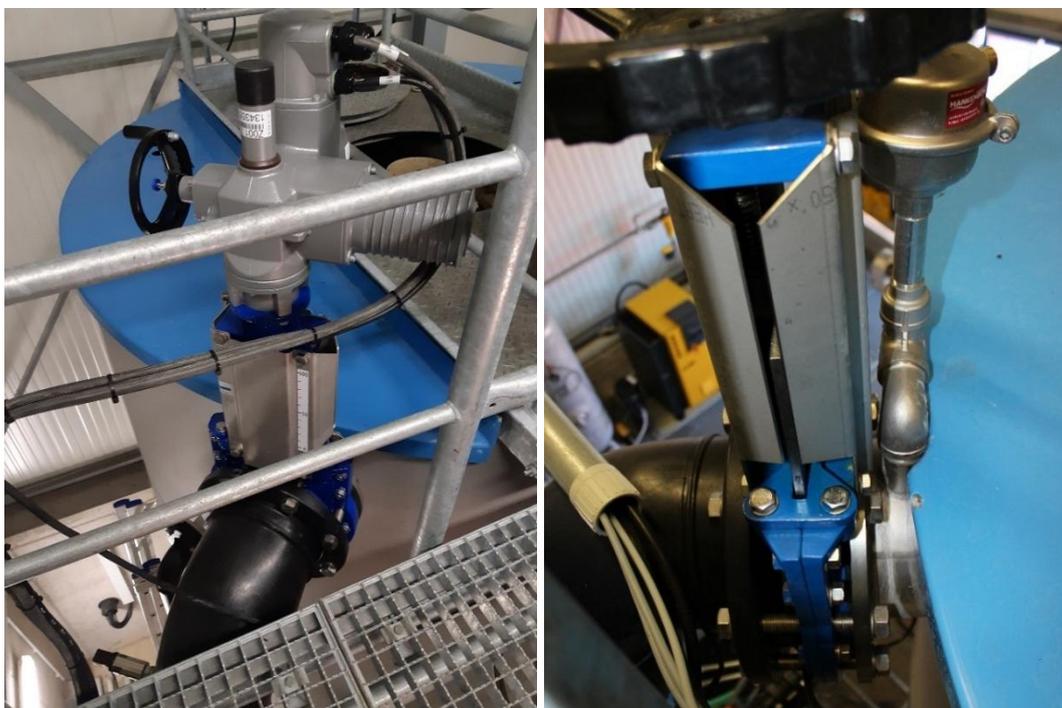


Abbildung 6: Regelbarer Schieber vor Filter 2 (links) und Handschieber vor Filter 3 (rechts)

In Absprache mit der Behörde sollten sich die Phosphor-Ablaufkonzentrationen während der Versuchsdauer im Gesamtablauf der Kläranlage nicht wesentlich verschlechtern. Gleichzeitig sollten die den Filtern zufließenden $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen hoch genug sein, um eine Flockungsfiltration zu ermöglichen. Um die Phosphorkonzentration im Ablauf Nachklärbecken gegenüber dem Mittel aus 2022 zu erhöhen, wurde die Fällmitteldosierung in die Biologie deutlich reduziert.

In folgendem Schema ist die vor und nach Projektbeginn auf der Kläranlage Emmingen-Liptingen umgesetzte bzw. vorgesehene chemische Phosphorelimination dargestellt.

Die nach Projektbeginn dargestellten Phosphorkonzentrationen wurden zu Versuchsbeginn abgeschätzt. Die tatsächlichen Ergebnisse sind schwankend und weichen auch im Mittel etwas ab (vgl. Kapitel 4).

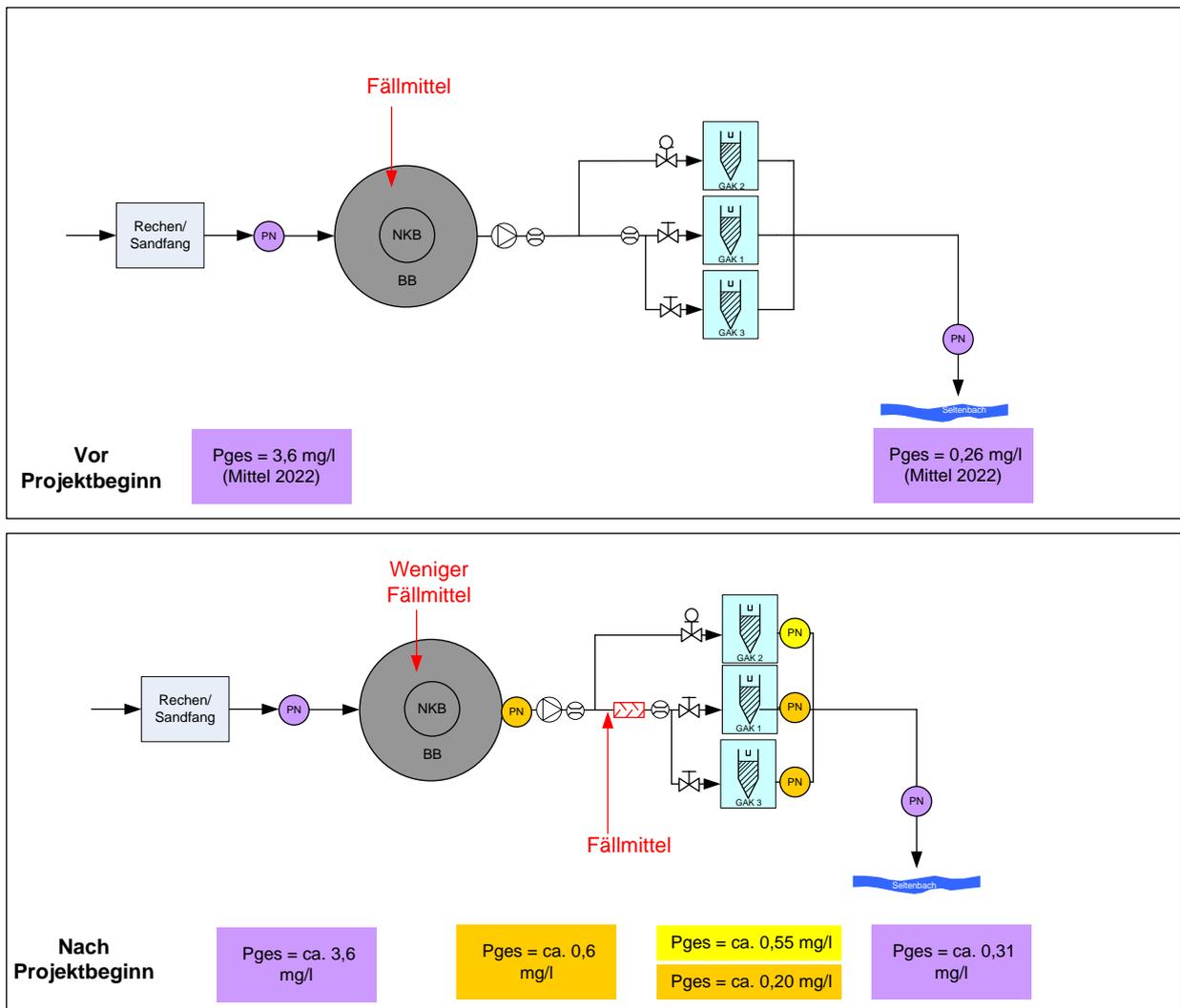


Abbildung 7: Chemische P-Elimination Kläranlage Emmingen-Liptingen vor (oben) und nach Projektbeginn (unten)

Die Fällmitteldosierung vor GAK-Filter 1 und 3 erfolgte mit einer konstant eingestellten Fällmittelmenge. Diese wurde unter Berücksichtigung der gemessenen Phosphorkonzentrationen gelegentlich angepasst. Da der Nachtzufluss auf der Kläranlage Emmingen-Liptingen mit teils weniger als 2 l/s sehr gering ist, wurde die Fällmitteldosierung vor den GAK-Filtern zwischen 24 Uhr und 8 Uhr automatisch abgestellt. Die tatsächlich in die Biologie und vor die GAK-Filter 1 und 3 dosierte Fällmittelmenge wird jeweils durch ein MID erfasst und im elektronischen Betriebstagebuch der Kläranlage gespeichert.

Tabelle 2: Eingesetzte Fällmittel

Spezifikationen		VTA Biosolit P	VTA FE-III-Cl
Dosierstelle	-	Rücklaufschlamm	Zulauf GAK-Filter
wirksame Komponenten	-	Aluminium, Eisen	Eisen
Wirksubstanz	mol/kg	3,0	2,5
Dichte	g/cm ³	1,31	1,42
pH-Wert	-	0,9	< 1

3.2 Analytikprogramm

3.2.1 Probenahme

In der Regel wurden für die Standardparameter und für die Spurenstoffanalytik mittels automatischem Probenehmer mengenproportionale 24 Stunden-Mischprobe (24 h-MP) genommen. Regelmäßig beprobt wurde der Zulauf zu den Filtern (vor Fällmitteldosierung) sowie die Abläufe der drei Filter. Um die Auswirkungen der Fällmitteldosierung vor den GAK-Filtern direkt erfassen zu können, wurden gelegentlich qualifizierte Stichproben vor und nach der Fällmitteldosierung genommen. Die Koordination der Beprobung erfolgte durch JuP. Die Proben wurden bis zur Analyse gekühlt gelagert.

Ergänzend wurde im Rahmen der Eigenkontrolle der Rohabwasserzulauf und der gesamte Ablauf der Kläranlage durch das Betriebspersonal der Kläranlage beprobt und analysiert. Die hierbei gemessenen Konzentrationen wurden zur Bilanzierung und gelegentlichen Plausibilitätskontrolle herangezogen.



Abbildung 8: Probenehmer Ablauf Nachklärung (links) und Ablauf der GAK-Filter (rechts; Probenahme jeweils oben direkt aus dem Ablauf)

3.2.2 Standardparameter

Während des Versuches wurden die Parameter CSB, CSB_{mf} , P_{ges} , $P_{ges,mf}$, $o-PO_4-P$, SAK_{254} und AFS aus den mengenproportionalen 24 h-Mischproben bestimmt. Die Analyse der Parameter erfolgte durch JuP. Die ersten ca. vier Monate wurden im Zuge einer Masterarbeit (Blind, 2023) in der Regel dreimal pro Woche auf Standardparameter analysiert. Anschließend wurde die Analytik in der Regel wöchentlich durchgeführt.

In folgender Tabelle sind die verwendeten Küvettentests und Analysemethoden für die jeweiligen Parameter aufgeführt.

Tabelle 3: Die untersuchten Parameter mit entsprechenden Methoden und Messbereichen

Parameter	Messbereich	Testbezeichnung
CSB	mg/l O ₂	2 - 40
CSB _{mf}	mg/l O ₂	2 - 40
P _{ges}	mg/l oPO ₄ -P	0,05 - 1,5
P _{ges, mf}	mg/l oPO ₄ -P	0,05 - 1,5
oPO ₄ -P	mg/l oPO ₄ -P	0,05 - 1,5
SAK ₂₅₄	1/m	
AFS	mg/l	2
		DIN 38409-2

Die AFS-Bestimmung erfolgte nach DIN, die oben genannten Parameter mit den entsprechenden Küvettentests (Macherey Nagel) und der SAK₂₅₄ wurden mittels Photometer (Macherey Nagel Nanocolor UV/Vis II) bestimmt.

Für die Parameter CSB_{mf}, P_{ges, mf} und oPO₄-P wurde die 24 h-MP mit Spritzenvorsatzfiltern membranfiltriert. Zu Beginn der Versuche hat sich durch Vergleichsmessungen gezeigt, dass mit Spritzenvorsatzfiltern aus Polyvinylidenflourid (PVDF) keine CSB-Rücklösung stattfindet, weshalb diese Filter verwendet wurden.

Die Filtration zur Bestimmung der AFS erfolgte vor Ort mit einer Filtrationseinheit. Hierfür wurden Membranfilter (Zellulosenitrat, 0,45 µm Porengröße, 50 mm Durchmesser der Sartorius Stedim Biotech GmbH) verwendet, welche vor und nach der Filtration an der Universität Stuttgart in einem Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und anschließend mit einer Feinwaage (Mettler AT250, Messbereich bis 0,1 mg) ausgewogen wurden. Aus der Massendifferenz ergibt sich die Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe.

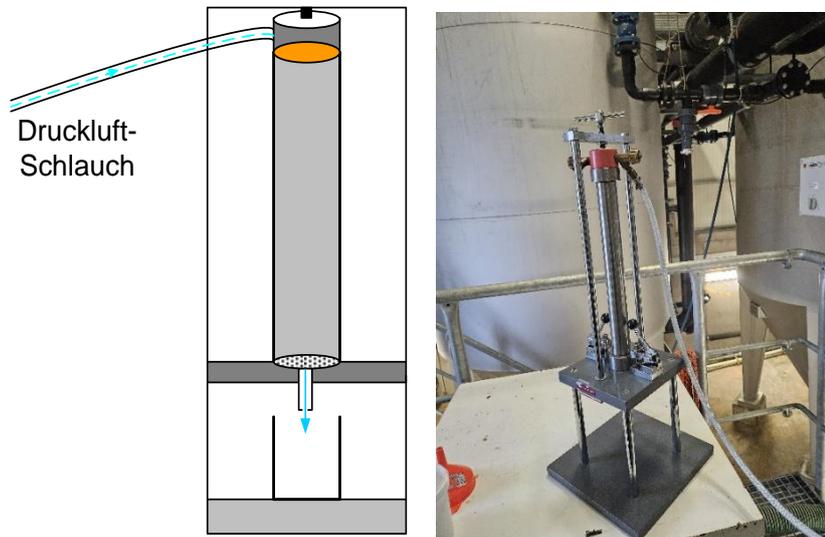


Abbildung 9: Filtrationseinheit schematisch und aufgestellt

Da sich der Probenehmer im Zulauf zu den Filtern vor der Fällmitteldosierung befand, wurde das ausgeflockte Eisenphosphat nicht in der Probe erfasst. Um dieses rechnerisch zu berücksichtigen, wurde aus Stichproben vor und nach der Dosierstelle eine Abschätzung über die zusätzliche Feststoffbelastung errechnet.

Die zusätzliche Menge an Feststoffen durch die Fällmitteldosierung wurde mit folgender Formel berechnet.

$$AFS_{FM} = \frac{Q_{FM} \cdot W_{FM} \cdot M_{Fe} \cdot \rho_{FM}}{Q_{zu}} \cdot \left(\frac{m_{AFS}}{m_{Fe}} \right) \left[\frac{mg}{l} \right]$$

Tabelle 4: Parameter und Werte der Formel zur Bestimmung der Feststoffmenge

Parameter	Wert	Bezeichnung
AFS_{FM}	mg/l	AFS-Konzentration durch FM
Q_{FM}	l/s	Fällmitteldosiermenge
W_{FM}	mol/mg	2,50 Wirksubstanz Fällmittel
M_{Fe}	g/mol	55,85 Molare Masse Eisen
ρ_{FM}	g/cm ³	1,42 Dichte Fällmittel
Q_{zu}	l/s	Zulaufmenge Filter
m_{AFS} / m_{Fe}	g AFS/g Fe	2,47 Verhältnis aus AFS/Fe

Dabei wurde die FM-Dosierung in mg_{Fe} umgerechnet und durch den Zufluss der Filter 1 und 3 geteilt. Der Faktor $m_{\text{AFS}}/m_{\text{Fe}}$ wurde aus Stichproben vor und nach der FM-Dosierstelle an Filter 3 ermittelt.

In folgender Tabelle ist die Häufigkeit der Analytik aufgeführt, die an jeder Probenahmestelle durchgeführt wurde. Zum Ende der Versuchsreihe ist ein Probenehmer ausgefallen, wodurch sich die Anzahl der Probenahmen in Filter 1 auf 92 reduzierte.

Tabelle 5: Anzahl der durchgeführten Analysen je Probenahmestelle

Parameter	2023										2024								Summe
	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	
CSB	10	11	13	11	4	2	5	4	3	5	4	4	4	4	4	4	4	3	99
CSB _{mf}	10	11	13	11	4	2	5	4	3	5	4	4	4	4	4	4	4	3	99
P _{ges}	10	11	13	11	4	2	5	4	3	5	4	4	4	4	4	4	4	3	99
P _{ges,mf}	10	11	13	10															44
oPO ₄ -P	10	11	13	11	4	2	5	4	3	5	4	4	4	4	4	4	4	3	99
AFS	10	11	13	11	3	2	5	4	3	5	4	4	4	4	4	4	4	3	99
SAK ₂₅₄	10	11	13	11	4	2	5	4	3	5	4	4	4	4	4	4	4	3	99

3.2.3 Spurenstoffanalytik

Die Spurenstoffanalyse umfasste die Liste B des KomS. Abweichend wurde anstatt Ibuprofen die aussagekräftigere Substanz Gabapentin analysiert. Die Analytik erfolgte in der Regel monatlich. Während der Versuchsdauer wurden 20 Spurenstoffanalysen durchgeführt. Aufgrund defekter Probenehmer konnte die Probenahme am 6. November 2023 von GAK-Filter 3 und die letzten zwei Beprobungen von GAK-Filter 1 nicht stattfinden. Soweit möglich, wurden die Probenahmen bei Trockenwetter durchgeführt. Aufgrund längerer Regenwetterphasen wurden auch Probenahmen bei Regenwetter durchgeführt.

Die gekühlten Proben wurden vor Ort membranfiltriert und anschließend zum Labor zur Analyse transportiert. Von April bis November 2023 wurde die Analytik am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart durchgeführt. Ab Dezember 2023 führte das Hauptlabor der Stadtentwässerung Stuttgart die Analytik durch.

Die untersuchten Substanzen sind in folgender Tabelle dargestellt. Die fettgedruckten Substanzen umfassen die bis dato relevanten „7 BW-Spurenstoffe“.

Tabelle 6: Liste der analysierten Spurenstoffe

Substanzen	Analyse
1H-Benzotriazol	kleine Liste KomS
Tolyltriazole	
Metoprolol	
Sulfamethoxazol	
Gabapentin*	
Carbamazepin	
Diclofenac	
Irbesartan	
Candesartan	
Hydrochlorothiazid	

* nur bis einschließlich 17. Analyse

3.2.4 Analyse der granulierten Aktivkohle

Um festzustellen, ob sich die granulierten Aktivkohle durch die dauerhafte Fällmittelbeaufschlagung in ihrer Zusammensetzung signifikant verändert, wurden die GAK-Filter mehrmals beprobt und im Labor des Kohlelieferanten (Chemviron) in Belgien umfassend analysiert. Insgesamt fanden über die Versuchsdauer verteilt sechs Beprobungen statt. Die erste Beprobung wurde im Mai 2023 kurz nach Versuchsbeginn nur aus GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) entnommen. Die folgenden drei Beprobungen wurden für den Vergleich aus GAK-Filter 2 und GAK-Filter 3 entnommen. Aufgrund der Ergebnisse wurden die letzten zwei Beprobungen für alle drei Filter durchgeführt.

Neben der Analyse der beprobten GAK wurde diese auch vom Kohlelieferanten labortechnisch reaktiviert und anschließend wiederum umfassend analysiert, um den Einfluss der Fällmitteldosierung auf die Reaktivierbarkeit der Aktivkohle feststellen zu können.

Der labortechnische Reaktivierungsprozess kann in vier Hauptprozessschritte unterteilt werden:

- Schritt 1: Trocknung der beladenen GAK

Die GAK wird im Ofen bei 120 °C getrocknet, um Wasser und niedrigsiedende Verbindungen zu verdampfen.

- Schritt 2: Verflüchtigung von flüchtigen oder niedrigsiedenden organischen Verbindungen

Nach der Trocknung wird der Ofen auf 450 °C erhitzt. Mit ansteigender Temperatur werden verschiedene flüchtige organische Verbindungen von der Oberfläche desorbiert oder entfernt.

- Schritt 3: Pyrolyse organischer Verbindungen

In diesem Schritt wird die Kohle auf 600 °C erhitzt und die verbleibenden hochsiedenden Moleküle beginnen sich in verschiedene Verbindungen zu zersetzen. Einige dieser Verbindungen werden verbrannt, während andere einen Kohlerückstand von größeren komplexen Molekülen auf der Oberfläche der Aktivkohle bilden.

- Schritt 4: Vergasung der neu gebildeten Kohle

Der letzte Schritt des Reaktivierungsprozesses wird durch einen weiteren Temperaturanstieg bis zu 950 °C und die Zugabe von Dampf erreicht.

3.3 Kontrollprogramm und Sand-Cycle

Anhand der Erfahrungen durch die vorangegangenen Projekte in Emmingen-Liptingen wurde ein umfassendes Kontrollprogramm für die drei Filter erstellt. Damit sollten mögliche Störungen an den Filtern schnell erkannt und sofort behoben werden können. Weiterhin sollte verhindert werden, dass GAK aus den Filtern verloren geht, da sonst die Versuchsergebnisse gegebenenfalls nur eingeschränkt gewertet werden könnten. Zusätzlich sollte mit dem umfassenden Kontrollprogramm festgestellt werden, ob die Fällmitteldosierung Einfluss auf den Betrieb der GAK-Filter hat.

Das Kontrollprogramm umfasste im Wesentlichen folgende Maßnahmen:

- Sichtkontrolle - dreimal pro Woche
- Messen der Sinkgeschwindigkeit - wöchentlich
- Labyrinth mit Druckluft reinigen - zweimal pro Monat / ab 7. Februar 2- bis 3-Mal pro Woche
- Erfassung der GAK-Schichthöhe - zweimal pro Monat

Das Kontrollprogramm wurde in der Regel vom Betriebspersonal der Kläranlage durchgeführt. Die gemessenen Werte wurden erfasst und durch JuP digitalisiert. In den ersten ca. drei Monaten des Versuchs war JuP in der Regel wöchentlich vor Ort, danach monatlich. Bei jedem Besuch wurden die Ergebnisse des Kontrollprogramms begutachtet und ebenso unterstützend durchgeführt.

Ergänzend zu dem Kontrollprogramm wurde zur Kontrolle der Sinkgeschwindigkeit in GAK 2 und GAK 3 das Sand-Cycle-System der Brightwork B.V. installiert. Dabei wurden je 30 „Tags“ in die beiden Filter verteilt. Ein Sensor an der Mammutpumpe registriert, sobald ein Tag durch den Sensor in die Waschzelle gehoben wird und berechnet daraufhin die Sinkgeschwindigkeit in den Filtern. Da die Tags markiert sind, wird auch erfasst, falls einzelne „Tags“ über längere

Zeit nicht mehr an der Waschzelle ankommen. Dies deutet dann auf Verblockungen in der GAK-Filterschicht hin. Die Sinkgeschwindigkeit und Filterhomogenität können über ein online-Portal jederzeit abgerufen werden.

3.4 Zeitlicher Ablauf Versuche

Alle drei Filter wurden vor Versuchsbeginn am 29. März 2023 mit je rd. 5 Tonnen frischer GAK befüllt. Anschließend wurden die Filter über mehrere Tage gewässert und im Kreislauf gespült, um feine GAK-Bestandteile aus der Filterschicht abzutrennen. Diese wurde mit dem Schlammwasser in die Biologie zurückgeführt. Am 4. April 2023 wurde mit der Beaufschlagung der Filter mit Ablauf der Nachklärung begonnen. Mit der Fällmitteldosierung vor GAK 1 und 3 wurde am 17. April 2023 begonnen. Die erste Beprobung für die Standardparameter erfolgte am 7. April 2023. In den ersten vier Monaten wurde in der Regel dreimal pro Woche auf Standardparameter analysiert. Anschließend bis Versuchsende in der Regel wöchentlich.



Abbildung 10: Anlieferung granuliert Aktivkohle am 29. März 2024

4 Versuchsergebnisse

4.1 Betriebliche Aspekte

4.1.1 Beschickung und Fällmitteldosierung

In folgendem Diagramm ist der Zulauf zu den Filtern und die durch die einzelnen Filter durchgesetzten Bettvolumen (BV) dargestellt. Als Bettvolumen wird das behandelte Wasservolumen bezogen auf das GAK-Volumen definiert. Der Zulauf zum GAK-Filter 2 wird durch einen separaten regelbaren Schieber eingestellt und messtechnisch erfasst. Der restliche Zulauf wird durch Handschieber gleichmäßig auf die GAK-Filter 1 und 3 verteilt. Die durchgesetzten Bettvolumen von GAK-Filter 2 und GAK-Filter 1 bzw. 3 weichen somit geringfügig voneinander ab.

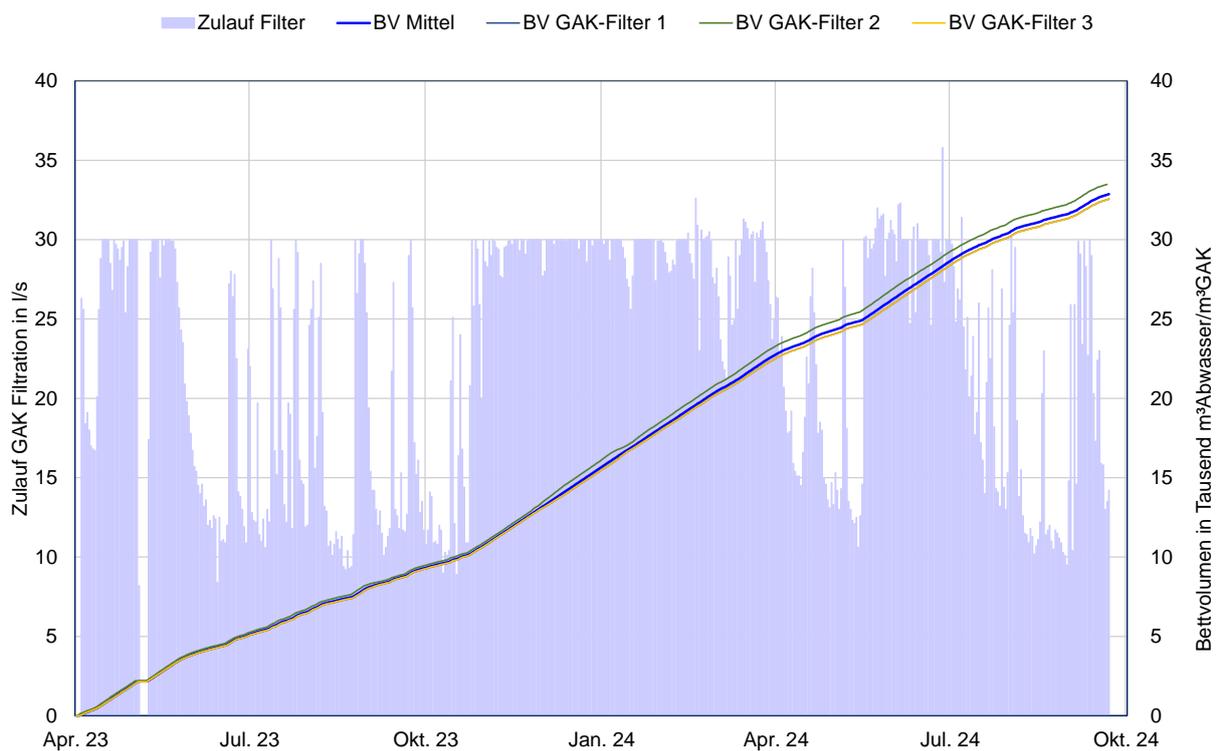


Abbildung 12: Zulauf Filter und durchgesetzte Bettvolumen

Bei maximalem Zufluss (30 l/s) steigen die durchgesetzten Bettvolumen schneller an als bei Trockenwetterbedingungen. Während der Versuchszeit wurden rd. 33.200 BV durch GAK-Filter 2 durchgesetzt. Durch die GAK-Filter 3 und GAK-Filter 1 wurden mit rd. 32.300 BV rd. 2,7 % weniger Abwasser behandelt. Die violette Linie gibt die gemittelten durchgesetzten Bettvolumen über alle drei Filter wieder. In späteren Diagrammen werden zur übersichtlichen Darstellung die gemittelten Bettvolumen für alle GAK-Filter angesetzt.

In folgendem Diagramm ist der täglich gemittelte Zulauf der Kläranlage und der Zulauf auf die drei GAK-Filter und die EBCT (empty bed contact time) über die rd. 18-monatige Versuchszeit dargestellt. Die EBCT bezieht sich auf die durchflossene GAK-Schicht oberhalb der Zulaufverteilung (vgl. Abbildung 5, Kapitel 3.1).

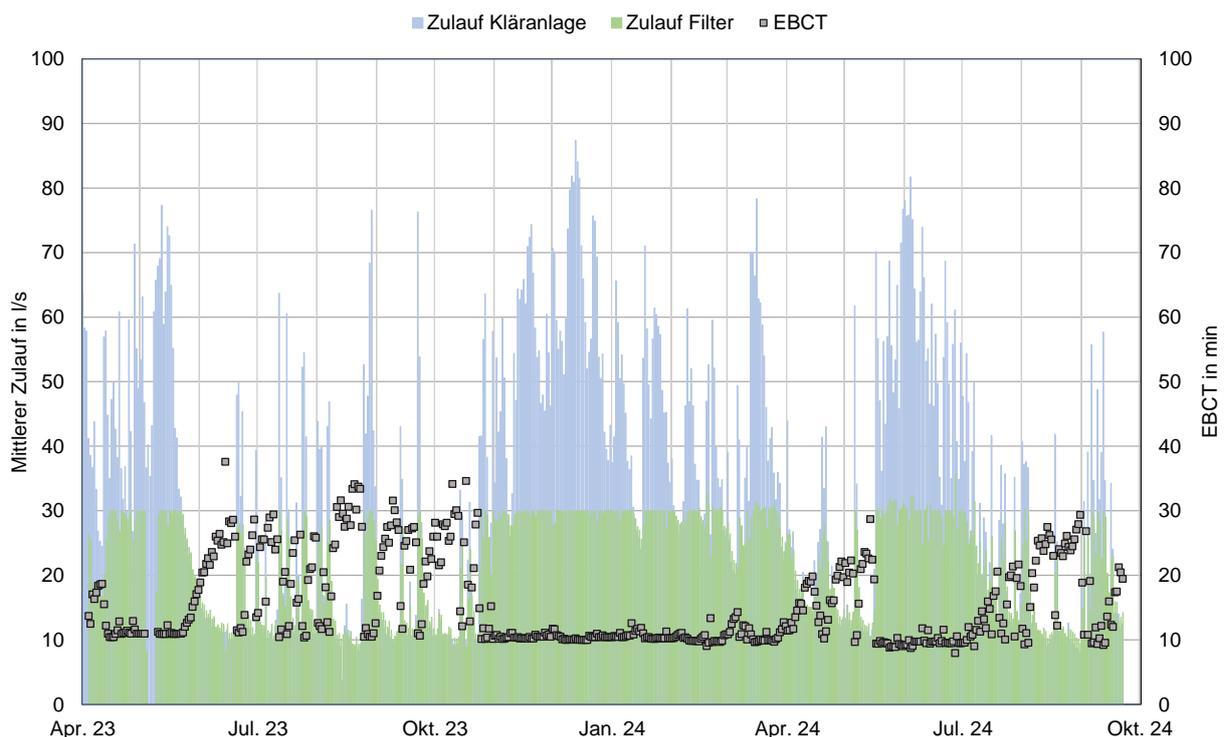


Abbildung 13: Zulaufmengen und EBCT

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass die Filter zu einem großen Teil des Versuchszeitraums aufgrund des niederschlagreichen Jahres mit der maximalen Zulaufmenge von 30 l/s (bzw. 10 l/s je GAK-Filter) beschickt wurden. Zwischen Ende Mai und Ende Oktober 2023, im Frühjahr 2024 und ab Juli 2024 waren längere Trockenwetterzeiträume, welche nur von kurzen Regenereignissen unterbrochen wurden. Die minimale Zulaufmenge lag im Tagesmittel bei rd. 9 l/s (bzw. 3 l/s je GAK-Filter). Dies entspricht einer maximalen EBCT von bis zu 37 Minuten (im Tagesmittel).

In folgendem Diagramm ist der zeitliche Verlauf der Fällmitteldosierung in die Biologie und vor die GAK-Filter 1 und 3 aufgeführt.

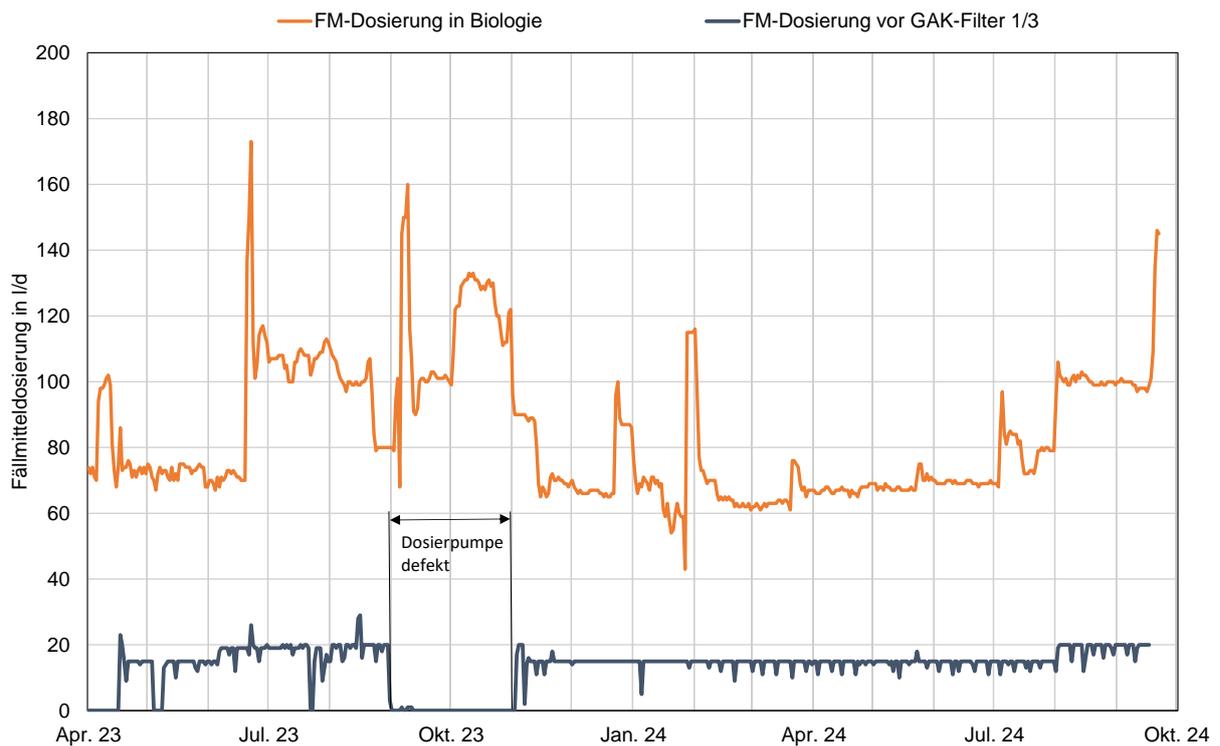


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der Fällmitteldosierung

Die Fällmitteldosierung vor die GAK-Filter 1 und 3 wurde konstant eingestellt. Unter Berücksichtigung der gemessenen Phosphorkonzentrationen wurde die Dosiermenge gelegentlich angepasst. In der Regel wurden zwischen rd. 15 l/d und 20 l/d dosiert. Zwischen dem 1. September 2023 und 2. November 2023 konnte aufgrund einer defekten Dosierpumpe keine Fällmitteldosierung vor die GAK-Filter 1 und 3 erfolgen.

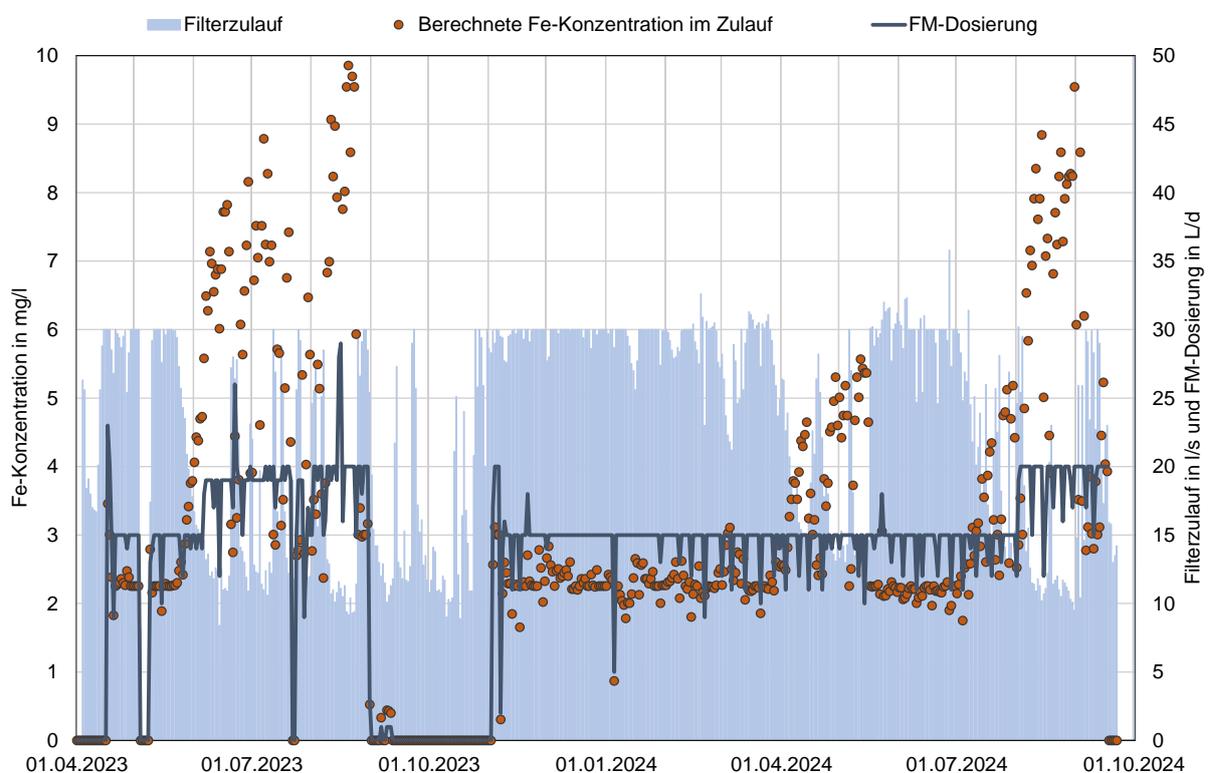


Abbildung 15: Eisenkonzentration in den GAK-Filtern

In Abbildung 15 ist die berechnete Eisenkonzentration im Zulauf der beiden mit Fällmittel beaufschlagten GAK-Filtern gemeinsam mit der dafür relevanten Zulaufmenge und Fällmitteldosiermenge dargestellt. Bei Maximaldurchfluss von 30 l/s auf die Filter, beträgt die Konzentration im Mittel zwischen 2 und 3 mg/l. Verringert sich der Zulauf oder wird die Fällmitteldosierung erhöht, steigt die Konzentration an Eisen auf bis zu 10 mg/l an. Dies sorgt für zusätzliche Feststoffe im Filter, die zu einer höheren AFS-Belastung führen. Der Betrieb der Filter kann durch eine höhere Feststoffbelastung erschwert werden.

In folgender Tabelle sind die über den gesamten großtechnischen Langzeitversuch ausgewerteten Tagesdaten wesentlicher Betriebsparameter nochmals zusammenfassend aufgeführt.

Tabelle 7: Beschickungsparameter GAK-Filter 1 bis 3 aus Tageswerten

Parameter	Minimum	Mittelwert	85 %-Wert	Maximum
Zulaufmenge l/s	8,2	22,7	30,0	35,8
EBCT min	7,9	15,4	24,8	37,6
Filtergeschwindigkeit m/h	2,0	5,5	7,2	7,8
Fällmittelmenge (Σ GAK-Filter 1 und 3 ¹⁾) l/d	0,0	13,3	19,0	29,0
β -Wert ¹⁾ mol _{Fe} /mol _{PO₄-P}	1,3	5,0	7,2	24,0

1) nur Tage mit Fällmitteldosierung und Phosphoranalysen ausgewertet

Der in der Tabelle dargestellte β -Wert bezieht sich auf den Zeitraum mit aktiver Fällmitteldosierung. Tatsächlich fiel die Fällmitteldosierung gelegentlich aus. Der Mittelwert des β -Werts auf den gesamten Versuchszeitraum bezogen reduziert sich auf 4,5 mol_{Fe}/mol_{PO₄-P}.

4.1.2 Spülung

Die Spülung der Filter wurde zu Versuchsbeginn auf 10 Minuten Spülung mit anschließend 10minütiger Pause eingestellt. Aufgrund einiger Verblockungen in den Filtern, wurde ab August 2023 begonnen, mit einer eintägigen Dauerspülung zum Monatsbeginn die Filter besser zu reinigen. Da dies nicht zielführend war, wurden alle Filter ab Oktober 2023 auf eine Dauerspülung umgestellt. Die drei Filter wurden in der Regel immer identisch gespült, die Randbedingungen für die Versuchsauswertung möglichst identisch zu halten.

4.1.3 Sinkgeschwindigkeit / Sand-Cycle

Je höher die Luftzufuhr zu den Mammuthebern, desto höher ist die Sinkgeschwindigkeit der GAK in der Filterschicht. Die Sinkgeschwindigkeit wurde während der Versuchsdauer regelmäßig, in der Regel wöchentlich, erfasst. Abweichungen zur zu Beginn eingestellten Sinkgeschwindigkeit weisen auf Unregelmäßigkeiten in der Filterspülung hin. Ergänzend wurde die Sinkgeschwindigkeit durch das Sand-Cycle-System in GAK-Filter 2 und GAK-Filter 3 erfasst.

In folgendem Diagramm sind die so erfassten Sinkgeschwindigkeiten aufgeführt. Weiterhin ist die Anzahl der Tags, welche durch das Sand-Cycle-System erfasst wurden, mit aufgeführt.

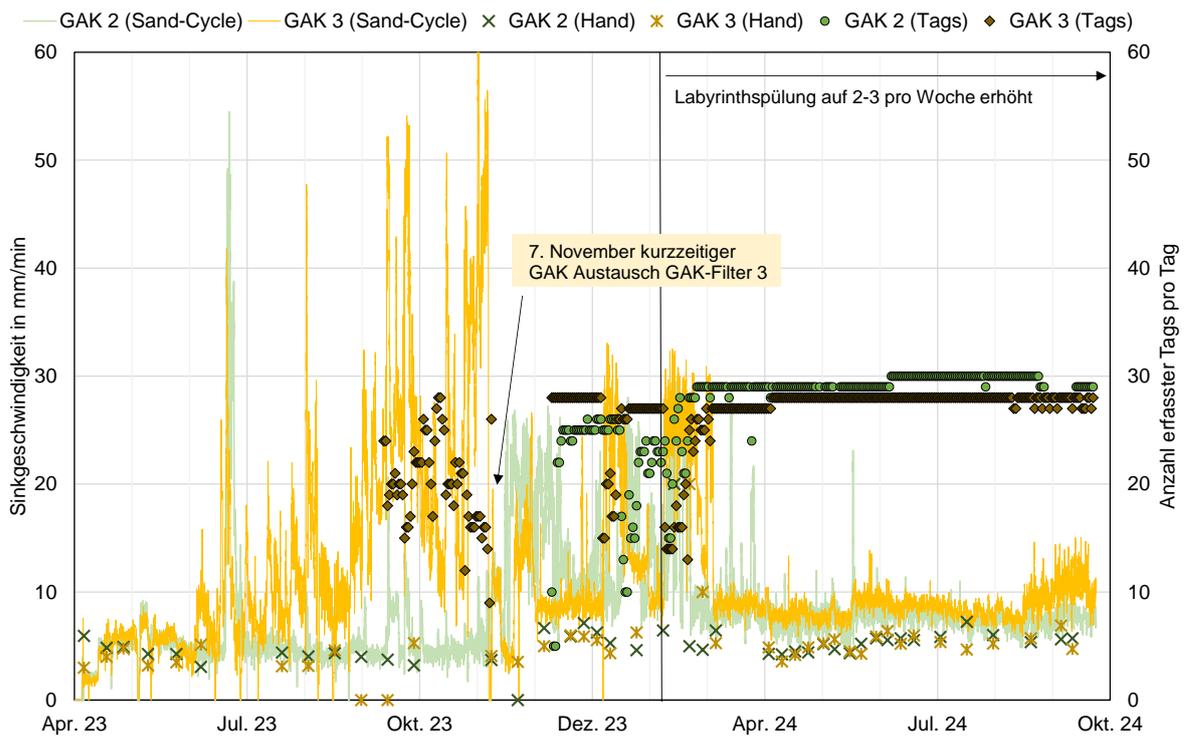


Abbildung 16: Sinkgeschwindigkeit und Anzahl erfasster Tags pro Tag

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass die durch den Messstab von Hand gemessenen Sinkgeschwindigkeiten quantitativ nicht mit den vom Sand-Cycle-System erfassten Sinkgeschwindigkeiten zusammenpassen. Nahezu durchgängig sind die vom Sand-Cycle-System erfassten Sinkgeschwindigkeit höher als die von Hand gemessenen Sinkgeschwindigkeiten. Allerdings sind qualitative Übereinstimmungen klar erkennbar. Werden vom Sand-Cycle-System relativ konstante Sinkgeschwindigkeiten erfasst, so werden diese auch durch die Handmessungen bestätigt. Werden vom Sand-Cycle-System un plausible hohe Sinkgeschwindigkeiten ermittelt, so sind durch den Messstab keine Messungen mehr möglich. Ursache hierfür sind Verblockungen in der GAK-Schicht. Die GAK-Schicht wird dann teils nicht oder kaum mehr bewegt, teils fluidisiert die GAK-Schicht durch die teils höheren Filtergeschwindigkeiten.

Eine Verblockung des Filters kann sehr schnell durch die Anzahl der seit Mitte September täglich erfassten Tags festgestellt werden. Werden deutlich weniger als die 30 zu Beginn pro Filter eingesetzten Tags erfasst, deutet dies auf eine Verblockung des Filters hin. Die Tags sind dann teils in der verblockten GAK-Schicht gefangen und gelangen nicht durch das Labyrinth, in welchem sie sonst bei jedem Durchgang messtechnisch erfasst werden.

Aus obigem Diagramm wird ersichtlich, dass sowohl für GAK-Filter 3 (mit Fällmittel) als auch für GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) Störungen bzw. Verblockungen festgestellt wurden.

4.1.4 Betriebsprobleme

Während der ersten Versuchswochen gab es eine ungewöhnliche Schwimmschlamm bildung im Schacht der Beschickungspumpen der GAK-Filtration. Die Substanz wurde am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart (ISWA) umfassend analysiert. Dabei wurden insbesondere Calciumsalze der Stearin- und Palmitinsäure festgestellt. Eine Eingrenzung bzw. Auffinden des Einleiters dieser Substanz war, auch in Abstimmung mit der unteren Wasserrechtsbehörde, nicht möglich.



Abbildung 17: Schwimmschlamm im Pumpenschacht (11. April 2023)

Am 1. Mai 2023 wurde eine der drei Zulaufpumpen so umgebaut, dass sie eine Durchmischung im Pumpenschacht gewährleistet. Somit wird eine Schwimmschlammbildung und eine stoßweise Belastung der Filter mit Feststoffen verhindert. Am 8. Mai 2023 wurden die Zulaufpumpen wieder in Betrieb genommen.

Wie bereits beschrieben, wurde im Herbst 2023 insbesondere in GAK-Filter 3 eine Verblockung festgestellt. Als Resultat wurde der Filter ungleichmäßig durchströmt, was auch zu einer teilweisen Fluidisierung der GAK führte. Um die Verblockungen zu lösen, wurden folgende Maßnahmen durchgeführt:

- Auflockerung des Filtermaterials mit einer Druckluftlanze
- Auflockerung des Filtermaterials mit einer Frischwasserlanze
- Reinigung der Waschzelle mit Druckluft
- anheben der Mammutpumpe
- gelegentliches Spülen des Labyrinths

Die Verblockungen konnten auch durch die genannten Maßnahmen nicht behoben werden, so dass am 7. November 2023 die GAK aus dem GAK-Filter 3 vollständig in einen bereitgestellten Container gepumpt wurde. Dabei wurde ein Messstab aus dem GAK-Filter geholt, welcher

bei einer Messung der Sinkgeschwindigkeit vergessen wurde und mit der GAK-Schicht nach unten sank. Der Messstab war im Bereich der Zulaufverteilung verankert und störte diese.

Nach erneuter Befüllung des Filters mit der gleichen GAK war die Störung zunächst beseitigt. Insbesondere im Frühjahr 2024 wurden erneut Verblockungen sowohl im GAK-Filter 2 und GAK-Filter 3 festgestellt. Durch Erhöhen der Häufigkeit des Spülens des Labyrinths (zwei- bis dreimal pro Woche) mit einer gekrümmten Druckluftlanze wurde eine schnelle Verbesserung herbeigeführt. Seit Ende Februar 2024 waren keine Verblockungen in den GAK-Filtern mehr feststellbar. Das häufige Spülen wurde bis Versuchsende so beibehalten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die GAK-Filter abwechselnd größere und kleinere Verblockungen aufwiesen. Der GAK-Filter 3 mit Fällmittel zeigt eine höhere Anfälligkeit gegenüber Verblockungen aufgrund der deutlich höheren Feststoffbelastungen. Durch häufiges Spülen des Labyrinths ließen sich die Betriebsprobleme beheben. Eine automatische Reinigung des Labyrinths durch gelegentliches automatisch gesteuertes Lufteinblasen würde den Betriebsaufwand verringern.

4.1.5 GAK-Schichthöhe bzw. GAK-Verlust

In der Regel wurde die GAK Schichthöhe zweimal pro Monat gemessen. Hierfür wurde der Zulauf zu den Filtern abgeschaltet und 15 Minuten gewartet, damit sich das GAK-Filterbett beruhigt. Anschließend wurde mit einem Messstab an verschiedenen Punkten die Differenz zwischen Oberkante Filter und beginnender GAK-Schicht erfasst.

In folgendem Diagramm sind die so ermittelten Werte für die GAK-Schichthöhe der drei Filter über den Versuchszeitraum dargestellt.

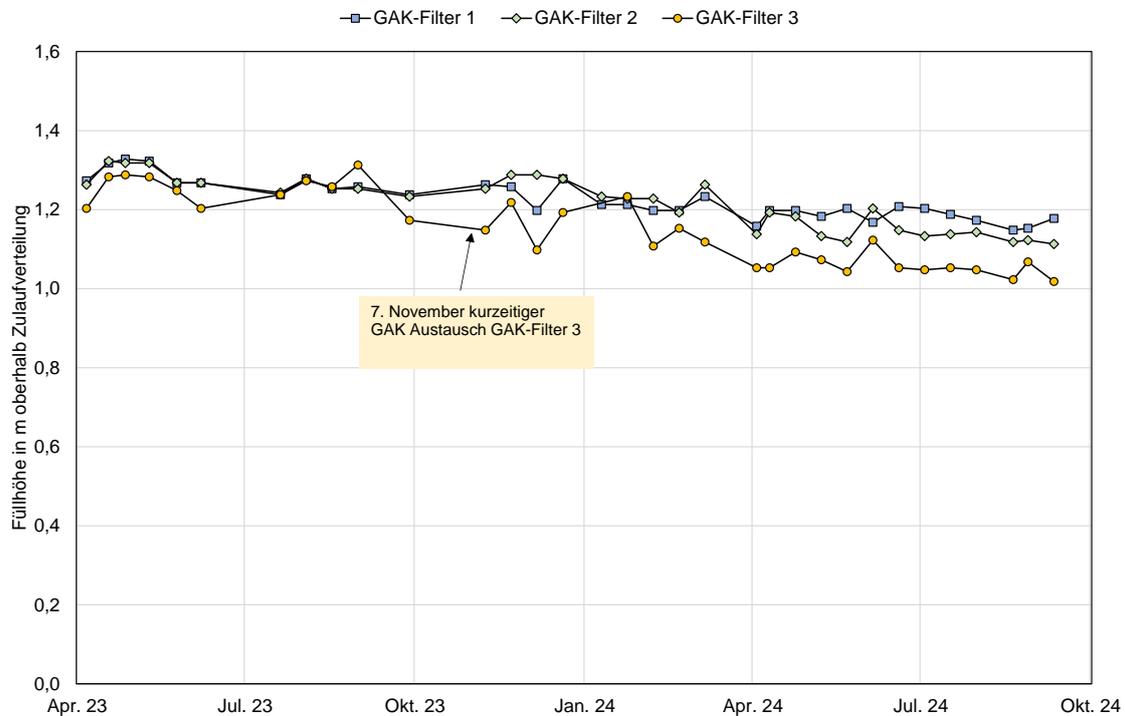


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Füllstände ab Verteilerstern der drei GAK-Filter

Geringe Schwankungen in den Werten können in geringfügigen GAK-Anhäufungen an der Oberfläche des GAK-Filterbetts begründet sein. Klar ersichtlich ist die Abnahme der GAK-Schichthöhe während des Versuchszeitraums. Die verlorengegangene GAK geht über das Spülwasser in die Biologie und wird zusammen mit dem Überschussschlamm thermisch verwertet.

Der GAK-Verlust lag während der 18 Monate Versuchsdauer für GAK-Filter 1 bei rd. 10 cm bzw. rd. 0,5 m³, bei GAK-Filter 2 bei rd. 15 cm bzw. rd. 0,75 m³ und bei GAK-Filter 3 bei rd. 18 cm bzw. 0,9 m³. Dies entspricht einem prozentualen GAK-Verlust bezogen auf die Ausgangsmenge von 10,6 m³ je Filter von rd. 5 Prozent in GAK-Filter 1, 7 % in GAK-Filter 2 und rd. 9 % bei GAK-Filter 3.

Der GAK-Verlust bewegt sich grob im Bereich der bereits aus Vorprojekten ermittelten Verluste von etwa 5 % pro Jahr, bezogen auf die zu Beginn eingesetzte GAK-Menge. Ein Einfluss der Fällmitteldosierung auf den GAK-Verlust kann nicht festgestellt werden.

4.2 Ergebnisse Standardparameter

4.2.1 Phosphorparameter

Primäres Ziel des großtechnischen Versuchs war es, die Auswirkung der Fällmitteldosierung auf die Spurenstoffentfernung zu ermitteln. Es wurde bewusst auf eine Steuerung bzw. Regelung der Fällmitteldosierung verzichtet. Es war nicht Ziel, die nachgeschaltete Flockungsfiltration auf einzuhalten P-Grenzwerte im Ablauf zu optimieren. Trotzdem wurden die Phosphorparameter laufend überwacht, um zum einen das Funktionieren der Flockungsfiltration in GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3 nachzuweisen, zum anderen sollten realistische Phosphorkonzentrationen im Ablauf der Filter sichergestellt werden.

▪ $\text{oPO}_4\text{-P}$

In folgendem Diagramm sind die während des Versuchszeitraums ermittelten $\text{oPO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen dargestellt. Ergänzend ist die Fällmitteldosierung vor die GAK-Filter 1 und 3 mit aufgeführt.

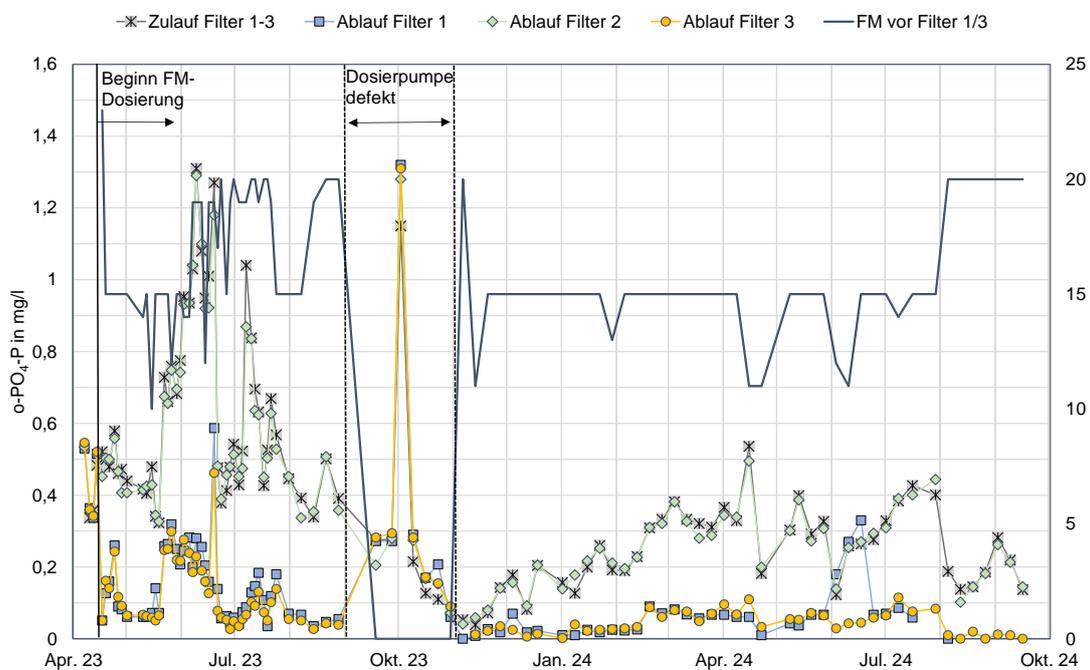


Abbildung 19: $\text{oPO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im Zu- und Ablauf der GAK-Filter

Mit Beginn der Fällmitteldosierung reduzieren sich die $\text{oPO}_4\text{-P}$ -Ablaufkonzentrationen in den GAK-Filtern 1 und 3 signifikant, während die $\text{oPO}_4\text{-P}$ -Ablaufkonzentrationen in GAK-Filter 2 nahezu durchgehend den Zulaufkonzentrationen entsprechen. Aufgrund der teils recht hohen Zulaufkonzentrationen von bis zu 1,3 mg/l war die Ablaufkonzentration in den GAK-Filtern 1 und 3 in diesem Zeitraum mit bis zu 0,6 mg/l recht hoch. Die im Herbst 2023 defekte Fällmitteldosierpumpe führte sofort wieder zu höheren $\text{oPO}_4\text{-P}$ -Ablaufkonzentrationen. Anschließend waren die Ablaufkonzentrationen in GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3 aufgrund geringerer Zulaufkonzentrationen nahezu durchgängig unterhalb 0,1 mg/l. Ende Juli 2024 wurde die Fällmitteldosierung nochmals angehoben, was zu Ablaufkonzentrationen in GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3 von deutlich unterhalb 0,1 mg/l führte. Ab Mitte August 2024 war aufgrund eines defekten Probennehmers keine Probenahme mehr aus GAK-Filter 1 möglich. Während der Versuchsdauer sind nur vereinzelt Unterschiede zwischen den $\text{oPO}_4\text{-P}$ -Ablaufkonzentrationen von GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3 ersichtlich. Auffällig hoch ist der Unterschied im Juni 2024. Die Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden.

In folgendem Diagramm sind die ermittelten $\text{oPO}_4\text{-P}$ -Eliminationen in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumen dargestellt. Ergänzend ist die Fällmitteldosierung vor die GAK-Filter 1 und 3 mit aufgeführt.

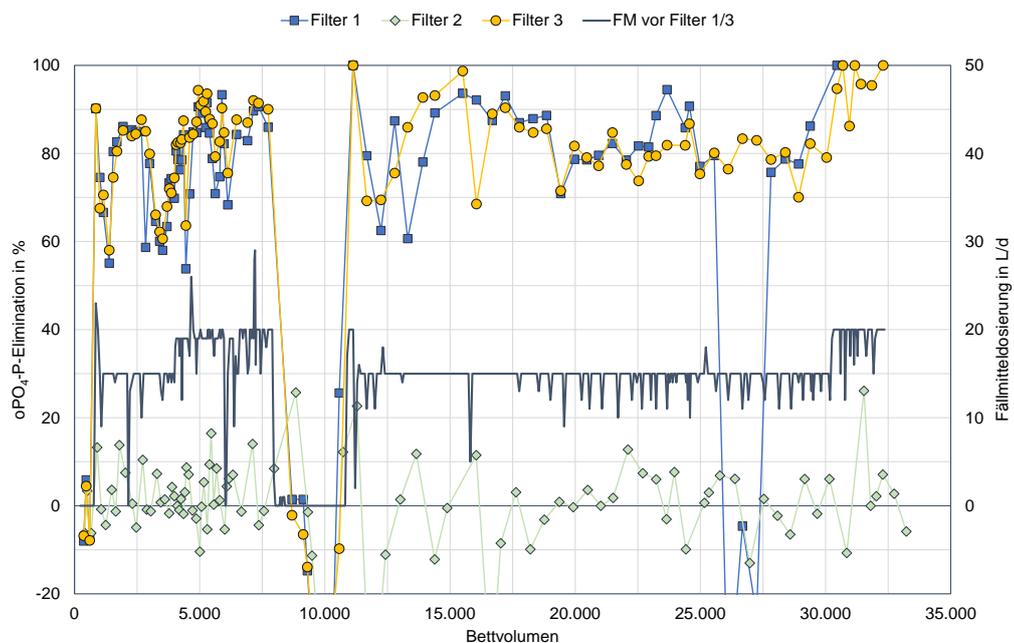


Abbildung 20: $\text{oPO}_4\text{-P}$ -Elimination

Für GAK-Filter 1 und 3 kann mit Fällmittelzugabe eine signifikant hohe oPO₄-P-Elimination festgestellt werden kann. Diese liegt in der Regel zwischen 60 und 90 %. Durch Erhöhung der Fällmittelzugabe Ende Juli 2024 wurde eine fast vollständige oPO₄-P-Elimination erreicht. Für GAK-Filter 2 lag die rechnerische oPO₄-P-Elimination in der Regel bei ± 10 %.

Wie erwartet sind die oPO₄-P-Eliminationen nicht von den durchgesetzten Bettvolumen abhängig.

▪ **P_{ges,mf} / GUP**

In folgendem Diagramm sind die bis Ende Juli 2023 ermittelten P_{ges,mf}-Konzentrationen dargestellt.

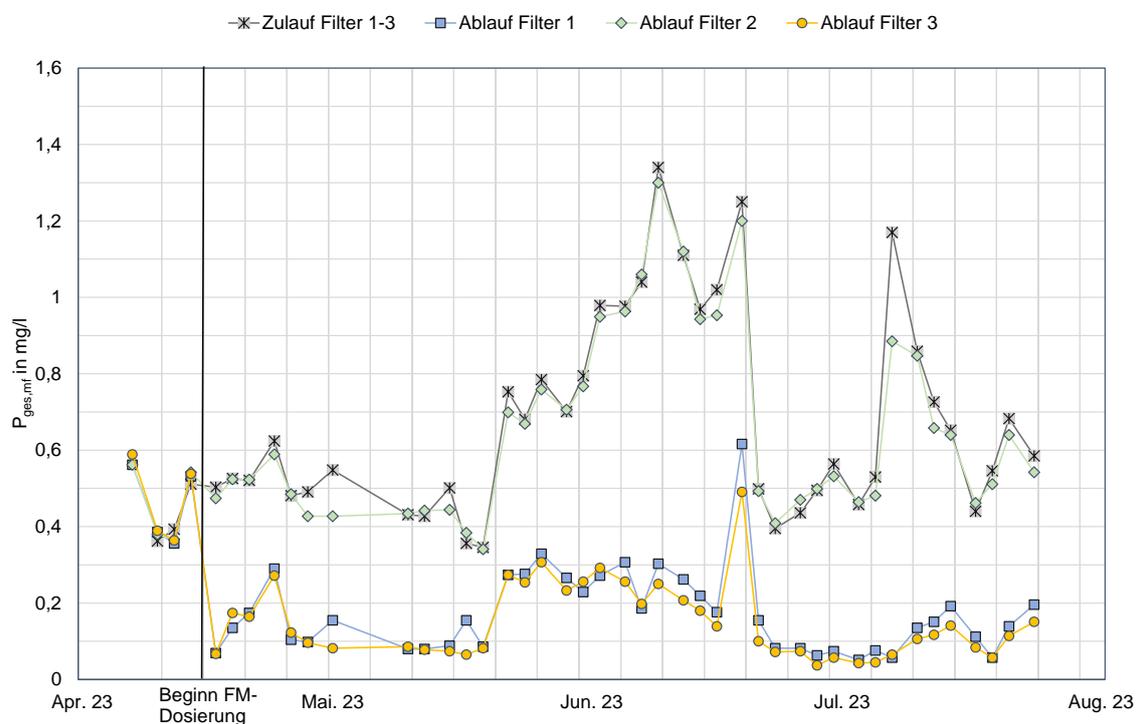


Abbildung 21: P_{ges,mf}-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der GAK-Filter

Entsprechend der $\text{oPO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen wurde der Effekt der Fällmitteldosierung sofort ersichtlich. Die gemessenen $P_{\text{ges,mf}}$ -Konzentrationen liegen durchgehend geringfügig oberhalb der $\text{oPO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen. Die Differenz aus $P_{\text{ges,mf}}$ und $\text{oPO}_4\text{-P}$ entspricht dem unreaktiven gelösten Phosphor (GUP). Dieser hängt vom Einzugsgebiet der Kläranlage ab und kann nicht gefällt werden. Im Mittel wurde ein unreaktiver gelöster Phosphor von 0,02 mg/l ermittelt. Dies ist ein recht geringer, aber nicht ungewöhnlicher Wert für eine kommunale Kläranlage. Aufgrund der durchgängig gleichmäßigen Abweichungen zwischen $P_{\text{ges,mf}}$ und $\text{oPO}_4\text{-P}$ wurde ab August 2023 auf die Analyse von $P_{\text{ges,mf}}$ verzichtet.

▪ P_{ges}

In folgendem Diagramm sind die während des Versuchszeitraums ermittelten P_{ges} -Konzentrationen dargestellt. Ergänzend ist die Fällmitteldosierung vor die GAK-Filter 1 und 3 mit aufgeführt. Weiterhin ist der Zielwert nach SLoPE 2 (Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, 2019) für P_{ges} und die Filtervariante mit 0,2 mg/l eingefügt.

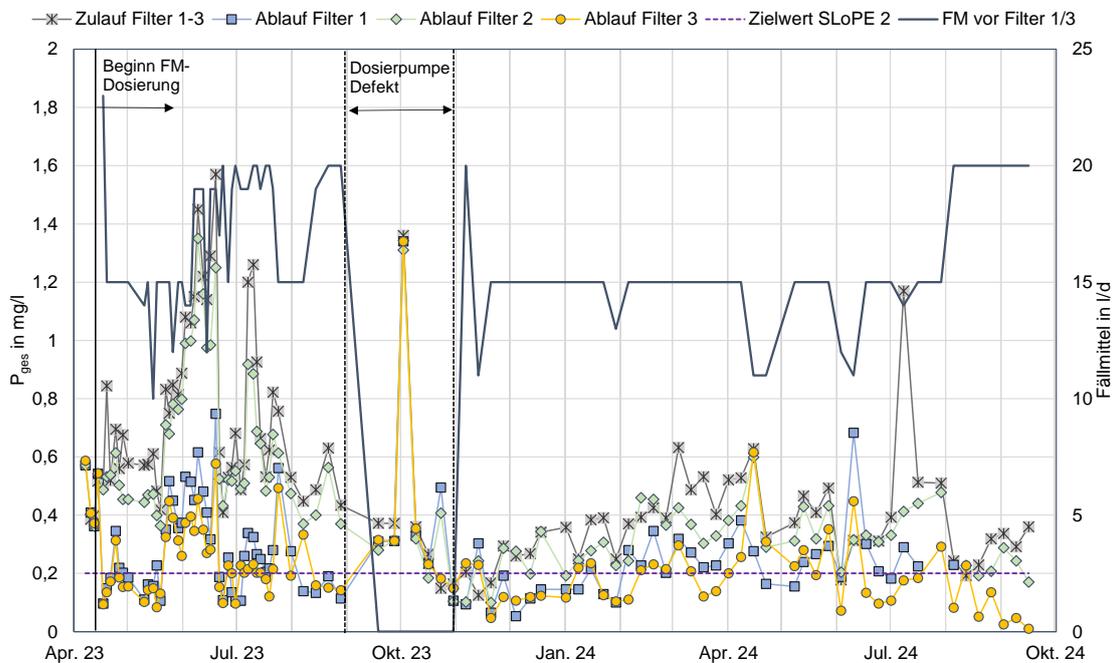


Abbildung 22: P_{ges} -Konzentrationen im Zu- und Ablauf der GAK-Filter

Entsprechend $\text{oPO}_4\text{-P}$ und $\text{P}_{\text{ges,mf}}$ kann durch die Zugabe von Fällmittel vor die GAK-Filter 1 und 3 eine Verringerung der P_{ges} -Ablaufkonzentration festgestellt werden. Die P_{ges} -Ablaufkonzentration im GAK-Filter 2 ist durchgehend deutlich höher.

Allerdings ist der Effekt der Reduktion geringer als bei den gelösten Phosphorverbindungen. Ursache hierfür sind die an Feststoffe gebundenen Phosphorverbindungen, welche nur teilweise in der Filterschicht zurückgehalten werden. Der Feststoffrückhalt führt auch im GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) zu einer Verringerung der P_{ges} -Konzentration, da auch an Partikel gebundene Phosphorverbindungen zurückgehalten werden.

Weiterhin ist die Abweichung zwischen den P_{ges} -Ablaufkonzentrationen von GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3 deutlich höher als bei den gelösten Phosphorverbindungen. Dies lässt auf einen teils unterschiedlichen Feststoffrückhalt in den Filtern schließen. Fällprodukte (Eisenphosphat) werden nicht vollständig zurückgehalten und werden im Ablauf des GAK-Filters erfasst.

Es war zunächst nicht Ziel der Versuche, den SLoPE 2-Zielwert von 0,2 mg/l einzuhalten. Zu Versuchsende Ende Juli 2024 wurde die Fällmitteldosierung vor die GAK-Filter 1 und 3 mit dem Zweck angehoben, die Ablaufkonzentrationen auf weniger als 0,2 mg/l zu reduzieren. Dies konnte für GAK-Filter 3 bestätigt werden. Mitte August 2024 war aufgrund eines defekten Probenehmers keine Probenahme mehr aus GAK-Filter 1 möglich.

4.2.2 Abfiltrierbare Stoffe

In den folgenden Diagrammen ist die AFS-Konzentration und die AFS-Entfernung zunächst für den GAK-Filter 2 dargestellt, bei welchem die Feststoffbelastung nicht durch zusätzliche Fällmitteldosierung erhöht wird. Die erreichte Entfernung ist für Filter 2 gemeinsam mit der Sinkgeschwindigkeit aus dem Sand-Cycle System dargestellt. Die Entfernungen von Filter 1 und 3 sind über den durchgesetzten Bettvolumen aufgeführt, um ggf. einen Einfluss auf die Entfernung feststellen zu können.

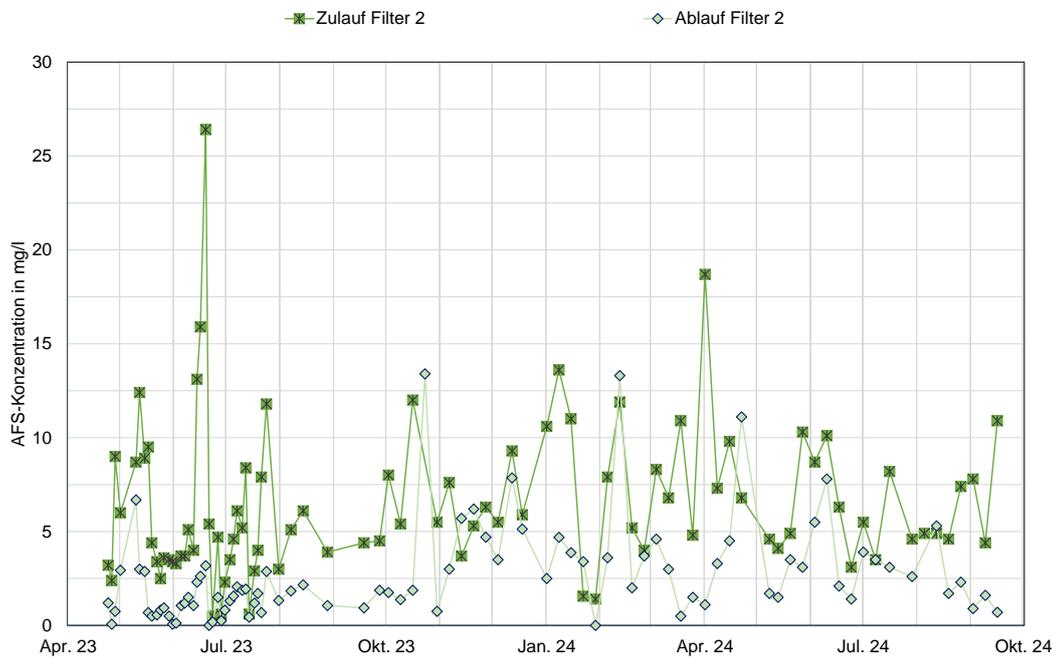


Abbildung 23: AFS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf GAK-Filter 2

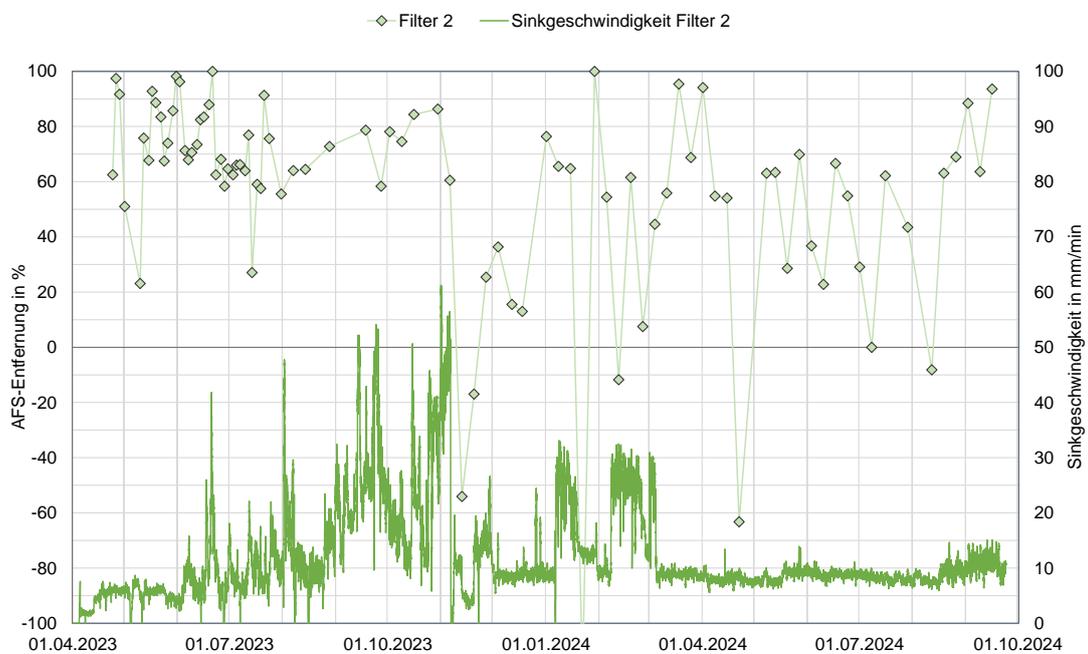


Abbildung 24: AFS-Entfernung und Sinkgeschwindigkeit in GAK-Filter 2

Die AFS-Ablaufkonzentrationen sind in der Regel geringer als die Zulaufkonzentrationen und liegen größtenteils unterhalb 5 mg/l. Allerdings werden auch Ablaufkonzentrationen bis zu 13 mg/l festgestellt, teilweise sind die Ablaufkonzentrationen auch höher als die Zulaufkonzentrationen. Dies ist in der negativen prozentualen AFS-Entfernung erkennbar.

Die prozentuale AFS-Entfernung ist stark schwankend. Diese Schwankungen können allerdings nicht allein auf die Phasen mit detektierten Verblockungen zurückgeführt werden. Auch in Phasen mit auftretenden Verblockungen, feststellbar an unrealistisch hohen Sinkgeschwindigkeiten, unterscheidet sich die prozentuale AFS-Entfernung nicht wesentlich.

In folgenden Diagrammen sind die AFS-Konzentration und die AFS-Entfernung für die GAK-Filter 1 und 3 dargestellt. Die im Zulauf angesetzte AFS-Konzentration ist im Gegensatz zu allen anderen dargestellten Konzentrationen berechnet, da die Fällmitteldosierung nach dem Probenehmer in die Zulaufleitung erfolgt. Um die nach der Fällmitteldosierung entstehenden partikulären Fällprodukte mit zu berücksichtigen, wurden diese rechnerisch zur gemessenen AFS-Zulaufkonzentration addiert (vgl. Kapitel 3.2.2).

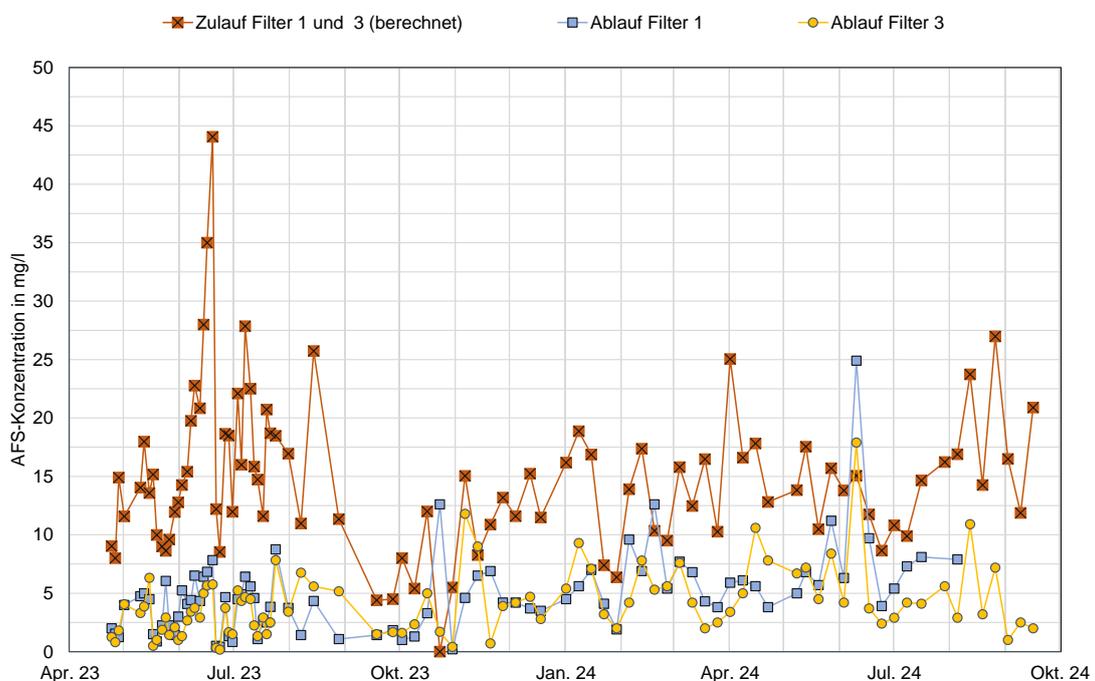


Abbildung 25: AFS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf GAK-Filter 1 und 3

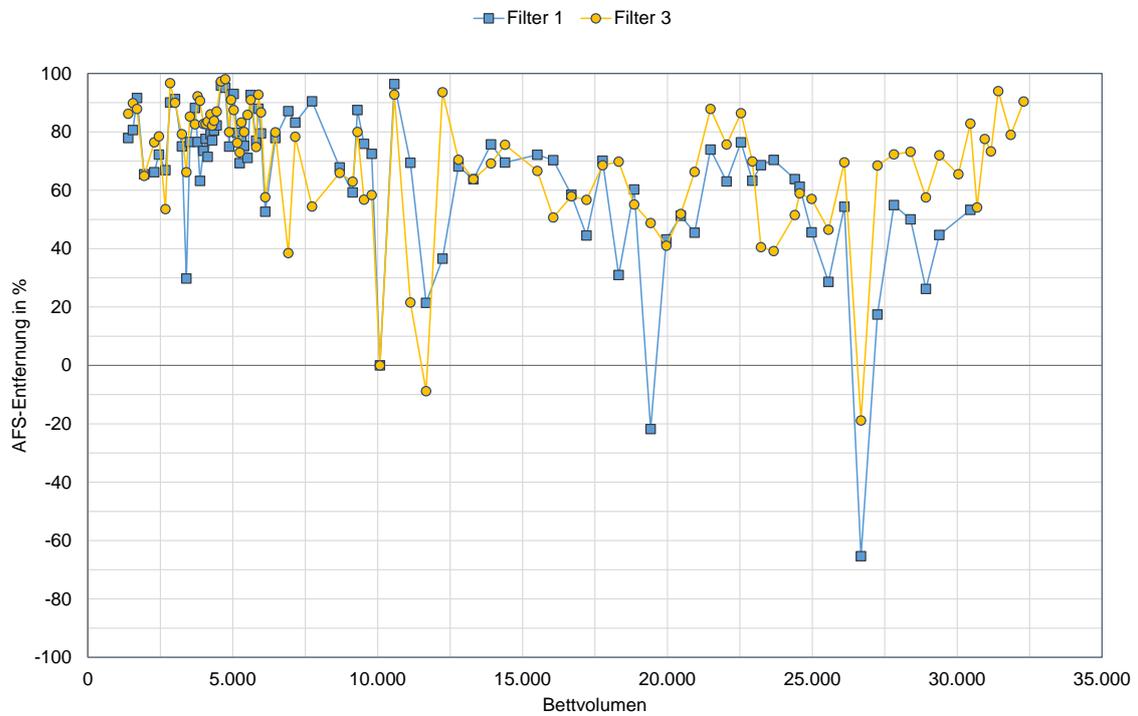


Abbildung 26: AFS-Entfernung GAK-Filter 1 und 3

Die rechnerischen AFS-Zulaufkonzentrationen vor den GAK-Filtern 1 und 3 sind signifikant höher als vor GAK-Filter 2. Dies spiegelt sich auch in höheren AFS-Ablaufkonzentrationen wider. Die prozentuale AFS-Entfernung der GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3 ist ebenso schwankend. Phasenweise scheint der GAK-Filter 3 geringfügig höhere prozentuale AFS-Entfernungen aufzuweisen.

4.2.3 Chemischer Sauerstoffbedarf

▪ CSB_{mf}

In folgendem Diagramm sind die während des Versuchszeitraums ermittelten CSB_{mf} -Konzentrationen dargestellt.

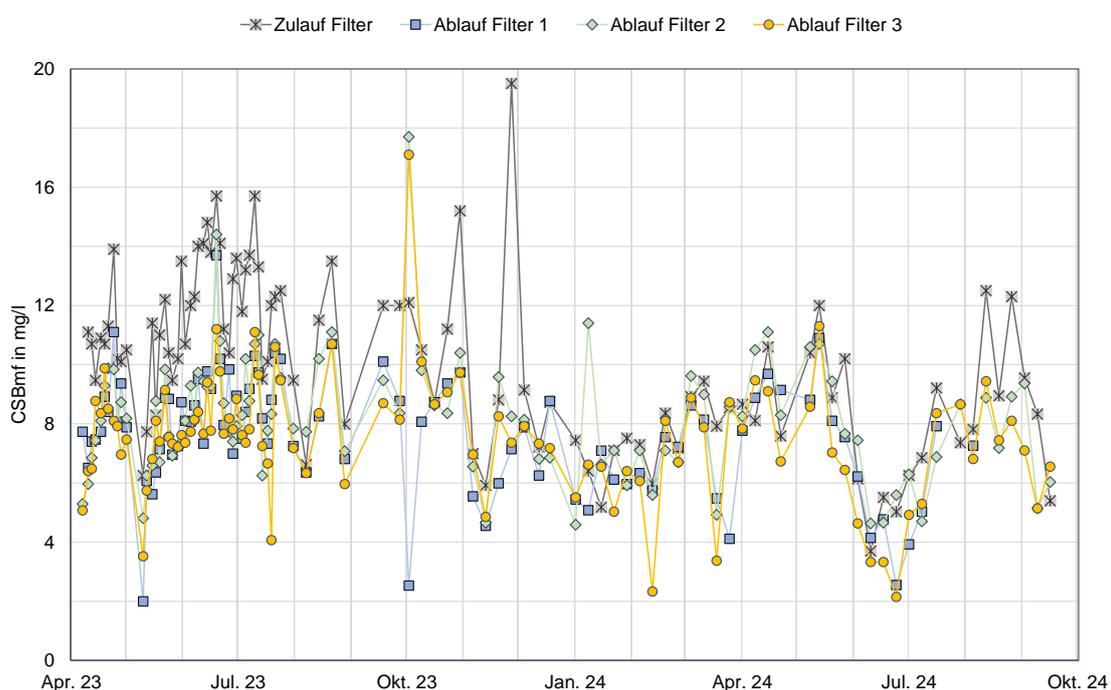


Abbildung 27: CSB_{mf} -Konzentration im Zu- und Ablauf der GAK-Filter

Die CSB_{mf} -Zulaufkonzentration liegt in der Regel zwischen 7 und 16 mg/l und damit für kommunale Kläranlagen eher im niedrigen Bereich. Die DOC-Konzentrationen wurden im Zuge dieses Projekts nicht gemessen. Allerdings wurde in einem vorausgegangenem Projekt im Filterzulauf ein Verhältnis von 2,3 mg CSB_{mf} / mg DOC ermittelt (Locher und Kugele, 2021). Somit liegt die DOC-Zulaufkonzentration abgeschätzt zwischen 3 und 7 mg/l. Bis Oktober 2023 waren die Konzentrationen deutlich höher. Die einsetzende Regenwetterperiode im Oktober 2023 führte zu einer Verdünnung des Kläranlagenablaufs bzw. des Zulaufs zu den Filtern.

Die CSB_{mf} -Ablaufkonzentration aller drei GAK-Filter ist in der Regel etwas geringer als die Zulaufkonzentration. Zu Versuchsbeginn ist das Delta mit etwa 2 bis 3 mg/l deutlich größer als zu Versuchsende. In folgendem Diagramm ist die CSB_{mf} -Entfernung über die durchgesetzten Bettvolumen dargestellt.

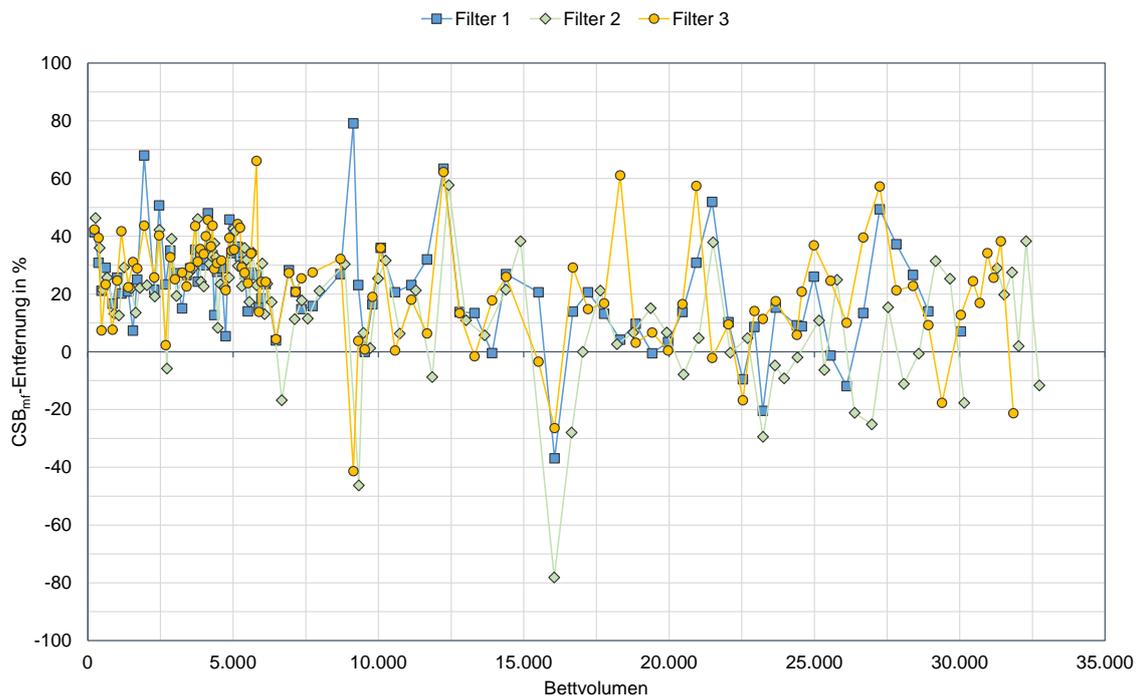


Abbildung 28: CSB_{mf} -Entfernung in den GAK-Filtern

Zu Versuchsbeginn sind etwas höhere prozentuale Entfernungen feststellbar. Diese nehmen mit zunehmender Versuchsdauer ab. Dies war so zu erwarten, da mit zunehmender Dauer die Adsorptionskapazität der GAK für organische Substanzen geringer wird. Allerdings wurde zu Versuchsende teils immer noch recht hohe Entfernungen festgestellt, die scheinbar höher lagen als die Entfernungen, die zwischen 15.000 und 20.000 Bettvolumen erreicht wurden. Generell war die Entfernung des CSB_{mf} sehr schwankend. Eine gleichmäßige Abnahme der CSB -Entfernung mit zunehmender Versuchsdauer kann auch deshalb nicht festgestellt werden.

Erkennbar ist eine geringfügig geringere CSB_{mf}-Entfernung in GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel). Ursache hierfür ist höchstwahrscheinlich, dass durch das Fällmittel auch weitere Substanzen (bspw. Huminstoffe) aus dem Abwasser entfernt werden.

▪ CSB

In folgendem Diagramm sind die während des Versuchszeitraums ermittelten CSB-Konzentrationen dargestellt.

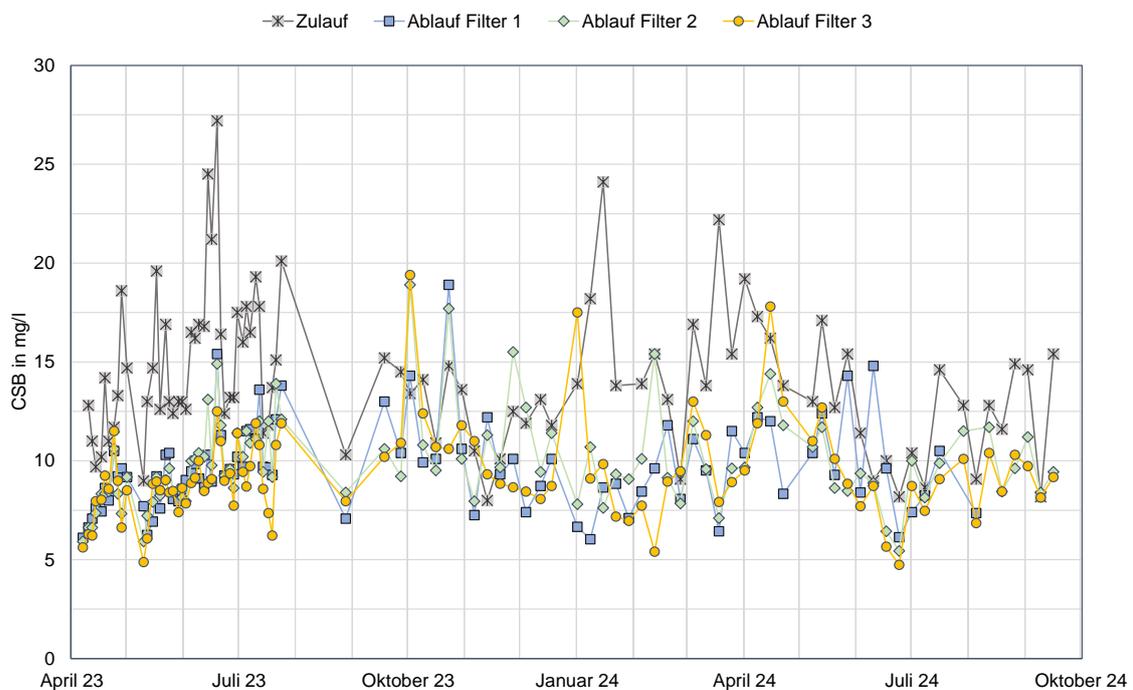


Abbildung 29: CSB-Konzentration im Zu- und Ablauf der GAK-Filter

Die CSB-Konzentrationen im Ablauf der GAK-Filter variieren über die Versuchsdauer, unterscheiden sich aber nur minimal zwischen den Filtern.

4.2.4 SAK₂₅₄

In folgendem Diagramm sind die während des Versuchszeitraums ermittelten SAK₂₅₄-Werte dargestellt.

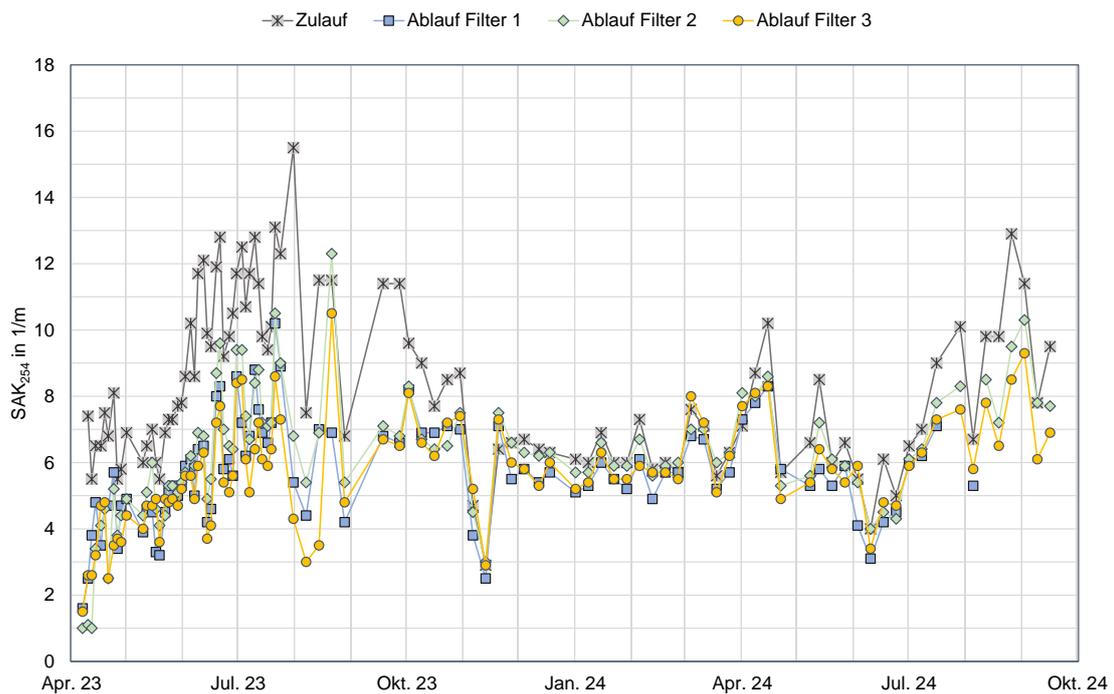


Abbildung 30: SAK₂₅₄-Werte im Zu- und Ablauf der GAK-Filter

Der SAK₂₅₄ im Zulauf zu den Filtern ist im Versuchsverlauf stark schwankend zwischen in der Regel 5 m^{-1} und 13 m^{-1} . Diese Schwankungen sind insbesondere auf die Verdünnungen durch Regenwasser zurückzuführen. Die Ende Oktober 2023 einsetzende längere Regenwetterphase führte zu einer Verdünnung des Kläranlagenablaufs und damit auch der SAK₂₅₄-Werte. In der Trockenwetterphase zwischen April bis Mitte Mai 2024 stieg der SAK₂₅₄ wieder an, bevor er mit einsetzender längeren Regenwetterphase von Mitte Mai bis Anfang Juli 2024 wieder geringer wurde. Anschließend stieg der SAK₂₅₄ wieder an.

Die Ablaufwerte der drei Filter sind in der Regel geringer als die Zulaufwerte und bewegen sich in einer ähnlichen Größenordnung. Auffällig sind jedoch die nahezu durchgängig geringfügig höheren Werte im Ablauf von GAK-Filter 2 verglichen mit den GAK-Filtern 1 und 3. Ursache hierfür ist, dass das Fällmittel für eine Entfernung von Huminstoffen aus dem Abwasser sorgt, welche im SAK_{254} erfasst werden (Barjenbruch et al., 2003, Thöle et al., 2018).

In folgendem Diagramm sind die SAK_{254} -Reduktionen über die durchgesetzten Bettvolumen dargestellt.

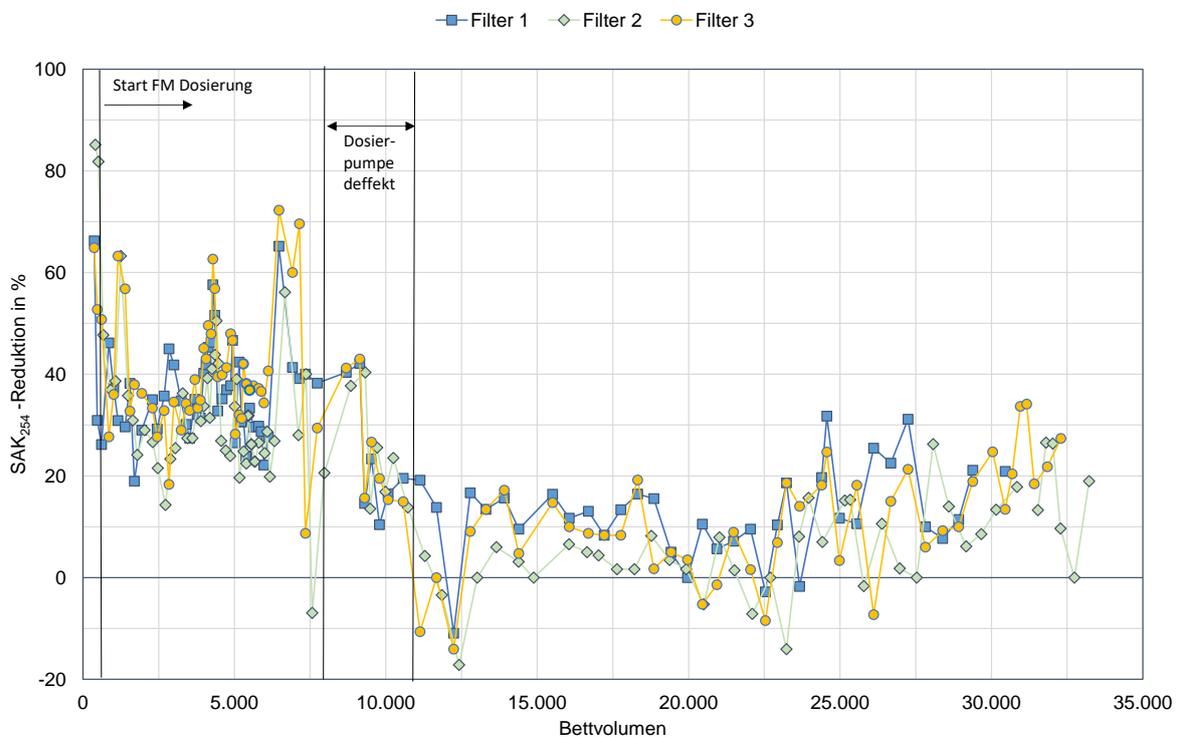


Abbildung 31: SAK_{254} -Reduktion in den GAK-Filtern

Klar ersichtlich ist die deutlich bessere SAK_{254} -Reduktion zu Versuchsbeginn im Vergleich zum Versuchsende. Dieser Effekt ist bei granulierten Aktivkohlefiltern bekannt und der abnehmenden Adsorptionskapazität mit steigenden durchgesetzten Bettvolumen geschuldet. Allerdings ist ein schlagartiger Rückgang bei rd. 10.000 Bettvolumen erkennbar. Dieser ist auf die geringeren SAK_{254} -Zulaufwerte aufgrund der Verdünnung des Abwassers durch die einsetzende

Regenwetterphase zurückzuführen. Wären die Zulaufwerte konstant, wäre die Verringerung der SAK₂₅₄-Reduktion mit zunehmenden Bettvolumen gleichmäßiger. Erkennbar ist die nahezu durchgängig etwas geringere SAK₂₅₄-Reduktion in GAK-Filter 2. In den Zeiträumen ohne Fällmitteldosierung kann dies nicht festgestellt werden. Damit wird bestätigt, dass die geringere SAK₂₅₄-Reduktion in GAK-Filter 2 auf die fehlende Fällmitteldosierung in diesen Filter zurückzuführen ist.

4.2.5 Zusammenfassende Bewertung

In folgender Tabelle sind die wesentlichen Konzentrationen bzw. Werte der verschiedenen Parameter zusammenfassend aufgeführt. Zusätzlich sind die Mittelwerte der in den Filtern erreichten Reduktionen der verschiedenen Parameter zusammenfassend aufgeführt. Die Reduktionen sind die Mittelwerte der einzelnen Eliminationen und können daher von einer vereinfachten überschlägig gerechneten Berechnung aus den Mittelwerten der Konzentrationen abweichen.

Tabelle 8: Mittlere Konzentrationen im Ablauf und prozentuale Reduktion der Filter

Parameter Mittelwerte in mg/l	Ablauf		
	GAK 1 ⁴⁾	GAK 2	GAK 3
oPO ₄ -P	0,14/0,11 ¹⁾	0,43/0,43 ¹⁾	0,12/0,09 ¹⁾
P _{ges,mf} ³⁾	0,20/0,17 ¹⁾	0,64/0,65 ¹⁾	0,18/0,15 ¹⁾
P _{ges}	0,28/0,26 ¹⁾	0,48/0,49 ¹⁾	0,23/0,21 ¹⁾
AFS ²⁾	-	2,4	-
	4,5	-	3,8
CSB _{mf}	7,7	8,2	7,5
CSB	9,6	10,0	9,4
SAK ₂₅₄	5,7	6,3	5,7

1) nur Ergebnisse mit Fällmitteldosierung ausgewertet

2) rechnerische Addition der AFS-Bildung aus der Fällmitteldosierung; entspricht Zulauf GAK-Filter 1 und 3

3) P_{ges,mf} wurde nur in den ersten vier Versuchsmonaten analysiert

4) aufgrund defektem Probenehmer nur bis einschließlich 5.08.2024 bzw. 30.500 BV

Parameter Mittelwerte in %	Reduktion		
	GAK 1 ⁴⁾	GAK 2	GAK 3
oPO ₄ -P	66 / 76 ¹⁾	0 / 1 ¹⁾	73 / 83 ¹⁾
P _{ges,mf} ³⁾	70 / 75 ¹⁾	3 / 3 ¹⁾	73 / 79 ¹⁾
P _{ges}	44 / 51 ¹⁾	12 / 14 ¹⁾	53 / 58 ¹⁾
AFS ²⁾	63	57	69
CSB _{mf}	22	15	23
CSB	29	26	31
SAK ₂₅₄	26	21	27

1) nur Ergebnisse mit Fällmitteldosierung ausgewertet

2) rechnerische Addition der AFS-Bildung aus der Fällmitteldosierung; entspricht Zulauf GAK-Filter 1 und 3

3) P_{ges,mf} wurde nur in den ersten vier Versuchsmonaten analysiert

4) aufgrund defektem Probenehmer nur bis einschließlich 5.08.2024 bzw. 30.500 BV

Zusammengefasst lässt sich Folgendes festhalten:

- Die gelösten CSB-Zulaufkonzentrationen zu den GAK-Filtern (entspr. Ablaufkonzentrationen der Nachklärung) sind verglichen mit anderen Kläranlagen eher gering. Je geringer die gelöste CSB-Zulaufkonzentrationen des Abwassers, desto länger wird die Standzeit der GAK.
- Die AFS-Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung bzw. im Zulauf zum GAK-Filter 2 waren im Mittel mit rd. 6,1 mg/l recht gering. Durch die Fällmitteldosierung wurden die AFS-Konzentrationen und damit die Feststoffbelastung auf die GAK-Filter 1 und 3 mehr als verdoppelt.
- Die AFS-Konzentration war im Ablauf von GAK-Filter 1 mit im Mittel 4,5 mg/l bzw. im Ablauf von GAK-Filter 3 (3,8 mg/l) deutlich höher als im Ablauf von GAK-Filter 2 mit im Mittel 2,4 mg/l. Verglichen mit anderen GAK-Filtern war die mittlere AFS-Ablaufkonzentration eher hoch. Im Zuge einer Bachelorarbeit wurden die AFS-Konzentrationen im großtechnischen diskontinuierlichen GAK-Filter auf der Kläranlage Immendingen im Zulauf und Ablauf untersucht (Fritz, 2022). Bei einer mit 5,3 mg/l ähnlich hohen Zulaufkonzentration wurde eine mittlere AFS-Ablaufkonzentration von 1,7 mg/l gemessen.
- Die AFS-Entfernung war im GAK-Filter 2 ohne FM-Dosierung mit im Mittel 57 % eher gering. Im diskontinuierlichen GAK-Filter auf der Kläranlage Immendingen wurde eine mittlere AFS-Entfernung von 68 % ermittelt (Fritz, 2022).

- Die Differenz aus $P_{\text{ges,mf}}$ und $\text{oPO}_4\text{-P}$ entspricht dem gelösten unreaktiven Phosphor (GUP). Dieser hängt vom Einzugsgebiet der Kläranlage ab und kann nicht gefällt werden. Im Mittel wurde in den ersten vier Versuchsmonaten ein recht konstanter Anteil an gelöstem unreaktiven Phosphor von 0,02 mg/l ermittelt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ab dem vierten Versuchsmonat auf die Analyse von $P_{\text{ges,mf}}$ verzichtet.
- Die Phosphorkonzentrationen sind wie erwartet im Ablauf von GAK-Filter 2 wesentlich höher als in den anderen GAK-Filtern.
- Die Phosphorkonzentrationen im GAK-Filter 1 sind geringfügig höher als im GAK-Filter 3. Zu berücksichtigen ist, dass aufgrund des Ausfalls des Probennehmers von GAK-Filter 1 ab 12. August 2024 ein Bereich mit sehr hoher Fällmittelmenge nicht in den Daten erfasst ist. Nimmt man an, dass die Ablaufkonzentrationen GAK-Filter 1 ab diesem Zeitraum identisch denen von GAK-Filter 3 gewesen wären, so verringert sich der Unterschied in den P-Ablaufkonzentrationen von GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3 um rd. 0,01 - 0,02 mg/l.
- Der Zielwert von SLOPE 2 (0,2 mg/l) konnte im GAK-Filter 3 mit 0,21 mg/l nahezu erreicht werden. Erst ab Anfang August 2024 wurde die Fällmittelmenge vor die GAK-Filter absichtlich erhöht, um die P_{ges} -Ablaufkonzentrationen nochmals abzusenken. Zwischen 5. August 2024 bis Versuchsende wurde in GAK-Filter 3 eine P_{ges} Ablaufkonzentration von 0,08 mg/l erzielt. Unter der Annahme einer optimierten Regelung der P-Fällung vor einer GAK-Filtration ist die Einhaltung des SLOPE 2 Zielwerts mit einer Fällmitteldosierung vor eine GAK-Filtration möglich.
- Die CSB- und CSB_{mf} -Konzentrationen und die SAK_{254} -Werte waren im Ablauf von GAK-Filter 2 im Mittel geringfügig höher als im Ablauf der anderen GAK-Filter. Dies ist auf das fehlende Fällmittel zurückzuführen. Durch das Fällmittel werden auch Huminstoffe entfernt, welche im SAK_{254} und auch im CSB erfasst werden.

Die Ergebnisse der Standardanalytik bestätigen eine funktionierende Flockungsfiltration in GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3, während GAK-Filter 2 nachweislich keine Fällmittelmenge erzielt. Die in den GAK-Filtern 1 und 3 erzielten Ergebnisse sind sehr ähnlich. Damit sind die Voraussetzungen zur Bewertung der Spurenstoffentfernung mit und ohne Fällmitteldosierung gegeben.

4.3 Spurenstoffe

Während der Versuchsdauer wurden 20 Spurenstoffanalysen (24 h-Mischproben) durchgeführt. Aufgrund defekter Probenehmer konnte die Probenahme am 6. November 2023 von GAK-Filter 3 und die letzten zwei Beprobungen von GAK-Filter 1 nicht stattfinden.

In folgender Tabelle sind relevante Parameter am Tag der Probenahme aufgeführt. Mit Ausnahme der Fällmitteldosierung sind die anderen Parameter für alle GAK-Filter identisch.

Tabelle 9: Randbedingungen der 20 Spurenstoffanalysen

Anzahl	Datum	Abwassermenge Kläranlage m ³ /d	mittlere Filtergeschw. m/h	Fällmitteldosierung GAK-Filter 1 und 3 l/h	Σ Bettvolumen ³⁾ m ³ Abwasser/m ³ GAK
1	14.04.2023	3.871	6,9	0	630
2	26.04.2023	3.652	7,2	0,94	1.584
3	24.05.2023	2.262	6,6	0,94	3.415
4	26.06.2023	1.049	3,3	0,94	4.918
5	19.07.2023	1.050	3,2	1,25	5.952
6	14.08.2023	331	2,6	1,19	7.222
7	27.09.2023	1.332	3,9	0	9.199
8	16.10.2023	994	2,9	0	9.857
9 ¹⁾	06.11.2023	4.369	7,2	1,25	11.183
10	18.12.2023	5.110	7,2	0,94	14.558
11	15.01.2024	2.228	6,5	0,94	16.802
12	12.02.2024	3.997	7,2	0,94	19.024
13	11.03.2024	3.441	7,2	0,94	21.130
14	08.04.2024	1.429	4,3	0,94	23.171
15	15.04.2024	1.921	4,0	0,69	23.473
16	13.05.2024	983	3,0	0,94	24.822
17	24.06.2024	4.291	7,2	0,94	28.076
18	16.07.2024	3.595	6,2	0,94	29.481
19 ²⁾	26.08.2024	2.176	2,8	1,25	31.454
20 ²⁾	02.09.2024	857	6,2	1,25	31.705

1) Probenehmer GAK-Filter 3 defekt

2) Probenehmer GAK-Filter 1 defekt

3) gemittelt aus den Bettvolumen der GAK-Filter 1, 2 und 3

Aufgrund der teils längeren Regenwetterphasen wurden einige Probenahmen nur bei Mischwasserzufluss durchgeführt. Je höher der Mischwasserzufluss, desto höher die Filtergeschwindigkeit. Maximal wurde der Filter mit 30 l/s beschickt, was einer Filtergeschwindigkeit von 7,2 m/h entspricht. An drei Probenahmen fand keine Fällmitteldosierung vor GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3 statt. Je später die Probenahme, desto mehr Bettvolumen wurden bereits umgesetzt.

In folgendem Diagramm sind die Spurenstoffentfernungen der 7 BW-Substanzen über die durchgesetzten Bettvolumen aufgeführt. Zusätzlich ist die EBCT mit aufgeführt.

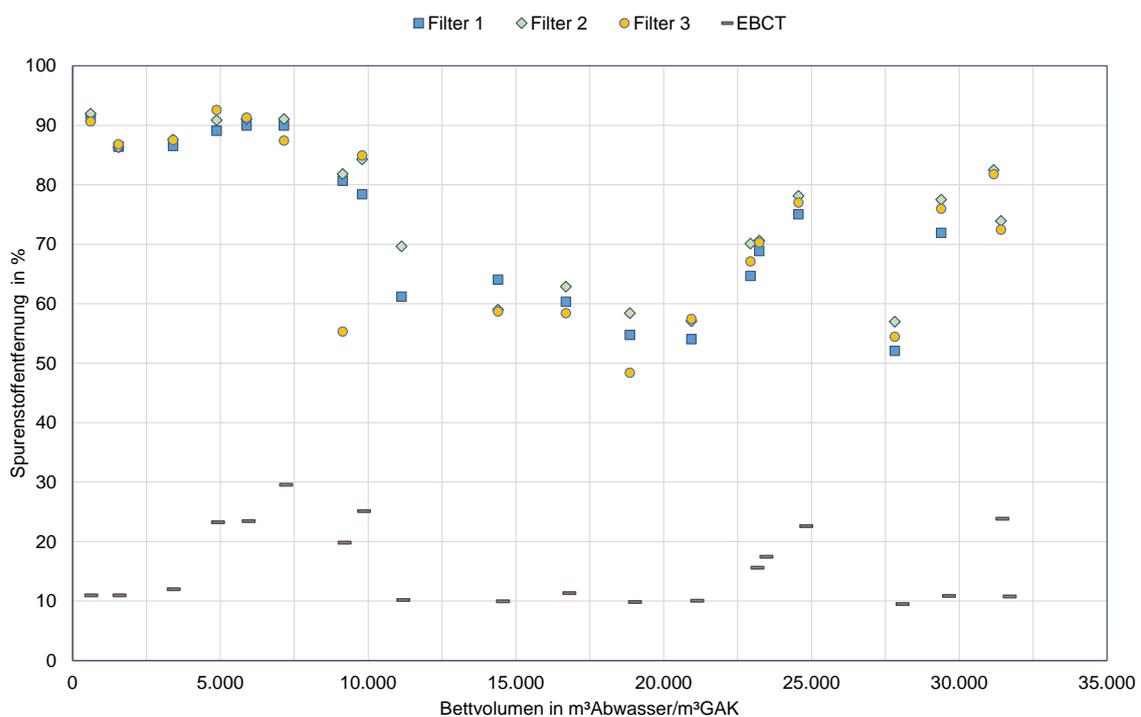


Abbildung 32: Spurenstoffentfernung (Mittelwert 7 BW-Substanzen) der GAK-Filter

Die über die 7 BW-Substanzen gemittelten Spurenstoffentfernungen weichen in den ersten rd. 7.500 Bettvolumen (BV) kaum voneinander ab. Ein signifikanter Ausreiser nach unten wurde nach rd. 9.200 BV bzw. am 27.09.2023 in GAK-Filter 3 festgestellt. Die Spurenstoffentfernung war hier mit rd. 55 % deutlich geringer als die der beiden anderen Filter mit rd. 82 %.

Die Ursache hierfür könnte in der durch das Sand-Cycle-System und die Handmessungen bestätigten Störung im GAK-Filter liegen (vgl. Abbildung 16). Ggf. haben sich Wasserkanäle durch die GAK-Schicht gebildet, wodurch der Kontakt des Abwassers mit der GAK-Schicht nur eingeschränkt gegeben war. Im weiteren Versuchsverlauf zeigten sich jedoch bei den meisten Probenahmen nur geringfügige Abweichungen. Unter Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen (Probenahme, Analytik, Filterblockade, ...) ist die festgestellte Abweichung in der Spurenstoffentfernung zwischen den GAK-Filtern als gering einzustufen. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass die Spurenstoffentfernung des GAK-Filters 2 (ohne Fällmittel) ab rd. 15.000 BV nahezu durchgehend die höchste Spurenstoffentfernung aufweist, auch wenn diese nur zwei bis drei Prozentpunkte höher ist.

Auffallend ist die deutliche Verringerung der festgestellten Spurenstoffentfernung zwischen 10.500 BV und 22.500 BV. Während dieses Zeitraums wurden die GAK-Filter aufgrund andauerndem Mischwasserzufluss nahezu durchgehend mit der maximalen Filtergeschwindigkeit beaufschlagt, was zu einer geringeren EBCT von rd. 10 Minuten führt. Dadurch wird die Kontaktzeit zwischen dem gereinigten Abwasser und der granulierten Aktivkohle verringert. Geringere Kontaktzeit führt in der Regel zu geringeren prozentualen Spurenstoffentfernungen. Neben der geringen Kontaktzeit ist die geringe Spurenstoffentfernung während dieses Zeitraums auf die Verdünnung des Abwassers mit Regenwasser zurückzuführen. Dadurch sind die Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf wesentlich geringer als während des Trockenwetterzeitraums. Die prozentuale Entfernung ist bei gleicher Ablaufqualität somit automatisch geringer. Während dieses Zeitraums wurde auch auf vielen anderen Kläranlagen in Baden-Württemberg aufgrund der Mischwasserzuflüsse eine geringere prozentuale Spurenstoffentfernung beobachtet.

In folgender Tabelle sind die mittleren Spurenstoffkonzentrationen und die gemittelten Spurenstoffentfernungen für die einzelnen analysierten Substanzen aufgeführt.

Tabelle 10: Mittelwerte der Spurenstoffanalysen

Parameter Mittelwerte in µg/l	Zulauf GAK n = 20	GAK 1 n = 18	Ablauf GAK 2 n = 20	GAK 3 n = 19
1H-Benzotriazol	2,63	0,20	0,15	0,20
Tolyltriazole	0,48	0,04	0,03	0,04
Metoprolol	0,17	0,02	0,02	0,03
Sulfamethoxazol	0,22	0,09	0,08	0,10
Gabapentin	0,96	0,53	0,48	0,62
Carbamazepin	0,19	0,04	0,04	0,05
Diclofenac	0,87	0,34	0,34	0,36
Irbesartan	0,27	0,17	0,17	0,17
Candesartan	0,95	0,66	0,80	0,87
Hydrochlorothiazid	0,98	0,11	0,07	0,09
Parameter Mittelwerte in %		Prozentuale Spurenstoffentfernung		
		GAK 1	GAK 2	GAK 3
1H-Benzotriazol		91,2	93,7	91,9
Tolyltriazole		89,0	91,5	89,4
Metoprolol		85,7	88,2	82,7
Sulfamethoxazol		51,7	52,0	49,8
Gabapentin		43,3	47,0	34,2
Carbamazepin		71,1	74,1	69,1
Diclofenac		59,4	60,5	58,8
Irbesartan		31,5	34,0	34,7
Candesartan		21,4	18,7	11,3
Hydrochlorothiazid		85,3	90,7	88,7
Mittelwert alle Substanzen		62,9	65,0	61,0
Mittelwert 7 BW-Subst.		73,3	76,1	73,6

Der GAK-Filter 2 weist für 8 von 10 Substanzen die geringfügig höchste prozentuale Spurenstoffentfernung auf. Jedoch sind die Abweichungen für alle Substanzen verhältnismäßig gering.

Für die 7 BW-Substanzen wird über den Versuchszeitraum eine mittlere Spurenstoffentfernung von 73,3 % für GAK-Filter 1, 76,1 % für GAK-Filter 2 und 73,6 % für GAK-Filter 3 erzielt. Der GAK-Filter ohne Fällmitteldosierung weist somit eine zwei bis drei Prozentpunkte höhere Spurenstoffentfernung auf als die GAK-Filter mit Fällmitteldosierung. Ob diese geringfügig höhere Spurenstoffentfernung tatsächlich auf die nicht vorhandene Fällmitteldosierung zurückzuführen ist, kann nur mit der großtechnischen Untersuchung nicht gesichert ausgesagt werden. Auch wenn alle Randbedingungen zwischen den GAK-Filtern konstant gehalten wurden und alle Einstellparameter gleich gewählt wurden, war aufgrund möglicher Störquellen (Probenahme, Proben transport, Analytik, Betriebsstörungen, ...) eine geringfügige Abweichung in den Ergebnissen erwartbar. Da allerdings die beiden GAK-Filter mit Fällmitteldosierung sehr nahe beieinander liegen, lässt sich zumindest ein sehr geringer Einfluss der Fällmitteldosierung auf die Spurenstoffentfernung vermuten.

In Baden-Württemberg müssen Kläranlagen mit einer 4. Reinigungsstufe zur Spurenstoffentfernung gewöhnlich eine prozentuale Spurenstoffentfernung (gemittelt über die 7 BW-Substanzen) von 80 % erreichen. Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Ergebnissen wird für die Berechnung der prozentualen Spurenstoffentfernung der Zulauf der Kläranlage herangezogen. Da diese Fragestellung im Zuge des Projekts nicht relevant war, wurde auf die Analyse des Kläranlagenzulaufs verzichtet. Aus Erfahrungen von anderen Kläranlagen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Kläranlage Emmingen-Liptingen im Mittel die 80 %-Entfernung erreicht hat.

4.4 GAK-Analysen

4.4.1 Ergebnisse vor und nach der labortechnischen Reaktivierung

Während der Versuche wurden 6 Probenahmen durchgeführt. Die Proben wurden nach Belgien zum GAK-Lieferanten gesandt und dort analysiert, labortechnisch reaktiviert und erneut analysiert. In folgender Tabelle sind die Daten der Probenahmen, die beprobten Filter und die durchgesetzten Filter aufgeführt.

Tabelle 11: Datum und durchgesetzte Bettvolumen der 6 Probenahmen

Probenahme	Datum	beprobte GAK-Filter	Bettvolumen ¹⁾
1	09.05.2023	2	2.215
2	11.07.2023	2, 3	5.482
3	19.10.2023	2, 3	9.989
4	14.02.2024	2, 3	19.186
5	28.05.2024	1, 2, 3	25.988
6	27.08.2024	1, 2, 3	31.483

1) Mittel aus GAK-Filter 1 bis 3

In folgender Tabelle sind die wesentlichen Analyseergebnisse vor und nach der labortechnischen Reaktivierung aufgeführt.

Tabelle 12: Ergebnisse der Kohleuntersuchung **vor** der labortechnischen Reaktivierung

Probe- nahme ¹⁾	Jodzahl (mg/g)			Asche (Gew.-%)			Schüttdichte (g/cm ³)		
	GAK 1	GAK 2	GAK 3	GAK 1	GAK 2	GAK 3	GAK 1	GAK 2	GAK 3
1	-	825	-	-	8	-	-	0,578	-
2	-	776	760	-	8	8	-	0,595	0,613
3	-	711	685	-	8	9	-	0,625	0,654
4	-	710	716	-	10	11	-	0,616	0,614
5	650	659	654	10	10	10	0,639	0,626	0,659
6	621	629	614	10	10	10	0,621	0,616	0,624

1) Daten der Probenahme aus Tabelle 11

Vergleicht man die Jodzahlen, den Aschegehalt und die Schüttdichten der Proben aus den verschiedenen Filtern, so kann vor der labortechnischen Reaktivierung nahezu kein Unterschied zwischen den GAK mit Fällmitteldosierung (GAK 1 und GAK 3) und der GAK ohne Fällmitteldosierung (GAK 2) festgestellt werden.

Tabelle 13: Ergebnisse der Kohleuntersuchung **nach** der labortechnischen Reaktivierung

Probe- nahme ¹⁾	Jodzahl (mg/g)			Asche (Gew.-%)			Schüttdichte (g/cm ³)		
	GAK 1	GAK 2	GAK 3	GAK 1	GAK 2	GAK 3	GAK 1	GAK 2	GAK 3
1	-	840-900	-	-	9	-	-	0,545-0,555	-
2	-	830-890	825-885	-	9	8	-	0,555-0,565	0,555-0,565
3	-	840-905	830-895	-	9	9	-	0,550-0,565	0,555-0,575
4	-	860-900	870-910	-	9	9-10	-	0,555-0,570	0,555-0,555
5	860-890	865-870	840-870	9	9	9	0,590-0,600	0,580-0,590	0,590-0,600
6	850-885	840-870	870-870	10	10	10	0,580-0,590	0,575-0,585	0,580-0,590

1) Daten der Probenahme aus Tabelle 11

Durch die Reaktivierung wurde bei allen Filtern eine deutliche Erhöhung der Jodzahl erzielt. Vergleicht man die Jodzahlen, den Aschegehalt und die Schüttdichten der Proben aus den verschiedenen Filtern nach der labortechnischen Reaktivierung, so kann nahezu kein Unterschied zwischen den GAK mit Fällmitteldosierung (GAK 1 und GAK 3) und der GAK ohne Fällmitteldosierung (GAK 2) festgestellt werden.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der Analyse von verschiedenen Elementen auf der GAK dargestellt.

Tabelle 14: Analyse von verschiedenen Elementen auf der GAK in ppm

Stoffe	GAK1						GAK2						GAK3					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Na					407	178	203	226	256	114	155	32		276	242	208	233	60
Mg					240	291	219	213	252	204	177	268		205	252	230	184	247
Al					1.364	1.416	1.399	1.438	1.550	1.327	1.150	1.472		1.302	1.534	1.366	1.065	1.249
Si					1.176	1.187	1.506	1.362	1.446	1.172	954	1.226		1.348	1.498	1.330	983	1.107
P					408	256	172	228	287	284	250	256		417	459	397	384	272
S					840	73	186	315	940	582	673	30		211	955	941	830	18
K					294	198	51	115	89	154	96	*		195	84	306	197	39
Ca					3.495	4.202	1.269	1.425	1.583	1.858	2.357	3.891		1.362	1.714	2.209	2.531	3.562
Ti					117	117	154	146	152	120	97	124		131	155	130	105	114
Mn					755	774	97	131	264	266	330	440		119	236	401	553	698
Fe					3.631	3.415	4.027	3.482	3.142	2.406	1.962	2.399		4.306	4.520	4.035	3.164	3.365
Cu					34	36	8	9	14	14	11	18		22	37	36	27	34
Zn					145	110	27	43	44	48	56	66		81	38	52	59	58
As					0,8	0,6	1,0	0,9	0,6	0,5	0,5	0,5		0,9	0,8	0,8	0,7	0,5
Ba					110	108	152	136	137	109	92	107		124	136	117	96	101

1) Daten der Probenahme aus Tabelle 11

Die höchsten Konzentrationen werden für Calcium, Silizium und Eisen festgestellt.

Vergleicht man die Konzentrationen der GAK mit Fällmittel (GAK 1 und 3) und der GAK ohne Fällmittel miteinander, so kann für Eisen, Kupfer und Mangan eine deutlich höhere Konzentration auf der GAK mit Fällmittel festgestellt werden. Für die anderen Substanzen lässt sich kein Unterschied ableiten. Nach Rücksprache mit dem Fällmittelhersteller können auch Mangan und Kupfer im Fällmittel enthalten sein. Diese Tatsache erklärt die höheren Konzentrationen dieser Substanzen in den mit Fällmittel beaufschlagten GAK.

Die thermische Reaktivierung von GAK in Gegenwart katalytischer Metalle kann zu einem Verlust an Mikroporen, die essenziell für die Adsorption organischer Spurenstoffe sind, führen. Alle Metalle, die sich auf GAK-Oberflächen ansammeln, können synergetisch zusammenwirken und die katalytische Gesamtaktivität erhöhen oder verringern (Lambert et al., 2002).

Nach Cannon et al. (1997) waren geringe Schwefelkonzentrationen (0,01 bis 0,03 Gew.-%) ausreichend, um die katalytische Wirkung zu hemmen. Da kohlebasierte Aktivkohleprodukte laut Cannon et al. (1997) natürlicherweise geringe Mengen an Schwefel enthalten, hatte eine Eisenbeladung von bis zu 2,5 Gew.-% keine signifikanten Auswirkungen auf die Reaktivierung und die resultierenden Aktivkohleeigenschaften.

Die Eisenbeladung lag bei allen Untersuchungen für alle GAK < 0,5 %. Der Schwefelgehalt war stark schwankend, aber zumeist lag die Konzentration > 0,01 %. Da die Jodzahl bei allen GAK-Filtern auch nach der Reaktivierung ähnlich hoch war, kann keine katalytische Wirkung festgestellt werden.

Die Höhe der Jodzahl ist jedoch nicht gleichzusetzen mit der erreichbaren prozentualen Spurenstoffentfernung. Daher wurden mit gemahlene und nicht aufgemahlene GAK-Proben vor und nach labortechnischer Reaktivierung labortechnische Rühr- bzw. Schüttelversuche durchgeführt.

4.4.2 Rührversuche der Aktivkohle

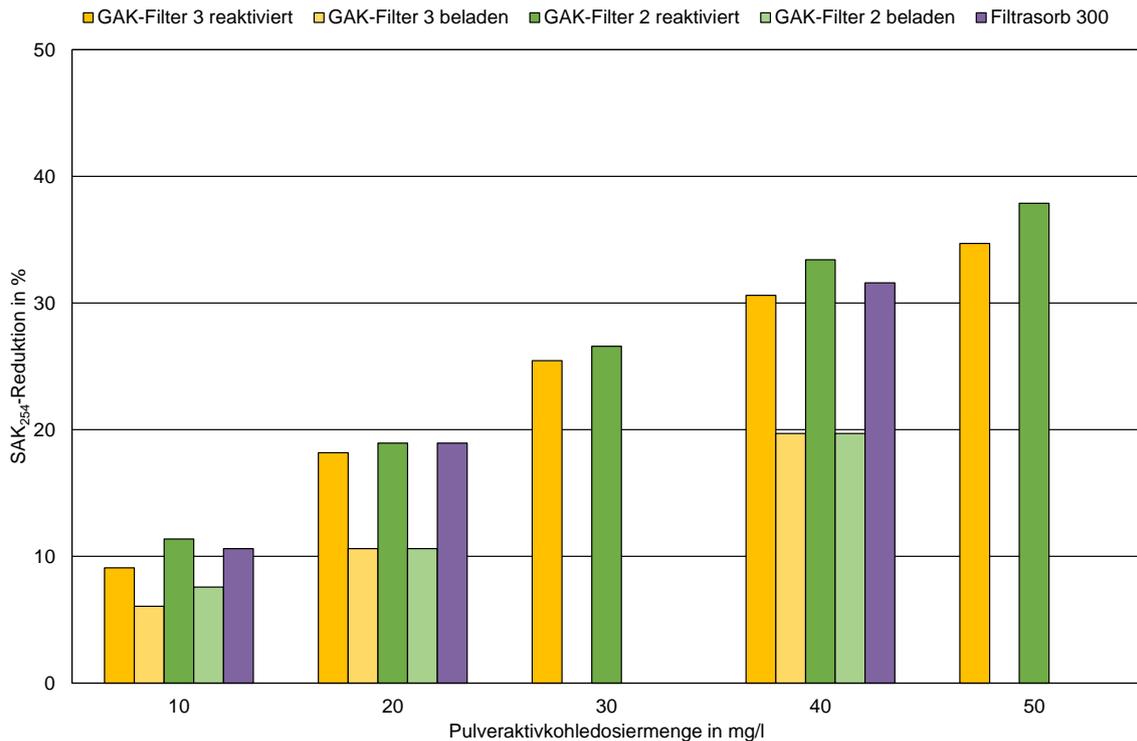
Für die Rührversuche wurde die GAK aus GAK-Filter 2 und GAK-Filter 3 (Probenahme 5 vom 28.05.2024) im beladenen Zustand und im reaktivierten Zustand zu PAK gemahlen. Zudem wurde eine frische GAK als Referenz verwendet, welche ebenso gemahlen wurde. Aus den getrockneten PAK-Proben wurden Stammlösungen angesetzt. Dazu wurde je 1 g PAK in 500 ml Wasser eingemischt. Aus dieser Stammlösung wurden für die Rührversuche Konzentrationen für verschiedene Dosierlösungen von in 500 ml Schottflaschen hergestellt. Für die reaktivierten Aktivkohlen wurden fünf Dosierlösungen zwischen 10 und 50 mg PAK/l angesetzt. Für die weiteren Aktivkohlen wurden drei Dosierlösungen (10, 20 und 40 mg PAK/l) angesetzt. Diese wurden über 24 Stunden mit Magnetrührern gerührt (Abbildung 33) und anschließend mit Membranfiltern (Porenweite 0,45 µm) filtriert. Aus der filtrierten Probe wurde der SAK₂₅₄ und die nach der neuen EU-Kommunalabwasserrichtlinie relevanten Spurenstoffe bestimmt. Die DOC-Bestimmung wurde verworfen, da diese unplausible Ergebnisse zeigte.

Der Rührversuch wurde am Institut für Siedlungswasserbau- Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart (ISWA) durch das KomS durchgeführt. Versuchsstart war 08.10.2024 um 09:45 Uhr und der Versuch endete 24 h später, am 09.10.2024 um 09:45 Uhr. Für die Versuche wurde das biologisch gereinigte Abwasser der Kläranlage Dagersheim-Darmsheim verwendet.



Abbildung 33: Versuchsaufbau der Rührversuche mit Pulveraktivkohle

In folgender Abbildung ist die SAK_{254} -Reduktion in Abhängigkeit der PAK-Dosiermenge für die verschiedenen Aktivkohlen aufgeführt.



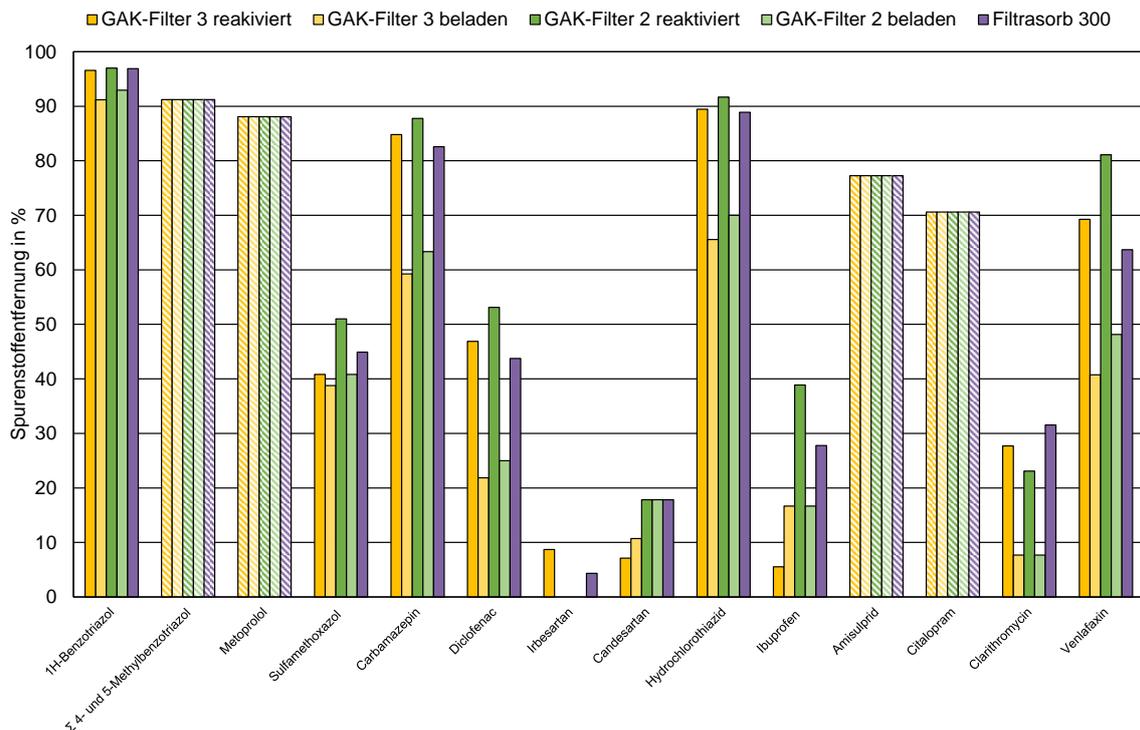
1) negative Entfernungen sind nicht dargestellt

Abbildung 34: SAK_{254} -Reduktion in Abhängigkeit der PAK-Dosiermenge

Je höher die PAK-Dosiermenge, desto höher die SAK_{254} -Reduktion. Sowohl für GAK-Filter 2 als auch für GAK-Filter 3 konnte die SAK_{254} -Reduktion durch die Reaktivierung deutlich gesteigert werden. Die frische Aktivkohle zeigt ähnlich hohe Reduktionen wie die reaktivierte GAK.

Mit der Aktivkohle aus GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) werden im beladenen wie auch reaktivierten Zustand um 2 %-Punkte höhere Reduktionen erzielt als mit der Aktivkohle aus GAK-Filter 3.

In folgendem Diagramm sind die bei einer Dosiermenge von 20 mg_{PAK/l} für die verschiedenen Aktivkohlen erzielten prozentualen Spurenstoffentfernungen dargestellt.



- 1) schraffierte Balken kennzeichnen eine Entfernung bis zu einem Wert < der Bestimmungsgrenze
- 2) negative Entfernungen sind nicht dargestellt

Abbildung 35: Spurenstoffentfernung im Schüttelversuch bei 20 mg_{PAK/l}

Die prozentualen Spurenstoffentfernungen sind für die reaktivierten Aktivkohlen deutlich höher als für die beladenen Aktivkohlen. Auffallend sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Substanzen. Für Carbamazepin, Diclofenac und Clarithromycin unterscheiden sich die erzielten prozentualen Spurenstoffentfernungen zwischen der reaktivierten und der beladenen Aktivkohle deutlich stärker als für die anderen Substanzen. Mit der frischen Aktivkohle werden ähnlich hohe prozentuale Spurenstoffentfernungen erreicht als mit den reaktivierten Aktivkohlen.

Mit der Aktivkohle aus GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) werden im beladenen wie auch reaktivierten Zustand im Mittel minimal höhere prozentuale Spurenstoffentfernungen erzielt als mit der Aktivkohle aus GAK-Filter 3. Im Anhang sind weitere Ergebnisse der Rührversuche aufgeführt.

4.4.3 Schüttelversuche der Aktivkohle

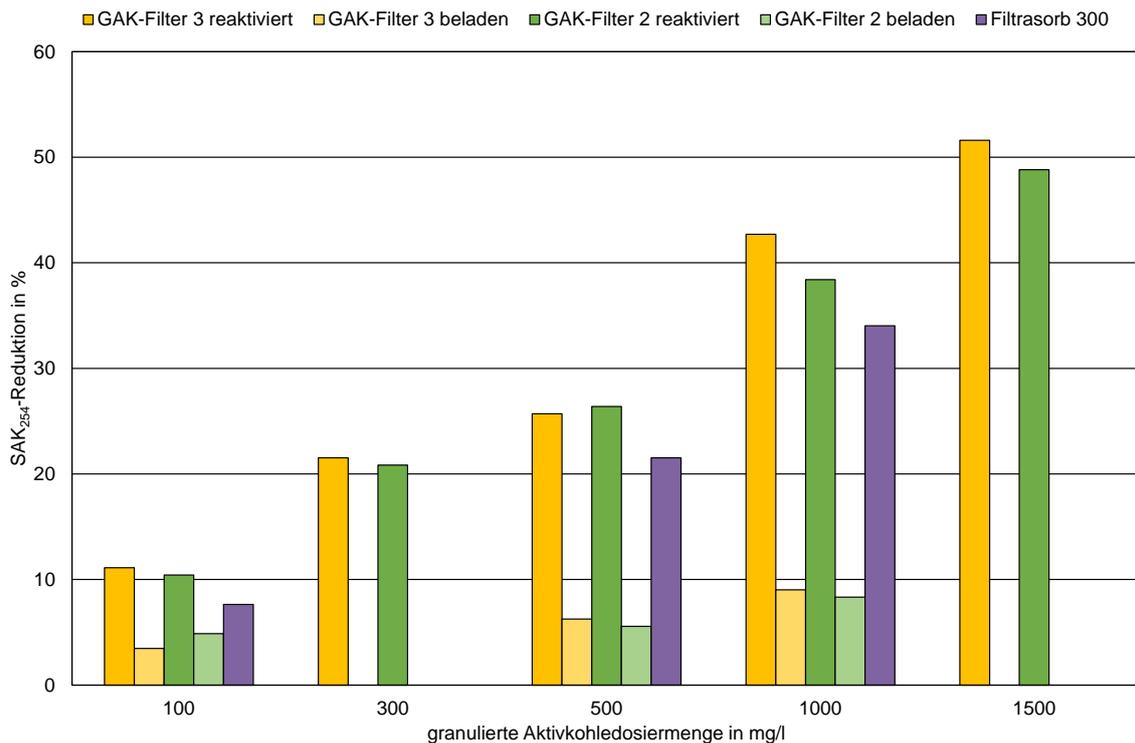
Die Schüttelversuche wurden ebenfalls mit der Aktivkohle aus GAK-Filter 2 und GAK-Filter 3 (Probenahme 5 vom 28.05.2024) im beladenen sowie im reaktivierten Zustand und mit einer frischen Referenzkohle gleichen Typs durchgeführt. Die Schüttelversuche wurden mit GAK durchgeführt. Für die reaktivierte Aktivkohle wurden fünf Dosierlösungen zwischen 0,1 und 1,5 g/l angesetzt. Für die weiteren Aktivkohlen wurden Dosierlösungen von 0,1, 0,5 und 1 g/l angesetzt. Die Proben wurden 48 Stunden lang geschüttelt (Abbildung 36) und anschließend analog zum Rührversuch filtriert und auf den SAK₂₅₄ den DOC und die nach der neuen EU-Kommunalabwasserrichtlinie relevanten Spurenstoffe analysiert.

Der Schüttelversuch wurde analog zum Rührversuch an der Universität Stuttgart durch das KomS durchgeführt. Der Versuch startete am 08.10.2024 um 10:00 Uhr und endete am 10.10.2024 um 10:00 Uhr. Der Versuch wurde ebenso mit dem biologisch gereinigten Abwasser der Kläranlage Dagersheim-Darmsheim durchgeführt.



Abbildung 36: Schüttelversuch mit granulierter Aktivkohle

In folgender Abbildung ist die SAK_{254} -Reduktion in Abhängigkeit der GAK-Dosiermenge für die verschiedenen Aktivkohlen aufgeführt.

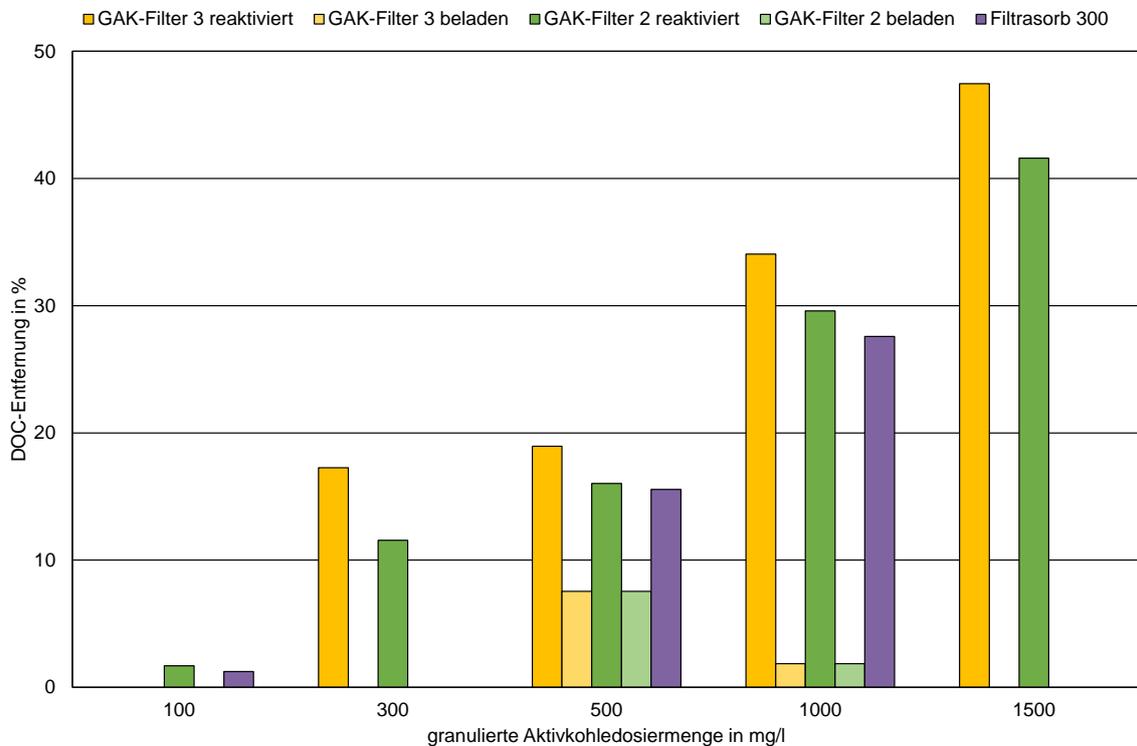


1) Negative Entfernungen sind nicht dargestellt

Abbildung 37: SAK_{254} -Reduktion in Abhängigkeit der GAK-Dosiermenge

Je höher die angesetzte GAK-Dosiermenge, desto höher die SAK_{254} -Reduktion. Sowohl für GAK-Filter 2 als auch für GAK-Filter 3 konnte die SAK_{254} -Reduktion durch die Reaktivierung deutlich gesteigert werden. Die frische GAK zeigt geringfügig geringere Reduktionen als die reaktivierte GAK.

Im Gegensatz zu den Rührversuchen werden bei den Schüttelversuchen mit der GAK aus GAK-Filter 3 (mit Fällmittel) im beladenen wie auch reaktivierten Zustand nahezu durchgehend etwas höhere prozentuale Reduktionen erzielt als mit der GAK aus GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel).

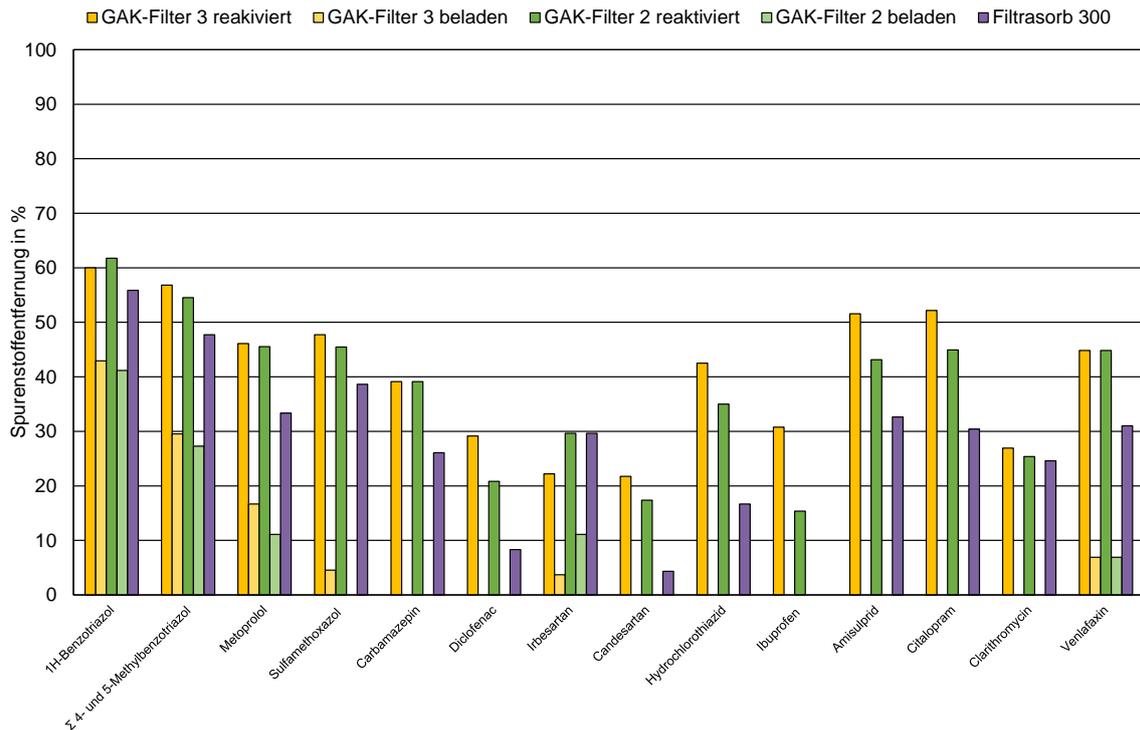


1) negative Entfernungen sind nicht dargestellt

Abbildung 38: DOC-Entfernung bei dem Schüttelversuch

Die DOC-Analysen bestätigen die SAK₂₅₄-Analysen. Je höher die angesetzte GAK-Dosiermenge, desto höher die DOC-Entfernung. Die reaktivierte GAK zeigt noch bessere DOC-Entfernungen als die frische GAK. Mit der GAK aus GAK-Filter 3 (mit Fällmittel) werden im beladenen wie auch reaktivierten Zustand durchgehend höhere prozentuale Entfernungen erzielt als mit der GAK aus GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel).

In folgender Abbildung sind die prozentualen Spurenstoffentfernungen bei einer GAK-Dosiermenge von 0,5 g/l dargestellt.



1) negative Entfernungen sind nicht dargestellt

Abbildung 39: Spurenstoffentfernung im Schüttelversuch mit 0,5 g_{GAK}/l

Die prozentualen Spurenstoffentfernungen sind für die reaktivierten GAK deutlich höher als für die beladenen GAK. Mit der frischen Aktivkohle werden etwas geringere prozentuale Spurenstoffentfernungen erreicht als mit den reaktivierten Aktivkohlen. Auffallend sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Substanzen. Für die schlecht adsorbierbaren Substanzen Carbamazepin, Diclofenac, Candesartan, Hydrochlorothiazid, Ibuprofen, Amisulprid, Citalopram und Clarithromycin konnte mit der beladenen GAK keine Spurenstoffentfernung mehr erreicht werden.

Mit der Aktivkohle aus GAK-Filter 3 (mit Fällmittel) werden im beladenen wie auch reaktivierten Zustand für die meisten Substanzen minimal höhere prozentuale Spurenstoffentfernungen erzielt als mit der Aktivkohle aus GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel).

Im Anhang sind weitere Ergebnisse der Schüttelversuche aufgeführt.

4.4.4 Großtechnische Reaktivierung

Die Analyse der GAK-Proben sowie die labortechnische Reaktivierung wurde durch den Laborlieferanten durchgeführt. Nach Aussage des GAK-Lieferanten gibt es auf Basis der vorliegenden Ergebnisse keine Gründe, die gegen die Reaktivierung der mit oder ohne Fällmittel beaufschlagten GAK sprechen. Die Analyseergebnisse halten alle Anforderungen ein.

5 Zusammenfassung

In Baden-Württemberg und auch in vielen anderen Regionen Europas sollen auf zahlreichen Kläranlagen verschärfte Phosphorablaufkonzentrationen eingehalten werden. Verfahren zur Spurenstoffentfernung sind in der Regel mit einem Filter ausgestattet, daher sind hier Synergieeffekte möglich. Zum einen wird durch die zusätzliche Feststoffabtrennung im Filter partikulär gebundener Phosphor zurückgehalten. Zum anderen könnte gelöstes ortho-Phosphat durch Fällmitteldosierung vor dem Filter ausgefällt und zurückgehalten werden (Flockungsfiltration). Bislang war noch nicht hinreichend geklärt, wie sich eine Fällmitteldosierung direkt vor einen **GAK**-Filter auf dessen Spurenstoffentfernung auswirkt.

Zur Klärung dieser Fragestellung wurde zwischen April 2023 und September 2024 auf der Kläranlage Emmingen-Liptingen eine großtechnische Langzeituntersuchung durchgeführt. Vor zwei kontinuierliche GAK-Filter wurde kontinuierlich Fällmittel (Eisen(III)-chlorid) zur weitergehenden Phosphorelimination dosiert. Der β -Wert betrug über den ganzen Versuchszeitraum im Mittel $4,5 \text{ mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{PO}_4\text{-P}}$. Ein weiterer kontinuierlicher GAK-Filter wurden als Referenzfilter ohne Fällmittel betrieben. Alle anderen Randbedingungen (Zulaufmenge, Spülzyklus) wurden für alle drei GAK-Filter, soweit möglich, identisch gehalten. Über den gesamten Versuchszeitraum von 18 Monaten bzw. rd. 32.000 durchgesetzten Bettvolumen (m^3 Abwasser/ m^3 GAK) wurde der Zu- und die jeweiligen Filterabläufe umfassend mit 24 h-Mischproben auf Standardparameter und Spurenstoffe analysiert. Weiterhin wurden ca. alle drei Monate GAK-Proben aus mehreren Filtern genommen und im Labor vor sowie nach einer labortechnischen Reaktivierung untersucht. Aufgrund der Ergebnisse wurden gegen Versuchsende zusätzlich Rühr- und Schüttelversuche mit GAK-Proben vor und nach der labortechnischen Reaktivierung durchgeführt.

Mit der großtechnischen Langzeituntersuchung und den ergänzenden labortechnischen Untersuchungen sollten im Wesentlichen neue Erkenntnisse bzw. Antworten zu verschiedenen Fragestellungen gewonnen werden. Diese werden im Folgenden beantwortet.

- ***Hat die Fällmitteldosierung (Eisen(III)-chlorid) direkt vor einen GAK-Filter eine negative Auswirkung auf die adsorptive Spurenstoffentfernung?***

Während der Versuchsdauer wurden in der Regel monatlich 24 h-Mischproben des Zu- und Ablaufs der GAK-Filter auf Spurenstoffe analysiert. Insgesamt wurden 20 Spurenstoffanalysen durchgeführt. Analysiert wurde auf eine leicht veränderte kleine Liste des Kompetenzzentrums Spurenstoffe Baden-Württemberg. In der Liste sind die 7 Substanzen enthalten, welche in Baden-Württemberg zur Überwachung von Kläranlagen mit 4. Reinigungsstufen zur Spurenstoffentfernung herangezogen werden. Für die 7 BW-Substanzen wird über den Versuchszeitraum eine mittlere Spurenstoffentfernung von 73,3 % für GAK-Filter 1, 76,1 % für GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) und 73,6 % für GAK-Filter 3 erzielt. Unter Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen (Probenahme, Analytik, Filterblockade...) ist die festgestellte Abweichung in der Spurenstoffentfernung sowohl im Mittel als an den einzelnen Analysetagen zwischen den GAK-Filtern sehr gering.

In einem Schüttelversuch wurden GAK-Proben aus GAK-Filter 3 (mit Fällmittel) und GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) über 48 Stunden mit verschiedenen Dosierlösungen und Abwasser geschüttelt. Die Ergebnisse zeigen, dass die prozentuale Spurenstoffentfernung mit der Probe aus GAK-Filter 3 (mit Fällmittel) sogar minimal höhere prozentuale Spurenstoffentfernungen erzielt als mit GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel). In einem Rührversuch wiederum, für welchen die gleichen GAK-Proben aufgemahlen und über 24 Stunden bei verschiedenen Dosierlösungen gerührt wurde, wurden wiederum minimal höhere prozentuale Spurenstoffentfernungen mit der Aktivkohle aus GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) erzielt.

Die Ergebnisse des großtechnischen Langzeitversuchs als auch des Rühr- und Schüttelversuchs zeigen, dass ***die Fällmitteldosierung vor die GAK-Filtration keinen oder maximal einen sehr geringen Einfluss auf die erzielbare Spurenstoffentfernung*** zumindest der untersuchten Spurenstoffe hat.

- ***Hat die Fällmitteldosierung (Eisen(III)-chlorid) direkt vor einen GAK-Filter eine negative Auswirkung auf die sonstige Reinigungsleistung des Filters?***

Während des großtechnischen Langzeitversuchs wurde in den ersten vier Versuchsmonaten in der Regel 3x pro Woche, anschließend in der Regel wöchentlich 24 h-Mischproben auf Standardparameter untersucht. Im Zuge dieses Projekts war nicht die erreichbare prozentuale Entfernung relevant, sondern ob es Unterschiede zwischen den GAK-Filtern mit Fällmitteldosierung und dem Filter ohne Fällmitteldosierung gibt.

Wie erwartet konnten die Phosphorkonzentrationen ($\text{oPO}_4\text{-P}$, $P_{\text{ges,mf}}$ und P_{ges}) durch die Fällmitteldosierung erheblich reduziert werden. Durch eine starke Erhöhung der Fällmitteldosierung konnte auch die nach dem Erlass von Baden-Württemberg geforderte Anforderung von $0,2 \text{ mg/l } P_{\text{ges}}$ im Ablauf eingehalten werden (Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (2019)). Im GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) hingegen wurde keine Verringerung von $\text{oPO}_4\text{-P}$ oder $P_{\text{ges,mf}}$ beobachtet. P_{ges} wurde geringfügig durch den Feststoffrückhalt verringert.

Die CSB-, CSB_{mf}-Entfernungen und SAK₂₅₄ waren zu Versuchsbeginn höher und nahmen mit zunehmender Versuchsdauer ab. Die CSB- und CSB_{mf}-Konzentrationen und die SAK₂₅₄-Werte waren im Ablauf von GAK-Filter 2 im Mittel geringfügig höher als im Ablauf der anderen GAK-Filter. Dies ist auf das fehlende Fällmittel zurückzuführen. Durch das Fällmittel werden auch Huminstoffe entfernt, welche im SAK₂₅₄ und auch im CSB erfasst werden.

Die AFS-Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung bzw. im Zulauf zum GAK-Filter 2 waren im Mittel mit rd. $6,1 \text{ mg/l}$ recht gering. Durch die Fällmitteldosierung wurden die AFS-Konzentrationen, und damit die Feststoffbelastung auf GAK-Filter 1 und GAK-Filter 3 mehr als verdoppelt. Dies führte zu deutlich höheren AFS-Konzentrationen im Ablauf von GAK-Filter 1 mit im Mittel $4,5 \text{ mg/l}$ bzw. im Ablauf von GAK-Filter 3 ($3,8 \text{ mg/l}$). Im Ablauf von GAK-Filter 2 waren die AFS-Konzentrationen mit im Mittel $2,4 \text{ mg/l}$ entsprechend geringer. Diskontinuierliche GAK-Filter zeichnen sich in der Regel durch einen höheren Feststoffrückhalt aus als kontinuierliche GAK-Filter.

Durch die Fällmitteldosierung wird keine Verschlechterung, sondern sogar eine geringfügige Verbesserung der prozentualen Entfernung der Standardparameter CSB, CSB_{mf}, SAK₂₅₄ erreicht, welche insbesondere auf die Bindung von Huminstoffen am Fällmittel zurückgeführt werden kann. Durch die Fällmitteldosierung erhöht sich die Feststoffbeaufschlagung und damit die AFS-Konzentrationen im Ablauf des GAK-Filters.

- **Wird der Betrieb der kontinuierlichen GAK-Filter durch die Fällmitteldosierung wesentlich beeinflusst?**

Während der großtechnischen Langezeituntersuchung wurde durchgehend ein umfassendes Kontrollprogramm durchgeführt. Das Kontrollprogramm umfasste im Wesentlichen die Sichtkontrolle, das Erfassen der Sinkgeschwindigkeit, das Reinigen des Labyrinths und die Erfassung der GAK-Schichthöhe. Zusätzlich wurden in GAK-Filter 3 (mit Fällmittel) und GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) die Sinkgeschwindigkeit durch das Sand-Cycle System kontinuierlich erfasst und aufgezeichnet.

Durch das manuelle Erfassen der Sinkgeschwindigkeit und das Sand-Cycle System wurden Verblockungen bzw. ungleichmäßiges Durchströmen des GAK-Filterbetts im GAK-Filter mit und ohne Fällmitteldosierung festgestellt. Im GAK-Filter 2 war die Dauer und die Stärke der Störungen weniger ausgeprägt. Ursache hierfür ist die geringere Feststoffbeaufschlagung aufgrund der fehlenden Fällmitteldosierung. Generell sind kontinuierlich gespülte GAK-Filter anfälliger für hohe Feststoffbelastungen, was sich in Verblockungen des Filterbetts zeigen kann. Durch eine Erhöhung des Intervalls der Reinigung des Labyrinths konnten die Betriebsprobleme sowohl für den GAK-Filter 2 als auch für die GAK-Filter mit Fällmitteldosierung für die letzten acht Versuchsmonate vermieden werden.

Durch die Fällmitteldosierung und die daraus resultierende Erhöhung der Feststoffbelastung im Zulauf eines kontinuierlichen GAK-Filters erhöht sich die Anfälligkeit für Verblockungen im GAK-Filterbett. Das Eintreten von Verblockungen konnte nach 10 Monaten Versuchsbetrieb im großtechnischen Langzeitversuch durch einen erhöhten Betriebsaufwand verhindert werden. Weitere Einflüsse auf den Betrieb der GAK-Filter durch eine Fällmitteldosierung wurden nicht festgestellt.

- ***Hat die Fällmitteldosierung eine negative Auswirkung auf die Reaktivierbarkeit der beladenen granulierten Aktivkohle?***

Während des großtechnischen Langzeitversuchs wurden mehrere GAK-Proben aus den GAK-Filtern genommen und labortechnisch analysiert.

Durch die Reaktivierung wurde bei allen Filtern eine deutliche Erhöhung der Jodzahl erzielt. Vergleicht man die Jodzahlen, den Aschegehalt und die Schüttdichten der Proben aus den verschiedenen Filtern nach der labortechnischen Reaktivierung so kann nahezu kein Unterschied zwischen den GAK mit Fällmitteldosierung (GAK 1 und GAK 3) und der GAK ohne Fällmitteldosierung (GAK 2) festgestellt werden.

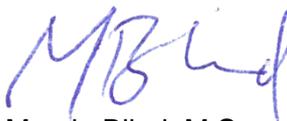
In einem Schüttelversuch wurden GAK-Proben aus GAK-Filter 3 (mit Fällmittel) und GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) nach der labortechnischen Reaktivierung über 48 Stunden mit verschiedenen Dosierlösungen und Abwasser geschüttelt. Tendenziell wurden mit der Probe aus GAK-Filter 3 (mit Fällmittel) sogar minimal höhere prozentuale Spurenstoffentfernungen erzielt als mit GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel). In einem Rührversuch wiederum, für welchen die gleichen GAK-Proben aufgemahlen und über 24 Stunden bei verschiedenen Dosierlösungen gerührt wurde, wurden wiederum minimal höhere prozentuale Spurenstoffentfernungen mit der Aktivkohle aus GAK-Filter 2 (ohne Fällmittel) erzielt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Fällmitteldosierung (Eisen(III)-chlorid) keinen negativen Effekt auf die Reaktivierbarkeit der beladenen granulierten Aktivkohle hat.

Aufgrund der im Zuge dieses Projekts gewonnenen Erkenntnisse, kann die Fällmitteldosierung, zumindest mit Eisen(III)-chlorid, vor einen GAK-Filter empfohlen werden. Weder wird die Spurenstoffentfernung signifikant beeinflusst, noch wird die Reaktivierbarkeit der GAK beeinträchtigt. Zu beachten ist die höhere Feststoffbeaufschlagung des GAK-Filters durch die Fällmitteldosierung, welche bei kontinuierlichen GAK-Filtern zu Verblockungen des Filterbetts führen könnte. Bei diskontinuierlichen GAK-Filtern kann der höheren Feststoffbelastung mit einer Anpassung des Spülintervalls begegnet werden.

Jedele und Partner GmbH


Dr.-Ing. Christian Locher


Marvin Blind, M.Sc.

6 Literatur

Blind, M., (2023) Auswirkungen der Fällmitteldosierung auf die Feststoff- und Phosphorentnahme in einem granulierten Aktivkohlefilter, Masterarbeit an der Universität Stuttgart, 2023

Bornemann, C., Hachenberg, M., Yüce, S., Herr, J., Jagemann, P., Lyko, S., ben-stöm, F., Montag, D., Platz, C., Wett, M., Biebersdorf, N., Kaub, M., Kolisch, G., Ostoff, T., Taudien, Y., Rolfs, T., Stepkes, H.: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle. Abschlussbericht. 2012.

Barjenbruch, M., Eler, C., & Steinke, M. (2003). Untersuchungen an Abwasserteichanlagen in Sachsen-Anhalt im Jahr 2003 (Investigation on wastewater lagoons in Saxony-Anhalt in 2003). Report for the Ministry of Environment Saxony-Anhalt.

Cannon, F.S., et al., Effect of iron and sulfur on thermal regeneration of GAC. Journal AWWA, 1997. **89**(11): p. 111-122.

Fritz, C. Aktivkohleadsorption im Kontext zur weitergehenden Abwasserbehandlung – Kombination von Phosphor- und Spurenstoffelimination, Bachelorarbeit an der HC Biberach, 2022

Lambert, S.D., G.S. Miguel, und N.J.D. Graham, Deleterious effects of inorganic compounds DURING THERMAL REGENERATION OF GAC: A Review. Journal AWWA, 2002. **94**(12): p. 109-119.

Locher, C.; Jedele, K.; Hertel, M.; Maurer P.; Steinmetz, H.: Einsatz granulierter Aktivkohle zur Entnahme von Mikroverunreinigungen in kontinuierlich arbeitenden Filtern. Abschlussbericht. 2015.

Locher, C.; Schilling, D.: Untersuchungen zur simultanen Anwendung von Pulveraktivkohle für die Elimination von Spurenstoffen. Abschlussbericht. 2016.

Locher, C.: Gezielte Untersuchungen zur Erfassung der biologischen Wirkung auf der granulierten Aktivkohle in Emmingen-Liptingen. Abschlussbericht des ersten Projektteils. 2016.

Locher, C.: Gezielte Untersuchungen zur Erfassung der biologischen Wirkung auf der granulierten Aktivkohle in Emmingen-Liptingen. Abschlussbericht des zweiten Projektteils. 2017.

Locher C.; Kugele A. Vergleichende Untersuchung von drei mit unterschiedlichen granulierten Aktivkohlen gefüllten GAK-Filtern, Abschlussbericht. 2021.

Thöle, D., Beier, M., Hölscher, I., Manig, N. (2018) 'Kurzzeitprognose', in: Palmowski, L., Pinnekamp, J.(eds.) Entwicklung und Integration innovativer Kläranlagen-technologien für den Transformationsprozess in Richtung Technikwende–E-Klär. Abschlussbericht zum gleichnamigen Forschungsprojekt. Aachen: RWTH Aachen

Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg. WRRL Handlungskonzept Abwasser Stufe 2 – Phosphorreduzierung auf kommunalen Kläranlagen. 2019.

Anhang

Spurenstoffanalysen des großtechnischen Langzeitversuchs

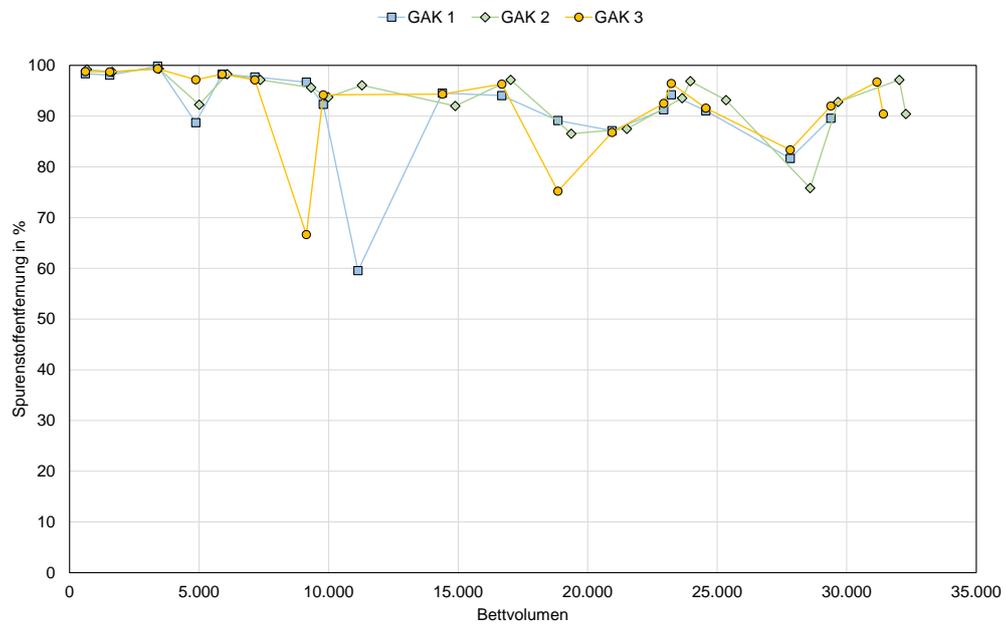


Abbildung A1: Benzotriazol-Messwerte

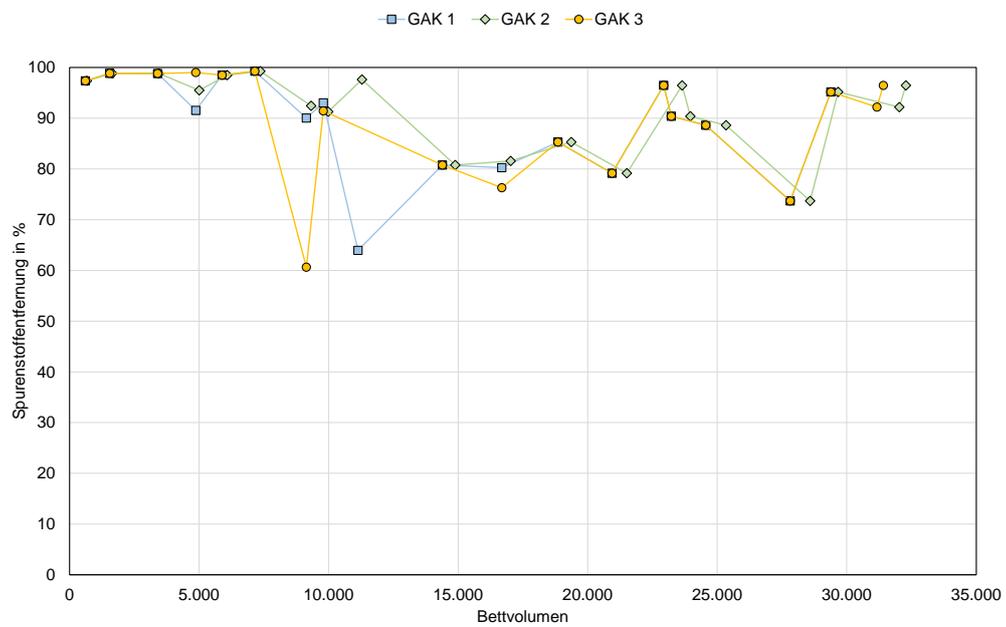


Abbildung A2: Tolytriazol-Messwerte

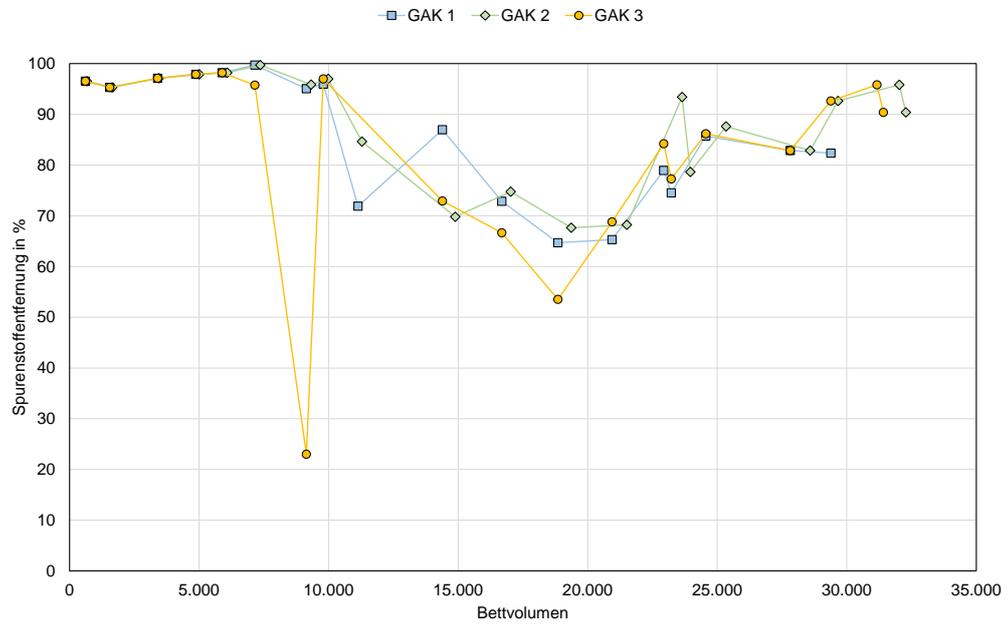


Abbildung A3: Metroprolol-Messwerte

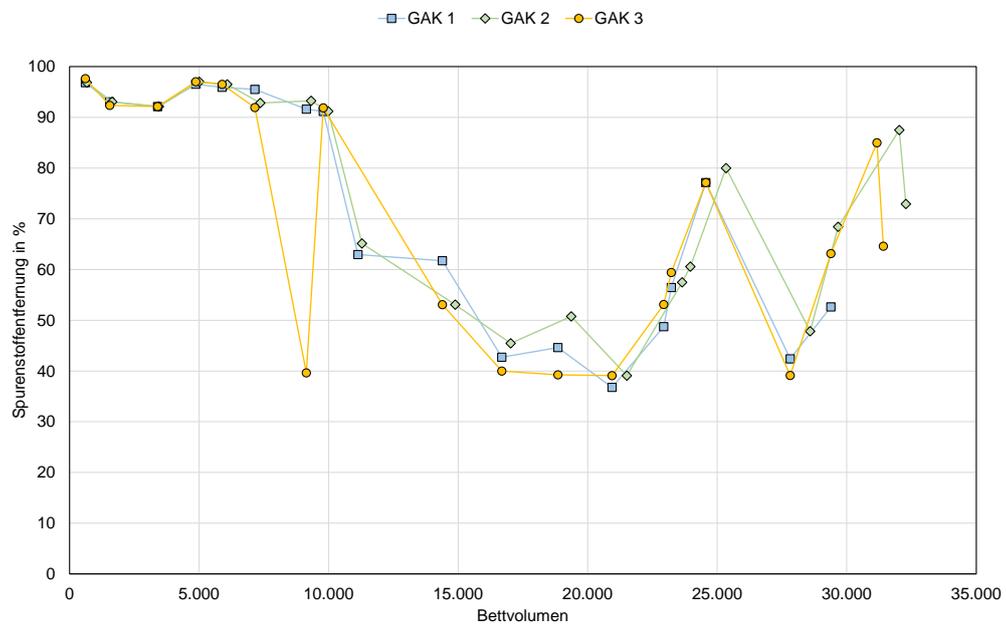


Abbildung A4: Carbamazepin-Messwerte

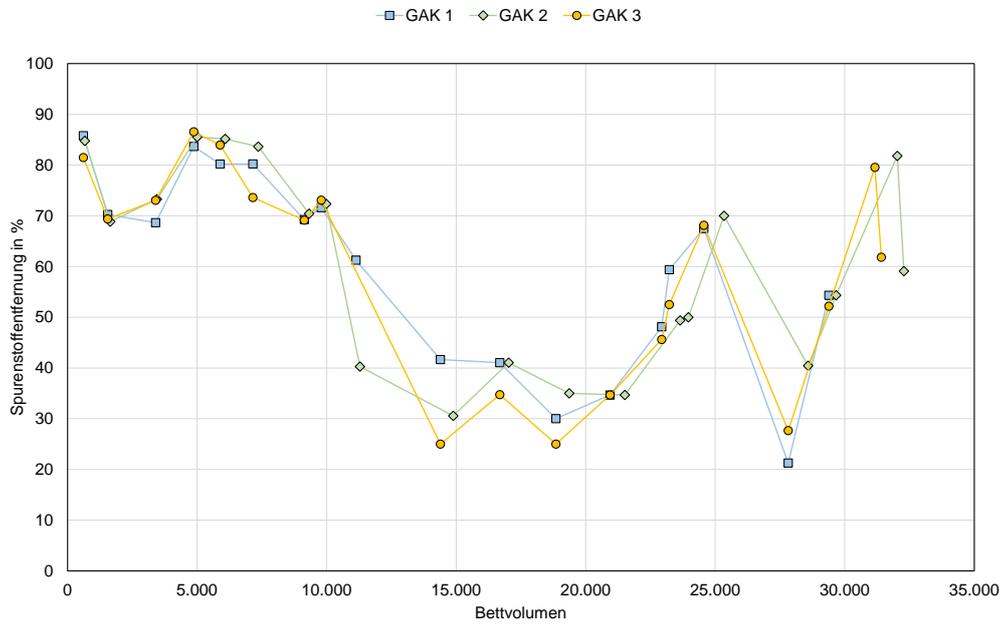


Abbildung A5: Diclofenac-Messwerte

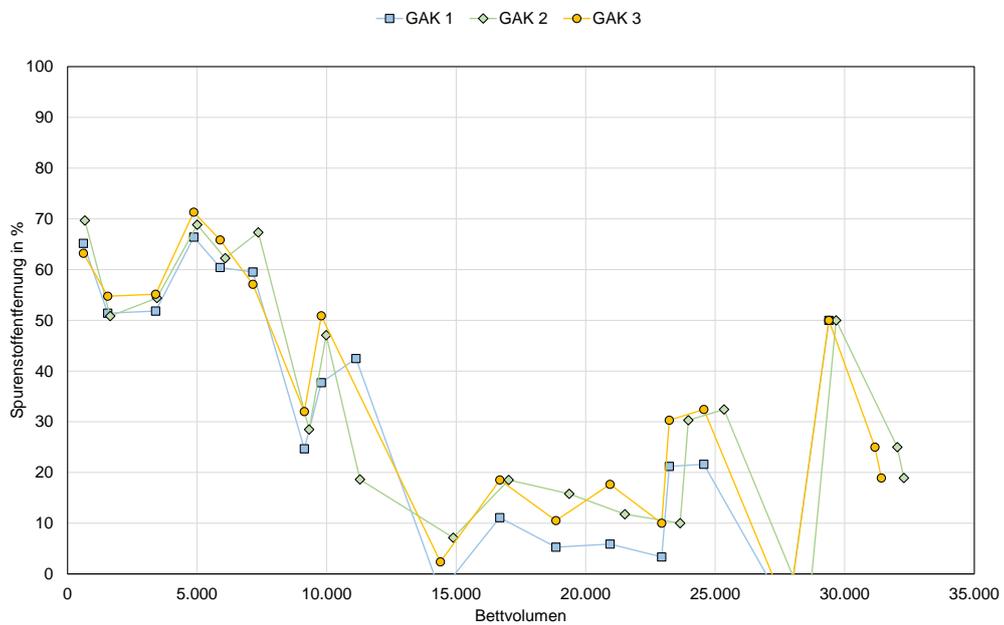


Abbildung A6: Irbesartan-Messwerte

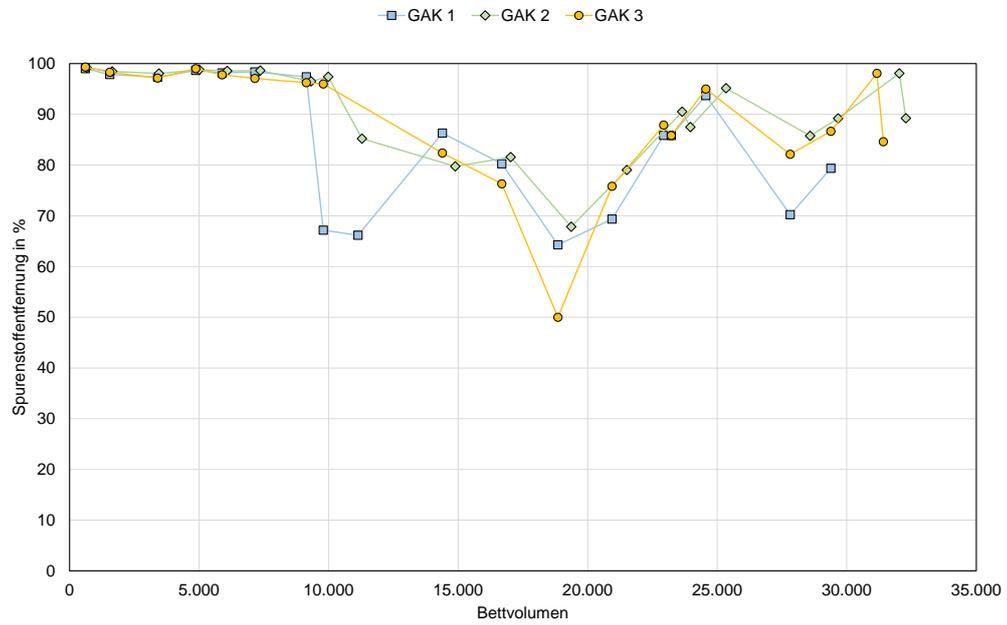


Abbildung A7: Hydrochlorothiazid-Messwerte

Spurenstoffergebnisse der Rühr- und Schüttelversuche

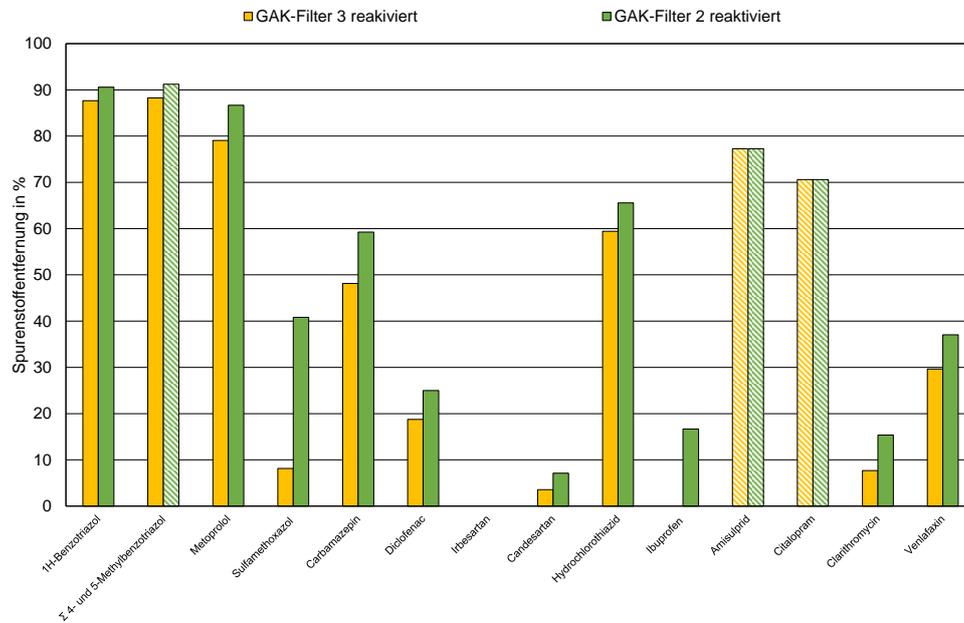


Abbildung A8: Rührversuch, 10 mg_{PAK}/l

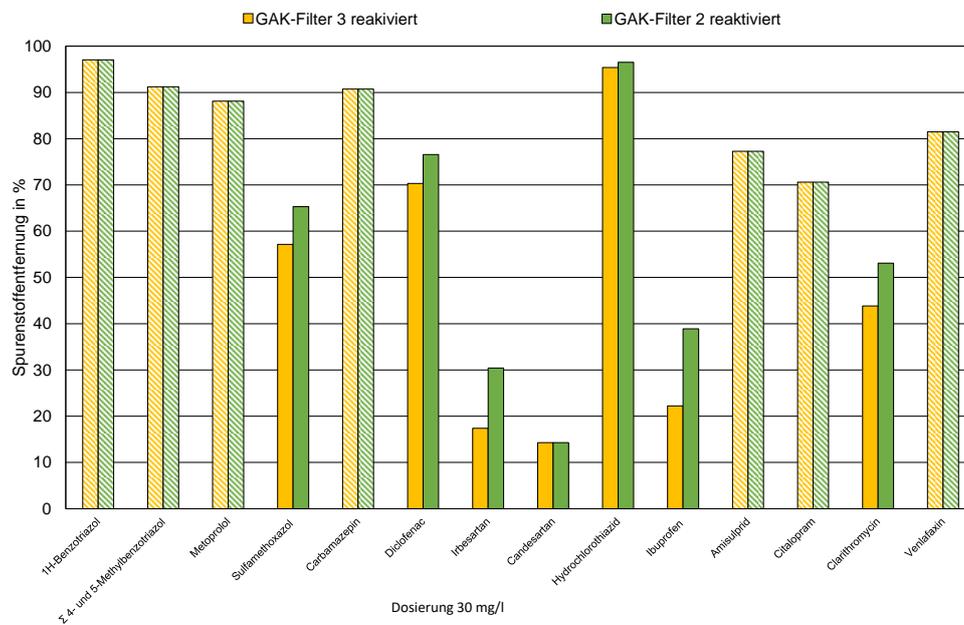


Abbildung A9: Rührversuch, 30 mg_{PAK}/l

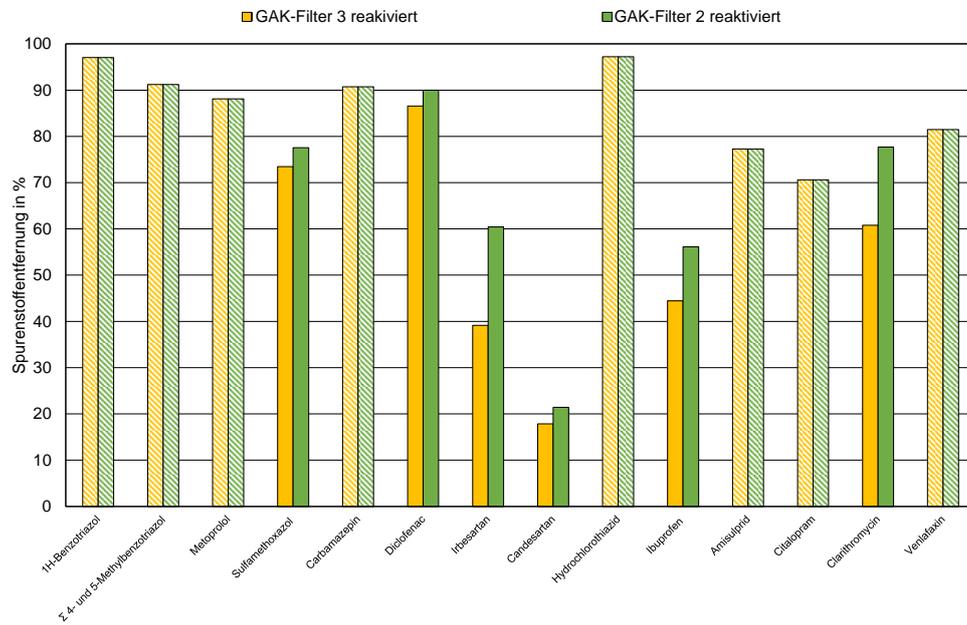


Abbildung A10: Rührversuch, 40 mg_{PAK}/l

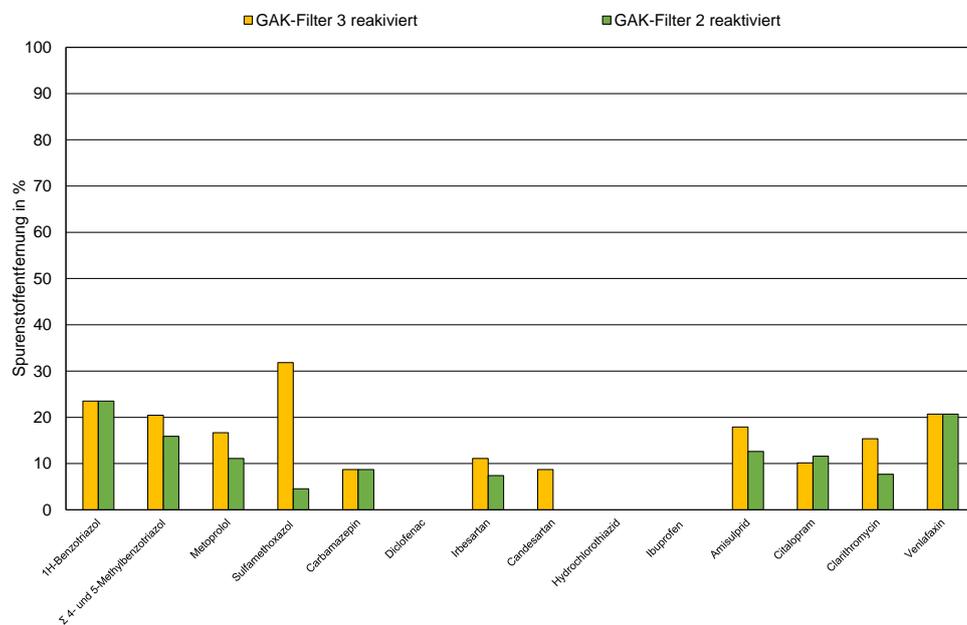


Abbildung A11: Schüttelversuch, 100 mg_{GAK}/l

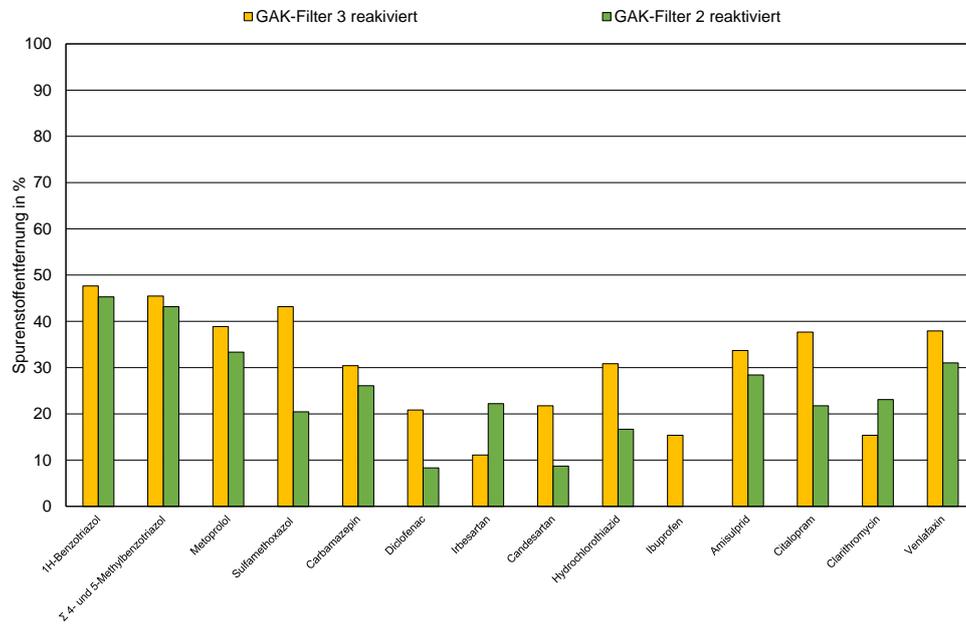


Abbildung A12: Schüttelversuch, 300 mg_{PAK}/l

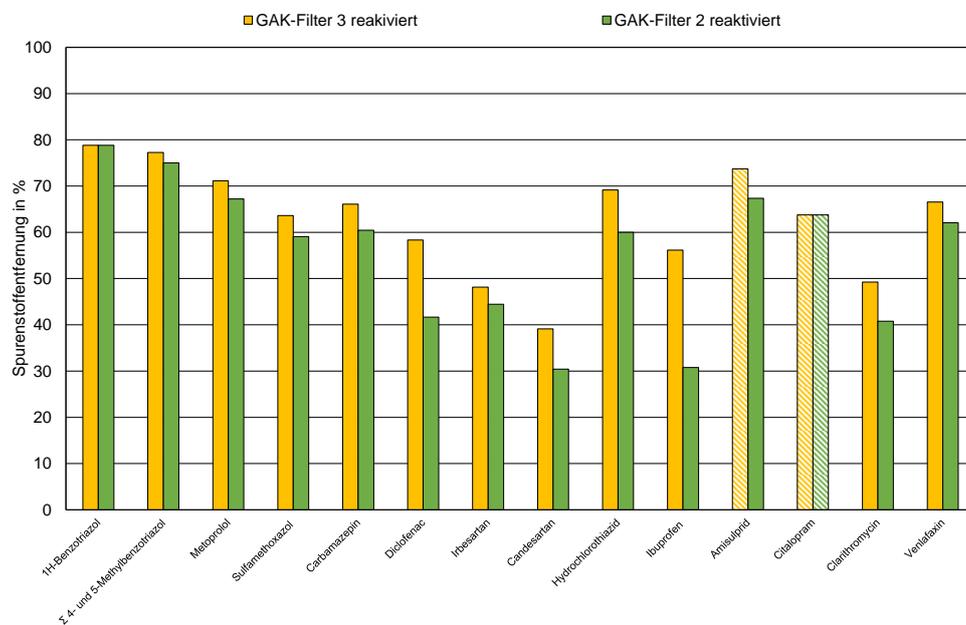


Abbildung A13: Schüttelversuch, 1.000 mg_{GAK}/l