

47

Schriftenreihe des Fachgebietes
Siedlungswasserwirtschaft

Universität Kassel

Ursula Telgmann

Elimination von Phosphor
mittels Flockungsfiltration und
Erweiterung des Verfahrens zur
parallelen Elimination von
organischen Mikroschadstoffen
in einem GAK-Filter



Kassel 2022

WASSER • ABWASSER • UMWELT

47

Schriftenreihe des Fachgebietes
Siedlungswasserwirtschaft

Universität Kassel

Ursula Telgmann

Elimination von Phosphor
mittels Flockungsfiltration und
Erweiterung des Verfahrens zur
parallelen Elimination von
organischen Mikroschadstoffen
in einem GAK-Filter

Kassel 2022

kassel
university 
press

WASSER • ABWASSER • UMWELT

Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft
der Universität Kassel

Herausgeber: Franz-Bernd Frechen, Kassel
Tobias Morck, Kassel

Vertrieb: kassel university press (kup)
Diagonale 10, 34127 Kassel
<https://kup.uni-kassel.de>

Band 47: **Elimination von Phosphor mittels Flockungsfiltration und
Erweiterung des Verfahrens zur parallelen Elimination
von organischen Mikroschadstoffen in einem GAK-Filter**
Ursula Telgmann

Dissertation am Fachbereich Bauingenieur- und Umweltingenieurwesen
der Universität Kassel (Dr.-Ing.).

Erster Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. F.-B. Frechen, Universität Kassel
Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Barjenbruch, TU Berlin

Disputation: 07. März 2022

Zugl.: Kassel, Univ., Diss. 2022


ISBN 978-3-7376-0962-3

DOI: <https://doi.org/10.17170/kobra-202205096154>

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über
<http://dnb.dnb.de> abrufbar.



Diese Veröffentlichung - ausgenommen Zitate und anderweitig gekennzeichnete Teile - ist unter
der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0
International (CC BY-SA 4.0: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>)
lizenziert.

 <https://orcid.org/0000-0002-3847-0206> (Ursula Telgmann)

© 2022, kassel university press, Kassel

<https://kup.uni-kassel.de>

Druck und Verarbeitung: Print Management Logistik Service, Kassel

Abstract

The discharge of phosphorus into natural waters is one of the main causes that impede the achievement of the „good ecological status“ of the European Water Framework Directive (WFD 2000) in many river catchments. Therefore, the requirements for numerous wastewater treatment plants are being increased. One of the technical options for an additional treatment is the installation of a rapid filter with flocculation.

Beside the removal of phosphorus, the increasing concentrations of micropollutants in receiving waters is a current subject. These pollutants e.g. pharmaceuticals and industrial chemicals are released from anthropogenic sources into domestic wastewater and thus transported to the effluent of treatment plants. They are considered problematic because they may harm the aquatic environment and the supply of drinking water. They can be removed by activated carbon processes.

The processes for phosphorus and for micropollutants elimination overlap if granular activated carbon (GAC) is used as filter bed material. Thus, the filter bed may be used for the removal of the precipitated and flocculated phosphorus and simultaneously for the adsorption of micropollutants. Adsorption takes place by diffusion of the molecules from the water bulk into the pores of the activated carbon.

This work presents the results of the examination of phosphorus removal in a filterbed of anthracite and sand in downflow mode. The feasibility of the process regarding the achievement of very low concentrations of total phosphorus was proven. The effective use of the filterbed was shown to be strongly dependent on the operation conditions which must be chosen with great consideration.

Subsequently the filter column was filled with activated carbons of different grain diameter. Removal of total phosphorus was also well achieved by flocculation and filtration. The elimination of micropollutants was only poor with a GAC of coarse grains, but in a filterbed of fine GAC good results compared to other studies were achieved.

The filtration process is mainly influenced by the load of suspended solids. On one side they must be impeded to reach the filter effluent, on the other hand the volume of the filter bed should be used as completely as possible. The suspended solids of a great number of filter cycles were calculated in terms of a surface load that included not only the suspended solids from the plant effluent, but also the flocs, that were formed through flocculation. The surface load permits an estimation of the filter run in dependence on the filter bed material.

No evidence was found of reduced adsorption efficiency caused by suspended solids, neither in composite samples nor in concentration profiles along the height of the filter bed. Beyond that, the concentration profiles showed that the filter bed was repeatedly mixed through the flushing so that the load of the filter bed with adsorbed micropollutants was redistributed each time.

The combination of the flocculation filtration process with the elimination of micropollutants in a filter bed of GAC may be the process of choice. The design of the filterbed has to be adjusted to the requirements. The installation of a measurement and control technology for an intelligent filter operation and monitoring of the effluent concentration is mandatory.

Kurzfassung

Der Eintrag von Phosphor aus Kläranlagen in Gewässer ist einer der Gründe, warum in Deutschland aktuell der „gute ökologische Zustand“ gemäß Europäischer Wasserrahmenrichtlinie (WRRL 2000) in vielen Flusseinzugsgebieten nicht erreicht wird. Im Ablauf zahlreicher kommunaler Anlagen werden deshalb zukünftig neue Anforderungen für Gesamt-Phosphor einzuhalten sein. Als zusätzliche Reinigungsstufe für sehr hohe Anforderungen wird eine Flockungsfiltration empfohlen.

Ein weiteres aktuelles Thema der Abwasserreinigung ist die Elimination von organischen Mikroschadstoffen. Es handelt sich um Substanzen wie z.B. pharmazeutische Wirkstoffe und Industriechemikalien aus anthropogenen Quellen, die über häusliches Abwasser in kommunale Kläranlagen und deren Abläufe gelangen. Ihr Eintrag in Gewässer ist problematisch, weil sie die aquatische Umwelt schädigen und die Trinkwassergewinnung beeinträchtigen können. Sie können durch Adsorption an Aktivkohle eliminiert werden.

Die Elimination von Phosphor und von organischen Mikroschadstoffen kann in einem Filter parallel stattfinden, wenn als Filterbettmaterial granuliert Aktivkohle (GAK) eingesetzt wird. Diese dient dann einerseits zum Rückhalt von Feststoffen. Gleichzeitig können organische Mikroschadstoffe aus der Wasserphase in die Poren der Aktivkohlekörner diffundieren und an deren inneren Oberfläche gebunden werden.

Für die vorliegende Arbeit wurden zunächst Untersuchungen zur Phosphorelimination mit einem abwärts durchströmten Filterbett aus Anthrazit und Sand durchgeführt. Die Eignung des Verfahrens im Hinblick auf sehr niedrige Ablaufkonzentrationen an Gesamt-Phosphor wurde nachgewiesen und wichtige Zusammenhänge zwischen den Betriebsbedingungen und einer effektiven Nutzung des Filterbetts aufgezeigt.

In weiteren Versuchsphasen wurde die Filtersäule nacheinander mit drei Aktivkohlen unterschiedlicher Körnung gefüllt. Auch diese Filterbetten waren geeignet, mittels Fällung und Flockung sehr niedrige Ablaufkonzentration an Gesamt-Phosphor zu erzielen. Die Elimination von Mikroschadstoffen war mit grober Aktivkohle nur sehr eingeschränkt möglich, mit einer feineren GAK wurde dagegen eine Elimination in einer Größenordnung erreicht, wie sie auch in anderen Untersuchungen gefunden wurde. Bei feiner GAK kam es allerdings zu einer Porenblockierung in der obersten Schicht.

Bei der technischen Umsetzung sowohl der Phosphorelimination als auch beim kombinierten Verfahren spielen die Feststoffe, mit denen das Filterbett belastet wird, eine wesentliche Rolle. Für eine Vielzahl von Filterzyklen wurde eine spezifische Oberflächenbelastung berechnet. Ihre Kenntnis erlaubt eine Abschätzung der erwartbaren Filterlaufzeit.

Eine Verschlechterung des Adsorptionsvorganges von Mikroschadstoffen durch Feststoffe, die in den Poren des Filterbetts zurückgehalten werden, wurde weder bei der Auswertung von Zyklus-Mischproben, noch in Konzentrationsprofilen gefunden. Die Konzentrationspro-

file zeigten darüber hinaus, dass durch die wiederkehrende Filterspülung eine Teildurchmischung über die Höhe des Filterbetts stattfand. Dadurch wurde die Beladung des Filterbetts mit den bereits adsorbierten Mikroschadstoffen nach jeder Spülung neu verteilt.

Die Kombination der Flockungsfiltration mit einer Elimination von organischen Mikroschadstoffen in einem GAK-Filter kann unter bestimmten Randbedingungen das Verfahren der Wahl sein. Dies erfordert eine wohlüberlegte Gestaltung des Filterbetts im Hinblick auf die Anforderungen. Darüber hinaus sind eine intelligente Mess- und Regeltechnik für die Betriebssteuerung und für die Kontrolle der Ablaufkonzentration unabdingbar, um den Betrieb an die aktuelle Belastung anzupassen und so das Filterbett optimal auszunutzen.

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Laborleiterin im Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft an der Universität Kassel. Im Rahmen eines Forschungs- und Entwicklungsprojektes hatte ich die Möglichkeit, die Thematik der Elimination von Phosphor und organischen Mikroschadstoffen in einem Flockungsfilter im Technikumsmaßstab über einen längeren Zeitraum intensiv zu bearbeiten. Die Verknüpfung von praktischen Untersuchungen und wissenschaftlichem Arbeiten war mir eine große Freude.

Während der gesamten Zeit, von Beginn bis zum Abschluss dieser Arbeit, habe ich fachliche, technische und analytische Unterstützung und vor allem eine positive Arbeitsatmosphäre durch Andrea Brandl und Monika Degenhardt erhalten. Ihr Engagement reicht bereits an den Anfang unserer Zusammenarbeit zurück und hat auch diesmal wesentlich zum Gelingen der Untersuchungen beigetragen. Vielen Dank!

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.-Dr.-Ing. Franz-Bernd Frechen für die uneingeschränkte Unterstützung, die ich für die Durchführung der Arbeit erhalten habe. Immer wieder haben interessante Diskussionen den Blick auf Details geschärft und Anregungen zu neuen Ideen geführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Barjenbruch danke ich für die Übernahme des Koreferats. Ich freue mich, dass er sich als Experte für die Abwasserfiltration dazu bereit erklärt hat.

Bei Jan Romaker bedanke ich mich für die Automatisierung der Versuchsanlage. Das wäre ohne seine Kenntnisse und seinen Einsatz in der relativ kurzen zur Verfügung stehenden Zeit bis zum Start der Untersuchungen nicht möglich gewesen.

David Herrman und Stephan Pohnert waren beim Aufbau und Umbau der Anlage immer zur Stelle. Dafür gilt ihnen ein großes Dankeschön.

Ohne die Unterstützung von KasselWasser wäre der Betrieb der Versuchsanlage nicht möglich gewesen. Ich bedanke ich mich herzlich bei den Mitarbeitern, stellvertretend möchte ich Wilhelm Schnitker und Uwe Neuschäfer nennen.

Ewa Borowska vom KIT, Engler-Bunte-Institut, danke ich für die Analytik der organischen Mikroschadstoffe. Gudrun Abbt-Braun, ebenfalls vom KIT, Engler-Bunte-Institut, hat Messungen mit dem LC-OCD ermöglicht. Dafür und für die Hilfe bei der Interpretation der Messergebnisse bedanke ich mich. Mein Blick auf das Wesen von Mikroschadstoffen und der organischen Kohlenstoffverbindungen hat sich erweitert!

Viele weitere Menschen haben mich ermutigt und mit ihrer Sympathie durch die Zeit getragen. Diese Erfahrung möchte ich nicht missen und nehme sie mit in die Zukunft.

Ursula Telgmann

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	ZIEL DER VORLIEGENDEN ARBEIT	3
2.1	Phosphorelimination in einem Flockungsfilter	3
2.2	Parallele Elimination von Phosphor und organischen Mikroschadstoffen in einem GAK-Filterbett	3
2.3	Fragestellungen und Ziel der vorliegenden Arbeit.....	4
3	PHOSPHOR IM BLICKPUNKT DES GEWÄSSERSCHUTZES	5
3.1	Phosphor und seine Verbindungen in Gewässern	5
3.2	Eutrophierung	8
3.3	Anforderungen zur Reduzierung der Phosphoreinträge in Fließgewässer auf Basis der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)	10
3.4	Phosphorbelastung und Feststoffcharakteristik im Ablauf konventioneller Kläranlagen.....	14
4	ELIMINATION VON PHOSPHOR IN EINEM RAUMFILTER MITTELS FLOCKUNGSFILTRATION	17
4.1	Allgemeines	17
4.2	Fällung und Flockung	18
4.3	Filtrationsprozess im abwärtsdurchströmten Raumfilter mit Überstauregelung	23
4.4	Filtermaterialien	26
4.5	Partikelrückhalt, Druckverlust und Filterlaufzeit	28
4.6	Spülung und Stratifikation	31
5	ORGANISCHE MIKROSCHADSTOFFE IN FLIEßGEWÄSSERN UND ABWÄSSERN.....	34
5.1	Definition und Belastungsquellen	34
5.2	Maßnahmen zur Reduzierung des Eintrags von organischen Mikroschadstoffen in Fließgewässer – Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) und Stakeholderprozess	35

6	ELIMINATION VON ORGANISCHEN MIKROSCHADSTOFFEN IN EINEM RAUMFILTER MITTELS GRANULIERTER AKTIVKOHLE	38
6.1	Abgrenzung des Verfahrens	38
6.2	Adsorption von organischen Verbindungen an Aktivkohle.....	40
6.3	Elimination von organischen Mikroschadstoffen in GAK-Filtern.....	52
6.4	Bewertung der Eliminationsleistung	55
7	GAK-FILTER ZUR PARALLELEN ELIMINATION VON PHOSPHOR UND ORGANISCHEN MIKROSCHADSTOFFEN	58
7.1	Erfahrungen zum Feststoff- und Phosphorrückhalt in GAK-Filtern	58
7.2	Erfahrungen zur Elimination von organischen Mikroschadstoffen in feststoffbelasteten GAK-Filtern.....	61
8	MATERIAL UND METHODEN	65
8.1	Durchgeführte Untersuchungen	65
8.2	Versuchsanlage	67
8.3	Filtersäule.....	68
8.4	Betrieb der Anlage.....	70
8.5	Automatisierung und Datenaufzeichnung.....	71
8.6	Probenahme und Analytik	72
9	ERGEBNISSE	78
9.1	Phosphor- und Feststoffelimination mittels Flockungsfiltration	78
9.1.1	Phosphorfractionen im Zulauf zur Versuchsanlage	78
9.1.2	Phosphorelimination im Anthrazit/Sand-Filter - Auswertung von Zyklus-Mischproben	80
9.1.3	Phosphorelimination in drei GAK-Filtern - Auswertung von Zyklus-Mischproben	87
9.1.4	Darstellung des Filtrationsprozesses anhand von 2-h-Ganglinien und Druckverlustprofilen	88
9.1.5	Bilanzierung der Feststoffentnahme	97
9.1.6	Einfluss von Art und Höhe der Feststoffbelastung auf den Filterbetrieb	100
9.1.6.1	Einfluss der Fällmitteldosierung auf den Druckverlust	100
9.1.6.2	Einfluss der Korngröße auf den Druckverlust	104
9.1.6.3	Einfluss der Feststoffbelastung auf die Filterlaufzeit	107

9.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Phosphor- und Feststoffelimination	112
9.3 Elimination von organischen Mikroschadstoffen	115
9.3.1 Konzentration der organischen Mikroschadstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage.....	115
9.3.2 Elimination organischer Mikroschadstoffe im Filter GAK 4x8 mesh/Sand (2,36 – 4,75 mm) in Versuchsphase III.....	117
9.3.2.1 Elimination des DOC – Verlauf von c/c_0 und Profile	117
9.3.2.2 Elimination organischer Mikroschadstoffe – Durchbruchkurven und Profile	119
9.3.3 Elimination organischer Mikroschadstoffe im Filterbett GAK 8x14 mesh (1,40 bis 2,36 mm) in Versuchsphase IV.....	124
9.3.3.1 Elimination des DOC – Durchbruchkurve und Profile	124
9.3.3.2 Elimination organischer Mikroschadstoffe - Durchbruchkurven	126
9.3.3.3 Elimination organischer Mikroschadstoffe – Konzentrationsprofile im feststoffbelasteten Filterbett	130
9.3.3.4 Elimination organischer Mikroschadstoffe – Verknüpfung von Adsorptionsisothermen mit Konzentrationsprofilen	133
9.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Elimination von DOC und organischen Mikroschadstoffen	140
10 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	145
10.1 Phosphorelimination in einem Flockungsfilter	145
10.2 Parallele Elimination von Phosphor und organischen Mikroschadstoffen in einem GAK-Filterbett	146
10.3 Ausblick	148
11 LITERATURVERZEICHNIS.....	150
12 ANHANG	169

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Phosphorkreislauf im Wasserkörper, Wechselwirkungen zwischen gelösten und ungelösten Phosphorverbindungen (Ludwig 2001); DOP: dissolved organic phosphorus, DIP: dissolved inorganic phosphorus, POP: particulate organic phosphorus, PIP: particulate inorganic phosphorus	7
Abbildung 2:	Belebtschlammflocken einer kommunalen Kläranlage in zwei Vergrößerungen (links: 200fach, rechts: 1000fach; Aufnahmen im Phasenkontrast).....	15
Abbildung 3:	Größenbereiche dispergierter Teilchen (DVGW 1987).....	16
Abbildung 4:	Anordnung des Flockungsfilters als letzte Reinigungsstufe einer Kläranlage	17
Abbildung 5:	Flockungsmechanismen bei Zugabe von Fe(III)-Salzen nach (Winzenbacher 2000); a) Adsorptions-Ladungsneutralisation, b) Einschchlussflockung	20
Abbildung 6:	Aufbau eines abwärts durchströmten Zweischichtfilters (aus DWA 2019)	24
Abbildung 7:	Partikeleinfangmechanismen (Vinten und Ny 1985);.....	29
Abbildung 8:	Druckdiagramm eines Anthrazit-Sand-Filterbetts zur Trinkwasseraufbereitung, in (Ives 2002).....	31
Abbildung 9:	Flocken, links: grau-braun zwischen den schwarzen Anthrazitkörnern und auf der Filterbettoberfläche, rechts: durch Eisen(III)chlorid gefärbte Flocken, ausgetragen während einer Wasserspülung (Foto aus (Kaya 2017))	32
Abbildung 10:	Verlauf von Freundlich-Isothermen mit unterschiedlichen Werten für die Parameter K und n, aus (Worch 2012)	44
Abbildung 11:	a) Transport im/am Aktivkohlekorn und Adsorption. Links: Stofftransport in der Grenzschicht. Rechts: Skizzierung von Transport durch Porendiffusion (D_L) und Oberflächendiffusion (D_s), in Anlehnung an (Jarvie et al. 2005); c_b = Konzentration im Wasserkörper, c_s = Konzentration Kornoberfläche b) Vergrößerung der Dicke der laminaren Grenzschicht durch Flocken	48
Abbildung 12:	Durchbrüche von Benzotriazol, Carbamazepin und Sulfamethoxazol in RSSCTs in Trinkwasser und Kläranlagenablauf in Abhängigkeit von den Bettvolumina (Zietzschmann et al. 2016)	51

Abbildung 13:	Durchbrüche von Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen an Methylorange (MeO) und Huminstoffen (Hum), nach (Zietzschmann et al. 2018).....	52
Abbildung 14:	Verschiebung der Massentransferzone (MTZ, Markierung als Farbverlauf) und des Konzentrationsprofils mit fortschreitender Belegung der Aktivkohle im Festbettreaktor; unten: Entwicklung der Durchbruchskurve	53
Abbildung 15:	Filterbettmaterialien, von links nach rechts: Anthrazit, Sand, GAK 8x30 mesh, GAK 4x8 mesh, GAK 8x14 mesh	65
Abbildung 16:	Übersicht über die Versuchsanlage, hier Anthrazit/Sand-Filterbett	68
Abbildung 17:	Filtersäule, Aufnahme während der Wasserspülung; Filterbett fluidisiert und angehoben	69
Abbildung 18:	Zusammensetzung des Ges-P im Zulauf zur Filteranlage ohne und mit Phosphat-Dosierung in Versuchsphase I (Mittelwerte).....	79
Abbildung 19:	Typischer Verlauf der o-PO ₄ -P-Konzentrationen im Filterbett; Dosierung von FeCl ₃ hinter der Probenahmestelle „Zulauf“	80
Abbildung 20:	Verlauf des Filterdrucks an der Drucksonde P1 (oberhalb des Filterbetts) und der Filtergeschwindigkeit in den Versuchsphasen la): Spülung alle 24 Stunden und lb): Auslöser für die Spülung: Druckverlust	82
Abbildung 21:	Verlauf des Filterdrucks an der Drucksonde P1 (oberhalb des Filterbetts) und der Filtergeschwindigkeit in den Versuchsphasen lc): Spülung alle 24 Stunden und ld): Auslöser für die Spülung: Druckverlust oder Trübung.....	82
Abbildung 22:	Verlauf der Ges-P-Konzentrationen in Zu- und Ablauf sowie der o-PO ₄ -P-Konzentrationen im Ablauf in den Versuchsphasen la) und lb), Zyklusmischproben	83
Abbildung 23:	Verlauf der Ges-P-Konzentrationen in Zu- und Ablauf sowie der o-PO ₄ -P-Konzentrationen im Ablauf in den Versuchsphasen lc) und ld), Zyklus-Mischproben	83
Abbildung 24:	Verlauf der AFS-Konzentrationen in Versuchsphase la) und lb) mit niedriger Fällmitteldosierung (rd. 0,6 mg/L Fe).....	85
Abbildung 25:	Verlauf der AFS-Konzentrationen in Versuchsphase lc) und ld) mit höherer Fällmitteldosierung (rd. 1,9 mg/L Fe)	85

Abbildung 26:	Ganglinien für Phosphor in Zulauf und Ablauf, gemittelt aus insgesamt zehn Filterzyklen der Versuchsphasen Ia) und Ib)	89
Abbildung 27:	Ermittlung der geeigneten Fällmitteldosierung: Ganglinien für Phosphor in zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Zugabe an Eisen(III)chlorid.....	90
Abbildung 28:	Ganglinien für Phosphor in Zulauf und Ablauf, links: gemittelt aus drei Filterzyklen in Versuchsphase Ic); rechts: gemittelt aus vier Filterzyklen der Versuchsphase Id).....	91
Abbildung 29:	Verlauf der Ges-P- und AFS-Konzentrationen in Zu- und Ablauf des Filters (oben) und Micheau-Diagramme (unten) in zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Ges-P-Zulaufkonzentration und entsprechend unterschiedlichen Fe-Dosierungen, Probenahme von 8 bis 8 Uhr; Pfeile markieren den Zeitpunkt, an dem jeweils nach 17 Stunden eine Spülung hätte erfolgen müssen	93
Abbildung 30:	Ansteigender Verlauf der Ges-P-Ablaufkonzentrationen in fünf Filterzyklen; rot markiert ist der Zeitpunkt, an dem jeder Zyklus zur Einhaltung der Mischkonzentration von 0,2 mg/L hätte beendet werden müssen; Legende: Trübung zu diesem Zeitpunkt	96
Abbildung 31:	Zusammenhang zwischen Trübung und AFS und Ges-P und Trübung; 166 Werte aus 2-h-Mischproben	97
Abbildung 32:	Charakterisierung der Feststoffbelastung und –elimination von zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Fe-Dosierung auf Grundlage von 2-h-Mischproben	98
Abbildung 33:	Abhängigkeit der Feststoffelimination von der Feststoffbelastung; Summenkurven von zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Fe-Dosierung	99
Abbildung 34:	Begrenzung der Feststoffentnahme pro m ³ Filterbett durch den Zielwert von 0,2 mg/L Ges-P in der Zyklus-Mischprobe: vier Ganglinien aus Versuchsphase Id), Filterzyklen beendet durch Erreichen des Limits für die Trübung (1,5 FNU)	100
Abbildung 35:	Verlauf des Druckverlusts am Ende eines Filterzyklus bei unterschiedlichen Fe-Dosierungen, links: Druckverlust am Ende der drei Filterzyklen bei Erreichen des jeweiligen Limits, rechts: berechneter spezifischer Druckverlust in mbar/m _{FB} bei Unterteilung des Filterbetts in vier Schichten (gestrichelte Linien), Berechnung s. Text.....	101

Abbildung 36:	Niederschlagsartige Feststoffe in einer Ablaufprobe der Filteranlage bei Dosierung von 2,7 mg/L Fe.....	102
Abbildung 37:	Einlagerungsverhalten in einem Anthrazit/Sand-Filter: zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Fe-Dosierung bei gleicher Filtergeschwindigkeit von 6 m/h; rot: 4 mg/L Fe, blau: 8 mg/L Fe (Metzger et al. 2011).....	103
Abbildung 38:	a) Verlauf des Druckverlusts am Ende von drei Filterzyklen in verschiedenen Filterbetten mit GAK; b) spezifischer Druckverlust in mbar/m _{FB} bei Unterteilung des Filterbetts in vier Schichten (gestrichelte Linien).....	104
Abbildung 39:	a) Verlauf des Druckverlusts am Ende von drei Filterzyklen im GAK 8x14 mesh-Filterbett bei unterschiedlicher Fe-Dosierung b) spezifischer Druckverlust in mbar/m _{FB} bei Unterteilung des Filterbetts in vier Schichten (gestrichelte Linien).....	105
Abbildung 40:	Sieblinie der GAK 8x14 mesh am Ende des Versuchsbetriebs.....	106
Abbildung 41:	Filterlaufzeiten in Abhängigkeit von der spezifischen AFS-Oberflächenbelastung; a) für vier Filterbetten b) vergrößerter Maßstab für GAK 8x30 mesh und 8x14 mesh.....	109
Abbildung 42:	Konzentrationsverhältnis c/c_0 für den DOC ab einem Betrieb von 9.488 m ³ /m ³ BV im GAK 4x8 mesh-Filterbett.....	117
Abbildung 43:	Verlauf von LC-OCD-Chromatogrammen über die Höhen 160 cm – 30 cm nach 19.208 m ³ /m ³	118
Abbildung 44:	Durchbruchskurven von Amidotrizoesäure (ATA), Benzotriazol (BTA) und 5-Methyl-1H-benzotriazol (MBT) im Filterbett GAK 4x8 mesh/Sand mit Interpolation für das Durchbruchkriterium $c/c_0 = 0,5$ für BTA und MBT.....	120
Abbildung 45:	Durchbruchskurven von Diclofenac (DCF), Carbamazepin (CBZ) und Sulfamethoxazol (SMX) im Filterbett GAK 4x8 mesh/Sand mit Interpolation für das Durchbruchkriterium $c/c_0 = 0,5$ für CBZ.....	121
Abbildung 46:	Konzentrationsverläufe der organischen Mikroschadstoffe in der GAK 4x8 mesh nach Bettvolumina von 1.900 m ³ /m ³ und 11.349 m ³ /m ³	123
Abbildung 47:	Durchbruchskurve des DOC im Filterbett GAK 8x14 mesh.....	124
Abbildung 48:	Profile des DOC über die Höhe des GAK-Filterbetts (8x14 mesh) mit steigenden Bettvolumina.....	125

Abbildung 49: Verlauf von LC-OCD-Chromatogrammen über die Höhen 160 cm
– 30 cm an zwei Messtagen 125

Abbildung 50: Durchbruchskurven der Mikroschadstoffe Amidotrizoesäure (ATA),
Benzotriazol (BTA) und 5-Methyl-1H-benzotriazol (MBT) im
Filterbett GAK 8x14 mesh mit Interpolation für das
Durchbruchskriterium $c/c_0 = 0,2$ für BTA..... 127

Abbildung 51: Durchbruchskurven der Mikroschadstoffe Diclofenac (DCF),
Carbamazepin (CBZ) und Sulfamethoxazol (SMX) im Filterbett
GAK 8x14 mesh mit Interpolation für die Durchbruchskriterien c/c_0
= 0,2 bzw. 0,5 127

Abbildung 52: NMR-Aufnahme von GAK-Körnern mit eingelagerten
Feststoffen/Flocken (Ranzinger 2021)..... 131

Abbildung 53: Konzentrationsprofile von Carbamazepin über die Höhe des
Filterbetts mit Angabe des spezifischen Druckverlusts in der
obersten und in den darunter liegenden Schichten 132

Abbildung 54: Adsorptionsisotherme für DOC mit GAK 8x14 mesh im
Schüttelversuch 134

Abbildung 55: Adsorptionsisothermen für Benzotriazol (BTA), 5-Methyl-1H-
benzotriazol (MBT) und Diclofenac (DCF) mit GAK 8x14 mesh im
Schüttelversuch 135

Abbildung 56: Konzentrationsprofile von Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol
und Diclofenac über die Höhe des Filterbetts mit steigenden
Bettvolumina; Punkt = Messwerte, gestrichelte Linie = berechneter
Verlauf 136

Abbildung 57: Ermittlung von k für Benzotriazol (BTA), 5-Methyl-1H-benzotriazol
(MBT) und Diclofenac (DCF) aus der Abnahme der Konzentration
in der 1. Schicht in acht verschiedenen Profilmessungen..... 138

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Methodenbezogene Unterscheidung der Phosphorverbindungen	8
Tabelle 2:	Bewertungsmerkmale für Oberflächengewässer und Grundwasser gemäß WRRL (UBA 2015).....	11
Tabelle 3:	Zukünftige Mindestanforderungen an häusliches und kommunales Abwasser bei Einleitung in Gewässer in Hessen (HMUKLV 2015b)	13
Tabelle 4:	Verfahrenstechnische Stufen des Flockungsprozesses (DVGW 1987), ergänzt	21
Tabelle 5:	Typische β -Werte bei der Flockungsfiltration zum Erreichen bestimmter Phosphor-Ablaufkonzentrationen	23
Tabelle 6:	Kennwerte für die zusätzliche Schlammproduktion bei der chemischen Phosphorfällung	23
Tabelle 7:	Verfahrensparameter für Betrieb und Leistung eines Raumfilters	25
Tabelle 8:	Wichtige Kenndaten für das Material von Festbettfiltern	27
Tabelle 9:	Vorgeschlagene UQN und Jahresmittelwerte an 24 Messstellen für ausgewählte pharmazeutische Wirkstoffe der Überwachungsliste und für Diclofenac	36
Tabelle 10:	Einteilung der angewandten Hauptverfahren zur Mikroschadstoffelimination und Behandlungsverfahren (KomS.NRW 2016), erweitert.....	39
Tabelle 11:	Kennzahlen für die Eigenschaften von Aktivkohlen.....	42
Tabelle 12:	Potentielle Indikatorstoffe für die Prozesskontrolle und den Verfahrensvergleich für die Elimination von organischen Mikroschadstoffen	56
Tabelle 13:	Übliche Korngrößen, Feststoff- und Schüttdichte von GAK, Anthrazit und Sand (Edzwald 2011; Evers GmbH 2014).....	59
Tabelle 14:	Geeignete Körnung des GAK-Materials in Abhängigkeit von der AFS-Konzentration im Zulauf zur Filtration (nach Böhler et al. 2020).....	59
Tabelle 15:	Eingesetzte Filterbettmaterialien in den Versuchsphasen I bis IV	65
Tabelle 16:	Übersicht über geplante Versuchsbedingungen.....	67
Tabelle 17:	Abmessungen der Filtersäule.....	69
Tabelle 18:	Ablauf der Spülprogramme	70
Tabelle 19:	Gemessene Parameter und Methodik.....	73

Tabelle 20:	Methodeneinstellungen zur Analyse des LC-OCD	75
Tabelle 21:	Methodeneinstellungen zur Analyse der organischen Mikroschadstoffe.....	76
Tabelle 22:	Methodeneinstellungen zu den Schüttelversuchen	77
Tabelle 23:	Konzentrationen der Phosphorfraktionen im Zulauf zur Versuchsanlage, ermittelt aus Zyklus-Mischproben; für Part. P, Nicht fällb. P und AFS Werte aus allen Versuchsphasen, für Ges- P und o-PO ₄ -P unterschieden ohne/mit Dosierung.....	78
Tabelle 24:	Wesentliche Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Versuchsphasen (V.-Ph.) Ia) bis Id), (Zyklus-Mischproben), Filtration im Anthrazit/Sand-Filterbett, Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (STD)	86
Tabelle 25:	Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Versuchsphasen II, III und IV (Zyklus-Mischproben), Filtration über drei unterschiedliche GAK-Filterbetten, Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (STD).....	88
Tabelle 26:	AFS-Belastung „AFS zu“ und Filterlaufzeiten in anderen Studien mit GAK- und Anthrazit/Sand-Filterbetten.....	111
Tabelle 27:	Konzentrationen organischer Mikroschadstoffe in den Abläufen kommunaler Kläranlagen, Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (STD) oder Maxima (*), alle Werte in µg/L ..	116
Tabelle 28:	Vergleich der Ergebnisse aus Versuchsphase III mit Ergebnissen aus Studien mit GAK-Korndurchmessern ≥ 2,0 mm. Durchgesetzte Bettvolumina in m ³ /m ³ bis zum Erreichen der Durchbruchskriterien c/c ₀ = 0,2 und c/c ₀ = 0,5.....	122
Tabelle 29:	Vergleich der durchgesetzten Bettvolumina in Filterbetten mit GAK < 2 mm und einer EBCT > 10 Minuten. Durchbruchskriterien c/c ₀ für DOC = 0,8, für vier organische Mikroschadstoffe = 0,2 und 0,5.....	129
Tabelle 30:	Vergleich der durchgesetzten Bettvolumina in Filterbetten mit einer feinen Korngröße bis 2,5 mm und einer EBCT > 10 Minuten	142
Tabelle 31:	Produktdaten der Filterbettmaterialien.....	169
Tabelle 32:	Stoffeigenschaften der sechs untersuchten organischen Mikroschadstoff.....	170

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
Al	Aluminium
BAC	Biological Activated Carbon
BTA	Benzotriazol
BV	Bettvolumen
CBZ	Carbamazepin
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DCF	Diclofenac
DIP	Dissolved Inorganic Phosphorus
DOC	Dissolved Organic Carbon
DOP	Dissolved Organic Phosphorus
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall
EBCT	Empty Bed Contact Time (Leerbettkontaktzeit)
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
FB	Filterbett
Fe	Eisen
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid
FZ	Filterzyklus
GAK	Granulierte Aktivkohle
Ges-P	Gesamt-Phosphor
GK	Größenklasse
k.A.	Keine Angabe
LAWA	Landesarbeitsgemeinschaft Wasser
MBT	5-Methyl-1H-benzotriazol
Me	Metall
mesh	mesh-No., US-Standardmaß für die Korngröße
MTZ	Massentransferzone
Nicht fällb. P	Nicht fällbarer Phosphor
NMR	Kernresonanzspektroskopie
o-PO ₄ -P	ortho-Phosphat-Phosphor

Abkürzung	Erläuterung
P	Phosphor
PAK	Pulveraktivkohle
Part. P	Partikulärer Phosphor
PIP	Particulate Inorganic Phosphorus
POP	Particulate Organic Phosphorus
RSSCT	Rapid Small Scale Column Test
SMX	Sulfamethoxazol
STD	Standardabweichung
UQN	Umweltqualitätsnorm
WRRL	Europäische Wasserrahmenrichtlinie

Symbol- und Formelzeichen und ihre Bedeutung

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$B_{R,AFS}$	$kg_{AFS}/(m^3_{FB} \cdot FZ)$	Feststoffraumbeladung pro Filterbett und Filterzyklus
BV	$m^3_{Abwasser}/m^3_{FB}$	Summe behandeltes Abwasser pro Filterbettvolumen
β -Wert	mol/mol	Verhältnis dosierten Fällmittels zu eliminiertem Phosphor
c	mg/L oder $\mu g/L$	Konzentration; Indizes im Text definiert
D	m^2/d	Diffusionskoeffizient; Indizes im Text definiert
d	mm	Korngröße; Indizes im Text definiert
δ	m	Dicke der laminaren Grenzschicht
ϵ_F	Verhältnis oder %	Porosität des Filterbetts
j	$g/(m^2 \cdot d)$	Flux
K	$(mg/g)/(mg/L)^n$	Freundlich Adsorptionskoeffizient
k_l	m/d	Stoffübergangskoeffizient
k	$kg/(L \cdot h)$	Proportionalitätsfaktor
n	-	Freundlich-Adsorptionskonstante
n_{FZ}	1/d	Zahl der Filterzyklen
Δp	mbar	Druckverlust
$\Delta p_{spezif.}$	mbar/ m_{FB}	Spezifischer Druckverlust, bezogen auf die Höhe des Filterbetts

Zeichen	Einheit	Bedeutung
Q	m ³ /h	Zufluss
q	mg/kg oder µg/kg	Beladung eines Adsorbens; Indizes im Text definiert
Re	-	Reynoldszahl
Sc	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
t _F	h	Filterlaufzeit; Dauer des Intervalls zwischen zwei Spülungen
u	-	Ungleichförmigkeitskoeffizient
v _F	m/h	Filtergeschwindigkeit

1 Einleitung

Der Schutz der aquatischen Umwelt vor dem Eintrag von Nährstoffen hat im Zuge der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie WRRL (European Commission 2000) zu neuen, hohen Anforderungen an die Einleitung von Abwässern aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer geführt. Für einen großer Anteil der Kläranlagen der Größenklasse 5 und in bestimmten Einzugsgebieten auch für die der Größenklasse 4 wird zukünftig ein Überwachungswert von 0,4 mg/L an Gesamt-Phosphor (Ges-P) in der 2-h-Mischprobe und eine Konzentration von 0,2 mg/L in der 24-h-Mischprobe als arithmetisches Monatsmittel einzuhalten sein (HMUKLV 2015b). Dieses Ziel kann in der Regel nicht durch Fällung und Sedimentation in einer Nachklärung erfüllt werden, weshalb eine weitere Reinigungsstufe vorzusehen sein wird. Zu diesem Zweck wird das Verfahren der Flockungsfiltration empfohlen.

Flockungsfilter zur Phosphorelimination haben sich bisher bei der Abwasserreinigung als abwärts durchströmte Zweischichtfilter mit Materialien wie z.B. Anthrazit und Sand bewährt. Der Erfolg der Flockungsfiltration zur Erzielung sehr niedriger Ges-P-Ablaufkonzentrationen beruht auf einer vollständigen Fällung und Flockung des gelöst vorliegenden ortho-Phosphats und dem Rückhalt der Feststoffe in den Poren des Filterbettmaterials. Der Filtrationsprozess wird mit einer Spülung beendet und beginnt nach Freispülung des Filterbetts neu.

Die Phosphorelimination in einem Flockungsfilter eröffnet gleichzeitig die Möglichkeit, dieses Verfahren mit einer sog. 4. Reinigungsstufe zu kombinieren. Diese Reinigungsstufe zielt auf die Elimination von organischen Mikroschadstoffen, die in sehr niedrigen Konzentrationen von 10^{-9} bis 10^{-6} g/L in der Umwelt auftreten. Es handelt sich z.B. um pharmazeutische Wirkstoffe, Pestizide oder Industriechemikalien anthropogenen Ursprungs. Sie sind nachgewiesenermaßen persistent und/oder toxisch für die aquatische Umwelt oder stehen dafür in Verdacht. In der vorliegenden Arbeit wird für diese Stoffe der Begriff „organische Mikroschadstoffe“ benutzt, um sie von natürlichen Spurenstoffen und anorganischen oder partikulären Schadstoffen abzugrenzen. Derzeit gibt es in Deutschland keine gesetzlichen Anforderungen an die Elimination dieser Stoffe, sie können aber in begründeten Fällen wie z.B. dem Schutz eines Gewässers, das zur Trinkwassergewinnung genutzt wird, in Zukunft auf Betreiber zukommen (BMU/UBA 2019).

Die Eliminationsprozesse für Phosphor und organische Mikroschadstoffe beruhen prinzipiell auf verschiedenen Mechanismen. Als favorisierte Verfahren zur Elimination der organischen Mikroschadstoffe gelten derzeit eine Oxidation mit Ozon oder eine Adsorption an Aktivkohle (KomS.NRW 2016). Zur Adsorption müssen die einzelnen Moleküle der Stoffe aus der Wasserphase bis in das Innere der Poren der Aktivkohle transportiert werden, wo sie aufgrund von Anziehungskräften auf Molekülebene adsorbiert werden. Nach und nach wird die innere Oberfläche der Aktivkohle belegt, bis keine Adsorptionsplätze mehr frei sind. Wird die Aktivkohle in granulierter Form (GAK) als Festbett eingesetzt, muss sie nach vollständiger Belegung ausgetauscht bzw. reaktiviert werden. Wird Pulveraktivkohle (PAK) verwendet, wird

diese kontinuierlich aus dem System ausgeschleust oder in einem konventionellen Raumfilter abfiltriert.

Eine Flockungfiltration in einem Filter mit granulierter Aktivkohle (GAK) bietet die Möglichkeit, sowohl Phosphor als auch organische Mikroschadstoffe im selben Reaktor zu eliminieren. Die Kombination beider Prozesse erfordert allerdings den besonderen Blick auf den Feststoffrückhalt. Während der Rückhalt von Feststoffen innerhalb der Poren des Filterbetts zur Einhaltung niedriger Phosphorkonzentrationen gewünscht ist, wird für GAK-Filter, die zur Adsorption eingesetzt werden, ein möglichst feststoffreies Abwasser im Zulauf empfohlen, vor allem, um den Filterbetrieb nicht zu beeinträchtigen. Ob und welche Auswirkungen die Feststoffbelastung auf den Adsorptionsprozess der Mikroschadstoffe hat, ist bisher nicht abschließend geklärt. Untersuchungen, in denen die Elimination von organischen Mikroschadstoffen aus Abwässern mit unterschiedlich hoher Feststoffbelastung verglichen wurde, zeigen widersprüchliche Ergebnisse.

Die vorliegende Arbeit ist thematisch in die Schwerpunkte „Phosphorelimination“ und „Parallele Elimination von Phosphor und organischen Mikroschadstoffen“ gegliedert. Nach Formulierung der Zielsetzung der Arbeit werden die theoretischen Hintergründe dargestellt. Die Gestaltung von Untersuchungen in einer halbtechnischen Versuchsanlage ist im Abschnitt „Material und Methoden“ beschrieben. Im Anschluss erfolgen die Darstellung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse. Abschließend werden die Ergebnisse und Schlussfolgerungen zu den beiden Themenschwerpunkten zusammengefasst und mit einem Ausblick abgeschlossen.

2 Ziel der vorliegenden Arbeit

2.1 Phosphorelimination in einem Flockungsfilter

Die Elimination von Phosphor aus dem Ablauf kommunaler Kläranlagen stellt im Hinblick auf die Einhaltung sehr niedriger Überwachungswerte eine Herausforderung dar. Mit der meist üblichen Fällung und anschließenden Sedimentation in einem Nachklärbecken ist eine Ablaufkonzentration von 0,2 mg/L für Ges-P nicht sicher einzuhalten. Für Anlagen der Größenklasse 5 gilt eine Flockungsfiltration als übliches Verfahren zur weitergehenden Elimination. Ausschlaggebend für den Erfolg der Flockungsfiltration ist neben einer Fällung des löslichen ortho-Phosphats vor allem ein weitgehender Rückhalt der Feststoffe, da bereits 4 mg/L AFS einer Ges-P-Konzentration von 0,2 mg/L entsprechen können (DWA 2019a). Die Ausführung der Flockungsfiltration in einem abwärts durchströmten Raumfilter ist dadurch gekennzeichnet, dass das Filterbett, meist bestehend aus Anthrazit und Sand, mehr und mehr mit Feststoffen beladen wird, bis ein festgelegtes Limit wie Zeit, Druckverlust, Trübung oder Ablaufkonzentration erreicht ist und eine Spülung ausgelöst wird. Sollen sehr niedrige Ges-P-Ablaufkonzentrationen eingehalten werden und will man gleichzeitig das Rückhaltepotenzial des Raumfilters weitgehend ausschöpfen, spielt die Auswahl und Festlegung dieses Limits eine große Rolle.

2.2 Parallele Elimination von Phosphor und organischen Mikroschadstoffen in einem GAK-Filterbett

Die Elimination von Phosphor in einem Flockungsfilter kann als Verfahren erweitert werden, wenn als Filterbettmaterial granuliert Aktivkohle (GAK) eingesetzt wird. GAK eignet sich, wie vielfach vor allem im Trinkwasserbereich nachgewiesen, zur Elimination von organischen Mikroschadstoffen. Dazu müssen diese Schadstoffe aus der Wasserphase in die Poren der Aktivkohle hinein transportiert und dort dauerhaft an die innere Oberfläche gebunden werden. Mit steigendem Durchsatz an Abwasser wird die Aktivkohle mehr und mehr mit Mikroschadstoffen belegt, so dass die Zulaufkonzentrationen immer weniger reduziert werden und die Effizienz mehr und mehr sinkt. Wird diese zu gering, muss die Aktivkohle ausgetauscht oder regeneriert werden.

Die Nutzung eines GAK-Filters zur Flockungsfiltration und damit parallelen Elimination von Feststoffen erscheint möglich, da es sich bei GAK um ein körniges Filterbettmaterial handelt. Allerdings werden dadurch verfahrensbedingt regelmäßige Spülungen erforderlich. Im Hinblick auf die Elimination von Mikroschadstoffen können diese zu einer Störung des Beladungsgradienten der GAK über die Filterbetthöhe führen. Der Zusammenhang zwischen Feststoffbelastung und der Gestaltung des GAK-Filters ist deshalb genauer zu untersuchen.

Möglicherweise wird auch der Vorgang der Adsorption durch den Rückhalt der Feststoffe in den Poren des Filterbetts beeinflusst. Ob und wie sich Feststoffe, die sich an der Oberfläche der GAK-Körner ablagern, auf den Übergang der Mikroschadstoffe in die Körner hinein auswirken, ist durch bisherige Untersuchungen nicht abschließend geklärt.

2.3 Fragestellungen und Ziel der vorliegenden Arbeit

Für beide Themen wurden im Vorfeld der Untersuchungen Fragestellungen formuliert, an denen sich die Gestaltung der Versuchsphasen und die spätere Auswertung der Ergebnisse orientierte:

- Lässt sich eine sehr niedrige Ablaufkonzentration an Gesamt-Phosphor bei möglichst hoher Ausnutzung des Filterbetts erreichen, und, falls ja, unter welchen Betriebsbedingungen?
- Können organische Mikroschadstoffe aus kommunalem Abwasser in Filterbetten aus granulierter Aktivkohle (GAK) bei gleichzeitigem Feststoffrückhalt eliminiert werden, und, falls ja, in welchem Umfang und unter welchen Randbedingungen?
- Lässt sich eine Beeinflussung der Adsorption von organischen Mikroschadstoffen durch die Porenbelegung mit Feststoffen im realen Filterbetrieb nachweisen?

Die gewonnenen Erkenntnisse hatten zum Ziel, Möglichkeiten und Grenzen der parallelen Elimination von Phosphor und organischen Mikroschadstoffen in einem GAK-Filterbett aufzuzeigen und konkrete Hinweise zur Gestaltung des Verfahrens zu geben.

In einer halbtechnischen Versuchsanlage wurde die Elimination von Phosphor bzw. von gleichzeitig Phosphor und organischen Mikroschadstoffen im Ablauf einer kommunalen Kläranlage untersucht. In vier Versuchsphasen mit unterschiedlichen Filteraufbauten wurden die Betriebseinstellungen mithilfe einer automatisierten Steuerung systematisch verändert. Relevante Betriebsdaten wurden kontinuierlich aufgezeichnet und Probenahmen in Zu- und Ablauf sowie in verschiedenen Höhen des Filterbetts durchgeführt.

3 Phosphor im Blickpunkt des Gewässerschutzes

3.1 Phosphor und seine Verbindungen in Gewässern

Das Element Phosphor kommt in der Natur in zahlreichen anorganischen und organischen Verbindungen vor. Phosphor steht mit der Ordnungszahl 15 im Periodensystem der Elemente, seine Elektronenkonfiguration mit fünf Außenelektronen in verschiedenen Orbitalen ermöglicht Verbindungen mit anderen Elementen in unterschiedlichen Oxidationsstufen sowohl in organischen als auch anorganischen Verbindungen. Phosphor ist aufgrund seiner Reaktivität nicht in elementarem Zustand in der Natur zu finden.

In der Erdkruste tritt Phosphor hauptsächlich im Mineral Apatit mit der Summenformel $\text{Ca}_5(\text{F,Cl,OH})(\text{PO}_4)_3$ auf. Die verschiedenen Apatite sind teils magmatischen, teils organogenen Ursprungs. Große Bedeutung unter den Apatitvorkommen hat das Phosphorit, ein Gemenge verschiedener Apatite, welches sich durch chemische Ausfällung oder biologische Anreicherung in marinen Sedimenten meist zusammen mit Kalk anreichert. Im Körper von Wirbeltieren ist Apatit als Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ wichtig, es ist Bestandteil z.B. von Knochen und Haaren und wird durch biomineralogische Umlagerungen gebildet.

Tertiäre Calciumphosphate wie die Apatite sind in Wasser generell schlecht löslich. Ihr Austrag aus Gesteinen durch Verwitterungsprozesse ist gering. Nur in sauren Grundwässern zeigt sich Apatit weniger stabil, da die Löslichkeit mit niedrigen pH-Werten zunimmt. Die tertiären Salze leiten sich von der wichtigsten Verbindung des Phosphors, der ortho-Phosphorsäure H_3PO_4 ab. In dieser hat der Phosphor die Oxidationsstufe +5. Die ortho-Phosphorsäure ist eine schwache, dreibasige Säure, die in drei Stufen dissoziiert. Bei einem pH-Wert zwischen 6 und 8, wie er in natürlichen Gewässern vorliegt, liegt die Säure als Gemisch von H_2PO_4^- - und HPO_4^{2-} -Ionen vor.

In Sedimenten finden sich Calcium-, Eisen- und Aluminiumphosphate, die unter aeroben Bedingungen fest gebunden sind. Unter reduzierenden Bedingungen kommt es zur Bildung von Eisen(II)-phosphat, was dann in Böden, aber z.B. auch in den Bereichen der Schlammfäulung in einer Kläranlage zu Vivianitausfällungen führen kann.

Phosphor ist deshalb in unbelasteten Gewässern praktisch nicht zu finden, in diese gelangt er durch anthropogene Belastungen. Hauptquellen sind diffuse Quellen wie die Landwirtschaft und Punktquellen wie Kläranlagenabläufe (DVWK 1993). Aus landwirtschaftlich genutzten Flächen werden Phosphate aus der Aufbringung von Düngemitteln und organischen Pestiziden ausgespült. Organisch gebundener Phosphor wird mit der Erosion von Böden über die Oberfläche in Gewässer gespült. Kläranlagenabläufe enthalten ortho-Phosphat, kondensierte Phosphate und synthetisch hergestellte organische Phosphorverbindungen sowie in Partikeln gebundenen organischen Phosphor. Kondensierte und synthetische organische Phosphorverbindungen werden als Korrosionsschutzmittel, Anti-Scaling-Mittel oder Härtestabilisatoren in zahlreichen verschiedenen Industriezweigen eingesetzt. Ein Teil dieser Verbindungen ist aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften wenig ab-

baubar und nur eingeschränkt adsorbierbar, so dass nicht unerhebliche Mengen in den Ablauf von Kläranlagen gelangen (Alder et al. 1996; Rott et al. 2016; Happel et al. 2018). Es handelt sich dabei um organische, lösliche Phosphorverbindungen aus der Gruppe der Phosphonate, die durch die sog. Phosphonogruppe ($-P(=O)(OH)_2$) charakterisiert sind und komplexe Derivate verschiedener Phosphonsäuren darstellen. Quartäre Phosphonate werden z.B. als Katalysatoren bei verschiedensten Produktionsprozessen eingesetzt und mittlerweile in Elbe und Rhein nachgewiesen (Brand et al. 2018). Neuere Untersuchungen zeigen eine hohe Anreicherung von Phosphonaten in Sedimenten (Rott 2019).

Phosphor ist in weiteren zahlreichen organischen Phosphorverbindungen wie Insektiziden enthalten, die über eine mehr oder weniger ausgeprägte Toxizität verfügen und als organische Mikroschadstoffe in Gewässern auftreten können. Nicht zuletzt muss auf Phosphorverbindungen verwiesen werden, die als Kampfmittel (z.B. Sarin) oder als Brandwaffe (weißer Phosphor) eingesetzt werden können.

In der belebten Welt ist Phosphor ein essentielles Element. Er ist neben Stickstoff in der aquatischen Umwelt notwendig für das Wachstum von Phytoplankton und Wasserpflanzen. Zahlreiche natürliche Verbindungen enthalten Phosphor, wie z.B. Proteine, Lipide, Polyphosphate und andere wichtige Bausteine der Zellen und des Stoffwechsels. Damit nimmt Phosphor eine zentrale Rolle beim Wachstum von Biomasse ein.

Ohne Phosphor sind zahlreiche biologische Vorgänge gehemmt. Bei der biologischen Abwasserreinigung ist immer auch ein Restanteil an Phosphat erwünscht, um die für die Nährstoff- und Schadstoffelimination nötige Belebtschlamm- oder Biofilmmasse aufbauen zu können.

Phosphor für die Produktion von Nahrungsmitteln nicht ersetzbar, und die prognostizierte Erschöpfung der weltweiten Phosphorvorräte stellt eine große Herausforderung für die Welt ernährung dar. Eingestuft als einer von 20 kritischen Rohstoffen soll sowohl der Bedarf an Phosphor reduziert, als auch die Möglichkeiten des Recyclings verstärkt werden (Holsten et al. 2016).

Auf der anderen Seite ist ein hohes Phosphorangebot im Sinne des Gewässerschutzes nicht erwünscht. Bei ausreichend Licht produzieren Algen mithilfe von Chlorophyll organische Substanz (Primärproduktion).

Das gut lösliche ortho-Phosphat gilt als die Phosphorverbindung, die von Algen und Pflanzen leicht aufgenommen und verwertet werden kann und wird deshalb als „pflanzenverfügbar“ bezeichnet. Allerdings kann auch aus anderen Phosphorverbindungen im Gewässer oder Sediment durch chemische oder biologische Vorgänge ortho-Phosphat entstehen. Zur Darstellung des Phosphorkreislaufs werden vier Fraktionen betrachtet:

- Ungelöste anorganische Phosphorverbindungen (PIP, particulate inorganic phosphorus): in Sedimenten, meist an Eisen, Aluminium und Calcium gebundene unlösliche Phosphate

- Ungelöste organische Phosphorverbindungen (POP, particulate organic phosphorus): in Organismen gebundene Zellbausteine, Speicherstoffe, Stoffwechselprodukte etc., an Oberflächen von Partikeln adsorbiert oder sedimentiert
- Gelöste anorganische Phosphorverbindungen (DIP, dissolved inorganic phosphorus): ortho-Phosphat und kondensierte Phosphate. Kondensierte Phosphate hydrolysieren mit der Zeit zu ortho-Phosphat
- Gelöste organische Phosphorverbindungen (DOP, dissolved organic phosphorus): anthropogen eingetragene Phosphonate und Pestizide und Abbauprodukte von Biomasse wie Ester, Lipide, Polysaccharide und Polyphosphate (Vogler 1966; Ludwig 2001; Ateeq 2016).

Abhängig von den jeweiligen Umgebungsbedingungen wie pH-Wert, O₂-Gehalt und Temperatur kommt es zu Veränderungen der Phosphorverbindungen. Phosphor ist in Gewässern in einen Kreislauf aus Aufnahme, Umwandlung, Freisetzung und Sedimentation eingebunden, wie er in Abbildung 1 dargestellt ist:

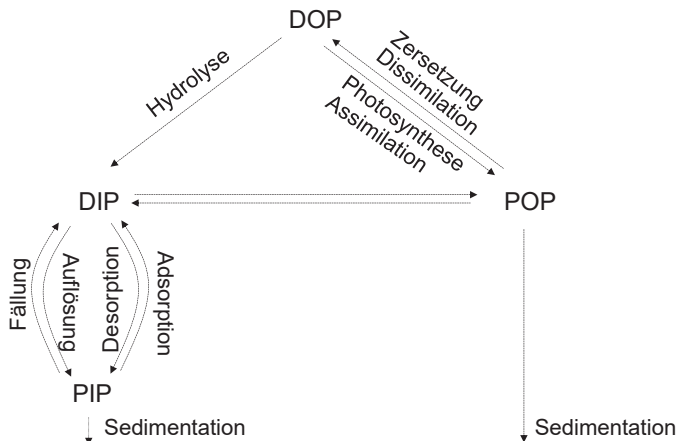


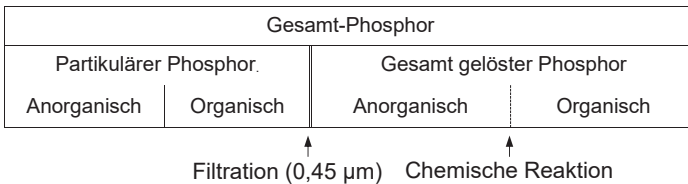
Abbildung 1: Phosphorkreislauf im Wasserkörper, Wechselwirkungen zwischen gelösten und ungelösten Phosphorverbindungen (Ludwig 2001); DOP: dissolved organic phosphorus, DIP: dissolved inorganic phosphorus, POP: particulate organic phosphorus, PIP: particulate inorganic phosphorus

Daraus folgt, dass ortho-Phosphat zwar einer der wichtigsten Parameter bei der Einschätzung des bioverfügbaren Phosphors ist, aber die Kenntnis des Gesamt-Phosphors nicht vernachlässigt werden darf (Venkiteshwaran et al. 2018). Bekannt ist z.B., dass Organismen

in Gewässern mit niedrigsten Phosphorgehalten komplexe Strategien zur Metabolisierung von organisch gebundenem Phosphor ausgebildet haben (Muñoz-Martín et al. 2014).

Analytisch werden die Phosphorfractionen in eine ungelöste, partikuläre (part. P) und eine gelöste Fraction unterschieden, da sich dies durch eine Filtration der Wasserprobe über eine definierte Porengröße (üblicherweise 0,45 µm) gut realisieren lässt. Weiterhin werden die gelösten Bestandteile im Hinblick auf ihr Reaktionsvermögen mit einer farbgebenden Substanz in „reaktiv“ und „nicht reaktiv“ unterschieden. Der gelöste reaktive Phosphor wird als ortho-Phosphat-Phosphor (o-PO₄-P) interpretiert, der gelöste nicht reaktive Phosphor wird organischen, nicht fällbaren Verbindungen zugeordnet. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Unterscheidungen der Phosphorfractionen, wobei die Verhältnisse der Flächen in etwa denen der Konzentrationen im Ablauf einer Nachklärung entsprechen. In (Böhler und Siegrist 2008) werden z.B. für die Phosphorfractionen im Ablauf Nachklärung Werte für den partikulären Phosphor von 0,25 mg/L, für den anorganischen gelösten Phosphor 0,15 mg/L und für den organischen gelösten Phosphor 0,10 mg/L angegeben.

Tabelle 1: Methodenbezogene Unterscheidung der Phosphorverbindungen



Die Bezeichnungen sind in der einschlägigen Literatur nicht immer identisch und systematisch gewählt. Üblich sind im englischsprachigen Raum neben den Bezeichnungen aus Abbildung 1 Begriffe wie z.B. bei (Maher et al. 2015), die die Fractionen ebenfalls methodenbezogen über eine Filtration und chemische Reaktion unterscheiden:

- Gesamt Phosphor – total Phosphorus TP
- Gesamt Phosphor anorganisch – total reactive Phosphorus tRP
- Gesamt gelöster Phosphor – soluble total phosphorus sTP
- Gelöster anorganischer Phosphor – soluble reactive phosphorus sRP
- Gelöster organischer Phosphor – soluble non-reactive phosphorus sNRP

3.2 Eutrophierung

Der Eintrag der Nährstoffe Phosphor und Stickstoff in Gewässer ist verbunden mit dem Wachstum an Phytoplankton und Makrophyten. Diese Veränderung von niedriger zu höherer Produktivität wird als Eutrophierung bezeichnet und im Zusammenhang mit den Belangen des Gewässerschutzes als negativ bewertet (Hilton et al. 2006). Folgeerscheinungen der gestiegenen Nährstoffversorgung sind:

- Wassertrübung im Gewässer
- tagesperiodische Schwankungen des Sauerstoffgehalts mit Übersättigung und deutliche Sauerstoffdefizite in den Morgenstunden
- Sauerstoffzehrung im Hypolimnion durch Abbau von Biomasse
- Remobilisierung von Eisen(II)-phosphaten
- Freisetzung von Sulfid und Nitrit
- Verkrautung durch höhere submerse und emerse Wasserpflanzen und Veralgung
- Starke Schwankungen beim pH-Wert
- Verschiebung der Arten

Neben einer akuten Schadstoffwirkung durch Sauerstoffmangel kann die Eutrophierung von Gewässern in den Bereichen Biodiversität, Trinkwasserschutz und beim Hochwasserschutz zu negativen Effekten führen. Ihre Vermeidung hat damit einen hohen Stellenwert beim Umwelt- und speziell beim Gewässerschutz.

Eutrophierung ist vor allem abhängig von folgenden Faktoren (Hilton et al. 2006; Mischke et al. 2011):

- der Aufenthaltszeit des Wassers bzw. der Fließgeschwindigkeit
- dem Nährstoffeintrag
- den Lichtverhältnissen

Eutrophierungsvorgänge in Seen unterscheiden sich von denen in Fließgewässern (Smith 2016). Während in Seen die Schichtung von Wasserzonen, die auch anaerob sein können, und die Austauschprozesse zwischen Sediment und der Wasserphase sehr bedeutsam sind, spielt in Fließgewässern die Fließgeschwindigkeit eine wesentliche Rolle. Diese kann sich in kurzer Zeit stark ändern und hat auf Transportvorgänge wie die Versorgung mit Nährstoffen und den Abtransport von Biomasse einen großen Einfluss. Dadurch kann sich die aktuelle Nährstoffsituation schnell ändern. Dennoch gehört in beiden Fällen die Kenntnis von Nährstoffkonzentrationen und Nährstofffrachten zu den wichtigsten Daten, die zu einer Einschätzung der Trophie führen (Hilton et al. 2006; Mischke et al. 2011; Destouni et al. 2017). Phosphor gilt hinsichtlich der Nährstoffe in Binnengewässern als der limitierende Faktor (Correll 1999; Muñoz-Martín et al. 2014; UBA 2015), wobei das sog Redfield-Verhältnis (Redfield. et al. 1963) vielfach als Bezugspunkt herangezogen wird. Redfield stellte aufgrund von Messungen in gut versorgten Algenkulturen fest, dass das atomare Verhältnis von Phosphor zu Stickstoff im Phytoplankton relativ fest definiert bei 1:16 mol/mol bzw. 1:7 g/g lag. Da die Stickstoffeinträge in Binnengewässer in der Regel höher liegen als für dieses Verhältnis notwendig, gilt hier Phosphor als der limitierende Faktor (Correll 1999; Hilton et al. 2006; Ptacnik et al. 2010). Diese Annahme wird den komplexen ökologischen Sachverhalten und auch den Abweichungen in der atomaren Zusammensetzung des Phytoplanktons nicht immer gerecht (Biggs 2000; Wentzky et al. 2018; Wurtsbaugh et al. 2019),

dennoch gilt die Beschränkung des Phosphors als effektive Maßnahme für eine Beschränkung des Biomassewachstums (Schindler et al. 2016; Poikane et al. 2019). Dabei muss sowohl das direkt pflanzenverfügbare ortho-Phosphat als auch der potenziell phosphatliefernde Gesamt-Phosphor berücksichtigt werden.

3.3 Anforderungen zur Reduzierung der Phosphoreinträge in Fließgewässer auf Basis der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)

Die im Jahre 2000 in Kraft getretene europäische Wasserrahmenrichtlinie WRRL (European Commission 2000) fordert für Binnen- und Küstengewässer die Einhaltung bzw. das Erreichen des guten Zustandes bis spätestens zum Jahr 2027. Der gute Zustand liegt vor, wenn ein Gewässer einen guten ökologischen und einen guten chemischen Zustand aufweist. Als Referenzzustand bezieht sich diese Einstufung auf einen von Menschen nicht beeinflussten Zustand eines Gewässers. Der ökologische Zustand wird in erster Linie durch biologische Qualitätskomponenten beschrieben. Dies sind die Zusammensetzung und Abundanz der Gewässerflora, der benthischen wirbellosen Fauna und der Fischfauna (Phytoplankton-Makrophyten/Phytobenthos – Makroinvertebraten – Fische). Darüber hinaus werden Ergebnisse für flussgebietsspezifische Schadstoffe herangezogen. Zur weiteren Beurteilung dienen physikochemische Qualitätskomponenten und hydromorphologische Komponenten. Bei den physikochemischen Komponenten handelt es sich um die Temperatur, den pH-Wert, die Sauerstoffkonzentration sowie die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor. Die Nährstoffe werden in der Kategorie „ökologischer Zustand“ einbezogen, da ihre Konzentrationen unmittelbar auf die biologischen Qualitätskomponenten wirken.

Tabelle 2: Bewertungsmerkmale für Oberflächengewässer und Grundwasser gemäß WRRL (UBA 2015)

Oberflächengewässer		Grundwasser	
Ökologischer Zustand	Chemischer Zustand	Mengenmäßiger Zustand	Ökologischer Zustand
Biologische Qualitätskomponenten (Fische, wirbellose Fauna, Gewässerflora) Chemische Qualitätskomponenten (flussgebietspezifische Schad- stoffe) und unterstützend dazu: Physikalisch-chemische Qualitäts- komponenten (bspw. Temp., pH-Wert, Sauerstoff- gehalt, Nährstoffe) Hydromorphologische Qualität- komponenten (bspw. Gewässerhaushalt, Durch- gängigkeit, Gezeiten)	Prioritäre Stoffe Andere Schad- stoffe	Grundwasser- spiegel	Konzentrationen an Schadstoffen Salzeinleitungen

Der chemische Zustand wird anhand von Umweltqualitätsnormen (UQN) für derzeit 45 prioritäre bzw. prioritär gefährliche Stoffe sowie derzeit acht weitere Schadstoffe/Schadstoffgruppen bewertet. Dabei handelt es sich u.a. um Schwermetalle, Industriechemikalien, Pestizide und Herbizide. Für die Bewertung sind Umweltqualitätsnormen, die die Belastungsgrenzen darstellen, festgelegt. Zusätzlich ist beim chemischen Zustand der Aktionswert von 50 mg/L für Nitrat gemäß der Nitratrichtlinie (European Commission 1991) einzuhalten. Die Bewertung der chemischen Stoffe resultiert in einer von zwei Klassen. Dies sind der Zustand „gut“ und der Zustand „nicht gut“. Überschreitet schon ein Stoff die Umweltqualitätsnorm, gilt der Zustand als „nicht gut“ (worst case scenario). Darüber hinaus müssen EU-weit die aktuellen Stoffe der sog. Beobachtungsliste durch ein Monitoring überwacht werden. Es handelt sich um maximal 14 prioritäre Stoffe, die in sehr niedrigen Konzentrationen vorliegen und für die bisher aufgrund mangelnder Datengrundlage noch keine Risikoabschätzung vorliegt. Zu diesen Stoffen gehören z.B. hormonell wirksame Stoffe und Pharmazeutika. Wird eine UQN überschritten und damit der gute chemische Zustand verfehlt, müssen Maßnahmen zur Behebung der Belastung ergriffen werden.

In der WRRL sind in Abhängigkeit vom Gewässertyp Hintergrundwerte festgelegt, die den anthropogen nicht belasteten Zustand, also „sehr guten“ Zustand eines Gewässers darstellen, wie er sich in unterschiedlichen naturraumtypischen Lebensgemeinschaften widerspie-

gelt. Für Phosphor wurde von der Bundesregierung für die meisten Gewässertypen ein Hintergrundwert von 0,05 mg/L Ges-P festgelegt und in die Oberflächengewässerschutzverordnung (OGewV 2011) übernommen. Für die Einstufung in mindestens die Kategorie „guter ökologischer Zustand“ gilt für die meisten Gewässertypen ein Orientierungswert von 0,1 mg/L Ges-P. Dieser Orientierungswert wird als Übergangskonzentration zu verstärkter Trophie interpretiert (UBA 2017). In weiten Teilen Europas wird diese Konzentration überschritten (Grizzetti et al. 2017). Die Reduzierung der Phosphoreinträge gilt als eine der größten Herausforderungen für die Umsetzung der WRRL (Poikane et al. 2019). Für den Zeitraum von 2015 bis 2021 sind deshalb Maßnahmen in allen Bereichen vorgesehen (LAWA 2018). Hinsichtlich der Eutrophierung sind dies Reduzierungen der Nährstoffeinträge aus diffusen Quellen und aus Punktquellen. Maßnahmen zur Reduzierung von Nährstoffen aus diffusen Quellen zielen überwiegend auf die Landwirtschaft. Eine Reduzierung der Erosion durch Etablierung von Uferstreifen und ein reduzierter Einsatz von Dünger und Anbau mit Fruchtfolge sollen den Überhang an Nährstoffen, der nicht von den Kulturpflanzen genutzt wird, senken. Bei Punktquellen zielt die Reduzierung hauptsächlich auf die Reduzierung der Phosphoreinträge aus Kläranlagen und Mischwasserentlastungen.

Zur Beschreibung der aktuellen Belastung der Oberflächengewässer und des Grundwassers und zur Bestimmung möglicher Gegenmaßnahmen sind die wichtigsten Eintragspfade von Phosphor aus diffusen und punktuellen Quellen zu identifizieren. Neben der Auswertung von Monitoringdaten werden dafür Nährstoffbilanzmodelle genutzt. Hierfür stehen verschiedene Modelle wie z.B. MONERIS, MoRe oder STOFFBILANZ zur Verfügung (Gebel et al. 2016; Rode et al. 2017). Eine Kopplung mit hydrologischen/hydrogeologischen und agrarökonomischen Modellen wie z.B. REPHOS, RAUMIS (Heidecke et al. 2014) ist möglich. Die Modelle erfassen Eintragsquellen für Stickstoff und Phosphor und sollen räumlich aufgelöst unter Berücksichtigung klimatischer Eingangsdaten hydrologische Kreisläufe und Stofftransporte simulieren. Des Weiteren dienen die Modelle dazu, durch Veränderungen z.B. der Werte für den Eintrag mineralischer Dünger oder der Umnutzung von Flächen verschiedene Szenarien zu simulieren und die Wirksamkeit von Maßnahmen zu prüfen. Modellierungen des Phosphoreintrags zeigen, dass der Anteil Phosphor, der aus kommunalen Kläranlagen stammt, im Vergleich mit verschiedenen diffusen Quellen am höchsten ist. In (UBA 2020) wird er für den Zeitraum von 2012 – 2016 mit rd. 30% angegeben. Der mittlere jährliche P-Eintrag aus Kläranlagen liegt speziell in Hessen nach (Tetzlaff und Ta 2020) mit 37% etwas höher. Vorhergehende Ergebnisse, die den Eintrag der Landwirtschaft in Hessen für den Zeitraum 2010 – 2013 mit 65% als größeren Pfad sahen (Seel 2016), wurden geprüft und korrigiert, da modellierte Ergebnisse offensichtlich mit beobachteten Messergebnissen nicht übereinstimmten (Seel 2019). Diese Diskrepanzen zeigen die Notwendigkeit, sowohl modellierte als auch gemessene Ergebnisse kritisch zu betrachten.

Das Erreichen des guten ökologischen Zustandes soll mit Hilfe von flussgebietsbezogenen Bewirtschaftungsplänen und Maßnahmenprogrammen realisiert werden. Diese Programme sind untergliedert für die Zeiträume der Jahre 2009 – 2015, 2015 - 2021 und 2021 – 2027. In regelmäßigen Abständen werden die erreichten Zwischenstände und nachfolgenden

Maßnahmen veröffentlicht. Den guten chemischen Zustand erreicht zum Abschluss des Programms von 2009 - 2015 in Deutschland wegen der ubiquitären Belastung mit Stoffen wie Quecksilber oder polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kein Gewässer (UBA 2015). Schließt man diese Parameter aus, sind 84% der Oberflächenwasserkörper und 63% der Grundwasserkörper in einem guten chemischen Zustand. Der Hauptgrund für das Nichterreichen des guten ökologischen Zustands der übrigen Gewässer liegt neben Veränderungen an der Hydromorphologie vor allem an zu hohen Nährstoffeinträgen (HMUKLV 2015a; UBA 2017; Thornton 2017). Der Orientierungswert für Phosphor wurde in Fließgewässern nur an 30% der repräsentativen Messstellen eingehalten.

Gemäß Anhang I der Abwasserverordnung (BGBl 2004) ist eine Elimination von Phosphor in Deutschland für Anlagen der Größenklasse 2 bis Größenklasse 5 (GK 2 bis GK 5) gefordert. Aufgrund der dennoch hohen Emissionen von Phosphor ist in den Maßnahmenprogrammen 2015 – 2021 der Länder eine deutliche Reduzierung der Phosphorfrachten aus punktförmigen Quellen gefordert, s. z.B. in (Barjenbruch und Exner 2009; HMUKLV 2015b; MUEEF 2019). Dies soll durch eine Senkung von Überwachungswerten erreicht werden (Baumann 2016). Um diese zu erreichen, ist in vielen Fällen eine im Vergleich zum derzeitigen Stand weitergehende Phosphorelimination notwendig.

Tabelle 3 zeigt die im Maßnahmenprogramm 2015 – 2021 (HMUKLV 2015b) aufgeführten zukünftigen Anforderungen für Kläranlagen in Hessen, abhängig von ihrer Größenklasse.

Tabelle 3: Zukünftige Mindestanforderungen an häusliches und kommunales Abwasser bei Einleitung in Gewässer in Hessen (HMUKLV 2015b)

Größenklasse [GK]	Ausbaugröße [EW]	P _{ges} [mg/L]	o-PO ₄ -P [mg/L]
5	> 100.000	0,4 ^{*1} 0,2 ^{*2}	
4 ^{*3}	10.001 bis 100.000	0,7 ^{*1} 0,5 ^{*2}	0,2 ^{*4}
3	5.001 bis 10.000	2,0 ^{*5} 1,0 ^{*6}	
2	1.000 bis 5.000	2,0 ^{*5} 1,0 ^{*6}	

*1: Überwachungswert, 2-h-Mischprobe

*2: arithmetisches Monatsmittel der Eigenkontrolle, 24-h-Mischprobe

*3: in bestimmten Einzugsgebieten haben Anlagen der GK 4 gleiche Anforderungen wie die der GK 5

*4: Grenzwert, 24-h-Mischprobe

*5: Überwachungswert, 2-h-Mischprobe, qualifizierte Stichprobe

*6: Ziel Jahresmittelwert der Eigenkontrolle

Die Anforderungen können sich in Abhängigkeit vom Bundesland und vom Einzugsgebiet unterscheiden. Sehr niedrige Überwachungswerte werden z.B. bereits für Einleitungen in

den Bodensee oder für Anlagen der GK 5 (Keller et al. 2019) im Einzugsgebiet der Elbe gefordert.

Als geeignetes Verfahren für die weitergehende Phosphorelimination wird für die Anlagen der GK 5 und für einige Anlagen der GK 4, die in empfindliche Gewässer einleiten, das Verfahren der Flockungsfiltration genannt. Dieses Verfahren umfasst zwei Prozesse: die Fällung von gelöstem ortho-Phosphat zu einer schwerlöslichen Phosphorverbindung mit gleichzeitiger Flockung von Partikeln und Kolloiden sowie die Abtrennung der Fäll- und Flockungsprodukte durch Filtration in einem gekörnten Filterbett. Sowohl bei Fällung und Flockung als auch bei der Filtration spielen Art und Eigenschaften der zu filtrierenden Feststoffe eine herausragende Rolle.

3.4 Phosphorbelastung und Feststoffcharakteristik im Ablauf konventioneller Kläranlagen

In konventionellen Kläranlagen mit chemischer Phosphorfällung, Flockung und Nachklärung als letzter Reinigungsstufe werden typischerweise Konzentrationen bis hinunter zu 0,5 mg/L Gesamt-P erreicht (Gujer 2007). Noch niedrigere Ablaufkonzentrationen bis hinunter zu 0,3 mg/L sind gemäß aktueller Studien durch eine Verstärkung und Optimierung der Fällung möglich (Böhler und Siegrist 2008; Reißig und Theilen 2011; Tränckner et al. 2016). Durch die Fällreaktion kann das gelöst vorliegende ortho-Phosphat bei entsprechender Dosierung praktisch vollständig gebunden werden. Der dann im Abwasser verbleibende Phosphor ist zum größten Teil in Partikeln gebunden. Die Einhaltung der Phosphorgrenzwerte ist folglich unmittelbar an die Begrenzung der Feststoffkonzentrationen gekoppelt. Mit einem Anteil von 0,05 g_P/g_{AFS} (DWA 2019a) würde der zukünftige Überwachungswert von 0,4 mg/L Ges-P in der 2-h-Mischprobe ohne weitergehende Reinigungsstufe rechnerisch ab einer Feststoffkonzentration von 8 mg/L AFS überschritten, der Monatsmittelwert in der 24-h-Mischprobe analog ab 4 mg/L AFS. Da aber AFS-Konzentrationen bis zu 20 mg/L im Ablauf einer Nachklärung nicht auszuschließen sind (Gujer 2007; DWA 2016), ist die sichere Einhaltung niedrigster Konzentrationen ohne ein weitergehendes Verfahren zur Feststoffreduzierung nicht zu gewährleisten (Shannon und Ullman 2016; Macintosh et al. 2019). Die Daten aus dem aktuellen jährlichen Leistungsvergleich bundesdeutscher Kläranlagen (DWA 2022) zeigen Ges-P-Ablaufwerte (Jahresmittelwerte von 5.220 Anlagen) zwischen 0,36 und 0,80 mg/L, was AFS-Konzentrationen von 7 bis 16 mg/L entspricht und die Abschätzung unterstreicht.

Bei den Feststoffen im Ablauf einer Nachklärung handelt es sich um nicht sedimentierte Partikel unterschiedlicher Größe, die in der biologischen Stufe gebildet und überwiegend in Belebtschlammflocken aggregiert wurden (Mayer 1980; DWA 2016). Die Flocken werden durch eine Matrix aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) zusammengehalten, in die Bakteriencluster, Kolloide und Partikel organischen und anorganischen Ursprungs eingebunden sind. Massebezogen nehmen mineralische Bestandteile wie Tonpartikel, Hydroxide und Carbonate einen Anteil von ca. 30% ein (Mayer 1980; Koppe und Stozek 1999). Die Flocken sind dreidimensional ausgebildet. Ihre stark poröse und unregelmäßige Struktur

ist am Beispiel der Flocken aus der Belebung einer kommunalen Kläranlage in Abbildung 2 deutlich zu erkennen.

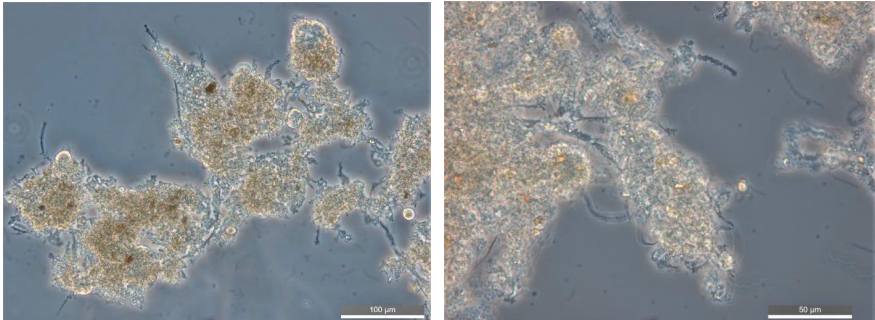


Abbildung 2: Belebtschlammflocken einer kommunalen Kläranlage in zwei Vergrößerungen (links: 200fach, rechts: 1000fach; Aufnahmen im Phasenkontrast)

Die Größe von Belebtschlammflocken ist in einem Bereich bis 1.000 µm anzusiedeln (Eikelboom und van Buijsen 1999). Boller und Blaser (1998) geben speziell für Flocken, die mit Eisenhydroxid gebildet wurden, einen Bereich von 20 bis 1.000 µm an. Dieser Größenbereich wird von anderen Autoren bestätigt, wobei der volumenbezogene größte Anteil an Flocken zwischen 5 bis 250 µm liegt (Chaignon et al. 2002; Kuśnierz und Wiercik 2016). In den Ablauf der Nachklärung gelangen Flocken, die sich aufgrund ihrer Größe und Dichte nicht im Nachklärbecken absetzen. Abbildung 2 zeigt, dass sich kleinere Flocken mit Größen von rd. 80 bis 150 µm zu größeren Verbänden zusammengelagert haben, die unter bestimmten Bedingungen wie z.B. erhöhte Scherbeanspruchung wieder in kleinere Flocken aufgetrennt werden und in den Ablauf der Nachklärung gelangen können.

Zum Vergleich mit anderen in Wässern enthaltenen Inhaltsstoffen zeigt Abbildung 3 die Größenbereiche für dispergierte Teilchen in natürlichen Wässern. Demgemäß lässt sich die Mischung aus Belebtschlamm und Abwasser im Bereich der Suspensionen einordnen.

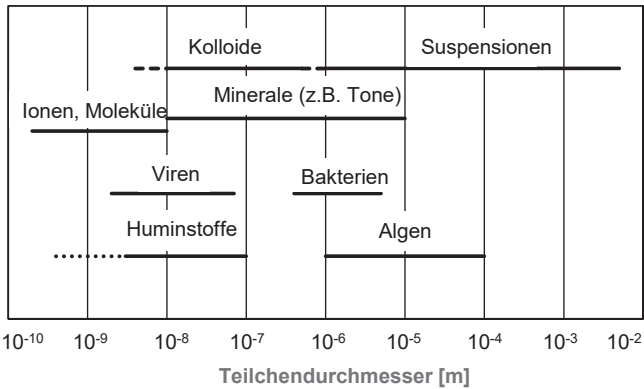


Abbildung 3: Größenbereiche dispersierter Teilchen (DVGW 1987)

Im Zuge der Diskussion über die Einhaltung sehr niedriger Phosphorwerte wurde in den vergangenen Jahren verstärkt der Anteil der gelösten organischen Phosphorverbindungen, vor allen der Phosphonate, erfasst (Ateeq 2016; Keller et al. 2017; Rott et al. 2018). Die Verteilung der Phosphorfraktionen im Ablauf von Kläranlagen kann im Bereich von Ges-P=0,50 mg/L, o-PO₄-P=0,15 mg/L und von 0,10 mg/L für gelöste organische Phosphorverbindungen angenommen werden (Böhler und Siegrist 2008). Phosphonate sind nach bisheriger Kenntnis mit den bekannten chemisch-physikalischen Verfahren wenig eliminierbar (Rott 2019).

4 Elimination von Phosphor in einem Raumfilter mittels Flockungsfiltration

4.1 Allgemeines

Die Filtration über körnige Materialien ist ein seit langem genutztes Verfahren zur Reinigung von Wässern. Im Abwasserbereich wurden in den 1990er in Deutschland zahlreiche Kläranlagen mit einem Raumfilter nachgerüstet, um die damalig neuen Anforderungen zu erfüllen (Barjenbruch 2007; Erben 2010). Die vornehmliche Aufgabe einer Filtration ist die Entnahme von Schwebstoffen, und mit ihr die Reduzierung aller Schadstoffe, die an Schwebstoffe gekoppelt sind. Zur Phosphorelimination wird überwiegend ein abwärts durchströmter Flockungsfilter eingesetzt, der diskontinuierlich als Einbett- oder Zweibettfilter betrieben wird. Mithilfe von Fällmittel kann sowohl lösliches ortho-Phosphat als auch feststoffgebundener Phosphor reduziert werden. Die Anordnung des Raumfilters erfolgt hinter der Nachklärung (s. Abbildung 4).

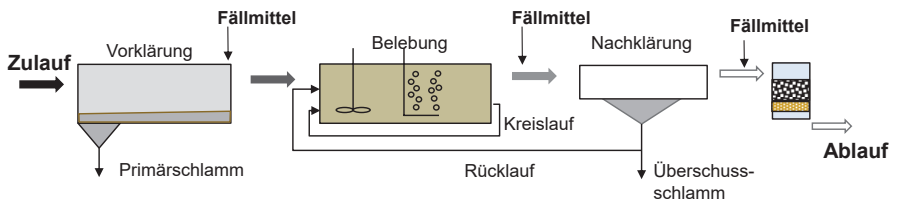


Abbildung 4: Anordnung des Flockungsfilters als letzte Reinigungsstufe einer Kläranlage

Mathematische Modelle haben bisher begrenzt in Lehre und Forschung (Crittenden et al. 2012a), aber nicht in die Bemessung und den Betrieb von Flockungsfiltern Eingang gefunden (TU Delft 2021). Dagegen sind wissenschaftliche Grundlagen und anwendungsbezogene Hinweise zum Thema Fällung und Flockung in zwei Arbeitsblättern der DVGW (DVGW 1998, 2021) ausführlich erläutert. Für den Bau, Betrieb und die Bemessung liegt seit 1995 das Arbeitsblatt A 203 der DWA für die „Abwasserfiltration durch Raumfilter nach biologischer Reinigung“ vor, welches zuletzt 2019 aktualisiert wurde (DWA 2019a). Die wichtigsten Größen zur Dimensionierung eines Filters auf Grundlage des genannten Arbeitsblattes sind die Filtergeschwindigkeit v_F und die Feststoffraumbeladung $B_{R,AFS}$. Die Filtergeschwindigkeit ist der auf die Filteroberfläche bezogene Durchfluss, die Feststoffraumbeladung ist die Feststoffmasse, die während eines Filterzyklus im Filterbett aufgenommen werden soll. Gemäß der Terminologie des Arbeitsblattes DWA-A 203 wird diese Beladung als „Feststoffraumbelastung“ bezeichnet (DWA 2019a). Diese Benennung wird im Rahmen dieser Arbeit nicht verwandt, da es sich um die in einem Filter zurückgehaltene Masse an Feststoffen, und nicht die zugeführte Fracht handelt. Auch wird der Begriff „Spülzyklus, SPZ“

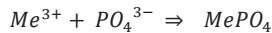
durch die Bezeichnung „Filterzyklus, FZ“ ersetzt, um hervorzuheben, dass bei diesem Verfahren die Filtration, und nicht die Spülung im Fokus steht. Für die Feststoffraumbeladung und die Filtergeschwindigkeit werden auf der Grundlage von Erfahrungswerten maximale Zahlenwerte vorgeschlagen. Dies sind für die Flockungsfiltration eine Filtergeschwindigkeit von 15 m/h und eine Feststoffraumbeladung von 2 bis 3 kg_{AFS}/(m³_{FB}*FZ).

Während man Ende der 1980er Jahre die Leistungsfähigkeit der Flockungsfiltration für Abwasser noch so einschätzte, dass eine Unterschreitung von 1 mg/L Ges-P nicht möglich sei (Firk 1989), geht man inzwischen davon aus, dass wesentlich niedrigere Ges-P-Werte erreicht werden können. Bisherige Erfahrungen zeigen ein breites Spektrum an Ablaufwerten für Phosphor im Bereich zwischen 0,02 bis 1,1 mg/L an (Barjenbruch 1997; DWA 2009; Erben 2010). In ausführlichen Untersuchungen mit Abwasser einer Berliner Kläranlage wurde Phosphor in einer Versuchsanlage von rd. 0,3 mg/L auf Werte unter 0,1 mg/L gesenkt (Miehe 2010). Neuere Erfahrungen von Langenbach und Möhring (2017) beschreiben Ablaufwerte von im Mittel 0,15 mg/l bei Zulaufkonzentrationen von im Mittel 0,43 mg/L. Im Arbeitsblatt DWA-A 203 (DWA 2019a) wird angegeben, dass unter bestimmten Bedingungen Ablaufkonzentrationen unter 0,2 mg/L erreicht werden können. Die Möglichkeit, mit einer Flockungsfiltration sehr niedrige Ges-P-Ablaufkonzentrationen zu erreichen, erscheint prinzipiell wenig problematisch. Während jedoch der Filtrationsprozess bisher mit einfachen Strategien und wenig Messaufwand umgesetzt werden konnte, stellt die zukünftig geforderte niedrige Ablaufkonzentration eine besondere Herausforderung dar. Ein Filterdurchbruch aufgrund zu hoher Feststoffkonzentrationen muss unbedingt vermieden werden. Die mess- und regeltechnisch relativ einfach umzusetzende Beendigung des Filterzyklus durch eine fest eingestellte Uhrzeit oder druckbezogene Kriterien können dies nicht sicher gewährleisten, möglicherweise wird die limitierende Ablaufkonzentration vor Erreichen des Druckkriteriums oder der gewählten festen Laufzeit, meist 24 Stunden, überschritten. Dennoch soll die Filterlaufzeit möglichst lang sein, denn sie ist einer der wichtigsten Parameter für einen effizienten Betrieb. Der Energiebedarf durch Spülungen nimmt einen hohen Anteil beim Gesamtenergiebedarf ein, außerdem muss Spülwasser in ausreichender Menge vorhanden und gespeichert sein. Der Rückhalt der Feststoffe steht deshalb im Fokus eines zu optimierenden Filterbetriebs.

4.2 Fällung und Flockung

Bei der chemischen Reaktion mit Fällmittel wird das gelöste ortho-Phosphat in schwerlösliches Metallphosphat überführt. Gleichzeitig wirkt das Fällmittel als Flockungsmittel und Schwebstoffe, Kolloide und dispergierte Stoffe wie z.B. Huminstoffe werden ausgeflockt. Somit wird in Schwebstoffen gebundener organischer Phosphor neben dem gelösten ortho-Phosphat aus dem Abwasser entfernt. Zur Fällung und Flockung werden mehrwertige Metallionen wie die des Eisens, Aluminiums oder Calciums eingesetzt. Eisen- oder Aluminiumverbindungen sind die am häufigsten eingesetzten Produkte. Calcium wird nur bedingt angewendet, weil eine Erhöhung des pH-Wertes notwendig ist.

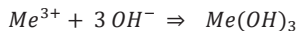
Die Fällreaktion der Metallionen zur Bindung von ortho-Phosphat lässt sich wie folgt darstellen:



Das Reaktionsprodukt schließt Wasser- und OH-Gruppen ein und ist nach Stumm und Sigg (1979) als schwer löslicher Hydroxo-Phosphat-Komplex zu formulieren:



Parallel zur Bildung von Hydroxo-Verbindungen werden Eisen- bzw. Aluminiumhydroxide, $Fe(OH)_3$ bzw. $Al(OH)_3$, gebildet:



Diese Hydroxide fallen bei den in kommunalen Abwässern üblichen pH-Werten von 7 bis 8 als voluminöse, gelatineartige Niederschläge aus. Sie enthalten Mikrokristalle des Hydroxids, verbunden mit Wassermolekülen.

Die beiden wichtigsten Mechanismen beim Flockungsprozess sind die Adsorptions-Ladungsneutralisation und die Einschlussflockung.

Flockung durch Adsorptions-Ladungs-Neutralisation:

Die meisten der Partikel und Stoffe in kommunalem Abwasser sind an ihrer Oberfläche negativ geladen, so dass sie sich gegenseitig abstoßen und nicht zu größeren Einheiten zusammensuchen. Durch die Zugabe positiv geladener Eisen- bzw. Aluminiumionen werden die negativ geladenen Oberflächen nach außen hin neutralisiert (Entstabilisierung). Auch Makromoleküle aus dem Abwasser, wie z.B. Huminstoffe, verändern die Ladungsverhältnisse an der Oberfläche und tragen so zur Entstabilisierung bei. Nach Aufhebung der Abstoßungskräfte kommt es beim Aufeinandertreffen der Teilchen aufgrund von van-der-Waals – Kräften oder Molekülbindungen zur Bildung von Mikrofloccen. Nachfolgend vereinen sich die Mikrofloccen zu größeren, gut abtrennbaren Aggregaten (Makrofloccen), s. Abbildung 5 a).

Einschlussflockung:

Eisen- bzw. Aluminiumhydroxide fallen bei Überschreitung ihres Löslichkeitsproduktes erst feinstkolloidal, dann in größeren Floccen mit geringer Dichte und geringer Stabilität aus (Boller und Kavanaugh 1995; Boller und Blaser 1998). Unter Einschluss von Partikeln und Kolloiden bilden sie voluminöse, stark wasserhaltige Niederschläge (DVGW 1987; Winzenbacher 2000), wie dies in Abbildung 5 b) skizziert ist.

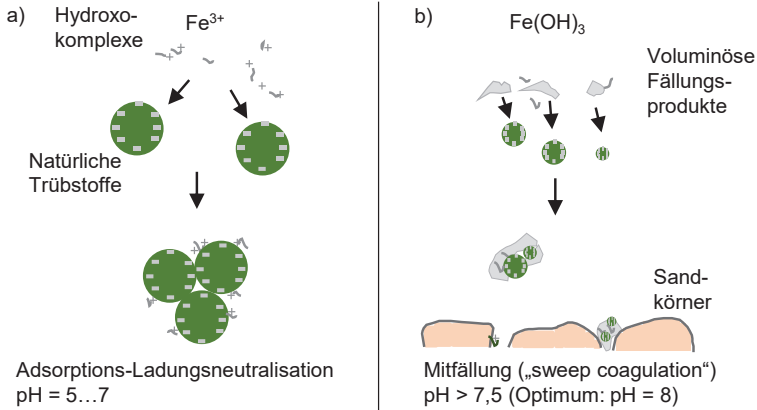


Abbildung 5: Flockungsmechanismen bei Zugabe von Fe(III)-Salzen nach (Winzenbacher 2000); a) Adsorptions-Ladungsneutralisation, b) Einschlussflockung

In der Praxis soll die Zugabe von Fäll- bzw. Flockungsmitteln schnell und bei hoher Turbulenz erfolgen, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der freien Ionen zu erzielen, bevor sie zu Hydroxiden reagieren. Praktisch gleichzeitig findet mit der Einmischung die Entstabilisierung statt. Für die darauffolgende Bildung von Mikrofloccen ist ebenfalls eine schnelle, gleichmäßige Verteilung günstig, damit möglichst viele Teilchen aufeinandertreffen. Die Aggregation zu Makrofloccen bedarf dagegen einer größeren Verweilzeit, in der Praxis von 20 bis 30 Minuten, damit die Floccen ausreichend groß werden können. Die Geschwindigkeit der Floccenbildung wird wesentlich durch die Strömungsverhältnisse bestimmt. Tabelle 4 fasst diese Stufen des Flockungsprozesses zusammen. Bei der Einbindung der Fällung und Flockung in technische Anlagen muss diesen unterschiedlichen Bedingungen hinsichtlich Durchmischung und Aufenthaltszeiten Rechnung getragen werden.

Tabelle 4: Verfahrenstechnische Stufen des Flockungsprozesses (DVGW 1987), ergänzt

Stufe	Vorgang	Wirkung	Geschwindigkeit
1	Dosierung und Mischung	Gleichmäßige Verteilung der Flockungskemikalien	Schnelle homogene Verteilung durch hohe Turbulenz
2	Entstabilisierung	Entstabilisierung von Trübstoffen und Kolloiden, Fällung gelöster Stoffe	Schnelle homogene Verteilung durch hohe Turbulenz
3	Aggregation zu Mikrofloccen	Schnelle Aggregation von entstabilisierten Trübstoffen zu kleinen Floccen bei hohen Schergradienten ohne Flockungshilfsmittel	Ausreichende Turbulenz, kurze Verweilzeit
4	Aggregation zu Makrofloccen	Aggregation zu abtrennbaren Floccen mit bzw. ohne Flockungshilfsmittel	Längere Verweilzeit, Turbulenz begrenzt

Für den nachfolgenden Prozess der Abtrennung spielen die Eigenschaften der Floccen eine große Rolle. Bei der Abtrennung in einem Schnellfilter ist insbesondere die Scherfestigkeit von Bedeutung. Diese ist abhängig von der Größe und Dichte einer Flocc. Grundsätzlich besitzen große Floccen eine geringere Dichte und geringere innere Stabilität bzw. Scherfestigkeit als kleine Floccen (Wilén et al. 2003; Watanabe 2017). Die Größe und Dichte von Floccen werden wiederum wesentlich durch die Scherkräfte, die während der Flockung wirken, bestimmt. Nach Entstabilisierung der Mikropartikel agglomerieren diese zu kleinen Floccen und dann lockeren Floccenverbänden mit wachsendem Durchmesser. Ab einer gewissen Größe halten diese Verbände den Scherkräften nicht mehr stand, es kommt zur Teilung in kleinere Fragmente oder Erosion kleinster Partikel von der Oberfläche. Die verkleinerten Floccen agglomerieren nachfolgend wieder mit anderen Floccen bzw. Partikeln. Zusammenlagerung und Verkleinerung wiederholt sich bis zu einem steady-state, in dem die Floccengröße von den gegebenen Scherkräften begrenzt ist. Dabei bewirkt die wiederholte Abscherung eine fortschreitende Verdichtung, so dass kleinere, kompaktere und damit stabilere Floccen entstehen (Chaignon et al. 2002; Mutl et al. 2006).

Darüber hinaus werden die Eigenschaften der Floccen durch ihre Zusammensetzung bestimmt. So haben Floccen mit tonmineralischen Anteilen eine größere Dichte als z.B. organische Koagulate (Rebhun 1984). Mit Hydroxiden gebildete Floccen werden als weniger dicht beschrieben, ihnen wird aufgrund elastischer Bindungen zwischen den Mikrofloccen eine gewisse Plastizität zugeschrieben, so dass sie sich verformen können, ohne zu brechen (François und van Haute 1985; Boller und Blaser 1998).

Zur Fällung und Flockung werden Eisensalze in zwei- oder dreiwertigen Verbindungen eingesetzt (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 , FeCl_3 , FeClSO_4). Aluminiumsalze werden in Form von einfachen Aluminiumsalzen (AlCl_3 , Na-aluminat) oder als mehr oder weniger stark polymerisierte Hydroxide, z.T. auch kombiniert mit Eisen, Sulfat oder Nitrat, verwendet. In polymerisierten Aluminiumhydroxid-Produkten liegt das dreiwertige Aluminiumion dicht konzentriert

vor, was eine geringere Vorratshaltung erfordert als bei einfachen Aluminiumsalzen. Die Polyaluminiumhydroxide gelten allgemein als besser zur Flockung und weniger zur Fällung geeignet. Die Entscheidung für ein Fällmittel wird i.d.R. auf der Grundlage einer Preisermittlung und weiterer anlagenbezogener Kriterien getroffen, Hersteller ermitteln die notwendige Fällmittelmenge im Vorfeld mithilfe von Laborversuchen. Eine Zusammenstellung gebräuchlicher Fällmittel ist in (DWA 2011) zu finden.

Die Flockung kann durch den Einsatz von sog. Flockungshilfsmitteln unterstützt werden. Diese dienen der weiteren Vernetzung von kleineren zu größeren Aggregaten. Es handelt sich um Polymere auf synthetischer (z.B. Polyacryle) oder natürlicher Basis (Stärke, Chitin). Es gibt anionische, kationische und nichtionische Flockungshilfsmittel. Sie werden in vielen Bereichen der Abwassertechnik wie z.B. der Schlammentwässerung oder zur Verbesserung der Sedimentation eingesetzt. Ein geeignetes Flockungsmittel muss in Abhängigkeit von der beabsichtigten Anwendung und der Art des Abwassers ausgewählt werden.

Die Phosphorfällung kann mittels verschiedener Dosierstrategien in den Betrieb integriert werden. Die Kenntnis des Fällmittelbedarfs, d.h. wieviel Mol Eisen (Fe) oder Aluminium (Al) für die Elimination eines Mol Phosphors benötigt werden, gehört zu den wichtigsten Informationen für Planung und Betrieb der chemisch/physikalischen Phosphorelimination. Die durch den Flockungsprozess abgetrennten Schwebstoffe und Kolloide sind dem Schlammabzug zuzurechnen. Dieser Anteil muss ebenfalls für Planung und Betrieb ermittelt werden.

Der Fällmittelbedarf wird als β -Wert bezeichnet und definiert sich wie folgt:

$$\beta = \frac{\text{mol Me dosiert}}{\text{mol P}_{\text{Fäll}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit

Me = eingesetztes Fällmittel, meist Eisen oder Aluminiumsalz

$P_{\text{Fäll}}$ = zu fällender Phosphor

Bezüglich des zu fällenden Phosphors gibt es Unterschiede bei seiner Definition. Gemäß Arbeitsblatt DWA A-202 (DWA 2011) ist der zu fällende Phosphor definiert als der Gesamt-Phosphor im Zulauf minus dem Gesamt-Phosphor im Ablauf, vermindert um den in Biomasse inkorporierten Phosphor. In Gujer (2007) bezieht sich der β -Wert nur auf den gelösten Phosphor. Dies lässt sich darauf begründen, dass die eigentliche chemische Fällreaktion nur mit dem ortho-Phosphation stattfinden kann. Der β -Wert muss bei diesem Bezug für eine vollständige Fällung immer mindestens 1 sein. Allerdings wird bei dieser Betrachtung die parallel stattfindende Flockungsreaktion nicht berücksichtigt, bei der auch partikelgebundener Phosphor und somit Gesamt-Phosphor reduziert wird. Dadurch können sich sogar β -Werte < 1 ergeben. Wichtig ist deshalb die präzise Angabe, auf welche Phosphorfraction sich der β -Wert bezieht.

Der β -Wert kann je nach Verfahren und Zielwert unterschiedlich sein. Niedrigere Ablaufkonzentrationen erfordern im Allgemeinen einen höheren β -Wert. Für die Erzielung einer Ablaufkonzentration von 0,5 mg/L ortho-Phosphat-Phosphor ist bei der Simultanfällung von einem β -Wert zwischen 1 und 2,5 auszugehen (Boller 1993; Gujer 2007). Für die Flockungsfiltration werden in der Literatur folgende Werte angegeben:

Tabelle 5: Typische β -Werte bei der Flockungsfiltration zum Erreichen bestimmter Phosphor-Ablaufkonzentrationen

Ges-P Ablauf [mg/L]	o-PO ₄ -P Ablauf [mg/L]	β [mol Me / mol P]	Quelle
	0,2	≈ 1,8	Boller 1993
	0,1	2,0 – 2,5	Gujer 2007
0,3		2,0	Barjenbruch 2007
< 0,5		2,5	DWA 2011
0,2		> 2,5	KRONOS ecochem 2012
	0,15	1 - 5	Langenbach und Möhring 2017

Der durch die Phosphatfällung und die Flockung verursachte zusätzliche Schlammfall wird ebenfalls durch Kennwerte angegeben. Dies kann ein empirisch ermittelter Wert sein, oder er kann gemäß den Formeln in Tabelle 6 berechnet werden. Den Formeln liegt die chemische Reaktionsgleichung zugrunde, sie berücksichtigt die stöchiometrischen Faktoren für das gebildete Phosphat und das Hydroxid.

Tabelle 6: Kennwerte für die zusätzliche Schlammproduktion bei der chemischen Phosphorfällung

Kennwert	Information	Berechnung	Einheit	Quelle
AFS _{Me}	Schlammproduktion	AFS _{Fe} = 2,5 g _{AFS} /g _{Fe} AFS _{Al} = 2,5 g _{AFS} /g _{Al}	g _{AFS} /g _{Me}	DWA 2011
SP _p	Schlammproduktion	SP _{Fe} = Q*(C _{p_gefällt} *1,5 + C _{Fe_dosiert} *1,9) SP _{Al} = Q*(C _{p_gefällt} *1,5 + C _{Fe_dosiert} *2,9)	kg/d	Boller 1993 Gujer 2007

4.3 Filtrationsprozess im abwärtsdurchströmten Raumfilter mit Überstauregelung

Die Flockungsfiltration im Zweischichtfilter wird überwiegend als Filtration im abwärts durchströmten Raumfilter ausgeführt, meist mit einer Überstauregelung. Dabei wird das Filterbett (FB) im eigentlichen Filtrationsbetrieb von oben nach unten mit Abwasser beschickt, die im Abwasser enthaltenen Partikel werden in den Poren zurückgehalten. Dadurch kommt es zu einem Anstieg des Druckverlusts, was sich wiederum in einem Anstieg des Wasserspiegels

oberhalb des Filterbetts manifestiert. Die Filtration kann solange erfolgen, bis die Höhe des Überstaus über dem Filterbett ausgeschöpft ist oder eine zulässige Ablaufkonzentration überschritten wird. Im letzteren Fall spricht man von einem Filterdurchbruch. Als weitere Option kann unabhängig von den beiden genannten Limits eine bestimmte Filterlaufzeit festgelegt werden, um zu starke Verblockungen des Filterbetts zu vermeiden.

Nach Beendigung der Filtration muss eine Spülung erfolgen. Für die Spülung wird der Abwasserzulauf unterbrochen und das Filterbett in entgegengesetzter Fließrichtung von unten nach oben mit Spülwasser beschickt, um das Bett von den zurückgehaltenen Feststoffen zu befreien. Die ausgespülten Feststoffe werden der Schlammbehandlung, meist über die Vorklärung zugeführt. Filtrationsbetrieb und Spülung zusammen bilden einen Filterzyklus. Nach der Spülung kann ein neuer Zyklus beginnen. Dieser soll im Abwasserbereich aus wirtschaftlichen Gründen möglichst etwa 24 Stunden dauern (DWA 2019a).

Abbildung 6 zeigt den Aufbau eines Zweischichtfilters. Auf einem Düsenboden sind die Filtermaterialien eingelagert. Die Gesamthöhe des Bauwerks schließt den Überstauraum mit ein. Die Höhe des Überstaus begrenzt die Filterlaufzeit physikalisch.

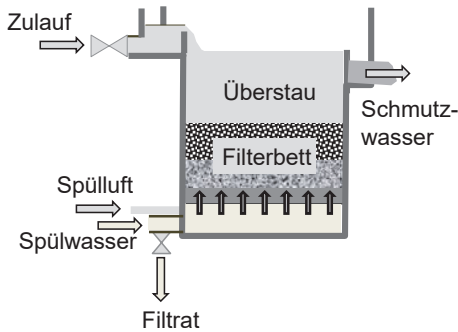


Abbildung 6: Aufbau eines abwärts durchströmten Zweischichtfilters (aus DWA 2019)

Die Filtration wird wesentlich von folgenden Parametern bestimmt:

- Der Filterbetthöhe
- Der Filterfläche
- Der Filtergeschwindigkeit
- Der Feststoffkonzentration und ihrer Charakteristik
- Dem Filterbettmaterial
- der Fäll-/Flockungsmitteldosierung
- dem Spülregime

Die optimale Filterleistung zielt auf die bestmögliche Filtratqualität, einen niedrigen Druckverlust und eine möglichst lange Filterlaufzeit.

Zur Beschreibung von Betrieb und Leistung von Raumfiltern sind folgende verfahrenstechnischen Parameter aussagekräftig:

Tabelle 7: Verfahrensparameter für Betrieb und Leistung eines Raumfilters

	Sym- bol	Einheit	Definition
Filterbetthöhe	L_F	m	Höhe des Filterbetts im Ruhezustand (ohne Stüttschicht)
Filteroberfläche	A_F	m ²	Fläche des Filterbetts, orthogonal zur Fließrichtung
Überstauhöhe	H_F	m	Wasserhöhe über dem Filterbett
Filtergeschwindigkeit	v_F	m/h	Durchfluss verteilt auf die Filterfläche
Filterlaufzeit	t_F	h	Dauer des Filtrierens
Spüldauer	t_{Sp}	h	Dauer des Spülens
Filterzykluszeit	t_{FZ}	h	$t_F + t_{Sp}$
Filterzyklus	FZ	-	Gesamtvorgang, bestehend aus Filtration und Spülung (nach Terminologie des DWA-A203 als „Spülzyklus“ bezeichnet)
Anzahl Filterzyklen	n_{FZ}	d ⁻¹	Anzahl Filterzyklen pro Tag
Druckverlust	Δp	mbar	Druckverlust im Filterbett
Feststoffraumbeladung	$B_{R,AFS}$	kg/(m ³ _{FB} *FZ)	Feststoffentnahme pro m ³ Filterbett und Filterzyklus (nach Terminologie des DWA-A 203 als „Feststoffraumbelastung“ bezeichnet)
Zusätzliche Parameter für Aktivkohlefilter:			
Verweilzeit (Empty Bed Contact Time)	EBCT	min	Verhältnis aus dem als leer angenommen Filterbettvolumen zum Volumenstrom ($EBCT = V_{FB}/Q$)
Bettvolumen	BV	m ³ _{Abwasser} /m ³ _{FB}	Summierte Abwassermenge, die durch das Filterbett geflossen ist, bezogen auf 1 m ³ Filterbett

4.4 Filtermaterialien

Üblicherweise eingesetzte Materialien bei der Abwasserfiltration sind Anthrazit, Basalt, Bims und Sand in verschiedenen Körnungen. Für spezielle Anwendungen kann auch granuliert Aktivkohle eingesetzt werden. Bei Mehrschichtfiltern liegt eine gröbere Kornschicht oberhalb einer feineren. Das unten liegende Material muss sich in seiner Dichte deutlich von der oberen unterscheiden, damit nach jedem Spülprozess eine klare Trennung der beiden Materialschichten gewährleistet ist. Dies wird unterstützt, wenn Filterkörnungen mit geringem Ungleichförmigkeitskoeffizienten gewählt werden. Durch die Nutzung zweier Materialien wird erreicht, dass sich die eingetragenen Partikel über die Tiefe des Filterbetts verteilen, da das obere Material mit größeren Poren anfangs durchlässiger ist. Insgesamt kann so ein höherer Rückhalt erzielt werden. Für die Flockungsfiltration zum Rückhalt von Feststoffen ist ein zweischichtiges Filterbett mit Sand und Anthrazit eine übliche Kombination. Zur Adsorption von organischen Stoffen wird insbesondere bei der Trinkwasseraufbereitung granuliert Aktivkohle (GAK) eingesetzt.

Tabelle 8: Wichtige Kenndaten für das Material von Festbettfiltern

	Sym- bol	Einheit	Beschreibung	beeinflusst
Material	-	-	Art des Materials	Filtration, Adsorption
Korngröße	d	mm; bei GAK auch mesh	Nennweite der Sieböffnung, durch die ein Korn hindurchgeht; mesh $\hat{=}$ Anzahl Sieböffnungen/zoll (US-Standard ASTM E11-70)	Feststoffrückhalt, Druckverlust, Rück- spülbedingungen
Korngrößen- verteilung	d_{\min} - d_{\max}	mm	Massenverteilung der Kornfraktio- nen vom geringsten bis zum größ- ten Korndurchmesser	Feststoffrückhalt, Druckverlust, Rück- spülbedingungen
Ungleichför- migkeits- koeffizient	u	-	d_{60}/d_{10} = Verhältnis des Durchmes- sers beim Siebdurchgang von 60% zum Durchmesser beim Siebdurch- gang von 10%	Schichtung
Feststoff- dichte	ρ_F	g/cm ³	Verhältnis von Masse zu Feststoff- volumen des Materials im Filterbett (unter Ausschluss des Hohlraum- volumens im porösen Korn)	Schichtung, Rückspülbedingun- gen
Schüttdichte	ρ_S	kg/m ³	Verhältnis der Masse einer nicht verdichteten Schüttung pro Volum- en Material	Partikelrückhalt, Rückspülbedingun- gen, Druckverlust
Schüttungs- porosität	n_S	%	Zwischenraumvolumen/Gesamtvo- lumen einer Schüttung	Partikelrückhalt, Rückspülbedingun- gen, Druckverlust
Bettporosität	ε_F	Dezimal- zahl oder %	Anteil Porenvolumen V_P am Ge- samtvolumen	Partikelrückhalt, Rückspülbedingun- gen, Druckverlust
Abriebfestig- keit	-	%	Verhältnis des mittleren Korndurch- messers zum ursprünglichen mitt- leren Durchmesser nach Schüttel- test	Langzeitstabilität des Filtermaterials
Spherizität	Ψ	-	Verhältnis der Oberfläche im Ver- hältnis zur Oberfläche eines glei- chen Volumens runder Körner	Rückspülbedingun- gen, Porosität, Druckverlust

4.5 Partikelrückhalt, Druckverlust und Filterlaufzeit

Der Rückhalt von Partikeln und Kolloiden im Raumfilter lässt sich unterscheiden in die Prozesse Filtration und Siebung (McGechan 2002). Filtration ist der Rückhalt von Partikeln, deren Durchmesser geringer ist als der der Poren. Der Rückhalt geschieht durch Transport- und Anlagerungsmechanismen im Filterkornbett.

Die wichtigsten Mechanismen beim Partikelrückhalt sind die Sedimentation und die Interzeption (Einfangmechanismus).

Bei der Sedimentation verlassen Partikel mit Durchmessern $> 25 \mu\text{m}$ die Strömungslinie allein aufgrund der Schwerkraft und lagern sich in den Poren ab.

Bei der Interzeption werden Partikel mit einer Größe ab rd. $10 \mu\text{m}$ durch die Strömung transportiert, wobei sie auf ihrem Weg durch die Freiräume der Poren auf Oberflächen stoßen und dort angelagert werden.

Der Transport von Teilchen $< 10 \mu\text{m}$ und ihre Anlagerung an Oberflächen geschieht durch Diffusion aufgrund Brown'scher Molekular-Bewegung, d.h. die Kontakte mit Oberflächen erfolgen zufällig und mit geringer Häufigkeit (Mayer 1980; Crittenden et al. 2012a). Teilchen in dieser Größenordnung sind deshalb am schwierigsten abfiltrierbar (Yao et al. 1971). Zur Verbesserung der Filtration werden deshalb Flockungsmittel zur Entstabilisierung der kleinen Partikel und Erzeugung größerer Partikel in Form von Flocken eingesetzt (Nakamura et al. 2019). Stabile Kolloide wie Eisenhydroxidflocken werden darüber hinaus durch elektrostatische Wechselwirkungen an Oberflächen gebunden (Mayer 1980).

Mit fortschreitender Filtration verengen sich die Poren des Filterbetts, diese bleiben aber bis zur vollständigen Belegung noch durchlässig. Bei der Siebung dagegen wird ein Partikel zwischen Körnern zurückgehalten, wenn es aufgrund seiner Größe nicht durch die Porenöffnung passt und den Scherkräften standhält. Die Pore verstopft und ist für den weiteren Transport von Partikeln nicht mehr durchlässig. Siebeffekte sind bei der Raumfiltration nicht erwünscht.

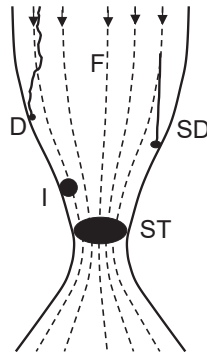


Abbildung 7: Partikeleinfangmechanismen (Vinten und Ny 1985);

F: Strömungslinie, D: Diffusion, I: Interzeption, SD: Sedimentation; ST: Siebung,

Die anfängliche Anlagerung von Partikeln führt zu einer Bedeckung der Oberfläche der Filterkörner. Diese veränderte Oberfläche begünstigt weitere Anlagerungen. Diese erste Phase der Filtration bezeichnet man als Filterreifung (Hibbeln 1982; Edzwald 2011; Crittenden et al. 2012a). Der oft noch partikelhaltige Ablauf des Filters, das sog. Erstfiltrat, zeigt, verstärkt noch durch Rückstände aus der vorhergehenden Spülung, oft noch nicht die gewünschte Qualität (Bäcker 2010). Nach der Filterreifung ist der Partikelrückhalt während der Filtration besonders effektiv, bis die Ablaufkonzentrationen aufgrund steigender Desorption wieder ansteigen.

Durch den Rückhalt von Partikeln und Flocken in den Poren und der damit verbundenen Reduzierung des Porendurchmessers verändern sich die Strömungsverhältnisse, die Scherkräfte steigen an (Bache und Gregory 2010; TU Delft 2021). Übersteigen diese Kräfte die Anziehungskräfte, die zur Haftung der Flocken geführt haben, kommt es zum Abtrag (Desorption). Dabei sind große Flocken den Scherkräften stärker ausgesetzt als kleinere (Fitzpatrick 1993; Kim und Lawler 2012; Ncube et al. 2016). Die Erzeugung von eher kleinen Flocken mit großer Dichte ist deshalb für eine Flockungsfiltration wünschenswert, da diese eine größere Scherfestigkeit haben und der hydraulischen Beanspruchung am besten standhalten können (Boller und Blaser 1998; Bache und Gregory 2010). Die abgelösten Feststoffe werden mit der Wasserströmung weiter in die Tiefe des Filterbetts oder in den Ablauf des Filters transportiert (Kim und Tobiasson 2004).

Steigt die Desorption in dem Maße an, dass nicht mehr ausreichend Partikel zur Unterschreitung einer festgelegten Ablaufkonzentration zurückgehalten werden, muss eine Spülung erfolgen, sofern nicht vorher der maximal mögliche Druckverlust (s.u.) erreicht wurde.

Im Filterbett stellt sich vor Beginn der Filtration ein Anfangsdruckverlust in Abhängigkeit von der Porosität, der Filtergeschwindigkeit, dem Korndurchmesser, der Filterbetthöhe und der

Viskosität des Wassers ein. Durch den Rückhalt von Partikeln und Flocken in den Poren verringern sich das Porenvolumen und damit die Permeabilität des Filterbetts. Mit zunehmendem Volumen an zurückgehaltenen Feststoffen und damit zunehmender Filterbelastung steigt der Druckverlust an, bis der baulich maximal mögliche Wert erreicht ist und der Filterzyklus beendet werden muss. Die massebezogene Feststoffentnahme kann bei gleichem Druckverlust unterschiedlich sein, wenn die Ablagerungen eine unterschiedliche Dichte haben. Ablagerungen von Hydroxidflocken gelten als vergleichsweise locker und wenig dicht (Boller und Kavanaugh 1995). Die Autoren berechnen z.B. bei gleichem Druckverlust eine Feststoffentnahme von $10 \text{ kg}_{\text{AFS}}/\text{m}^3_{\text{FB}}$ für Flocken aus dem Ablauf einer Nachklärung im Vergleich zu $200 \text{ kg}_{\text{AFS}}/\text{m}^3_{\text{FB}}$ für TiO_2 -Partikel. Auch wenn die Filtrationsbedingungen unterschiedlich waren, so führen die Autoren die Unterschiede doch hauptsächlich auf unterschiedliche Dichten der Ablagerungen zurück ($1,01 \text{ g/cm}^3$ resp. $2,18 \text{ g/cm}^3$). In der Praxis wird die maximal erreichbare Filterbelastung bei der Bemessung als Masse angegeben, da sich die Dichte der Ablagerungen nur schwer bestimmen lässt (Ives 2002).

Die Veränderung des Druckverlustes im Verlauf der Filtration über die Filterhöhe kann in einem Druckdiagramm wie dem Micheau-Diagramm dargestellt werden (Ives 2002). Unter der Annahme, dass der hydraulische Widerstand und damit der Druckverlust durch die steigende Porenbelegung im Filterbett erhöht wird, kann mithilfe eines solches Diagramms qualitativ identifiziert werden, wie die Ablagerungen im Filterbett räumlich verteilt sind. Weicht der Druckverlust mehr und mehr von der Winkelhalbierenden ab, bedeutet dies eine Einlagerung von Feststoffen, wie dies in Abbildung 8 für die Anthrazit- und die Sandschicht zu erkennen ist.

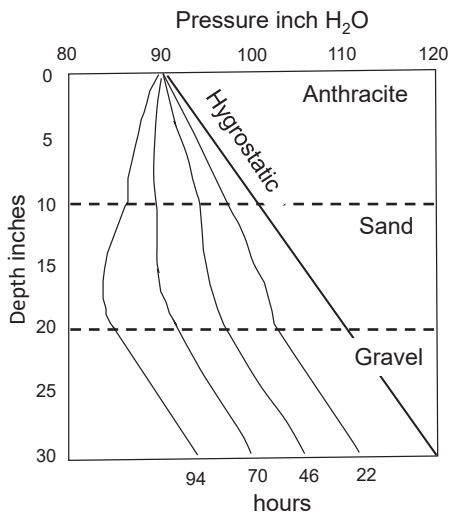


Abbildung 8: Druckdiagramm eines Anthrazit-Sand-Filterbetts zur Trinkwasseraufbereitung, in (Ives 2002)

Für jeden Filtrationsprozess steigt der Druckverlust innerhalb eines Filtrationslaufs bei konstanter Filtergeschwindigkeit in der Regel linear an, die Steigung ist allerdings abhängig von mehreren Faktoren wie der Charakteristik des zufließenden Wassers, der Dosierung von Flockungsmitteln sowie vom Filteraufbau und -betrieb (Edzwald 2011).

4.6 Spülung und Stratifikation

Der Spülprozess wird bei der Raumfiltration üblicherweise mit Wasser und mit Luft durchgeführt. Zur Wasserspülung wird das vorher gewonnene Filtrat genutzt. Bei jeder Spülung muss das Filterbett um 20 bis 30% angehoben werden, um eine Ablösung der Feststoffe aus den Poren zu ermöglichen. Scherkräfte, die durch die erhöhte Filtergeschwindigkeit und durch die Kollision mit anderen Körnern verursacht werden, führen zur Ablösung und Ausschwemmung der Ablagerungen.

Meist erfolgt eine Spülung in drei Phasen mit der Abfolge Wasser – Luft – Wasser. Eine erste Wasserspülung führt zu einer Lockerung der eingelagerten Feststoffaggregate und deren teilweisen Austrag. Eine anschließende Spülung mit Luft verstärkt die Ab- und Auflösung der noch verbliebenen Feststoffaggregate. Die abschließende zweite Wasserspülung führt zu einem weitgehenden Austrag der Feststoffe aus dem Filterbett, s. Abbildung 9. Das Freispülen der Poren lässt sich am Absinken des Druckverlustes ablesen.

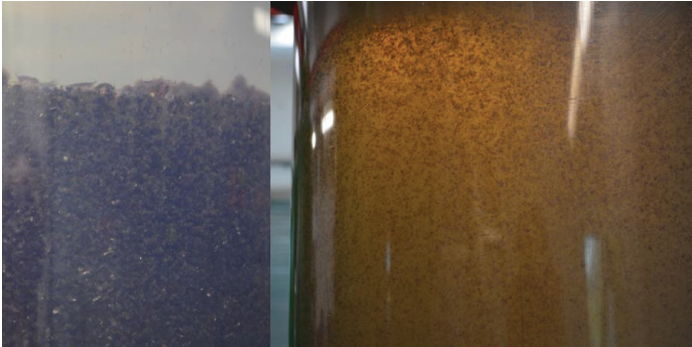


Abbildung 9: Flocken, links: grau-braun zwischen den schwarzen Anthrazitkörnern und auf der Filterbettoberfläche, rechts: durch Eisen(III)chlorid gefärbte Flocken, ausgetragen während einer Wasserspülung (Foto aus (Kaya 2017))

Das Spülprogramm muss an den Filteraufbau und die –materialien angepasst werden. Im Arbeitsblatt DWA-A 203 (DWA 2019a) ist ein beispielhaftes Spülprogramm für ein Filterbett aus Blähschiefer und Sand beschrieben. Dabei beträgt die Wassergeschwindigkeit 60 m/h und die Luftgeschwindigkeit 90 m/h. Herstellerempfehlungen für ein kombiniertes Anthrazit/Sand-Filterbett liegen bei Spülgeschwindigkeiten von 50 bis 60 m/h für Wasser und 60 m/h für Luft (Evers GmbH 2014). Die Spülgeschwindigkeit für ein GAK-Filterbett muss aufgrund der geringeren Dichte niedriger liegen, um einen Materialaustrag zu vermeiden.

Der gesamte Spülvorgang umfasst üblicherweise einen Zeitraum von rd. 30 Minuten. Für die Spülung ist eine ausreichende Menge an Filtrat sowie Energie erforderlich. Beide Faktoren sollten hinsichtlich eines effektiven und ökonomischen Filterbetriebs so gering wie möglich sein (Fitzpatrick 1993). Die angestrebte Dauer eines Filterzyklus für die Filtration von Abwasser sind 24 Stunden (Gujer 2007; DWA 2019a).

Filtermaterialien müssen eine hohe Abriebfestigkeit haben, damit weder beim Filtrationsbetrieb noch bei der Spülung Feinstkorn durch Abrieb erzeugt wird. Unzureichende Abriebfestigkeit birgt die Gefahr einer Abrasion, z.B. durch die hohen Scherkräfte der Luftspülung (Shpirt und Alben 1986; Edzwald 2011; Frank et al. 2015). Durch Abrasion kann es zu Kornverlusten bei der Spülung kommen. Sand z.B. ist hart genug und Abrasion nicht zu erwarten, wohingegen für Anthrazit eine Härte nach Mohs von $>2,7$ gefordert ist, um es als Filtermaterial einsetzen zu können. Hersteller geben für Anthrazit einen Abrieb (und damit potentiellen Austrag) von z.B. 0,5%/100 Spülstunden (Hydrotechnik 2022) oder 0,06%/100 Spülungen (SBF Wasser und Umwelt 2015) an.

Zur Vermeidung von Materialaustrag muss die Spülgeschwindigkeit so gewählt werden, dass eine ausreichende Fluidisierung ohne Austrag gelingt. Bäcker nennt z.B. für Anthrazit eine Bettausdehnung von 25%. (Benstöm (2017) ermittelte im großtechnischen Filter GAK

Verluste von weniger als 1,5%/a, was, wie bereits in (Edzwald 2011) formuliert, diesbezüglich kein nennenswertes Problem darstellt. Allerdings können sich kleine Körner in größeren Poren einlagern und dadurch den Druckverlust erhöhen.

Nach Beendigung der Spülung setzen sich die Filterkörner in Abhängigkeit von ihrer Dichte und Korngröße wieder ab, wobei die verschiedenen Filtermaterialien aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichten und Größen getrennt werden. Durch eine hohe Gleichförmigkeit der jeweiligen Korndurchmesser kann eine Schichtung innerhalb jeden Materials vermieden werden. Materialien wie z.B. Sand oder Anthrazit ($u \leq 1,6$) haben einen deutlich niedrigeren Ungleichförmigkeitskoeffizienten als Aktivkohle ($u \leq 2,4$ Edzwald 2011). Bei GAK ist deshalb eine stärker ausgeprägte Stratifikation, also eine Verteilung der Korngröße über die Höhe zu erwarten. Feinere Körner werden in die oberen Schichten und größere Körner nach unten verlagert. Dadurch sind gleichzeitig die Kornzwischenräume des oben liegenden Materials kleiner als die in weiter unten liegenden Schichten mit der Folge, dass nahe der Filterbettoberfläche mehr Partikel zurückgehalten werden. Crittenden et al. (2012a) geben unter der Annahme einer dichten Packung mit kugelförmigen Körnern einen theoretischen Wert von 0,15 für das Verhältnis von Partikel zu Korndurchmesser an, ab dem ein Siebeffekt erwartet werden muss. Durch Siebung im oberen Bereich des Filterbetts kommt es zur Bildung eines Filterkuchens, der Filtrationsprozess wird zur Flächenfiltration.

5 Organische Mikroschadstoffe in Fließgewässern und Abwässern

5.1 Definition und Belastungsquellen

Organische Mikroschadstoffe umfassen verschiedene chemische Substanzen, die in sehr niedrigen Konzentrationen im Bereich 10^{-9} bis 10^{-6} g/L in der Umwelt zu finden sind. Es handelt sich um organische Moleküle mit molaren Massen in einer Größenordnung von 200 bis 2.000 g/mol (Virkutyte et al. 2013), die als nachgewiesenermaßen oder potenziell schädlich angesehen werden. Zu einem geringen Anteil werden organische Mikroschadstoffe direkt aus Herstellungsprozessen der chemischen und pharmazeutischen Produktion ausgebracht, zum großen Teil gelangen sie jedoch nach ihrer Anwendung in Industrie, Landwirtschaft und Haushalt in die Umwelt. Es handelt sich um Pflanzenschutzmittel, Flammschutzmittel, Perfluorierte Substanzen, Human- und Veterinärarzneimittel, Röntgenkontrastmittel, Steroid-Hormone, Süßstoffe, Korrosionsschutzmittel und oberflächenaktive Substanzen, des Weiteren um sog. personal-care-Produkte zur Hygiene, Pflege sowie um Duftstoffe (Kümmerer 2010; Arge Spurenstoffe NRW 2013; Rodriguez-Narvaez et al. 2017). Das Auffinden dieser Stoffe ab den 1990er Jahren ist zum einen einer stark verbesserten chemischen Analytik, zum anderen steigenden Einträgen in die Umwelt geschuldet. Die Stoffe lassen sich nach unterschiedlichen Kriterien wie z.B. nach ihrer Wirkung, den chemisch-physikalischen Eigenschaften, Herkunftsbereichen oder ihrer Schädlichkeit gruppieren. In Bezug auf ihr Verhalten in der Umwelt, die Transportwege und ihre Eliminierbarkeit sind die chemisch-physikalischen Eigenschaften wichtige Unterscheidungskriterien.

In der Umwelt unterliegen organische Stoffe Prozessen wie der Verteilung in verschiedene Kompartimente und biotischen und abiotischen Abbauprozessen. Abbauprozesse können zu Metaboliten führen, die ein zum Ausgangsstoff unterschiedliches Verhalten in der Umwelt zeigen können und zudem die Anzahl der Stoffe vergrößern (Virkutyte et al. 2013). Angaben zur Art und Anzahl der Stoffe, die detektiert werden, variieren in der einschlägigen Literatur, da je nach Untersuchungsziel und auch Aufwand nicht dieselben und nicht alle potenziell vorhandenen Stoffe untersucht werden. Busch et al. (2016) fassen die Untersuchungsergebnisse mehrerer Studien zusammen. Von 970 verschiedenen organischen Mikroschadstoffen, die in europäischen Flüssen gefunden wurden, sind 13 in allen Untersuchungen genannt. Zu diesen gehören neben Benzotriazolen hauptsächlich Pflanzenschutzmittel und Humanpharmazeutika wie Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol. Die Stoffliste ist als nicht abgeschlossen anzusehen, da Verbesserungen in der Analytik und neu berücksichtigte Stoffgruppen, die über chemische Einzelsubstanzen hinausgehen, auch zukünftig zu Erweiterungen führen können. Der Stand der Analytik und Trends in der aktuellen Forschung werden regelmäßig im Bericht „Water Analysis: Emerging Contaminants and current Issues“ aufgezeigt (Richardson und Ternes 2018). Dieser Bericht schließt inzwischen auch Mikroverunreinigungen anderer Art wie z.B. Mikroplastik, Nanopartikel und ionische Substanzen ein.

Die Belastung der Fließgewässer in Deutschland mit organischen Mikroschadstoffen ist in verschiedenen Studien nachgewiesen und im LAWA-Bericht aktuell zusammengefasst (Metzger et al. 2003; Püttmann et al. 2008; UBA 2011; LAWA 2016). Insbesondere für abwasserbeeinträchtigte Gewässer wird festgestellt, dass von einer ubiquitären Belastung vor allem mit Humanarzneimitteln auszugehen ist. Abläufe aus kommunalen Kläranlagen sind deshalb einer der wichtigsten Eintragspfade für organische Mikroschadstoffe (Kümmerer 1998; Götz et al. 2015; Url et al. 2016; UBA 2018; Rogowska et al. 2020). Belegt ist dies u.a. durch Monitoringprogramme wie im Hessischen Ried. In den hier untersuchten Gewässern wurden von 295 analysierten Stoffen 137 im Ablauf von Kläranlagen gefunden (HMUKLV 2018). In Untersuchungen von Emscher, Lippe, Niers und Ruhr wurden von 151 Stoffen 56 als abwasserbürtig klassifiziert. Die Substanzen Ibuprofen, Diclofenac, Carbamazepin, Chlorarithromycin und Sulfamethoxazol wurden dabei als die mit den größten Frachten erfasst (Oehlmann und Czychi 2019). In der Schweiz wurden 400 Substanzen in verschiedenen Abwässern detektiert und davon noch 107 in den Abläufen von Kläranlagen gefunden (Götz et al. 2015), darunter 65 Arzneimittel. In einem EU-weiten Monitoring im Ablauf von Kläranlagen wurden 125 Stoffe gefunden (Loos et al. 2013), darunter mit den höchsten Konzentrationen Süßstoffe, Benzotriazole, Flammschutzmittel und Arzneimittel.

Diese Stoffe, die über den Ablauf von kommunalen Kläranlagen in Gewässer gelangen, besitzen generell eine hohe Löslichkeit, niedrige Adsorbierbarkeit und geringe oder gar keine biologische Abbaubarkeit. Aufgrund dieser Eigenschaften lassen sie sich nur mit einer weiteren Reinigungsstufe, die oft als „4. Reinigungsstufe“ bezeichnet wird, aus dem Abwasser eliminieren. Zur einheitlichen Ermittlung der Belastung einer Kläranlage und Bewertung der Reinigungsleistung wurden inzwischen Indikatorstoffe in Listen zusammengestellt, die als Entscheidungsgrundlage für eventuelle Maßnahmen und für eine Bewertung der Reinigungsleistung genutzt werden können (s. Abschnitt 6.4).

5.2 Maßnahmen zur Reduzierung des Eintrags von organischen Mikroschadstoffen in Fließgewässer – Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) und Stakeholderprozess

41 organische Mikroschadstoffe werden in der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) in der Liste der insgesamt 45 prioritären Stoffe zur Bestimmung des chemischen Zustandes erfasst. Es handelt sich dabei um Pflanzenschutzmittel, Biozide und Industriechemikalien. Die Produktion und Anwendung einer Vielzahl dieser Stoffe ist bereits ganz oder weitgehend verboten, ihre Konzentration in der Umwelt soll durch das sog. „phasing out“ in den kommenden Jahren sinken. Diese Liste wird ergänzt durch flussgebietspezifische Mikroschadstoffe. Sie sind in Deutschland in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2011) festgelegt. Es handelt sich um 67 Substanzen, davon die meisten ebenfalls aus den Gruppen der Pflanzenschutzmittel, Biozide und Industriechemikalien. Die flussgebietspezifischen Schadstoffe werden mittels ihrer Umweltqualitätsnormen (UQN) zur Beurteilung des ökologischen

Zustandes herangezogen. Bei Überschreitungen der UQN sind Maßnahmen zur Reduzierung erforderlich. Humanmedizinische oder tiermedizinische Substanzen sind bisher (2021) nicht in diesen Listen zu finden.

Über diese Listen hinaus finden sich Stoffe, die ein Risiko für die aquatische Umwelt darstellen könnten, für die aber noch zu wenig Daten für eine fundierte Abschätzung vorliegen, auf einer sog. Beobachtungsliste zur WRRL. Diese Liste stellt ein Instrument zur Ermittlung der aktuellen Belastung dar. Auf der Beobachtungsliste finden sich über einen Zeitraum von zwei Jahren maximal 14 Stoffe, die einem systematischen Monitoring unterzogen werden. Auf der in 2018 aktualisierten Liste sind die pharmazeutischen Wirkstoffe 17 α -Ethinyl-Estradiol (EE2), 17- β -Östradiol (E2), die Antibiotika Erythromycin, Clarithromycin, Azithromycin, Amoxicillin und Ciprofloxacin zu finden (UBA 2018). Für das Antirheumatikum Diclofenac, das sich auf der ersten Beobachtungsliste befand, liegen inzwischen ausreichend Daten vor. Messergebnisse von 24 ausgewählten Messstellen sind für 2016 in Tabelle 9 zu finden und geben einen Eindruck von der Größenordnung der Konzentrationen. Messwerte von fünf weiteren organischen Mikroschadstoffen im Ablauf kommunaler Kläranlagen sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

Für pharmazeutische Wirkstoffe gibt es aktuell noch keine verbindlichen Orientierungswerte, aber Vorschläge für 11 dieser Stoffe. Sie werden an LAWA-Messstellen überwacht und zeigten bei Jahresmittelwerten von 2013 bis 2015 für Diclofenac an rd. 100 von 134 Messstellen bzw. für Ibuprofen an 50 von 128 Messstellen Überschreitungen der vorgeschlagenen UQN-Werte von 0,05 $\mu\text{g/L}$ bzw. 0,1 $\mu\text{g/L}$ (UBA 2017; LAWA 2016). Die Grenze für Carbamazepin, 0,5 $\mu\text{g/L}$, wird gelegentlich überschritten.

Tabelle 9: Vorgeschlagene UQN und Jahresmittelwerte an 24 Messstellen für ausgewählte pharmazeutische Wirkstoffe der Überwachungsliste und für Diclofenac

Mikroschadstoffe	Vorgeschlagene UQN (UBA 2018)	Jahresmittelwerte an 24 Messstellen (UBA 2020, Daten von 2016)
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
17 α -Ethinyl-Estradiol	0,000035	<0,02 – 0,7
17- β -Östradiol	0,0004	<0,02 – 0,98
Erythromycin	0,2	<0,003- 0,07
Clarithromycin	0,13	<0,025 – 0,14
Azithromycin	0,09	<0,01– 0,45
Diclofenac	0,05	<0,02 – 1,28

Eine der wichtigsten Werkzeuge zur Vermeidung und Verminderung von organischen Mikroschadstoffen ist der Stakeholderprozess des Bundes. Als Grundlage zukünftiger Maßnahmen gelten quellenorientierte, anwendungsbezogene sowie nachgelagerte Maßnahmen (BMU/UBA 2019).

Seit 2016 wurden in einer 1. und 2. Phase des Stakeholderprozesses von den Vertretern verschiedenster Verantwortungsbereiche Maßnahmen und Vorgehensweisen diskutiert und Rahmenbedingungen für eine erfolgreiche Umsetzung identifiziert. In vier Arbeitsgruppen werden folgende relevante Themen bearbeitet:

- AG 1 – Vorgehensweise zur Auswahl relevanter Spurenstoffe
- AG 2 – Quellenorientierte Empfehlungen: Maßnahmen zur Umsetzung der Herstellerverantwortung
- AG 3 – Anwendungsbezogene Empfehlungen – Kommunikation, Bildung, umweltadäquate Anwendung
- AG 4 – Empfehlungen zu nachgeschalteten Maßnahmen – Orientierungsrahmen zur Abwasserbehandlung

In Bezug auf die 4. Reinigungsstufe ist neben der Auswahl relevanter Spurenstoffe insbesondere das Thema der AG 4 als Orientierungsrahmen zur weitergehenden Abwasserbehandlung auf Kläranlagen von Relevanz. Bisher gilt für organische Mikroschadstoffe in Deutschland keine verbindliche Einführung einer weitergehenden Stufe bei der Abwasserreinigung. Im „Ergebnispapier 2“ zur Spurenstoffstrategie des Bundes (BMU/UBA 2019) ist allerdings die Erweiterung von Kläranlagen als eine der möglichen Maßnahmen zur Reduzierung der Gewässerbelastung genannt. Die Elimination kann in begründeten Fällen eine von mehreren Maßnahmen bei der Reduzierung von Spurenstoffen sein, um insbesondere sensitive Gewässer oder solche, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, entsprechend dem Vorsorgeprinzip zu entlasten. Im Stakeholderprozess ist als grundlegende aktuelle Maßnahme die Erstellung einer Liste von relevanten Stoffen vorgesehen, deren Eintrag im Sinne des Vorsorgeschutzes verringert bzw. ganz vermieden werden soll (BMU/UBA 2019). Als „relevant“ sollen Stoffe nach einer Risikoabschätzung eingestuft werden, die vor allem aufgrund ihrer Toxizität, Bioakkumulierbarkeit und Persistenz risikobehaftet sind („nachteilige Wirkung“). Davon unberührt sind die 45 Stoffe der WRRL und die 67 flussgebietsspezifischen Stoffe der Oberflächengewässerverordnung

6 Elimination von organischen Mikroschadstoffen in einem Raumfilter mittels granulierter Aktivkohle

6.1 Abgrenzung des Verfahrens

In der konventionellen biologischen Abwasserreinigung kann ein Teil der organischen Mikroschadstoffe durch biologischen Abbau oder Sorption in einer biologischen Reinigungsstufe verändert oder ganz eliminiert werden (Abegglen und Siegrist 2012; Margot et al. 2015; Falås et al. 2016). Polare und wenig abbaubare Stoffe gelangen allerdings bis in den Ablauf der Nachklärung. Zur weiteren Elimination ist deshalb eine zusätzliche Reinigungsstufe erforderlich, um den Eintrag in das nachfolgende Gewässer zu vermeiden. Ein Überblick über die wichtigsten in Frage kommenden Verfahren ist in Tabelle 10 dargestellt. Die Auswahl eines Verfahrens ist von mehreren Faktoren abhängig. Im Wesentlichen sind dies die geforderten Eliminationsgrade für die organischen Mikroschadstoffe, zusätzliche Reinigungsziele wie die Phosphor- oder CSB-Reduzierung, örtliche Gegebenheiten wie z.B. vorhandene Flächen oder die mögliche Nutzung vorhandener Bau- und Betriebstechnik, sowie wirtschaftliche und umweltrelevante Betrachtungen. In letztgenannte Kriterien geht vor allem der Energiebedarf bei der Ozonerzeugung bzw. der Aktivierung der Kohle ein. Die aufzuwendende Energie wirkt sich in einer Ökobilanz auf die Höhe des kumulierten Energieaufwands (KEA) und das Treibhauspotenzial (Global Warming Potential GWP) aus und kann die Entscheidung für ein bestimmtes Material bzw. Verfahren stark beeinflussen.

Eine ausführliche Arbeit zur Darstellung der Verfahren mit Vor- und Nachteilen unter Einbeziehung lokaler Randbedingungen findet sich in (Rödel 2019).

Als „4. Reinigungsstufe“ haben sich in der Abwasserreinigung hauptsächlich Oxidationsverfahren und Adsorptionsverfahren als effektiv bewährt (Pinnekamp und Kölling 2010; Rödel 2019; Margot et al. 2015). Die Oxidation wird überwiegend mit Ozon umgesetzt, für die Adsorption ist pulverförmige Aktivkohle (PAK) oder granulierte Aktivkohle (GAK) geeignet (UBA 2015).

Tabelle 10: Einteilung der angewandten Hauptverfahren zur Mikroschadstoffelimination und Behandlungsverfahren (KomS.NRW 2016), erweitert

Mechanismen	Verfahren	Nachbehandlung
Oxidativ	Ozonung Advanced oxidation processes (AOP)	Nachbehandlung (biologisch), z.B. mittels <ul style="list-style-type: none"> - Sandfiltration - Wirbelbett - Festbett -
Adsorptiv	Pulverisierte Aktivkohle	Abtrennung der PAK (physikalisch), je nach Anordnung der Dosierung z.B. mittels <ul style="list-style-type: none"> - Sedimentation - Raumfiltration (Flockungsfiltration, kontinuierlich gespülter Filter, kompressible synthetische Kollektoren,...) - Flächenfiltration (Membranfiltration, Tuchfiltration, Mikrosiebung,...)
	Granulierte Aktivkohle	Regeneration extern durchgeführt
	Sonstige Absorbentien	Regeneration (z.B. oxidativ)
Physikalisch	Nanofiltration Umkehrosiose	Zentraltbehandlung

In der vorliegenden Arbeit wird die Elimination von organischen Mikroschadstoffen in einem Filterbett aus granulierter Aktivkohle (GAK) untersucht. Dabei ist die Aktivkohle in einem Reaktor fest installiert und wird vom Abwasserstrom von oben nach unten durchströmt. Dieses Verfahren kann aus folgenden Gründen das Verfahren der Wahl sein:

- Dauerhafte Elimination von Schadstoffen in einem Festbett bis zum Durchbruch, d.h. bis zur Überschreitung eines festgelegten Limits. Dies kann die Ablaufkonzentration eines oder mehrerer Stoffe oder ein Verhältnis von Ablauf- zu Zulaufkonzentration bzw. ein Eliminationsgrad in % sein.
Bisherige Untersuchungen lassen eine Elimination von organischen Schadstoffen von im Mittel über 80% bis Bettvolumina von 20.000 bis 30.000 m³Abwasser/m³FB erwarten, wenn mehrere Filter mit versetztem Austausch der GAK betrieben werden (KomS.NRW 2016; Böhler et al. 2020; Taudien et al. 2020)
- Im GAK-Reaktor können höhere Beladungen der Kohle erreicht werden als mit Pulveraktivkohle (PAK)

- Im Ablauf des Filters können sehr niedrige Konzentrationen bis unter die analytische Nachweisgrenze erreicht werden
- Es werden keine Transformationsprodukte wie bei der Ozonung gebildet
- Eine Abtrennung von Kohle ist nicht erforderlich, wie dies bei Verfahren mit Pulveraktivkohle (PAK) notwendig ist
- Es fällt kein zusätzlicher Schlamm an wie bei Verfahren mit Pulveraktivkohle (PAK)
- Die Aktivkohle kann nach Erschöpfung ausgetauscht bzw. regeneriert werden
- Es bestehen Integrationsmöglichkeiten des Verfahrens in vorhandene Anlagenkonzepte:
Der Betrieb eines GAK-Filters erfordert eine ähnliche Bau- und Maschinenteknik wie die Schnellfiltration von Abwasser; im besten Fall ist lediglich ein Austausch von Filtermaterial in vorhandenem Filter notwendig
- Parallel werden andere Abwasserinhaltsstoffe (detektiert als CSB oder DOC) adsorbiert und Feststoffe abfiltriert
- Die adsorptive Elimination von Schadstoffen kann biologisch durch die Ausbildung eines Biofilms ergänzt werden.

Der Einsatz von Aktivkohlefiltern zum Schutz des Trinkwassers ist seit vielen Jahren Stand der Technik. Hinweise zum Einsatz von Aktivkohle zur Entfernung organischer Stoffe und zur Partikelentfernung liegen in den Arbeitsblättern W 239 (DVGW 2011) und W 213 (DVGW 2015) vor. Die Übertragung des Verfahrens aus der Trinkwasseraufbereitung wurde anfangs noch kritisch gesehen, da Abwasser im Vergleich z.B. zu Uferfiltrat wesentlich höher mit organischen Kohlenstoffverbindungen in Größenordnungen von 5 bis 15 mg/L DOC belastet ist. Diese Verbindungen stehen hinsichtlich der Adsorptionskapazität der Aktivkohle in Konkurrenz zu den organischen Mikroschadstoffen. Sie führen zu einer wesentlich schnelleren Erschöpfung der Aktivkohle, die dann mit relativ hohen Kosten ersetzt oder regeneriert werden muss. In den letzten Jahren wurde die generelle Eignung des Verfahrens auch unter dieser Einschränkung in großtechnischen Untersuchungen mehrfach nachgewiesen, unter anderem auf den Kläranlagen Düren-Merken (Benstöm et al. 2014), Gütersloh-Putzhagen (Nahrstedt und Rohn 2016), Furt-Bülach (Bitterwolf et al. 2017) und Westerheim (KomS BW 2017a). Der Themenband „Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung – Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte – der DWA (DWA 2019b) gibt den derzeit aktuellsten Überblick über den Wissensstand zum Einsatz von Aktivkohle auf Kläranlagen.

6.2 Adsorption von organischen Verbindungen an Aktivkohle

Aktivkohle kann mit einer breiten Wirkung zur Elimination von unpolaren und zum Teil auch polaren organischen Substanzen eingesetzt werden. Der zugrunde liegende Mechanismus ist die Adsorption, bei der ein Molekül aus der Wasserphase zunächst in die Poren der Kohle transportiert und durch elektrostatische Kräfte an die Oberfläche gebunden wird (Crittenden

et al. 2012b; Worch 2012). Verschiedene kohlenstoffhaltige Ausgangsmaterialien wie Braunkohle, Steinkohle oder Kokosnussschalen werden als Rohstoffe eingesetzt. Das Material wird durch eine Behandlung mit einem Gas (Wasserdampf, CO₂ oder Luft) oder chemisch mittels dehydrierender Substanzen wie z.B. Zinkchlorid (ZnCl₂) unter Einsatz von Energie aktiviert, d.h. es werden von der Oberfläche aus Poren unterschiedlicher Größe in das Innere des Korn hinein geschaffen (DVGW 2015). Die Kohle erhält dadurch eine sehr große innere Oberfläche. Je nach Ausgangsmaterial und Behandlung variieren die Eigenschaften des jeweiligen Aktivkohleprodukts. Ein Produkt muss deshalb in Abhängigkeit von dem zu reinigenden Medium (z.B. Luft oder Wasser) und abgestimmt auf die zu adsorbierenden Substanzen gewählt werden. Für die Abwasserreinigung mit granulierter Aktivkohle ist der Einsatz verschiedener Körnungen im Bereich von 0,5 bis 4 mm üblich. Ein Aktivkohleprodukt wird durch mehrere Kennzahlen charakterisiert, die Informationen zur Eignung geben sollen. Dazu gehören neben physikalischen Kenndaten vor allem Maßzahlen für die innere Oberfläche, die für die Adsorptionskapazität wichtig ist.

Tabelle 11: Kennzahlen für die Eigenschaften von Aktivkohlen

	Symbol	Einheit	Definition	Aussage
Feststoffdichte	ρ_P	kg/m ³	Gewicht/Volumen (ohne Porenvolumen)	Dichte des Materials
Partikelporosität	ϵ_P	-	Volumen der Poren/Volumen des Teilchens	0,7 – 1,1 (Çeçen und Aktaş 2012)
Porenvolumen	-	cm ³ /g	Volumen der Poren/m _{Aktivkohle}	Vergleichsgröße für die zugänglichen Poren
Porengröße	-	nm	Sekund. Mikroporen < 2,0 Mesoporen 2,0 – 50 Makroporen > 50	Zugänglichkeit für Moleküle
Porengrößenverteilung	-	%	Verteilung der Oberfläche von Mikro-, Meso- und Makroporen	
BET-Oberfläche	-	m ² /g	Maximale Oberfläche der Körner, ermittelt unter definierten Laborbedingungen	Maß für die spezifische innere Oberfläche
Jodzahl	-	mg _{Jod} /g	Masse an Jod, die unter definierten Laborbedingungen von 1 g Aktivkohle adsorbiert wird	Entspricht Porengrößen < 2,0 nm (Rattier et al. 2012)
Methylenblau-titer	-	mL _{Methylenblau}	Volumen einer Methylenblaulösung, die durch 100 mg Aktivkohle in fünf Minuten entfärbt wird	Entspricht Meso- und Makroporen (Rattier et al. 2012)
Melassezahl	-	mg _{Melasse}	Masse an Melasse, die von einer definierten Masse an Aktivkohle im Vergleich zu einer Referenzkohle entfärbt wird	Entspricht Porengrößen > 50 nm (Rattier et al. 2012)

Die Aussagekraft der Kennzahlen, die die innere Oberfläche beschreiben sollen, ist allerdings für reale Anwendungen mit Abwasser eingeschränkt (Rattier et al. 2012; Zietzschmann et al. 2014a; Benstöm 2017), da sie unter Laborbedingungen, ohne störende Matrix und mit einem Überschuss an Reaktanden gemessen werden. Die Adsorptionskapazität ist außerdem nicht nur abhängig von den Eigenschaften der Kohle, insbesondere ihrer inneren Oberfläche und deren chemischen Struktur, sondern auch von denen des Transportmediums und der zu adsorbierenden organischen Moleküle sowie deren Konzentrationen (Rattier et al. 2012). Generell werden deshalb Labortests und/oder halbtechnische Versuche mit dem jeweiligen zu reinigenden Abwasser zur Ermittlung der Adsorptionskapazität empfohlen (DVGW 2011).

Die Adsorption an Aktivkohle lässt sich als Anlagerung an eine Oberfläche beschreiben und unterliegt den dafür geltenden allgemeinen Mechanismen. Sie ist ein Prozess, bei dem das System nach einer bestimmten Zeit in einen Gleichgewichtszustand übergeht. Im Gleichgewichtszustand stellt sich eine Gleichgewichtsbeladung q und eine Restkonzentration c_{eq} ein. Die Beladung q ist abhängig von dieser Gleichgewichtskonzentration (Sontheimer et al. 1985).

Für die Massebilanz gilt:

$$q = \frac{V}{m} * (c_0 - c_{eq}) \quad (\text{Gl. 2})$$

mit

q : Masse der adsorbierten Substanz in mg/g

c_0 : Ausgangskonzentration der Substanz in mg/L

c_{eq} : Gleichgewichtskonzentration

V : Volumen in L

m : Masse Aktivkohle in mg

Diese Beziehung kann für jede Substanz oder für Substanzgemische in Form sog. Adsorptionsisothermen dargestellt werden. Insbesondere bei der Beschreibung der Adsorption auf Aktivkohle in wässrigen Lösungen gilt die Freundlich-Isotherme als die Standardisotherme (Worch 2012; Bonilla-Petriciolet et al. 2017). Mit ihr wird eine mehrschichtige Adsorption auf eine heterogene Oberfläche mathematisch beschrieben.

Die Freundlich-Isotherme folgt der Gleichung

$$q = K * c_{eq}^n \quad (\text{Gl. 3})$$

mit

q : Masse der adsorbierten Substanz in mg/g

K : Adsorptionskoeffizient (mg/g)/(mg/L)ⁿ

c_{eq} : Gleichgewichtskonzentration der Substanz

n : Freundlich-Adsorptionskonstante

Der Adsorptionskoeffizient K drückt die Stärke der Adsorption aus. Je höher sein Wert ist, desto besser adsorbierbar ist ein Stoff und umso höher ist die Beladung bei gegebener Gleichgewichtskonzentration (s. Abbildung 10). Der Exponent n ist maßgeblich für den Verlauf der Kurve, er steht in Zusammenhang mit den Eigenschaften der Oberfläche der Aktivkohle (Adsorbens). Kurven mit niedrigen Konstanten verlaufen mehr konkav in Bezug zur x-Achse. Die Höhe der Beladung ist bis zu einer Gleichgewichtskonzentration von 1 mg/L bei niedriger Konstante n höher, die Adsorption verläuft dann also günstiger, während für

Gleichgewichtskonzentrationen oberhalb von 1 mg/L Isothermen mit höherem Exponenten n zu einer höheren Beladung führen.

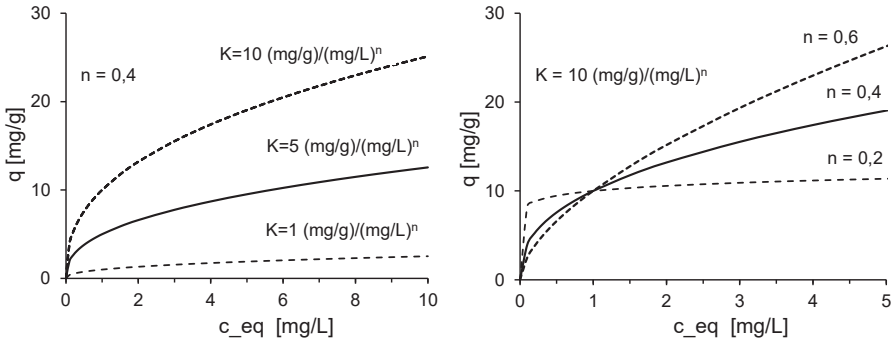


Abbildung 10: Verlauf von Freundlich-Isothermen mit unterschiedlichen Werten für die Parameter K und n , aus (Worch 2012)

Die Isothermen zeigen einen steilen Anstieg der Beladung bei niedriger Gleichgewichtskonzentration und im weiteren Verlauf eine Abflachung der Kurve. Niedrige Gleichgewichtskonzentrationen stehen in linearem Verhältnis zu niedrigen Werten für die Beladung. Eine hohe Beladung kann nur unter Anstieg der Gleichgewichtskonzentration erzielt werden. Zudem führt das Abflachen der Kurve zu einem immer ungünstigeren Verhältnis zwischen Beladung und Gleichgewichtskonzentration.

Die experimentelle Ermittlung von Adsorptionsisothermen erfolgt unter optimalen Bedingungen ohne Zeitbeschränkung und erlaubt so die vollständige Einstellung des Gleichgewichts. Insbesondere bei porösen Medien erfolgt die Gleichgewichtseinstellung nicht spontan, weil der Transport aus dem Wasserkörper zu den finalen Adsorptionsplätzen Massentransferprozessen unterliegt. Durch intensives Schütteln der Proben über Stunden wird der Einfluss dieser Prozesse minimiert. In technischen Systemen dagegen ist die Aufenthaltszeit typischerweise im Bereich von Minuten und damit im Hinblick auf den Gleichgewichtszustand nicht immer ausreichend groß, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Dies würde einen hohen Materialeinsatz und große Reaktoren erfordern und gilt als nicht wirtschaftlich. Die Kenntnis geschwindigkeitsbestimmender Schritte bei Adsorptionsprozessen ist deshalb für die technische Umsetzung eines Adsorptionsverfahrens von großer Bedeutung.

Die Adsorption von Molekülen findet im Innern der Aktivkohleporen auf Grundlage von van-der-Waals-Kräften (Physisorption) oder durch Bindung an funktionelle Gruppen der Kohle (Chemisorption) statt (Crittenden et al. 2012b; Worch 2012). Das adsorbierende Material ist das Adsorbens, das zu adsorbierende Molekül, das sich noch in der Wasserphase befindet,

wird als Adsorptiv und das an die Oberfläche angelagerte Moleküle als Adsorbat bezeichnet. Bei den organischen Mikroschadstoffen wirken überwiegend die schwächeren van-der-Waals-Kräfte, die Adsorption ist deshalb als Physisorption einzuordnen. Die Moleküle können von ihren Plätzen wieder desorbieren und innerhalb der Poren transportiert werden (Çeçen und Aktaş 2012).

Die Geschwindigkeit der Adsorption ist abhängig von Transportmechanismen (Massen-transfer) (Worch 2012; Bonilla-Petriciolet et al. 2017). Diese lassen sich untergliedern in:

- Konvektiver Transport des Adsorptivs zur laminaren Grenzschicht, die sich an der Flüssig/Fest-Phasengrenze am Korn ausbildet
- Diffusion aus der flüssigen Phase durch die laminare Grenzschicht an die Kornoberfläche (**Filmdiffusion**). Die Geschwindigkeit der Diffusion wird vom Konzentrationsgradienten bestimmt (s. Gl. 4)
- Intrapartikuläre Diffusion durch
 - Diffusion in der Wasserphase in den Poren (**Porendiffusion**) und/oder
 - Diffusion an der Oberfläche der Poren (**Oberflächendiffusion**) bei schwacher Oberflächenanziehung;
die Oberflächendiffusion gilt als dominierender intrapartikulärer Mechanismus und findet überwiegend in Mikroporen statt
- **Interaktion** zwischen Molekülen an den finalen Adsorptionsplätzen (s. Gl. 3)

Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte des gesamten Adsorptionsprozesses sind die Filmdiffusion und die intrapartikuläre Diffusion. Größere Korndurchmesser bedeuten aufgrund der längeren Wege ins Korn hinein eine langsamere Kinetik. Nach Sontheimer et al. (1985) und Kennedy et al. (2015) ist die Adsorptionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zum Quadrat des Korndurchmessers.

Bei der Filmdiffusion führt der Übergang eines Stoffes aus der Wasserphase durch die laminare Grenzschicht zur Kornoberfläche zu einer Abnahme der Ausgangskonzentration c_b auf c_s . Dieser Übergang ist im linken Teil der Abbildung 11 dargestellt. Mathematisch kann der Übergang mit dem ersten Fick'schen Gesetz abgebildet werden:

$$j = k_l (c_b - c_s) \quad (\text{Gl. 4})$$

mit

j : Flux in $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$

c_b : Konzentration im Wasserkörper (bulk) in g/m^3

c_s : Konzentration an der Kornoberfläche (surface) in g/m^3

k_l : Stoffübergangskoeffizient in m/d

j ist der Flux des Adsorptivs hin zum Aktivkohlekorn. Dabei bezieht sich die Fläche allein auf die Kornoberfläche und nicht auf die innere Oberfläche. Für die Geschwindigkeit des Stoffübergangs ist besonders der Stoffübergangskoeffizient k_l von Bedeutung. Er hängt von der Dicke der laminaren Grenzschicht δ und dem Diffusionskoeffizienten D des Adsorptivs ab:

$$k_l = \frac{D}{\delta} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit

δ : Dicke der laminaren Grenzschicht in m

D : Diffusionskoeffizient in m^2/d

Die Grenzschichtdicke δ bildet sich in Abhängigkeit der Strömungsbedingungen aus und kann für Schüttungen aus der dimensionslosen Sherwood-Zahl Sh berechnet werden.

$$Sh = \frac{k_l * d_p}{D} = \frac{d_p}{\delta} \quad (\text{Gl. 6})$$

mit

Sh : Sherwood-Zahl, dimensionslos

d_p : Korndurchmesser in m

Die Sherwood-Zahl ermöglicht die Verknüpfung des Stoffübergangs mit hydrodynamischen Bedingungen und wird als Funktion der Reynolds-Zahl Re und der Schmidt-Zahl Sc formuliert:

$$Sh = f(Re, Sc).$$

$$Re = \frac{v_F * d_p}{\epsilon_F * \nu} \quad (\text{Gl. 7})$$

mit

Re : Reynolds-Zahl, dimensionslos

v_F : Filtergeschwindigkeit in m/h

ϵ_F : Porosität des Filterbetts

ν : kinematische Viskosität des Wassers in m^2/s

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (\text{Gl. 8})$$

mit

Sc : Schmidt-Zahl, dimensionslos

Verschiedene Gleichungen für die Ermittlung der Sherwood-Zahl in Abhängigkeit von der Reynolds- und der Schmidt-Zahl sind in der Literatur zu finden, z.B. die von:

$$Sh = 2,4 * \epsilon * Re^{0,34} * Sc^{0,42} \quad (\text{Williamson et al. 1963}) \quad (\text{Gl. 9})$$

Abbildung 11 zeigt die Transportvorgänge ins Innere des Aktivkohlekorns. Im oberen linken Teil ist der Stofftransport in der Grenzschicht im ideal runden Korn verdeutlicht. Im Korn bildet sich ein Profil sowohl für die Konzentration c als auch für die Beladung q anhand der Freundlich-Isotherme aus. Im rechten Teil der Abbildung ist die Struktur des Aktivkohlekorns mit den Poren skizziert. Der Transport erfolgt in Anlehnung an (Jarvie et al. 2005) durch Porendiffusion (DI) und Oberflächendiffusion (DS),; c_b =Konzentration im Wasserkörper, c_s =Konzentration an der Kornoberfläche. Teil b) der Abbildung verdeutlicht die Vergrößerung der Dicke der laminaren Grenzschicht durch die Anlagerung von Flocken aus der Phosphorfällung.

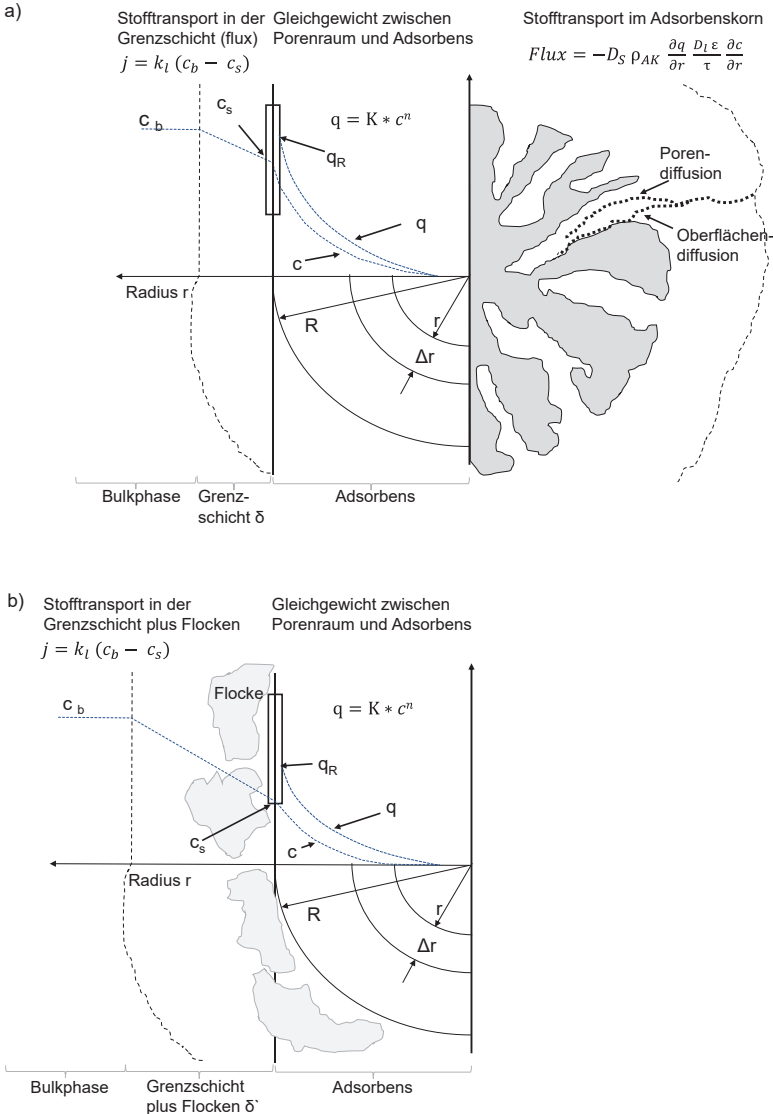


Abbildung 11: a) Transport im/am Aktivkohlekorn und Adsorption. Links: Stofftransport in der Grenzschicht. Rechts: Skizzierung von Transport durch Porendiffusion (D_L) und Oberflächendiffusion (D_S), in Anlehnung an (Jarvie et al. 2005); c_b = Konzentration im Wasserkörper, c_s = Konzentration Kornoberfläche
b) Vergrößerung der Dicke der laminaren Grenzschicht durch Flocken

Im Aktivkohlekorn wird das Adsorptiv durch Porendiffusion und/oder Oberflächendiffusion weitertransportiert, bis das Adsorptionsgleichgewicht gemäß der geltenden Adsorptionsisotherme erreicht ist. Die Porendiffusion beruht auf dem Konzentrationsgefälle des Adsorptivs im Porenwasser, das sich bis zur vollständigen Belegung der Oberfläche vom Kornrand zum Korninnern ausbildet. Die Kurve für c nimmt entlang des Radius r ab. Bei der Oberflächendiffusion ist die Triebkraft des Diffusionsvorgangs in den mathematischen Modellvorstellungen das Gefälle zwischen der Beladung q_r am Rand des Kornes und der Beladung im Poreninneren, die Kurve für q in Abbildung 11 verläuft entsprechend ebenfalls abnehmend.

Wird eine Kornoberfläche durch eine Flocke oder eine Agglomeration aus Flocken und Partikeln belegt, so vergrößert sich dadurch die Dicke der laminaren Grenzschicht δ , da der Abstand zwischen Adsorptiv und Kornoberfläche vergrößert wird. Die Grenzschichtdicke δ variiert in Abhängigkeit von den hydraulischen Bedingungen. Torresi et al. (2017) nehmen eine Dicke von 10 μm für die Grenzschicht an, die um ein Trägermaterial im Wirbelbett ausgebildet ist. Als typischer Wert für die Dicke der laminaren Grenzschicht über Biofilmen und um granulierten Belebtschlammflocken wird von van den Berg et al. (2021) ein typischer Wert von 100 μm genannt. Die Erhöhung der Dicke der laminaren Grenzschicht und die daraus resultierende Abnahme der Konzentration c_s an der Kornoberfläche ist ebenso modellhaft in Abbildung 11 abgebildet.

Die Flocken selber bleiben aufgrund ihres hohen Wassergehaltes diffundierbar, ihre Dichte unterscheidet sich mit Werten von 1,01 bis 1,06 g/cm^3 (Dammel und Schroeder 1991; Boller und Kavanaugh 1995) wenig von der von Wasser.

Wieviel innere Oberfläche in einem bestimmten Aktivkohleprodukt zur Verfügung steht, ist abhängig von der Zahl der Poren und ihrer Weite und Form. Die Porenweite wird üblicherweise in drei Bereiche klassifiziert (IUPAC 1985):

Mikroporen < 2 nm

Mesoporen 2 nm bis 50 nm

Makroporen > 50 nm

In einigen Quellen wird der Bereich der Mikroporen in andere Bereiche bzw. mit einem zusätzlichen Bereich unterteilt, Poren < 0,8 nm werden dort als „Submikroporen“ oder „primary micropores“ bezeichnet (Rattier et al. 2012; Benstöm et al. 2016; Benstöm 2017).

Von der äußeren Oberfläche aus verlaufen die Makroporen und, von diesen ausgehend, die Mesoporen in das Aktivkohlekorn hinein. Mikroporen verteilen sich wiederum ausgehend von den Mesoporen.

Die spezifische Fläche der Makroporen ist gering und trägt nur wenig zur gesamten Adsorption bei. Durch die Makroporen werden Moleküle zu den Mesoporen transportiert. In diesen Mesoporen findet eine Anlagerung in mehreren Molekülschichten auf der Oberfläche statt. Die Adsorption in Mikroporen unterscheidet sich von der in Meso- und Makroporen. Die

Weite der Mikroporen liegt in der Größenordnung von Molekülen (Hofmann 2004). Die Adsorption in Mikroporen kann als „pore-filling“ Prozess charakterisiert werden, da die Moleküle das Porenvolumen aufgrund ihrer Größe ausfüllen. Die Adsorption wird durch das Porenvolumen begrenzt (IUPAC 1985).

Der größte Anteil an innerer Oberfläche wird durch die Mikroporen eingenommen (Çeçen und Aktaş 2012). Je größer ihr Anteil an der inneren Oberfläche, desto mehr Substanz kann generell aufgenommen werden. Allerdings ist die Adsorption eingeschränkt, wenn Moleküle aufgrund ihres Durchmessers nicht in die Mikroporen gelangen können (Matilainen et al. 2006; Worch 2012; Aschermann et al. 2018). Für den Einsatz in der Wasserreinigung werden Aktivkohlen mit hohen Anteilen an Mikro- und Mesoporen empfohlen.

Die Porengrößenverteilung und die Größe von Molekülen spielen eine große Rolle bei der konkurrierenden Adsorption verschiedener organischer Verbindungen um freie Plätze, wie dies bei der Trinkwasseraufbereitung nachgewiesen wurde (Newcombe et al. 2002; Jarvie et al. 2005; Crittenden et al. 2012b). Die Trinkwasseraufbereitung aus Oberflächengewässern zielt auf die Elimination einer Vielzahl organischer Substanzen aus der umgebenden Umwelt mit unterschiedlichsten Molekülgrößen und Charakteristika. Es handelt sich um Humin- und Fulvinsäuren, Proteine, organische Säuren und Kohlenhydrate pflanzlichen und tierischen Ursprungs. Diese Substanzen werden unter dem Begriff „natural organic matter“ (NOM) zusammengefasst. Ihre Molekülgrößen reichen von 300 bis $\gg 20.000$ g/mol (Huber et al. 2011). Durch große Moleküle kann es zu einer Blockierung von Poren kommen, so dass die Adsorption von kleineren Molekülen behindert wird. Newcombe et al. (2002) und Pelekani et al. (2000) wiesen dies für trinkwasserrelevante Stoffe wie den Geruchsstoff 2-Methylisoborneol und das Pestizid Atrazin nach.

Ähnlich vielfältig treten organische Kohlenstoffverbindungen im Ablauf einer Nachklärung auf. Sie stammen aus dem Abwasserzulauf oder werden während der biologischen Abwasserreinigung gebildet, ohne unter den gegebenen Bedingungen nachfolgend weiter abgebaut zu werden (Mailler et al. 2016; Maizel und Remucal 2017). Die Stoffmischung kann je nach Art des zufließenden Abwassers und der Abwasserbehandlung schwanken. Die Gesamtheit der organischen Kohlenstoffverbindungen wird messtechnisch durch den Summenparameter DOC (dissolved organic carbon) erfasst. Dieser Parameter schließt auch die organischen Mikroschadstoffe anthropogener Herkunft ein.

Hinsichtlich einer Adsorption an Aktivkohle gelten die Mikroschadstoffe aufgrund ihrer Polarität und ihrer niedrigen molaren Massen von oft < 600 g/mol als weniger kompetitiv als viele andere organische Kohlenstoffverbindungen. Zietschmann et al. (2014a) zeigten durch Größenausschlusschromatographie und anschließender DOC-Detektion mit LC-OCD (Huber et al. 2011), dass kleine Moleküle aus dem Gesamtspektrum an organischer Hintergrundbelastung mit molaren Massen < 500 g/mol in direkter Konkurrenz um Adsorptionsplätze zu organischen Mikroschadstoffen anthropogener Herkunft stehen. Dies wird durch die Untersuchungen von Mailler et al. (2016) und weitere Untersuchungen von Zietschmann et al. (2016) bestätigt. Deutlich lässt sich die Reduzierung der Adsorption von Mikroschadstoffen

bei gleichzeitiger organischer Hintergrundbelastung in Abbildung 12 erkennen: in Versuchen in Rapid Small Scale Columns Tests (RSSCT) im Labormaßstab zeigten Zietschmann et al. (2016) anschaulich wesentlich schnellere Durchbrüche von Benzotriazol, Carbamazepin und Sulfamethoxazol in Abwasserproben im Vergleich zur Adsorption in Trinkwasser. Die Autoren konnten dies aufgrund ergänzender Untersuchungen auf deutlich höhere Konzentrationen an organischen Stoffen im Abwasser zurückführen.

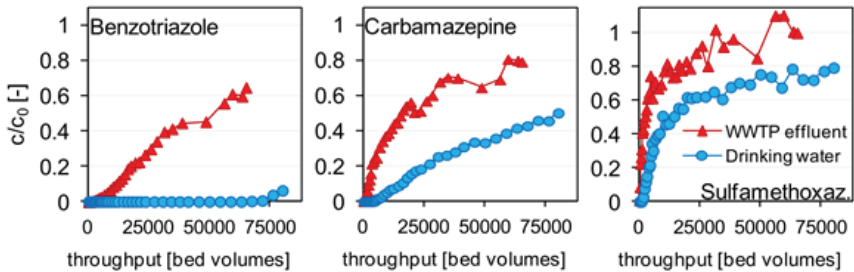


Abbildung 12: Durchbrüche von Benzotriazol, Carbamazepin und Sulfamethoxazol in RSSCTs in Trinkwasser und Kläranlagenablauf in Abhängigkeit von den Bettvolumina (Zietschmann et al. 2016)

Aufgrund der unterschiedlichen Molekülgrößen und -eigenschaften wird die Adsorption von organischen Mikroschadstoffen nicht immer in gleichem Maße von der Hintergrundbelastung beeinflusst. Zietschmann et al. (2016) zeigten in systematischen Untersuchungen, wie die Durchbruchkurven von Benzotriazol, Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol durch unterschiedliche Konzentrationen an Methylorange (MeO) und einer definierten, im Laborhandel erhältlichen Mischung aus Huminstoffen (Hum) beeinflusst wurden. Methylorange wurde als Beispiel für einen organischen Stoff mit einer geringen molaren Masse von 327 g/mol, ähnlich der der organischen Mikroschadstoffe, gewählt, wohingegen die Huminstoffe als Vertreter großer Moleküle eingesetzt wurden. Die Abbildung 13 zeigt, dass der schnellste Durchbruch für alle Mikroschadstoffe bei der hohen Dosierung von 7 mg/L Methylorange folgte. Die zusätzliche Präsenz von Huminstoffen führte zu keiner weiteren Verschlechterung, sondern führte im Gegenteil bei Benzotriazol sogar zu einer deutlichen Verzögerung des Durchbruchs. Eine niedrigere Dosierung von Methylorange von 3,5 mg/L zeigte insgesamt später einsetzende Durchbruchkurven. Die zusätzliche Präsenz von Huminstoffen führte bei Benzotriazol wieder zu einer Verzögerung des Durchbruchs, bei Diclofenac dagegen zu einer Beschleunigung.

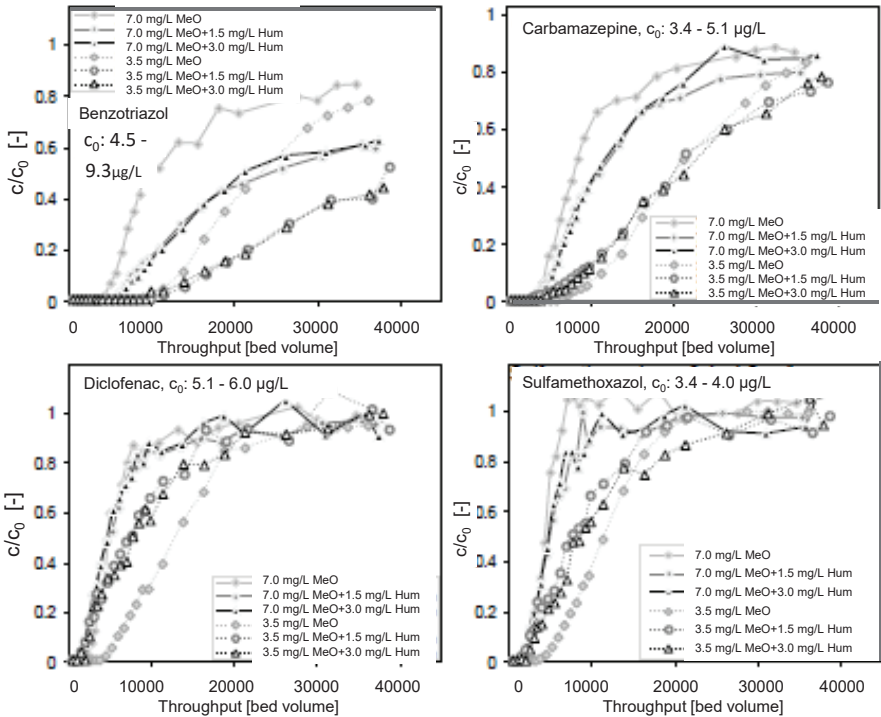


Abbildung 13: Durchbrüche von Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen an Methyleneorange (MeO) und Huminstoffen (Hum), nach (Zietzschmann et al. 2018)

6.3 Elimination von organischen Mikroschadstoffen in GAK-Filtern

Granulierte Aktivkohle wird bei der Trinkwasseraufbereitung oder bei der Abwasserreinigung als Schüttung in einem Festbett zur Elimination von organischen Substanzen eingesetzt. Die Leistung des Festbettreaktors wird grundlegend vom Adsorptionsgleichgewicht und der Adsorptionskinetik eines bestimmten Stoffes gegenüber einer Aktivkohle bestimmt. Dabei verändern sich die Beladung der Kohle und die Konzentrationen in der Wasserphase beim Durchströmen des Filterbetts über Ort und Zeit.

Zu Beginn des Betriebs eines GAK-Filterns ist die Aktivkohle komplett frei von adsorbierten Molekülen. Beim Durchströmen wird der Filter in einer obersten Schicht mit Adsorbat beladen, bis dort keine Adsorptionsplätze mehr verfügbar sind und eine maximale Beladung q_{max} erreicht ist. Im Bereich unterhalb der belegten Schicht findet weiterhin ein Stoffübergang

von flüssiger auf feste Phase in Abhängigkeit von der Adsorptionsisotherme und der Adsorptionskinetik statt. Dieser Bereich wird die Massentransferzone (MTZ) genannt. Diese Zone verschiebt sich in Richtung Reaktorablauf. Erreicht sie die unterste Schicht des Aktivkohlefilters, ist die Adsorption nicht mehr vollständig und die Ablaufkonzentration steigt an (s. Abbildung 14). Die Anstiegskurve, in der das Verhältnis der aktuellen Konzentration c zur Ausgangskonzentration c_0 aufgetragen ist, wird als Durchbruchskurve bezeichnet, sie verläuft für jeden Stoff unterschiedlich. Die MTZ ist die Festbetthöhe, die für die Adsorption einer Substanz benötigt wird. Ist diese Zone sehr schmal, zeigt dies eine schnelle Adsorption an und die Ablaufkonzentration steigt nach fast vollständiger Ausnutzung des Filterbetts schnell auf die Zulaufkonzentration an. Bei langsamer Adsorption ist die Zone höher ausgeprägt und die Ablaufkonzentration steigt entsprechend weniger schnell an. Überschreitet die Ablaufkonzentration ein vorgegebenes Limit, spricht man vom Durchbruchpunkt. Je nach Adsorptionseigenschaften gelangen die Substanzen unterschiedlich schnell in den Ablauf. Die Ablaufkonzentrationen gut adsorbierbarer Stoffe wie z.B. Benzotriazol können noch unterhalb der Nachweisgrenze liegen, während die der schlecht adsorbierbaren Amidotrizoesäure schon nach kurzer Beschickungsdauer fast der Filterzulaufkonzentration entspricht. Bei einem Stoffgemisch, wie es im Abwasserablauf vorliegt, muss der Durchbruchpunkt im Hinblick auf das Ziel des Betriebs bzw. der Untersuchungen definiert werden. Dieser kann z.B. als mittlerer Wert für eine Auswahl an Stoffen oder für einzelne Stoffe getrennt gewählt werden (s. Abschnitt 6.4)

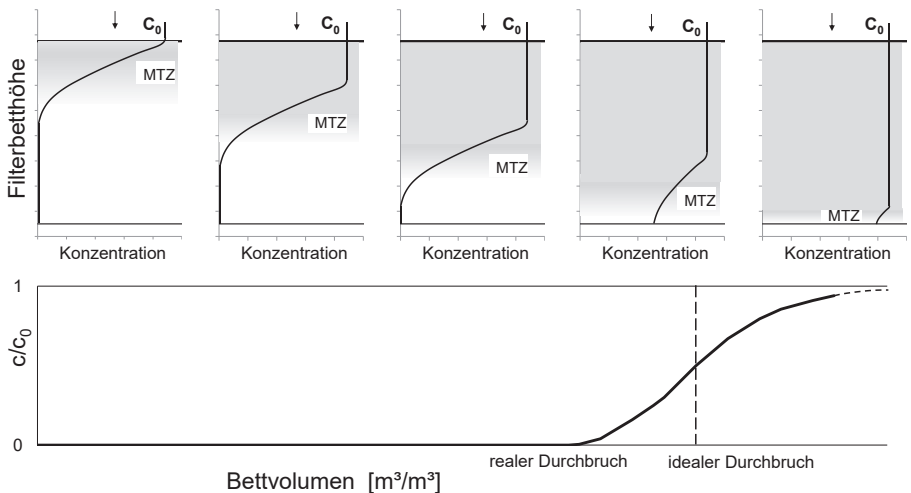


Abbildung 14: Verschiebung der Massentransferzone (MTZ, Markierung als Farbverlauf) und des Konzentrationsprofils mit fortschreitender Belegung der Aktivkohle im Festbettreaktor; unten: Entwicklung der Durchbruchskurve

Die sog. ideale Durchbruchskurve würde einen unmittelbaren Anstieg der Ablaufkonzentration auf c_0 bzw. einen Anstieg von c/c_0 von 0 auf 1 zeigen, wenn die Adsorption ohne zeitliche Beschränkung erfolgen und jede Zone des Filterbetts komplett ausgenutzt würde. Dies ist aber aufgrund von limitierenden Massentransfereffekten sowie Ungleichmäßigkeiten bei der Durchströmung des Filterbetts nie der Fall. In Abhängigkeit von den Eigenschaften der GAK, den zu adsorbierenden Stoffen und den Betriebsbedingungen ist der Übergangsbereich, in der c/c_0 von 0 auf 1 steigt, unterschiedlich breit ausgebildet.

Aufgrund der Abhängigkeit der Adsorption von der Ausgangskonzentration bewegt sich die MTZ für die Summe der organischen Kohlenstoffverbindungen, die im Ablauf Nachklärung in Größenordnungen von 5 bis 15 mg/L DOC (dissolved organic carbon) messbar sind, schneller durch das Filterbett als die im Bereich von $\mu\text{g/L}$ vorhandenen Spurenstoffe. Die höher konzentrierten organischen Verbindungen belegen Adsorptionsplätze und blockieren Mikroporen in noch unbelegten Zonen, bevor die Mikroschadstoffe diese erreichen. Die Adsorptionskapazität für die Schadstoffe wird dadurch deutlich vermindert (Corwin und Summers 2010; Kennedy et al. 2015; Zietzschmann et al. 2015).

Die Ausbildung der Massentransferzone folgt ohne physikalische Beeinflussung des Filterbetts dem oben beschriebenen Verlauf. Wird jedoch ein GAK-Filter regelmäßig gespült, kann eine wiederkehrende Durchmischung der Körner stattfinden. Hong et al. (2006) zeigen im mathematischen Modell, dass in einem Aktivkohlebett von einer Durchmischung auszugehen ist. Dadurch würden beladene Aktivkohlekörner in den Ablaufbereich des Filterbetts gelangen. Bereits adsorbierte Schadstoffe könnten wieder in die wässrige Phase desorbieren, da beladene GAK-Körner mit gereinigtem Abwasser in Kontakt kämen. Eine komplette vertikale Durchmischung ist allerdings in der Praxis aufgrund des eher hohen Ungleichförmigkeitskoeffizienten nicht zu erwarten (Edzwald 2011). Beim Absetzvorgang des Filterbettmaterials nach der Spülung gelangen größere Körner aufgrund größerer Sinkgeschwindigkeit in die unteren Schichten des Filterbetts. In mehreren Studien wurde eine Stratifikation durch Spülprozesse in Filterbetten aus GAK experimentell nachgewiesen (Shpirt und Alben 1986; Frank et al. 2015; Ncube et al. 2018). Stratifikation ist aber nicht mit einer starren Klassierung der GAK-Körner entlang der Höhe gleichzusetzen, sondern bedeutet, dass der Anteil kleinerer Körner in den oberen Schichten höher ist als in den unteren bzw. dass größere Körner anteilmäßig eher im unteren Bereich des Filterbetts zu finden sind. Die statistische mittlere Korngröße steigt von oben nach unten, trotzdem gelangen Körner immer wieder auf unterschiedlichen Höhen, so dass trotz Stratifikation von einer wiederkehrenden vertikalen Teildurchmischung des GAK-Filterbetts auszugehen ist. Die Ausbildung einer starren Massentransferzone ist nicht zu erwarten. Der Grad der Durchmischung ist im Wesentlichen abhängig von den Spülbedingungen und von den Eigenschaften des Filterbettmaterials.

6.4 Bewertung der Eliminationsleistung

Alle Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen haben eine sog. Breitbandwirkung, d.h. es wird nicht nur ein Stoff oder eine Stoffgruppe eliminiert, sondern ein breites Spektrum an organischen Substanzen. Aufgrund unterschiedlicher physiko-chemischer Eigenschaften werden die verschiedenen Stoffe durch Prozesse wie Adsorption oder Oxidation aber unterschiedlich eliminiert. Eine Elimination von z.B. Sulfamethoxazol als wenig adsorbierbarer Stoff kann nicht in gleicher Höhe erwartet werden wie die Elimination der sehr gut adsorbierbaren Benzotriazole. Da eine Analyse aller Substanzen aufwändig und entsprechend teuer ist, wurden in verschiedenen Studien Stoffe eingegrenzt, die als Indikatorstoffe für die Bewertung von Belastung und Elimination beim Vergleich verschiedener Verfahren oder zur Leistungskontrolle in Frage kommen können. Diese Substanzen sollten in für die Analytik ausreichenden Konzentrationen im Abwasser bzw. Gewässer zu finden sowie ihre Eigenschaften gut erforscht sein (Arge Spurenstoffe NRW 2013; Jekel und Dott 2013). Vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe Baden-Württemberg werden aktuell 47 Stoffe für die sog. „Inventur“ vorgeschlagen, mit denen die Belastung repräsentativ an den maßgebenden Orten einer bestehenden Kläranlage dargestellt werden kann. Für eine dauerhafte Beobachtung der Eliminationsleistung kann diese Liste auf zehn Stoffe als „Prozesskontrolle“ beschränkt werden (KomS BW 2017b).

Für Deutschland gibt es bisher keine durch die Abwasserverordnung (BGBl. I 2004 1997) geregelte Anforderung an die Elimination von Mikroverunreinigungen. Zur Diskussion steht eine Eliminationsrate von 80 %, gemessen zwischen Rohabwasser und Ablauf der 4. Reinigungsstufe, wobei die gemittelte Elimination mit sechs Indikatorstoffen zur Kontrolle herangezogen werden soll. Im Entwurf für eine Reform des Abwasserabgabengesetzes ist dieser Wert aufgegriffen (UBA 2021). Werden sechs von neun Indikatorstoffen um mindestens 80% eliminiert, soll keine Abwasserabgabe anfallen. In der Schweiz soll die Leistungsfähigkeit der 4. Reinigungsstufe zukünftig mit mindestens sechs Stoffen aus einer Liste von 12 festgelegten Indikatorsubstanzen überwacht werden (BAFU 2015; Götz et al. 2015). Die 12 Indikatorsubstanzen unterscheiden sich in „sehr gut eliminierbar“ und „gut eliminierbar“. Im Mittel sollen die Substanzen um 80% reduziert werden, damit die Anforderung an die Elimination als erfüllt gelten kann.

Unter den vorgeschlagenen Indikatorstoffen stellen Humanarzneistoffe die größte Gruppe dar. Sie sind in den Abläufen kommunaler Kläranlagen typischerweise in deutlich bestimmbar Konzentrationen zu finden. Außerdem deckt diese Gruppe Substanzen mit unterschiedlicher Adsorbierbarkeit ab. Durch die Berücksichtigung auch weniger gut adsorbierbarer Stoffe kann eine Überbewertung einer Reinigungsstufe vermieden werden.

Tabelle 12: Potentielle Indikatorstoffe für die Prozesskontrolle und den Verfahrensvergleich für die Elimination von organischen Mikroschadstoffen

Substanz	Wirkung	Eliminierbarkeit durch Adsorption	Quelle	Zu messen gemäß		
				BAFU (2015)	KomS BW (2017b)	Entwurf AbwAG (UBA 2021)
Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	Gut sehr gut - gut	BAFU 2015 Jekel u.Dott 2015	X	X	X
4-Methylbenzotriazol, 5-Methylbenzotriazol als Gemisch	Korrosionsschutzmittel	gut	BAFU 2015	X	X	X
Amidotriizesäure	Röntgenkontrastmittel	schlecht	Arge 2013			
Amisulprid	Humanarzneistoff	Sehr gut	BAFU 2015	X		
Candesartan	Humanarzneistoff	gut	BAFU 2015	X	X	
Carbamazepin	Humanarzneistoff	sehr gut sehr gut - gut	BAFU 2015 Jekel u.Dott 2015	X	X	X
Clarithromycin	Humanarzneistoff	sehr gut mittel	BAFU 2015 Jekel u.Dott 2015	X		X
Citalopram	Humanarzneistoff	sehr gut	BAFU 2015	X		
Diclofenac	Humanarzneistoff	sehr gut sehr gut - gut	BAFU 2015	X	X	X
Hydrochlorotriazid	Humanarzneistoff	sehr gut	BAFU 2015	X	X	X
Ibuprofen	Humanarzneistoff	k.A.*			X	
Irbesartan	Humanarzneistoff	gut	BAFU 2015	X	X	X
Metoprolol	Humanarzneistoff	sehr gut gut	BAFU 2015 Jekel u.Dott 2015	X	X	X
Sulfamethoxazol	Humanarzneistoff	mittel – schlecht	Jekel u. Dott 2015		X	X
Venflaxin	Humanarzneistoff	sehr gut	BAFU 2015	X		

k.A.*=keine Angabe

Die gestufte Bewertung bei Jekel und Dott (2015) ist auf die Unterscheidung zwischen DOC-armen und höher belasteten Wässern mit DOC > 2 mg/L zurückzuführen. In Abwässern ist von einer schlechteren Adsorption als in Trinkwasser auszugehen.

Die Leistung von GAK-Filtern wird hinsichtlich der Elimination hauptsächlich durch die Leerbettkontaktzeit (EBCT), die Zulaufkonzentration an gelösten organischen Substanzen (DOC) und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Aktivkohle beeinflusst.

Obwohl die Abhängigkeiten in gezielten Untersuchungen unter Änderung eines Einflussfaktors vielfach nachgewiesen wurden, konnten Benstöm et al. (2017) in einer Zusammenstellung der Ergebnisse von 44 Untersuchungen in Labor-, Pilot- und großtechnischen GAK-Anlagen keinen statistisch signifikanten Zusammenhang zwischen den erreichten Bettvolumina, die als Leistungsparameter für die Elimination gewählt wurden, und den genannten drei Faktoren nachweisen. Dies führen die Autoren auf die große Variation der Prozessparameter zurück. In ihrer Zusammenstellung wurde die Eliminationsleistung von organischen Verbindungen anhand des DOC und mittels dreier Spurenstoffe (Diclofenac, Carbamazepin, Sulfamethoxazol) charakterisiert. Zur Bewertung der Elimination wurden die Bettvolumina ermittelt, ab dem das Verhältnis von c/c_0 für den DOC einen Wert von 0,8 und für die Mikroschadstoffe einen Wert von 0,2 übersteigt. Höhere Bettvolumina bedeuten, dass mehr Abwasser über das Filterbett geführt werden konnte, bevor die Ablaufkonzentrationen anstiegen.

Aktuelle mehrjährige Erfahrungen mit einem Durchsatz von mehr als 70.000 BV liegen von der Kläranlage Buchenhofen vor (Taudien et al. 2020). In zwei großtechnischen Filterzellen wurde GAK mit einem Korndurchmesser von 0,4 bis 2,36 mm eingesetzt. Die o.g. Durchbruchskriterien wurden für die organischen Mikroschadstoffe nach 5.300 BV (Diclofenac), 10.600 BV (Carbamazepin) und 3.800 BV (Sulfamethoxazol) erreicht, im zweiten Filter lagen sie etwas höher. Im Vergleich zu den Werten in Benstöm et al. (2017) lassen sich die erreichten Bettvolumina in den mittleren Bereich einordnen. Die Autoren ermitteln als Standzeiten Bettvolumina von 16.000 BV bzw. 18.200 BV zur Einhaltung einer Elimination von im Mittel 80%, wenn allein eine einzelne Filterzelle betrachtet wird. Der Mittelwert wurde dabei auf fünf Leitsubstanzen (Benzotriazol, Diclofenac, Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Metoprolol) bezogen. Durch zeitversetzten Austausch verbrauchter GAK kann diese Standzeit deutlich erhöht werden. Böhler et al. (2020) geben aktuell für die Bemessung von GAK-Filtern mögliche Standzeiten von 20.000 bis 30.000 BV an, wenn der Austausch der GAK-Austausches über mehrere Filter gestaffelt durchgeführt wird.

Zur Einordnung der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen wurde mit den Ablaufkonzentrationen c und den jeweiligen Zulaufkonzentrationen c_0 zum Zeitpunkt der Probenahme das Verhältnis c/c_0 berechnet und gegen die bis dahin filtrierte Bettvolumina aufgetragen. Diese Kurven werden als „Durchbruchskurven“ bezeichnet, auch wenn sich, wie sich nach Interpretation von Konzentrationsprofilen zeigte, keine klassische Massentransferzone wie oben beschrieben ausbildete. Die Kurven wurden zur Ermittlung von Bettvolumina bei festgelegten Kriterien analog zu Benstöm et al. (2017) ausgewertet. Dafür wurde zwischen den beiden Punkten unterhalb und oberhalb der drei in Frage kommenden Durchbruchskriterien $c/c_0 = 0,2, 0,5$ oder $0,8$ linear interpoliert und die jeweils erreichten Bettvolumina auf der x-Achse abgelesen. Diese Werte konnten dann mit den Ergebnissen anderer Studien verglichen und bewertet werden.

7 GAK-Filter zur parallelen Elimination von Phosphor und organischen Mikroschadstoffen

7.1 Erfahrungen zum Feststoff- und Phosphorrückhalt in GAK-Filtern

Die Filtration in einen Festbettreaktor kann sowohl der Elimination von Feststoffen und damit von Phosphor als auch der Adsorption von organischen Mikroschadstoffen dienen, wenn als Filterbettmaterial GAK eingesetzt wird. GAK ist in ähnlichen Korngrößen wie konventionelle Filterbettmaterialien erhältlich. Der erfolgreiche Einsatz von GAK sowohl zur Feststoffabtrennung als auch zur Adsorption ist aus der Trinkwasseraufbereitung seit langem bekannt (Graese et al. 1987; Ahmad und Amirtarajah 1998; Emelko et al. 2006). Auch für Abwasser liegen inzwischen Ergebnisse aus halb- und großtechnischen Untersuchungen vor, die eine erfolgreiche Elimination von organischen Mikroschadstoffen bei gleichzeitigem Feststoffrückhalt zeigen (Scherrenberg et al. 2010; Böhler et al. 2012; Benstöm et al. 2014; Meinel et al. 2015; Altmann et al. 2016; Benstöm et al. 2017; Kårelid et al. 2017; Paredes et al. 2018). Allerdings ist in den meisten Fällen die Adsorption der Schadstoffe das vorrangige Ziel der GAK-Filtration und bestimmend für die Filtergestaltung und die Betriebsbedingungen. Die gleichzeitige Phosphorelimination mithilfe von Flockungsmitteln ist nur in Ausnahmefällen ein ausdrückliches zusätzliches Ziel der Studien (Miehe 2010; Meinel et al. 2015; Altmann et al. 2016; Kramer et al. 2017).

Im Bereich der Abwasserfiltration werden Filterbetten im Allgemeinen als Einschicht- oder Zweischichtfilter ausgeführt. Im Zweischichtfilter wird in der Regel Sand aufgrund seiner Feststoffdichte als untere Schicht eingesetzt. Diese Gestaltung ist auch mit GAK möglich. Tabelle 13 zeigt Kennwerte für gängige Korngrößen der Festbettmaterialien GAK, Anthrazit und Sand.

Tabelle 13: Übliche Korngrößen, Feststoff- und Schüttdichte von GAK, Anthrazit und Sand (Edzwald 2011; Evers GmbH 2014)

Material	Feststoffdichte [kg/m ³]	Schüttdichte [kg/m ³]	Korngröße [mm]	Bettporosität [-]	Korngröße [mesh]
GAK	1,3 - 1,5	280 - 540	0,42 – 1,68	0,50	12 x 40
			0,60 – 2,36		8 x 30
			1,4 – 2,36		8 x 14
			2,36 – 4,75		4 x 8
Anthrazit	1,45 – 1,73	ca. 700	0,8 – 1,6	0,50 – 0,60	
			1,4 – 2,5		
			2,0 – 4,0		
Quarzsand	4,1	2,4	0,63 -1,0	0,42 – 0,47	
			0,71 – 1,25		
			1,0 – 1,6		
			2,0 -3,15		

In Studien zum Einsatz von GAK wird generell darauf hingewiesen, dass eine hohe Feststoffbelastung zu kurzen Filterzyklen und entsprechend häufigem Spülen führen kann. Dies ist, wenn in erster Linie eine Elimination von organischen Mikroschadstoffen angestrebt ist, eine unerwünschte Einschränkung des Verfahrens und führt zur Empfehlung, ein möglichst feststofffreies Wasser/Abwasser über GAK zu filtern. In der „Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination“ (KomS.NRW 2016) wird für den Zulauf zu GAK-Filteranlagen eine AFS-Konzentration < 15 mg/L empfohlen, Bornemann et al. (2015) weisen auf verkürzte Filterstandzeiten ab AFS-Werten von 10 mg/L hin. In Böhler et al. (2020) werden GAK-Korngrößen in Abhängigkeit von der AFS-Konzentration im Zulauf zum Filter empfohlen:

Tabelle 14: Geeignete Körnung des GAK-Materials in Abhängigkeit von der AFS-Konzentration im Zulauf zur Filtration (nach Böhler et al. 2020)

GUS* [mg/L]	Körnung GAK [mm]	Körnung [mesh]
< 5	0,6 – 2,4	8x30
5 - 10	0,8 – 2,0	10x20
>10	1,2 – 2,4	8x16

*: GUS (gesamte ungelöste Stoffe) identisch mit AFS

Durch die Differenzierung bei der Wahl der Korngröße wird hier dem möglichen Einfluss der Feststoffe auf den Betrieb Rechnung getragen. Eine feine Kohle kann zu schnellem Druckanstieg in den oberen Schichten führen und die Verteilung der Feststoffe in die Tiefe des Filterbetts hinein erheblich beschränken. Dieser Effekt wird durch eine Stratifikation des Filterbetts, d.h. eine Schichtung des Kornmaterials in Folge der Spülungen, noch verstärkt (Pota und Mathews 1999; Frank et al. 2015). Ein daraus resultierender Siebeffekt führt zu deutlich Begrenzungen der Filterlaufzeit (Shpirt und Alben 1986).

Festbettfilter werden in der Praxis meist nach festen Uhrzeiten oder in Abhängigkeit von Druckkriterien automatisch gespült. Die Begrenzung durch feste Zeiten erlaubt keine Aussage über die maximal mögliche Feststoffbelastung, da meist nicht der maximal mögliche Druckverlust oder auch die Limitierung durch einen Grenzwert im Filtrat ausgeschöpft wird. Wird der maximale Druckverlust als Spülkriterium gewählt, unterscheiden sich die Filterlaufzeiten, wenn sich Feststoffkonzentrationen und Filtergeschwindigkeiten ändern. Üblicherweise werden keine zum Filterzyklus zeitlich korrespondierenden Abwasserproben genommen, da dann die Probenahme an die variierende Filterlaufzeit gekoppelt werden muss. Eine Abschätzung der Filterlaufzeit in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung in mg/L bzw. $\text{kg}_{\text{AFS}}/\text{m}^3_{\text{FB}}$ ist aus diesem Grund bisher wenig quantifiziert. Hinweise bieten die Untersuchungen von Knopp et al. (2013), Benstöm et al. (2014), Meinel et al. (2015), Altmann et al. (2016) und Kårelid et al. (2017). Meinel et al. (2015) und Altmann et al. (2016) stellen neben Werten für AFS-Konzentrationen zusätzlich Versuchsergebnisse mit einer Dosierung von Eisen(III)chlorid in den Zulauf dar.

Knopp et al. (2013) weisen längere Standzeiten in einen GAK-Filter nach, der mit filtriertem Abwasser beschickt wurde, im Vergleich zum gleichen, parallel betriebenen GAK-Filter ohne Vorfiltration. Allerdings bleibt unklar, was genau die Ursache für die längeren Standzeiten war, da niedrige CSB-Konzentrationen um 20 mg/L bei beiden Anlagen ein eher feststofffreies Abwasser anzeigen. AFS-Werte sind nicht angegeben.

Kårelid et al. (2017) untersuchten die Elimination von organischen Mikroschadstoffen in fünf halbtechnischen GAK-Filtern und geben Werte für die Feststoffkonzentrationen an. Bei AFS-Zulaufkonzentrationen um 4 mg/L wurden vier der Filter 1x/Tag gespült. Im fünften Filter lagen die AFS mit < 1 mg/L sehr niedrig, dieser Filter wurde lediglich 2x/Woche gespült.

In drei großtechnischen GAK-Versuchsfiltern in Düren-Merken (Benstöm et al. 2014) waren die Intervalle zwischen den Spülungen sehr unterschiedlich. Einer der GAK-Filter (1. GAK), bei dem die AFS-Zulaufkonzentrationen bei rd. 20 mg/L lag, wurde standardmäßig 1x/Tag gespült, wobei nicht immer der maximal mögliche Druckverlust ausgeschöpft war. Dagegen erreichten zwei weitere Filter (2. GAK und 3. GAK) bei AFS-Zulaufkonzentrationen von rd. 30 mg/L lediglich Laufzeiten von 5,5 bzw. 7,8 Stunden. Die Autoren sehen die niedrigen Laufzeiten im Zusammenhang mit der Korngröße des Filterbettmaterials, die in den beiden letztgenannten Filtern geringer als im ersteren war. Sie vermuten außerdem, dass die mit dem Auge erkennbaren relativ großen Partikel aus dem Abwasser im Zulauf zu den Filtern 2. GAK und 3. GAK zusätzlich zu einem Flächenfiltereffekt geführt haben könnten.

Meinel et al. (2015) gelang der Betrieb eines Zweischichtfilters mit GAK und Sand mit Filterlaufzeiten von >32 Stunden mit relativ grober GAK (2,0 – 3,4 mm) bei AFS-Zulaufkonzentrationen von 17,9 mg/L und einer Dosierung von Eisen(III)chlorid von rd. 1,6 mg/L Fe. Die Ges-P-Konzentrationen wurden dadurch von im Mittel 0,09 mg/L auf 0,015 mg/L gesenkt.

Altmann et al. (2016) untersuchten in einer halbtechnischen Versuchsanlage die kombinierte Elimination von organischen Mikroschadstoffen und Phosphor in einem Filterbett aus GAK und Sand. In den Zulauf zum Filter wurde Eisen(III)chlorid mit einer Konzentration von rd. 4,5 mg/L Fe dosiert. Durch die Flockungsfiltration wurden nicht nur sehr niedrige AFS-Konzentrationen von 0,1 mg/L, sondern auch sehr niedrige Phosphorkonzentrationen von 0,1 mg/L Ges-P bei Zulaufkonzentrationen von 0,54 mg/L erreicht. Der Filter wurde 1x/d gespült, eine genauere Angabe, wann die Filterspülung erforderlich war, ist nicht angegeben. Durch Druckmessungen über die Höhe des Filterbetts wurde nachgewiesen, dass der Hauptanteil der Feststoffe in die Poren der obersten 30 cm des Filterbetts eingelagert wurde. Dies führen die Autoren auf die relativ feine GAK (8x30 mesh), deren feinere Anteile zusätzlich durch Stratifikation an der Oberfläche angereichert waren, zurück.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen kein einheitliches Bild, um daraus Empfehlungen für eine geeignete Körnung für die Flockungsfiltration im GAK-Filter abzuleiten. Die Angabe einer maximalen AFS-Zulaufkonzentration kann zwar als Orientierung dienen, berücksichtigt aber nicht den Abwasserzufluss. Bei gleicher Konzentration kommt es bei hoher Filtergeschwindigkeit zu einer schnelleren Belegung der Poren als bei niedrigerer. Zur Elimination von organischen Mikroschadstoffen werden bisher meist Filtergeschwindigkeiten um 6 m/h gewählt, während bei der Flockungsfiltration Filtergeschwindigkeiten von 10 bis 15 m/h angestrebt werden. Eine differenzierte Angabe, welche Filterlaufzeiten bei einer bestimmten Feststoffbelastung zu erwarten sind, fehlt bisher. Diese sollte auch die Feststoffe, die durch Fällung und Flockung entstehen, berücksichtigen.

7.2 Erfahrungen zur Elimination von organischen Mikroschadstoffen in feststoffbelasteten GAK-Filtern

Zur Adsorption von organischen Mikroschadstoffen in den inneren Poren der Aktivkohle müssen diese durch die laminare Grenzschicht an die Oberfläche des Korns gelangen. Die Diffusion der Moleküle zur Oberfläche ist einer der beiden geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Adsorption (s. Abschnitt 6.2). Diese Diffusion wird im Flockungsfilter möglicherweise durch folgende Effekte im Vergleich zur Diffusion zum freien Korn verschlechtert:

- Besiedlung der GAK mit Bakterien und Ausbildung eines Biofilms, in dem die Bakterien in einer Matrix aus extrazellulären polymeren Stoffen (EPS) eingebunden sind (Edzwald 2011; Rattier et al. 2012)
- Belegung der äußeren Oberfläche des Aktivkohlekorns durch Feststoffe im Laufe des Filterzyklus

Die Besiedlung mit Bakterien und die nachfolgende Ausbildung eines Biofilms wird in biologischen Systemen auch bei regelmäßiger Erhöhung der Scherkräfte durch eine Filterspülung nicht verhindert (Ahmad und Amirtarajah 1998). In einem Biofilm haften Bakterien mittels einer Matrix aus extrazellulären Polymeren (EPS) an einer Oberfläche. Ein Biofilm verändert die Struktur und Eigenschaften des GAK-Korns und stellt eine Diffusionsbarriere dar. Die Diffusionskoeffizienten für organische Stoffe können darüber hinaus im Vergleich zur Diffusion in reinem Wasser vermindert sein (Rattier et al. 2012). Diese Verminderung ist allerdings schwer zu bestimmen und abhängig von der Biofilmdicke und Porosität. Biofilme mit lockerer, wenig dichter Struktur haben einen Diffusionskoeffizienten nahe dem von Wasser (Herrling et al. 2017). Biofilme besitzen eine unregelmäßige Struktur mit Zwischenräumen zwischen Bakterienclustern und extrapolymeren Substanzen (Flemming und Wingender 2010). Sie sind aufgrund ihres Wassergehaltes und ihrer offenen Struktur durchlässig für Moleküle und unterliegen darüber hinaus einer Dynamik aus Anlagerung und Erosion (Telgmann et al. 2004). Diese führt immer wieder zu einer Reduzierung der Belagdicke, was zur Durchlässigkeit beiträgt. Der Transport von organischen Wasserinhaltsstoffen zum Rand der Aktivkohlekörner und ihre Adsorption in den Poren der Kohle ist in biologisch aktivierten Filtern (BAC) zu erwarten. Nachgewiesen wurde dies von Liang et al. (2007) und Zhiteneva et al. (2020).

Bei den in den GAK-Filter gespülten Feststoffen aus dem Ablauf einer Nachklärung handelt es sich überwiegend um Belebtschlammflocken, die als freie Flocken eine Größe zwischen 5 und 250 µm einnehmen (s. Abschn. 3.4). Die Zugabe von Flockungsmitteln bewirkt die Ausbildung stark wasserhaltiger Konglomerate mit gelartigen Eigenschaften (s. Abschn. 4.2), die eine bessere Haftfähigkeit als die ursprünglichen Feststoffe besitzen. Diese am Korn haftenden Anlagerungen unterliegen während des Filtrationsprozesses wiederkehrendem Abtrag und Anhaftung und sind nicht als stabiler, undurchdringlicher Belag anzusehen. Bei starker Beanspruchung teilen sich Flockenaggregate. Boller und Blaser (1998) nennen eine Flockengröße von < 200 µm, bei der Flocken einer starken Beanspruchung, wie sie beim Eintritt in ein Filterbett auftritt, standhalten. Ab 500 µm werden sie als leicht teilbar bzw. erodierbar eingestuft.

Dadurch unterscheidet sich die Belegung mit Feststoffen in den Poren des Filterbetts von den stärker verankerten Biofilmen. Aufgrund der organischen Zusammensetzung und des hohen Wassergehaltes unterliegt aber die Diffusion von organischen Stoffen durch die Flockenaggregate hindurch vergleichbaren Mechanismen. Eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten ist nicht auszuschließen, dies ist aber in situ aufgrund der komplexen Einflussfaktoren (Dichte und Struktur der Anlagerungen, Art der Stoffe, hydraulische Bedingungen, Dynamik von Anlagerung und Abtrag) nur unzureichend nachweisbar.

Untersuchungen, die Ergebnisse zur Adsorption von organischen Molekülen an Aktivkohle bei unterschiedlichen Feststoffgehalten im Filtratzulauf zeigen, ergeben kein einheitliches Bild bezüglich einer möglichen Beeinträchtigung: Cook et al. (2001) zeigen eine Verschlech-

terung der Adsorption an PAK, wenn gleichzeitig Flockungsmittel eingesetzt wurde. Sie vermuten, dass die Pulveraktivkohlekörner in die gebildeten Flocken eingeschlossen wurden und so der Adsorption von Molekülen nicht mehr zur Verfügung standen.

Bei Knopp et al. (2013) wurde die Elimination von organischen Mikroschadstoffen in einem GAK-Filter durch die Vorschaltung einer Membranfiltration offensichtlich nicht beeinflusst, die Reduzierung der AFS führte zu keiner Verbesserung.

Paredes et al. (2018) fanden in Laboruntersuchungen eine Verbesserung der Elimination von organischen Mikroschadstoffen, wenn der Aktivkohlefiltration eine Membranfiltration vorgeschaltet war. Die Autoren führen dies zum einen auf die Verminderung der im Abwasser enthaltenen größeren organischen Moleküle zurück, messbar im DOC. Dieser lag nach Membranfiltration bei nur 3,6 mg/L DOC, im Vergleich zu DOC-Werten ohne Membranfiltration von 8,6 mg/L. Die AFS lagen ohne Membranfiltration mit 32 mg/L AFS hoch, sie wurden durch die Membranfiltration vollständig eliminiert. Eine Differenzierung zwischen beiden Einflussparametern war nicht möglich, die Bedeutung der Höhe der Feststoffbelastung bleibt unklar. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale Betriebsbedingungen ist zudem nur unter Vorbehalt möglich. Die Filterstandzeit betrug selbst ohne Vorfiltration mehr als 40 Tage, mit Membranfiltration war überhaupt keine Spülung erforderlich.

Bornemann et al. (2015) und Taudien et al. (2020) fanden in großtechnischen GAK-Filtern auf der Kläranlage Buchenhofen eine verbesserte Elimination von organischen Mikroschadstoffen aus Abwasser, wenn dieses über einen Sandfilter vorfiltriert wurde. Die AFS-Konzentration lag allerdings bereits im Zulauf zum Filter mit < 2 mg/L AFS sehr niedrig, so dass unklar bleibt, welche Rolle die verbleibende geringe Feststoffbelastung spielte.

Benstöm (2017) konnte dagegen zwischen der Eliminationsleistung von zwei GAK-Filtern mit unterschiedlicher Feststoffbelastung (3,7 mg/L resp. 29,7 mg/L im Zulauf) keine Unterschiede für die Elimination von DOC, Carbamazepin und Diclofenac feststellen.

Der Einsatz von Flockungsmitteln kann einen indirekten positiven Effekt auf die Elimination von organischen Mikroschadstoffen haben. Dabei gilt es zwischen Molekülen geringerer Größe und solchen mit hoher molarer Masse zu unterscheiden. Organische Substanzen mit niedriger molarer Masse wie z.B. Fulvinsäuren, aber auch die meisten organischen Mikroschadstoffe werden in nur geringem Maße mittels Flockung reduziert (Matilainen et al. 2006; Virkutyte et al. 2013; Altmann et al. 2015). Hochmolekulare polymere Substanzen biogenen Ursprungs („Biopolymere“) oder huminstoffartige Substanzen können dagegen mit Eisen(III)chlorid ausgeflockt werden (Altmann et al. 2015; Sontheimer et al. 1985). Sie stehen dann zu den organischen Mikroschadstoffen nicht mehr in Konkurrenz um Adsorptionsplätze und die Blockierung von Poren wird vermindert. Der Einsatz von Flockungsmitteln könnte in diesem Fall die Elimination von Schadstoffen verbessern.

Altmann et al. (2015) zeigten mit Pulveraktivkohle (PAK), dass der Einsatz von Eisen(III)chlorid keinen Einfluss auf die Adsorption von organischen Mikroschadstoffen hatte, obwohl die pulverförmige Aktivkohle sichtbar in die Flocken eingeschlossen waren. Sie erhielten mit vertauschter Reihenfolge bei der Dosierung von Flockungsmitteln und PAK in ein

Abwasser gleich gute Adsorptionsergebnisse. Vielmehr bewirkte die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit eine Verbesserung der Elimination, was sich durch die Verbesserung des Transports zur Oberfläche der Aktivkohle erklären lässt. Auch Metzger et al. (2011) stellen keinen Einfluss von Fäll- und Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel auf die Adsorption von organischen Mikroschadstoffen an PAK fest.

Meinel et al. (2015) führten Untersuchungen zur parallelen Feststoffentnahme und Elimination von organischen Mikroschadstoffen in einem GAK/Sand-Filterbett durch. Die Filtration der Feststoffe führte zwar zu mindestens gleich guter Reduzierung der Zulaufkonzentrationen wie in einem Vergleichsfilter mit Bimsstein und Sand. Mittlere Zulaufkonzentrationen von 17,9 mg/L AFS wurden auf Werte deutlich unter 1 mg/L abfiltriert. Die Elimination von organischen Mikroschadstoffen war aber nicht zufriedenstellend, was die Autoren auf die eher grobe Körnung von 2,0 – 3,35 mm und die geringe Kontaktzeit (EBCT) von rd. 11 Minuten zurückführen.

Altmann et al. (2016) zeigten eine Feststoffentnahme von im Mittel 2,6 mg/L AFS auf 0,1 mg/L in einem GAK/Sand-Filter bei gleichzeitiger Flockung mit 4 mg/L Fe. Bis Bettvolumina von 8.000 bis 10.000 m³/m³ wurden Eliminationsraten >80% für gut adsorbierbare organische Mikroschadstoffe gemessen. Gemäß den Durchbruchkriterien nach Benstöm et al. (2017) lagen die erreichten Bettvolumina mit 8.200 m³/m³ für Diclofenac und Carbamazepin und mit rd. 4.500 m³/m³ für Sulfamethoxazol im mittleren Bereich der dort genannten Ergebnisse. Eine ausgeprägte Beeinträchtigung durch die parallele Flockung und Feststoffelimination ist demnach nicht erkennbar.

8 Material und Methoden

8.1 Durchgeführte Untersuchungen

Vier Versuchsphasen mit unterschiedlichen Filterbetten und unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen wurden durchgeführt. Tabelle 15 zeigt einen Überblick über die Versuchsphasen und die gewählten Materialien:

Tabelle 15: Eingesetzte Filterbettmaterialien in den Versuchsphasen I bis IV

Versuchsphase	I a) – d)	II	III	IV
Ziel	Elimination von Phosphor	Elimination von Phosphor und organischen Mikroschadstoffen		
Dauer	177 Tage	25 Tage	35 Tage	113 Tage
Gestaltung	Zweischicht	Einschicht	Zweischicht	Einschicht
Material oben	Anthrazit	GAK Hydraffin AR	GAK Hydraffin A	GAK Hydraffin A
Korngrößenverteilung	1,4 – 2,5 mm	0,60 – 2,36 mm (8x30 mesh)	2,36 – 4,75 mm (4x8 mesh)	1,40 – 2,36 mm (8x14 mesh)
Schichtdicke	0,80 m	1,30 m	0,75 m	1,45 m
Material unten	Sand	-	Sand	-
Korndurchmesser	0,7 – 1,2 mm	-	0,7 – 1,2 mm	-
Schichtdicke	0,50 m	-	0,41 m	-
Schichtdicke gesamt	1,30 m	1,30 m	1,16 m	1,45 m

Anmerkung: Bei allen GAK-Produkten handelte es sich um Frischkohle des Herstellers Donau Carbon

Abbildung 15 zeigt die fünf Materialien:

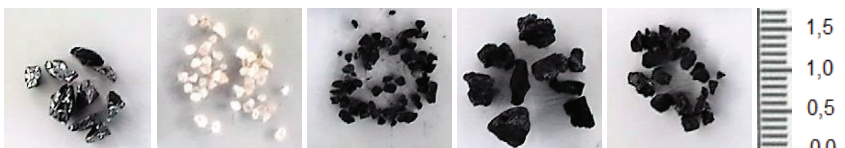


Abbildung 15: Filterbettmaterialien, von links nach rechts:
Anthrazit, Sand, GAK 8x30 mesh, GAK 4x8 mesh, GAK 8x14 mesh

In Versuchsphase I wurde eine konventionelle Materialkombination aus Anthrazit und Sand gewählt. Auch der Aufbau des Filterbetts entsprach bekannten Empfehlungen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf unterschiedlichen Betriebsbedingungen, wie sie in Tabelle 16 dargestellt sind. Ein wesentlicher Unterschied war der Unterschied in den Ges-P-Zulaufkonzentrationen: während eine Zulaufkonzentration von rd. 0,3 mg/L in etwa der durch Simultanfällung erreichbaren Konzentration im Ablauf einer Nachklärung entsprach (Versuchsphasen Ia) und Ib), sollten durch die Erhöhung auf rd. 0,6 mg/L Ges-P die Auswirkungen erhöhter Fällmitteldosierungen beleuchtet werden.

Dieses Material wurde nachfolgend mit drei verschiedenen Aktivkohlen ersetzt, um die kombinierte Phosphor- und Mikroschadstoffelimination zu untersuchen. Als erste Aktivkohle GAK 8x30 mesh getestet, eine relativ feine GAK, wie sie bei der Trinkwasseraufbereitung häufig für die Elimination von organischen Mikroschadstoffen gewählt wird. Da dieses Filterbett rasch verstopfte, folgten Versuche mit einer grobkörnigen GAK 4x8 mesh, kombiniert mit einer untenliegenden Schicht aus Sand. Mit dieser Kombination wurden lange Filterlaufzeiten, aber eine geringe Leistung für die Elimination organischer Mikroschadstoffe erreicht. Aus diesem Grund wurde nachfolgend eine GAK mit einer Körnung von 8x14 mesh gewählt, die nach Herstellerangaben weniger fein als die erste GAK war, für die aber trotzdem eine gute Elimination von organischen Mikroschadstoffen zu erwarten war. Ihr Korndurchmesser stimmte nominal mit dem des Anthrazitmaterials überein, was einen guten Feststoffrückhalt mit ähnlichen Filterlaufzeiten ermöglichen sollte.

Wesentliche Betriebsbedingungen wie die Filtergeschwindigkeit, die Ges-P-Zulaufkonzentration und der die Spülung auslösende Parameter für die Spülung wurden variiert.

Tabelle 16: Übersicht über geplante Versuchsbedingungen

Versuchsphase	Filterbett	Ges-P [mg/L]	v_F [m/h]	Fällmittel	Polymeres Flockungsmittel	Auslöser für die Spülung
la)	Anthrazit/ Sand	0,3	10, 12, 15 konstant ^{*1}	FeCl ₃	-	Zeit
lb)	Anthrazit/ Sand	0,3	4 - 16 proport. ^{*2}	FeCl ₃	-	Druckverlust oder Trübung
lc)	Anthrazit/ Sand	0,6	10, 12, 15 konstant ^{*1}	FeCl ₃	Superfloc 5%	Zeit
ld)	Anthrazit/ Sand	0,6	4 - 16 proport. ^{*2}	FeCl ₃	-	Druckverlust oder Trübung
II	GAK 8x30 mesh	0,3	6 oder 9 konstant ^{*1}	FeCl ₃	-	Druckverlust
III	GAK 4x8 mesh/ Sand	0,3	6 oder 9 konstant ^{*1}	FeCl ₃	-	Druckverlust
IV	GAK 8x14 mesh	0,3	6 oder 9 konstant ^{*1}	FeCl ₃	-	Druckverlust

^{*1}: konstant während eines Filterzyklus, innerhalb der Versuchsphase verändert

^{*2}: während aller Filterzyklen proportional an den Durchfluss der Kläranlage gekoppelt

Zur Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich der Phosphorelimination wurde geprüft, ob eine Konzentration von 0,2 mg/L Ges-P in der Zyklus-Mischprobe und eine Konzentration von 0,4 mg/L Ges-P im Ablauf eingehalten wurden.

Die Kriterien zur Bewertung der Elimination von organischen Mikroschadstoffen sind in Abschnitt 6.4 ausführlich besprochen.

8.2 Versuchsanlage

Abwasser aus dem Ablauf Nachklärung einer kommunalen Kläranlage mit 340.000 EW („Ablauf Nachklärung“) wurde mit einer Tauchpumpe in einen Überlaufbehälter gepumpt. Aus diesem Behälter wurde die Zulaufprobe („PN Zulauf Filtersäule“) entnommen. In den Überlaufbehälter konnte bei Bedarf mithilfe einer Schlauchpumpe eine konzentrierte Phosphatlösung zur Anhebung der Phosphorkonzentration dosiert werden. Aus dem Überlaufbehälter erfolgte die Beschickung der Säule mittels einer frequenzgesteuerten Kreiselpumpe. Auf dem Weg zur Säule konnte in einen Mischreaktor Fällmittel dosiert werden. Aufgrund der Ergebnisse vorhergehender Laborversuche wurde als Fällmittel Eisen(III)chlorid (FeCl₃) ausgewählt.

Nach Erreichen des höchsten Punktes durchfließt das Abwasser das Filterbett in freiem Gefälle. Der Ablauf der Säule wurde über einen Überlaufbehälter ($V = 0,06 \text{ m}^3$, maximale Aufenthaltszeit = 3 min) in den Filtrat-tank ($V = 1,6 \text{ m}^3$) geführt. Die Ablaufprobe (PN Ablauf Filtersäule) wurde aus diesem Überlaufbehälter entnommen. Zusätzlich war in diesem Behälter eine Trübungssonde installiert.

Bei der Filterspülung wurde Filtrat aus dem Tank verwendet, für die Luftspülung wurde ein Kompressor eingesetzt. Wasser- und Luftgeschwindigkeit konnten frei gewählt werden. Das aus der Spülung abfließende Spülwasser („Schmutzwasser“) wurde dem Zulauf der kommunalen Kläranlage zugeleitet.

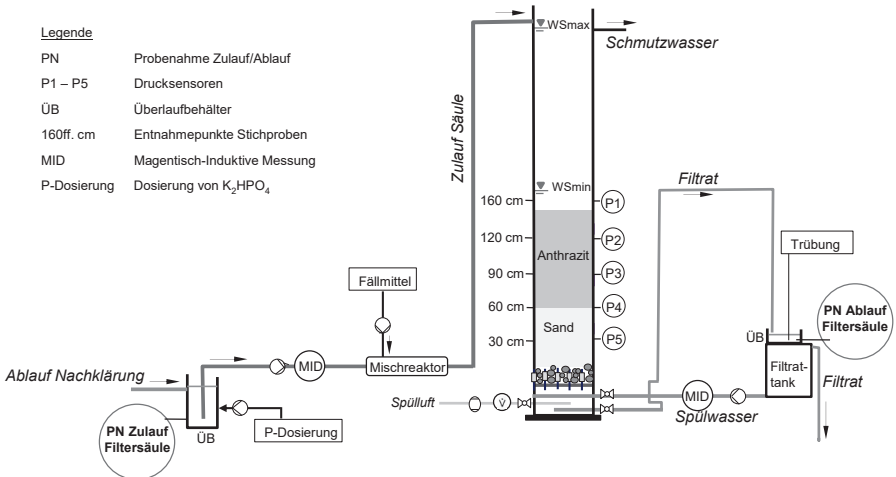


Abbildung 16: Übersicht über die Versuchsanlage, hier Anthrazit/Sand-Filterbett

8.3 Filtersäule

Bei der Filtersäule handelte es sich um ein aus mehreren Teilstücken aufgebautes Rohr aus durchsichtigem PVC. In den zwei unteren Teilstücken waren auf fünf Höhen Kugelhähne zur Entnahme von Proben eingebracht. Genau gegenüberliegend waren Drucksensoren zur kontinuierlichen Messung des statischen Druckes installiert.

Das Foto (Abbildung 17) zeigt die Säule während einer Spülung des Anthrazit/Sand-Filterbettes. Das Filterbett ist angehoben. Eine Schmutzwolke ist kurz vor dem Überlauf zu erkennen.

Tabelle 17: Abmessungen der Filtersäule

Parameter	Maß
Gesamthöhe	4,5 m
Durchmesser	0,306 m
Filterfläche	0,074 m ²
Abstand Düsenboden - Zulauf	4,0 m
Abstand Düsenboden - Überlauf	3,7 m
Überstand (Abstand WS _{min} - Überlauf)	1,7 m
Filterschichten, Beispiel Anthrazit/Sand:	
Anthrazit	1,4 – 2,50 mm 0,80 m
Quarzsand	0,7 – 1,25 mm 0,50 m
Kies	3,15 – 5,60 mm 0,20 m
Abstand der Probenahmestellen und Drucksonden vom Düsenboden:	
P 1	1,60 m
P 2	1,20 m
P 3	0,90 m
P 4	0,60 m
P 5	0,30 m

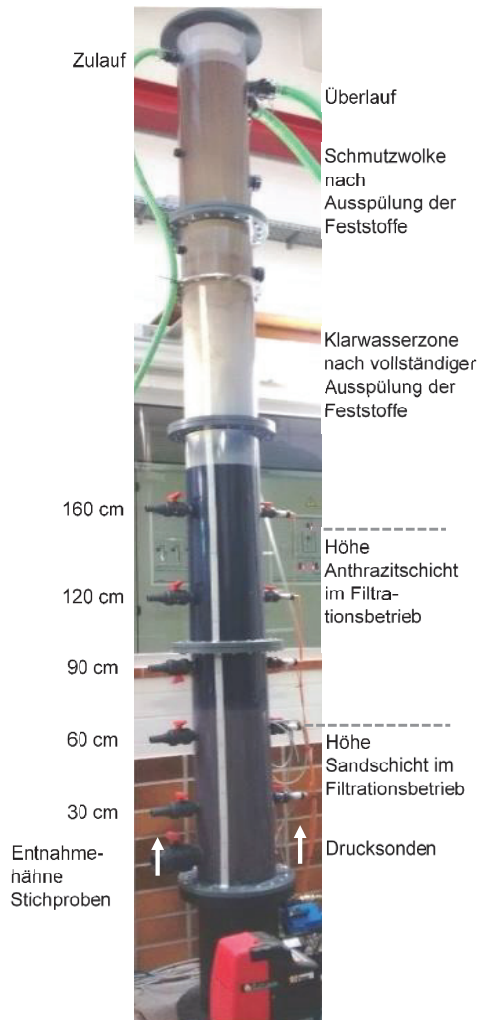


Abbildung 17: Filtersäule, Aufnahme während der Wasserspülung; Filterbett fluidisiert und angehoben

8.4 Betrieb der Anlage

Der Betrieb der Versuchsanlage erfolgte im Aufstau, d.h. der Wasserspiegel oberhalb des Filterbetts stieg während der Filtration kontinuierlich an. Die Filtergeschwindigkeit lag in Abhängigkeit vom gewählten Betriebsmodus im Bereich zwischen 4 m/h und 17 m/h.

Als Option zur Auslösung der Filterspülung konnte gewählt werden zwischen:

- einer fest eingestellten Uhrzeit
- dem Erreichen des Überlaufs entsprechend einem Limit für den Druck von 210 mbar an der Sonde P1 (160 cm)
- dem Überschreiten eines Grenzwertes für die Trübung im Filtrat

Die Parameter konnten einzeln oder auch kombiniert gewählt werden, so dass z.B. für einen Filterzyklus sowohl die Überschreitung eines Drucks von 210 mbar oder das Überschreiten des Limits für die Trübung zur Spülung führen konnte, je nachdem, welches Kriterium zuerst erreicht wurde. Die gesamte Spülung umfasste zwei Teilspülungen mit Wasser, unterbrochen von einer Spülung mit Luft. Das Spülprogramm für den Zweischichtfilter Anthrazit/Sand wurde auf Grundlage der Empfehlungen des Arbeitsblattes DWA A-203 (DWA 2019a) und von Herstellerinformation (Evers GmbH 2014) in einer Einfahrphase im Hinblick auf das Spülergebnis optimiert. Die Spülung aller GAK-Materialien wurde nach fast identischem Ablauf durchgeführt, allerdings wurde die Zeit für die Luftspülung auf zwei Minuten reduziert, um den Abrieb von Aktivkohle zu minimieren.

Tabelle 18 gibt einen Überblick über die Kenndaten der Spülprogramme:

Tabelle 18: Ablauf der Spülprogramme

Spülphase	V _{Luft} [m/h]	V _{Wasser} [m/h]	Dauer [min]	
			Versuchsphase I	Versuchsphasen II, III, IV
Absenken des Wasserspiegels			4	4
Wasserspülung 1		65	6	6
Absenken des Wasserspiegels			5	5
Luftspülung	90		4	2
Entlüftung			3	2
Wasserspülung 2		65	8	7
Absenken des Wasserspiegels			5	5
Dauer der Spülung Gesamt			35	31

Die Effizienz der Spülung wurde optisch durch die Beobachtung des Schmutzwassers im Ablauf bewertet. Mit der Wasserspülung 1 wurde ein großer Anteil der Feststoffe hochgewirbelt und ausgespült. Grobe, große Flocken blieben allerdings noch in der Säule. Sie wurden während der nachfolgenden Luftspülung zerrieben und in der Wasserspülung 2 mit ausgespült.

Die Dosierung von Eisen(III)chlorid als Flockungsmittel (FM) erfolgte in einen Mischreaktor, in dem Durchflussbarrieren eine ausreichende Turbulenz für die Einmischung gewährleisten. Ausgehend von einer 40%igen Lösung mit 196 g/L Fe wurden Verdünnungen des Konzentrats angesetzt, je nach Erfordernis waren dies Mischungen im Verhältnis Eisen(III)chlorid Lösung/Trinkwasser von 1:5, 1:10 oder 1:20. In Versuchsphase Ic) wurde anfangs die erforderliche Dosierung von Eisen(III)chlorid zur Reduzierung hoher ortho-Phosphat-Konzentrationen ermittelt. Nachfolgend wurde zusätzlich ein polymeres Flockungsmittel (Flockungshilfsmittel FHM) dosiert. Dafür wurde eine Mischlösung aus Eisen(III)chlorid (PIX111, Kemira, 40% Fe), versetzt mit einem Anteil von 5% Superfloc 58, hergestellt. Superfloc 58 ist ein anionisches Polymer auf Polyacrylamidbasis.

Die Dosierung von Di-Kaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4) wurde eingesetzt, um die Ges-P-Konzentrationen aus dem Ablauf der Nachklärung von rd. 0,30 mg/L auf rd. 0,6 mg/L zu erhöhen. Dies war in den Versuchsphasen Ic) und Id) erforderlich.

8.5 Automatisierung und Datenaufzeichnung

Mit der auf Windows basierenden Applikationssoftware „DASYLab“ konnten messtechnische Aufgaben wie Steuern, Regeln und Datenaufzeichnung realisiert werden. Mithilfe der Software wurde die Möglichkeit geschaffen, wahlweise in einem manuellen Betrieb die einzelnen Aggregate per Softwareoberfläche ein- und auszuschalten oder in einen automatischen Betrieb zu wechseln. Im automatischen Betrieb konnte grundsätzlich zwischen zwei Betriebsarten gewählt werden: dem „konstanten“ und dem „proportionalen“ Betrieb. Im konstanten Betrieb wurde für die Zulaufpumpe ein fester Sollwert eingestellt, so dass die Filtration während eines Filterzyklus mit einem konstanten Zufluss erfolgte. Im proportionalen Betrieb war die Frequenz der Zulaufpumpe an das Signal des Abwasserdurchflusses der Kläranlage gekoppelt, und der Zulauf zur Filtersäule folgte während der Filtration dem Tagesgang.

Die Spülung wurde in Abhängigkeit des auslösenden Parameters gestartet und lief entsprechend einem eingestellten Spülprogramm ab.

Anhand der Datenaufzeichnung konnte die Filterlaufzeit für jeden Filterzyklus, unabhängig von der Tageszeit, in der er begann und endete, exakt ermittelt werden.

Die Dosierung von Fällmittel und K_2HPO_4 konnte ebenfalls automatisiert erfolgen, wahlweise mit konstantem Durchfluss der Pumpe oder gekoppelt an den Zufluss zur Filtersäule.

Die Datenaufzeichnung von Messwerten (Q_{Zulauf} , $Q_{Spülwasser}$, Druck an den Sonden P1 bis P5, Trübung) erfolgte minütlich.

8.6 Probenahme und Analytik

Im Zulauf (PN Zulauf Filtersäule) und Ablauf (PN Ablauf Filtersäule) wurden mittels gekühlter automatischer Probenehmer 2-h-Mischproben entnommen. Aus den 2-h-Mischproben wurde manuell eine mengenproportionale Mischprobe für den gesamten Filterzyklus gemischt. Dies waren bei zeitgesteuertem Spülbetrieb 24-h-Mischproben von 8 – 8 Uhr.

Im Filterbetrieb, bei dem die Spülung durch das Limit für den Druck oder für die Trübung ausgelöst wurde, wurden Start- und Enduhrzeit des Filterzyklus vor der Probenahme ermittelt. Die Mischung erfolgte dann manuell aus den zugehörigen 2-h-Mischproben.

Aufgrund der unterschiedlichen Dauer der Filterzyklen werden die über einen Zyklus gemischten Proben, auch die oben beschriebenen 24-h-Mischproben, im Rahmen dieser Arbeit einheitlich als „Zyklus-Mischproben“ bezeichnet.

Diese Probenahme erlaubte es, die Ergebnisse der chemischen Analyse einer Zyklus-Mischprobe exakt einem Filterzyklus zuzuordnen. Eine geringe Ungenauigkeit der Zuordnung musste in Kauf genommen werden, wenn der Wechsel zu einem neuen Filterzyklus innerhalb der Uhrzeiten einer 2-h-Mischprobe lag. Dann wurde diese Probe dem Zyklus mit dem größten zeitlichen Anteil zugeteilt.

Ein Monatsmittelwert, wie er für 24-h-Mischproben zur Kontrolle der Mindestanforderungen vorgesehen ist (s. Tabelle 3), wurde nicht berechnet. Dieser ist für eine langfristige Überwachung, auch mit einer Abdämpfung von Schwankungen, sinnvoll, im Rahmen des Versuchsbetriebs war aber gerade die Erfassung der Ablaufkonzentrationen bei einzelnen Filterzyklen interessant.

Zur Erstellung von Ganglinien über einen Filterzyklus wurden die 2-h-Mischproben einzeln analysiert.

Aus den fünf Entnahmehähnen, die an der Säule angebracht waren („160 cm“ bis „30 cm“), konnten Stichproben zur Erstellung von Konzentrationsprofilen über die Höhe des Filterbetts entnommen werden. Die Entnahme erfolgte von oben nach unten im Abstand von zwei Minuten. Die Proben wurden einer kurzen Absetzzeit von 1 Minute unterzogen, um ausgespültes Filterbettmaterial abzutrennen. Diese Proben wurden durch eine Stichprobe aus dem Ablauf der Filtersäule ergänzt.

Die Probenahme und Analyse von Zyklus-Mischproben erfolgten an jedem Werktag, außer bei Betriebsstörungen. Die Analyse der Einzelproben zur Erstellung von Ganglinien sowie die Probenahme und Analyse von Stichproben zur Erstellung von Konzentrationsprofilen wurden abhängig vom Untersuchungsziel nach Bedarf durchgeführt.

Tabelle 19 gibt einen Überblick über die analysierten Parameter und die Methodik.

Tabelle 19: Gemessene Parameter und Methodik

Parameter	Einheit	Methode	Norm	Untersucht in	
				Proben	Versuchsphase
Ges-P	mg/L	Photometrische Bestimmung nach Aufschluss mit Ammoniummolybdat	ISO 6878	Zulauf Filter, Ablauf Filter	I, III, IV
Gelöster Ges-P	mg/L	Photometrische Bestimmung nach Filtration über 0,45 µm und Aufschluss mit Ammoniummolybdat	ISO 6878, modifiziert	Zulauf Filter, Ablauf Filter	I
o-PO ₄ -P	mg/L	Photometrische Bestimmung mit Ammoniummolybdat nach Filtration über 0,45 µm	ISO 6878	Zulauf Filter, Ablauf Filter Profilproben (160 cm bis 30 cm)	I
Nicht fällbarer P	mg/L	Differenz aus Gelöstem Ges-P und o-PO ₄ -P	s.u.	Zulauf Filter, Ablauf Filter	I
Partikulärer P (part. P)	mg/L	Differenz aus Ges-P und gelöstem Ges-P	s.u.	Zulauf Filter, Ablauf Filter	I
AFS	mg/L	Filtration über Glasfaserfilter, 70 g/m ²	EN 872	Zulauf Filter, Ablauf Filter	I, II, III, IV
Trübung	FNU	Streulichtmessung	ISO 7027	Kontinuierlich im Ablauf	I
DOC	mg/L	Verbrennung des organischen Kohlenstoffs über einen Katalysator, Chemolumineszenzdetektion	EN 1484	Zulauf Filter, Ablauf Filter Profilproben (160 cm bis 30 cm)	III, IV
LC-OCD	Rel. Anteil	Bestimmung des DOC nach Flüssigkeits-Chromatographie	s.u.	Profilproben (160 cm bis 30 cm)	III, IV
Organische Mikroschadstoffe	µg/L	Flüssigkeitschromatographie + Massenspektrometrie (LC-MS/MS)	s.u.	Zulauf Filter, Ablauf Filter Profilproben (160 cm bis 30 cm)	III, IV
Sieb-analyse	mm	Siebweiten: 0,063; 0,125; 0,25; 0,50; 0,63, 1,0; 1,4; 2,0; 4,0	DIN 18123	GAK 8x14 mesh aus verschiedenen Höhen des Filterbetts am Ende der Versuchsphase	IV
Schüttelversuche	µg/kg _{GAK}	Schüttelversuche mit organischen Mikroschadstoffen und GAK	s.u.	GAK 8x14 mesh, Originalkohle	IV

Erläuterungen zur Phosphoranalytik:

Der Parameter Ges-P fasst die Konzentrationen an ungelösten und gelösten Phosphorverbindungen zusammen. Er setzt sich aus dem in Feststoffen gebundenen Phosphor und dem gelösten anorganischen und dem gelösten organischen Phosphor zusammen. Der gelöste anorganische Phosphor wird vom dreiwertigen Ion ortho-Phosphat ($\text{o-PO}_4\text{-P}$) eingenommen. Bei den gelösten organischen Phosphorverbindungen handelt es sich im Ablauf einer kommunalen Kläranlage im Wesentlichen um Phosphonate (Rott et al. 2016). Phosphonate lassen sich nur mit hohem Aufwand als Einzelstoffe analysieren. Für die Ermittlung dieses Anteils an Phosphor war es im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen ausreichend aussagekräftig, diesen als Differenz aus gelöstem Ges-P und $\text{o-PO}_4\text{-P}$ zu berechnen.

Analyse verschiedener DOC-Fraktionen mittels LC-OCD (Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection):

Im LC-OCD-System werden Wasserinhaltsstoffe auf der Basis ihrer Größe in einer Chromatographiesäule aufgetrennt (SEC=size-exclusion-chromatographie). Durch nachfolgende Kopplung des Probenstroms an drei Detektoren können der gelöste Kohlenstoff (DOC), das UV_{254} -Signal sowie, falls gewünscht, Stickstoffkomponenten quantitativ bestimmt werden. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Chromatogrammen, in denen das relative DOC-, UV_{254} - und das TN-Signal über die Retentionszeit dargestellt sind. Eine spezielle Auswertungssoftware erlaubt die Zuordnung von fünf Kohlenstoff-Fraktionen und eine Berechnung ihrer Anteile am gesamten DOC. Die Kalibrierung erfolgt über Substanzen mit definierter molarer Masse.

Folgende Kohlenstofffraktionen A bis E sind im Chromatogramm unterscheidbar:

A: Hydrophile Moleküle großer molarer Masse ($>10.000 \text{ g/Mol}$).

B: Substanzen mit huminstoffartigem Charakter und molaren Massen um 1.000 g/Mol . Sie zeigen ein starkes spezifisches Signal. Ein UV_{254} -Signal ist aufgrund der hohen Aromatizität dieser Stoffe ebenfalls messbar.

C: Kleinere Moleküle mit einer molaren Masse von $300 \text{ bis } 450 \text{ g/mol}$. Sie werden als Bausteine huminstoffartiger Substanzen angesehen, da sie diesen im Aufbau ähneln.

D: Niedermolekulare organische Säuren

E: niedermolekulare Neutralstoffe – Neutrale, hydrophile Moleküle wie z.B. Alkohole, Aldehyde, Zucker oder Aminosäuren.

Hydrophobe, hochmolekulare Moleküle werden durch die Methode nicht erfasst. Ihr Anteil wird als Differenz aller Fraktionen zum gesamten DOC berechnet und als „HOC“ (hydrophobic organic carbon) bezeichnet.

Tabelle 20: Methodeneinstellungen zur Analyse des LC-OCD

Methodenparameter	Material bzw. Einstellung
Probenvorbereitung	Filtration über 0,45 µm, CA
SEC-Säule	Toyopearl HW 50S
Detektor	UV, online, bei 254 nm
Kohlenstoffdetektor	OCD-Gränzel Reaktor
Kalibriersubstanzen	Polyethylenglykol (100.000 – 200 g/mol) Diethylenglykol (106 g/mol) Ethylenglykol (62 g/mol)
Eluent	Phosphatpuffer (1,5 g/L Na ₂ HPO ₄ *2H ₂ O+2,5 g/L KH ₂ PO ₄)
Injektionsvolumen	1 mL
Flussrate	1,1 mL/min

Analyse der organischen Mikroschadstoffe:

In der vorliegenden Arbeit wurde der Zulauf zur Filteranlage auf 13 organische Mikroschadstoffe untersucht. Von diesen wurden folgende sieben Stoffe unterhalb der Bestimmungsgrenze detektiert und nach anfänglichen Messungen nicht weiter analysiert. N4-Acethylsulfamethoxazol, Coffein, Ciproflaxin, Tetracyclin, Erythromycin, Roxithromycin, Penicillin V und Ibuprofen. Sechs Stoffe wurden in nahezu allen Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) gefunden. Es handelt sich dabei um

- Amidotrizoesäure (BG = 0,25 µg/L)
- Benzotriazol (BG = 0,05 µg/L)
- 5-Methyl-1H-benzotriazol (BG = 0,05 µg/L)
- Carbamazepin (BG = 0,10 µg/L)
- Diclofenac (BG = 0,10 µg/L)
- Sulfamethoxazol (BG = 0,25 µg/L)

Durch diese sechs Stoffe wurden drei Stoffgruppen (Korrosionsschutzmittel, Röntgenkontrastmittel, Humanarzneistoffe) mit mindestens einer Substanz und gleichzeitig Stoffe mit unterschiedlicher Adsorbierbarkeit erfasst. Letzteres Kriterium wurde als ausschlaggebend erachtet, weshalb insbesondere Amidotrizoesäure als markantes Beispiel für einen erwartbar schlecht adsorbierbaren Stoff und Benzotriazol als gut bis sehr gut adsorbierbar gewählt wurden.

Die Analyse erfolgte mittels Liquid-Chromatographie und Massendetektion. Tabelle 21 fasst die Methodik zusammen:

Tabelle 21: Methodeneinstellungen zur Analyse der organischen Mikroschadstoffe

Methodenparameter	Material bzw. Einstellung
Probenvorbereitung	Filtration über 0,45 µm, CA; Verdünnung 1:10
UHPLC	Agilent 1290 Infinity II UHPLC
Säule	ZORBAX Eclipse Plus C-18
Eluent 1	Reinstwasser, angesäuert mit 0,05% Ameisensäure
Eluent 2	Acetonitril, angesäuert mit 0,05% Ameisensäure
Durchfluss Eluenten	0,3 mL/min
Elutionsprogramm: Zeit/Anteil Acetonitril	0/5, 4,2/95, 5,6/95, 5,8/5, 8,5/5 min/%
Injektionsvolumen	50 µL
Massenspektrometer	Agilent 6470 Triple Quadrupole mit ESI (Jet stream)
Gas: Temperatur/Durchfluss/Nebulizer	200 °C / 8 L/min / 40 psi (0,069 bar)
Sheath-Gas: Temperatur/Durchfluss	300 °C / 12 L/Min

Durchführung von Schüttelversuchen mit granulierter Aktivkohle (GAK):

Schüttelversuche wurden durchgeführt, um die Adsorptionsisothermen für den DOC, für Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol und Diclofenac in filtriertem Abwasser aus dem Ablauf der Nachklärung zu ermitteln. Variierende Einwaagen an Aktivkohle wurden in filtriertem Abwasser mit Aufstockungen an DOC, Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol und Diclofenac über 20 Stunden geschüttelt.

Abweichend von der sonst üblichen Aufmahlung der GAK wurde sie in der Originalkörnung eingesetzt.

Tabelle 22: Methodeneinstellungen zu den Schüttelversuchen

Methodenparameter	Eigenschaft/Maß
Medium	Ablauf Nachklärung, vor und nach Schütteln filtriert über Glasfaser-Filter
C ₀ -DOC, aufgestockt mittels KC ₈ H ₅ O ₄	83,2 mg/L
C ₀ -Benzotriazol	290 µg/L
C ₀ -5-Methyl-1H-benzotriazol	750 µg/L
C ₀ -Dichlorfenac	686 µg/L
GAK	8x14 mesh, Hydriffin A, Originalkohle, mehrfach gewaschen und luftgetrocknet
Einwaagen GAK	0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,25 / 0,5 / 0,75 / 1,0 / 1,5 g
V _{Proben}	0,045 L
Schütteldauer	20 h
Gerät	Kreisschüttler, 300 min ⁻¹

9 Ergebnisse

9.1 Phosphor- und Feststoffelimination mittels Flockungsfiltration

9.1.1 Phosphorfraktionen im Zulauf zur Versuchsanlage

Einer Flockungsfiltration wird üblicherweise der Ablauf Nachklärung einer kommunalen Kläranlage zugeführt. Im Hinblick auf die Einhaltung sehr niedriger Ablaufwerte an Gesamt-P (Ges-P) ist die Zusammensetzung des Phosphors von großem Interesse, da nicht alle Phosphorfraktionen gleichermaßen gefällt oder abfiltriert werden können. In Versuchsphase I wurden deshalb regelmäßig drei Fraktionen nach Rott et al. (2016) analysiert:

- der in Partikeln gebundene Phosphor („Part. P“),
- der nicht fällbare Phosphor („Nicht fällb. P“) und
- der fällbare, gelöst vorliegende ortho-Phosphat-Phosphor („o-PO₄-P“).

Tabelle 23 gibt einen Überblick über die Konzentrationen der drei Fraktionen im Zulauf zur Versuchsanlage. Die Werte für o-PO₄-P und Ges-P sind in die Bereiche „ohne“ und „mit“ Dosierung von Di-Kaliumhydrogenphosphat (K₂HPO₄) unterteilt. Als zusätzliche Information sind die entsprechenden Werte für die Feststoffkonzentrationen („AFS“) aufgeführt.

Tabelle 23: Konzentrationen der Phosphorfraktionen im Zulauf zur Versuchsanlage, ermittelt aus Zyklus-Mischproben; für Part. P, Nicht fällb. P und AFS Werte aus allen Versuchsphasen, für Ges-P und o-PO₄-P unterschieden ohne/mit Dosierung

	Part. P [mg/L]	Nicht fällb. P [mg/L]	o-PO ₄ -P [mg/L]		Ges-P [mg/L]		AFS [mg/L]
			Dosierung K ₂ HPO ₄		Dosierung K ₂ HPO ₄		
			ohne ^{*1}	mit ^{*2}	ohne ^{*1}	mit ^{*2}	
Mittelwert	0,14	0,10	0,07	0,41	0,31	0,56	5,4
Median	0,12	0,06	0,07	0,40	0,30	0,56	5,1
STD ^{*3}	0,05	0,13	0,05	0,07	0,07	0,07	1,9
Anzahl Werte	108	108	57	51	57	51	108

*1: Werte aus Versuchsphase Ia) und Ib)

*2: Werte aus Versuchsphase Ic) und Id)

*3: Standardabweichung

Ergänzend zu Tabelle 23 veranschaulicht Abbildung 18 die Zusammensetzung des Phosphors anhand der Mittelwerte der drei Fraktionen, die jeweilige Summe entspricht der Konzentration an Ges-P. Deutlich sind die unterschiedlich hohen Konzentrationen an o-PO₄-P für die Werte mit und ohne K₂HPO₄-Dosierung zu erkennen. Ohne diese Dosierung war die o-PO₄-P-Konzentration mit im Mittel 0,07 mg/L bereits im Zulauf zur Filteranlage sehr niedrig, trotzdem lag die mittlere Konzentration an Ges-P mit 0,31 mg/L über dem geforderten

Ablaufwert von 0,2 mg/L. Dies ist zum einen auf die Konzentrationen von 0,06 mg/L an nicht fällbarem Phosphor zurückzuführen, der einer Elimination praktisch nicht zugänglich ist (Rott 2019). Vor allem nahm aber der partikuläre Phosphor einen erheblichen Anteil am Ges-P ein. Mit im Mittel 0,14 mg/L lag diese Fraktion nur wenig unter 0,2 mg/L. Dies zeigt deutlich, dass neben der Fällung von o-PO₄-P die Verringerung der Feststoffe (AFS) zur Einhaltung sehr niedriger Ges-P-Konzentrationen unbedingt notwendig war.

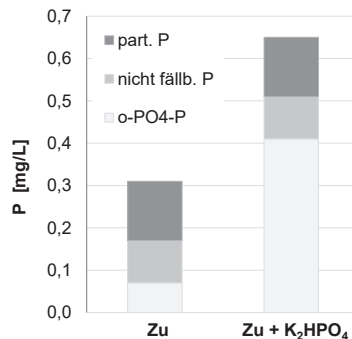


Abbildung 18: Zusammensetzung des Ges-P im Zulauf zur Filteranlage ohne und mit Phosphat-Dosierung in Versuchsphase I (Mittelwerte)

Die Fällung der o-PO₄-P-Konzentration wird in der Abwasserreinigung mit einem geeigneten Fällmittel, meist einer Fe- oder Al-Verbindung, realisiert. Die dafür notwendige Fällreaktion erfordert eine schnelle Einmischung des Fällmittels und eine nachfolgende, ausreichend lange Phase zur Ausbildung von Flocken, die die Abtrennung des Präzipitats ermöglichen (DVGW 1987). Mithilfe von Profilmessungen konnte geprüft werden, ob die Dosierung des Fällmittels Eisen(III)chlorid zu einer ausreichenden Fällung und Abtrennung des o-PO₄-P im Filterbett führte. Dazu zeigt Abbildung 19 den typischen Verlauf der Konzentrationen des o-PO₄-P vom Zulauf bis in den Ablauf. Die unter „Zulauf“ aufgetragene Konzentration repräsentiert mit 0,41 mg/L das Abwasser, das aus dem Überlaufbehälter zur Filtersäule gepumpt wurde. Etwa 1 m hinter diesem Messpunkt befand sich der Mischreaktor, in den Eisen(III)chlorid dosiert wurde (s. auch Abbildung 16). Danach folgte eine ca. 6 m lange Schlauchstrecke bis zum Wassereintritt in die Filtersäule. Abbildung 19 zeigt bereits an der Messstelle „160 cm“, also kurz oberhalb des Filterbettes, eine sehr niedrige Konzentration an o-PO₄-P, die im Filterbett nur noch geringfügig vermindert wurde. Wiederholte Profilmessungen in allen Versuchsphasen zeigten in gleicher Weise eine wirksame und vollständige Fällung des o-PO₄-P an.

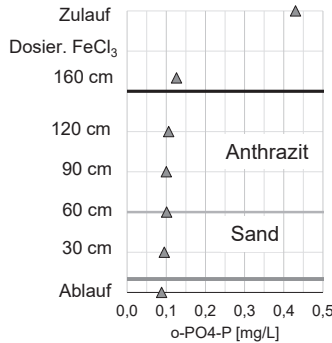


Abbildung 19: Typischer Verlauf der o-PO₄-P-Konzentrationen im Filterbett; Dosierung von FeCl₃ hinter der Probenahmestelle „Zulauf“

9.1.2 Phosphorelimination im Anthrazit/Sand-Filter - Auswertung von Zyklus-Mischproben

Vier Versuchsphasen (Ia) bis Id) zur Untersuchung der Phosphorelimination in einem Anthrazit/Sand-Filterbett wurden bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen durchgeführt (s. auch Tabelle 16).

Wesentliche Unterschiede bestanden in:

- der Höhe der Ges-P-Zulaufkonzentration: Sie lagen bei rd. 0,3 mg/L oder bei rd. 0,6 mg/L
- der Art des Durchflusses: die Beschickung erfolgte mit einer Filtergeschwindigkeit, die während eines Filterzyklus konstant eingestellt wurde oder proportional an den Durchfluss der Kläranlage gekoppelt war
- dem Auslöseparameter für den Spülprozess: entweder wurde bei einer festgelegten Uhrzeit gespült, oder die Spülung wurde durch Überschreiten eines festgelegten Limits für den Druckverlust oder für die Trübung im Filtrat ausgelöst.

Jede Versuchsphase umfasste eine Anzahl an Filterzyklen. Aufgrund des diskontinuierlichen Charakters des Verfahrens ist der Betrieb geprägt durch den wiederkehrenden Anstieg des Filterdrucks und nachfolgende Spülung. Nach einer Spülung war das Filterbett freigespült von Feststoffen und der Druck sank wieder auf ein niedriges Niveau. Druckanstieg und -abfall war in allen Versuchsphasen unmittelbar erkennbar an der Drucksonde P1 (Höhe 160 cm), da diese den Wasserstand oberhalb des Filterbetts anzeigte. Maximal konnte dieser auf 210 mbar (entsprechend der Höhe des Überstandes von 1,70 m oberhalb der Drucksonde P1) ansteigen; war dieser Wert erreicht, kam es bei zeitabhängiger Spülung zum

Überlauf (Versuchsphasen Ia) und Ic)), bzw. zur Auslösung der Spülung (Versuchsphasen Ib) und Id)), sofern nicht vorher das Limit für den Trübungswert im Ablauf erreicht wurde.

In Abbildung 20 sind die Verläufe des Filterdrucks und der Filtergeschwindigkeit in den beiden Versuchsphasen Ia) und Ib) dargestellt. In beiden Versuchsphasen lag die Ges-P-Zulaufkonzentration bei rd. 0,3 mg/L. Beide Versuchsphasen unterscheiden sich in der Art des Durchflusses und der Auslösung für die Spülung. Dies führte zu deutlich unterschiedlichen Verläufen von Druck und Filtergeschwindigkeit:

In Versuchsphase Ia) betrug die Filtergeschwindigkeit in jedem Zyklus einen konstanten Wert von 10, 12 oder 15 m/h. Dies wurde mit Abweichungen von nicht mehr als 10% realisiert. Nach Beginn der Filtration stieg der Filterdruck stetig an, durch eine tägliche Spülung um 8 Uhr wurde das Filterbett wieder frei gespült. Aufgrund der Zeitbeschränkung waren die Druckhöhen am Ende eines Zyklus nicht immer gleich. Während in manchen Zyklen die ganze zur Verfügung stehende Höhe entsprechend einem Druck von 210 mbar schon vor Ablauf von 24 Stunden ausgeschöpft war, war diese in anderen Zyklen bei Auslösung der Spülung noch nicht erreicht.

In Versuchsphase Ib) zeigen die Verläufe von Druck und Filtergeschwindigkeit ein ungleichmäßiges Bild, da die Filtergeschwindigkeit an den Durchfluss der Kläranlage gekoppelt war und deshalb sowohl Unterschiede im Tagesgang als auch Niederschlagsereignisse widerspiegelt werden. Im Unterschied zu Versuchsphase Ia) wurde die Spülung nicht zu einer festen Uhrzeit, sondern durch die Überschreitung eines Limits für den Druck ausgelöst. Die zusätzliche Option, die Spülung bei Überschreitung eines Limits für die Trübung auszulösen, kam aufgrund niedriger Feststoffkonzentrationen im Ablauf nicht zum Tragen. Bei höheren Filtergeschwindigkeiten lagen die Filterlaufzeiten niedriger als bei geringen Filtergeschwindigkeiten, da das Filterbett höher mit Feststoffen belastet wurde. Die Filterlaufzeiten reichten in dieser Versuchsphase über einen großen Bereich von 16 bis 72 Stunden.

In Abbildung 21 sind im Vergleich dazu die Ergebnisse der Filterzyklen der Versuchsphasen Ic) und Id) dargestellt. In Versuchsphase Ic) waren für jeden Filterzyklus eine konstante Filtergeschwindigkeit von 10,5, 12 oder 15 m/h gewählt. In Versuchsphase Id) war die Filtergeschwindigkeit wieder proportional zum Durchfluss der Kläranlage gekoppelt. Dadurch wurde die Säule zu Anfang und Ende dieser Versuchsphase aufgrund von Niederschlagswetter mit sehr hohen Filtergeschwindigkeiten bis 17 m/h beschickt. In der Mitte der Versuchsphase ist in sieben Filterzyklen ein Tagesgang mit Filtergeschwindigkeiten zwischen rd. 6 und 12 m/h zu erkennen, analog der typischen Veränderung bei Trockenwetter auf einer kommunalen Kläranlage. Bei drei Filterzyklen mit hoher Filtergeschwindigkeit wurde die Spülung durch das Erreichen des maximalen Drucks ausgelöst, bei den übrigen Zyklen erfolgte die Spülung aufgrund der Überschreitung des Limits für die Trübung im Filtrat. Während die Zyklen bei Trockenwetter etwa 24 Stunden dauerten, verringerte sich die Filterzykluszeit bei hohen Filtergeschwindigkeiten bis auf 12 Stunden.

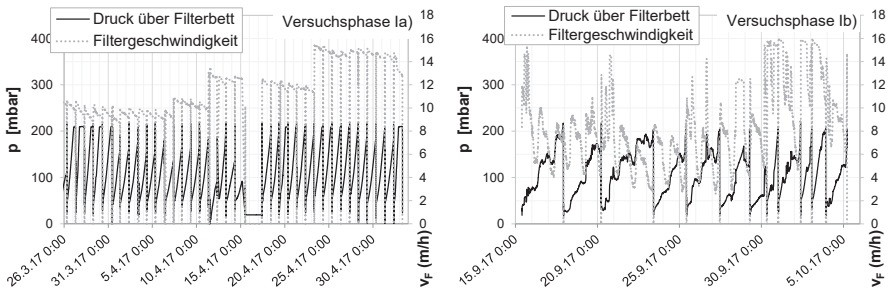


Abbildung 20: Verlauf des Filterdrucks an der Drucksonde P1 (oberhalb des Filterbetts) und der Filtergeschwindigkeit in den Versuchsphasen Ia): Spülung alle 24 Stunden und Ib): Auslöser für die Spülung: Druckverlust

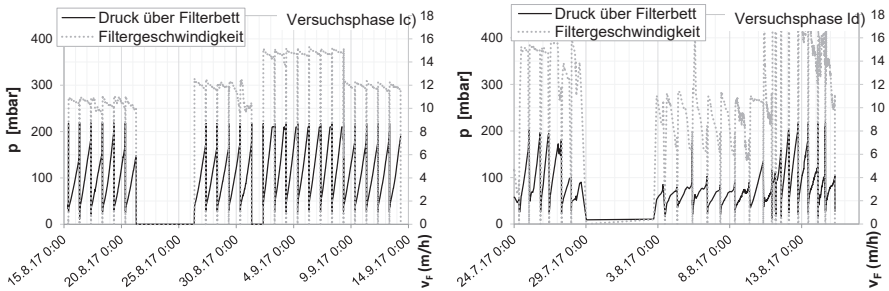


Abbildung 21: Verlauf des Filterdrucks an der Drucksonde P1 (oberhalb des Filterbetts) und der Filtergeschwindigkeit in den Versuchsphasen Ic): Spülung alle 24 Stunden und Id): Auslöser für die Spülung: Druckverlust oder Trübung

In Abbildung 22 und Abbildung 23 sind für die Versuchsphasen Ia) bis Id) die Konzentrationen an Ges-P in Zu- und Ablauf sowie die o-PO₄-P-Ablaufkonzentrationen in Zyklus-Mischproben dargestellt. Lücken zwischen den Messdaten sind auf fehlende Probenahme an Wochenenden oder Betriebsstörungen zurückzuführen. Hier ebenfalls nicht dargestellt sind die Ergebnisse aus Filterzyklen zu Beginn von Versuchsphase Ic), bei denen es aufgrund von gezielten Überdosierungen von Fällmittel zu Überschreitungen von 0,2 mg/L an Ges-P im Ablauf kam. Diese auf den ersten Blick unplausibel erscheinenden Ergebnisse werden bei der Betrachtung der 2-h-Ganglinien aufgegriffen (s. Abschnitte 9.1.4 und 9.1.5).

Die Ges-P-Zulaufkonzentrationen lagen in den Versuchsphasen Ia) und Ib) wie gewünscht im Mittel bei rd. 0,3 mg/L, in den Versuchsphasen Ic) und Id) mit wenigen Ausnahmen bei

rd. 0,6 mg/L. In den beiden Versuchsphasen mit niedrigeren Zulaufkonzentrationen wurden diese durch die Flockungfiltration auf Werte deutlich unter den Zielwert 0,2 mg/L gesenkt.

Bei Ges-P-Konzentrationen im Zulauf von rd. 0,5 bis 0,6 mg/L in den Versuchsphasen Ic) und Id) konnte die gewünschte Ablaufkonzentration mittels einer Dosierung von rd. 1,9 mg/L Fe ebenfalls überwiegend eingehalten werden, sie lag aber nicht so deutlich unter 0,2 mg/L wie in den beiden anderen Versuchsphasen.

Die o-PO₄-P-Konzentrationen lagen in den Versuchsphasen Ia) und Ib) im Ablauf mit Werten unter 0,04 mg/L sehr niedrig. In den Versuchsphasen Ic) und Id) lagen sie bis auf zwei Ausnahmen bei maximal 0,10 mg/L.

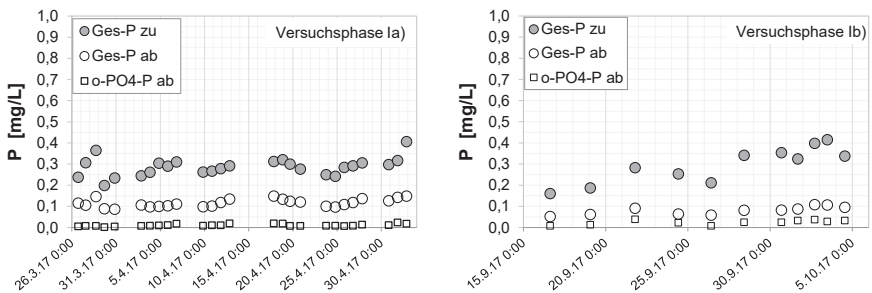


Abbildung 22: Verlauf der Ges-P-Konzentrationen in Zu- und Ablauf sowie der o-PO₄-P-Konzentrationen im Ablauf in den Versuchsphasen Ia) und Ib), Zyklusmischproben

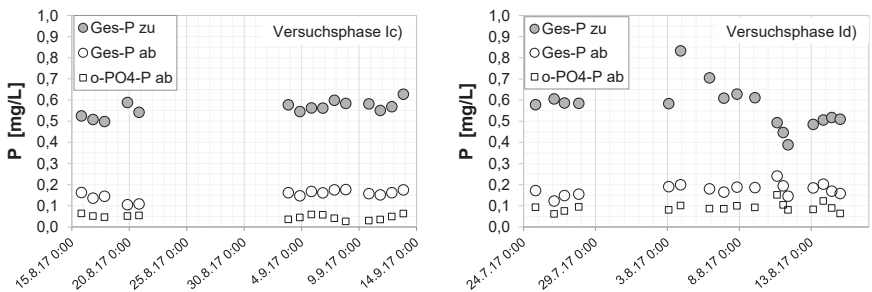


Abbildung 23: Verlauf der Ges-P-Konzentrationen in Zu- und Ablauf sowie der o-PO₄-P-Konzentrationen im Ablauf in den Versuchsphasen Ic) und Id), Zyklusmischproben

Eine Phosphorelimination, die zu sehr niedrigen Ges-P-Werten führen soll, hängt in hohem Maße von der Elimination der Feststoffe ab, da der in Feststoffen gebundene partikuläre Phosphor im Ablauf einer Nachklärung einen relativ hohen Anteil des Ges-P einnimmt. Gemäß (DWA 2019a) kann dieser Wert bis zu 0,05 g_P/g_{AFS} betragen. Vorausgesetzt, dass die o-PO₄-P-Fällung sehr gut gelingt, müssen die AFS-Konzentrationen in der Zyklus-Mischprobe mindestens unter 4 mg/L gesenkt werden, um eine Konzentration unter 0,2 mg/L Ges-P zu erzielen.

Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen die AFS-Konzentrationen in Zu- und Ablauf in allen Versuchsphasen. Zusätzlich zu der im Zulauf gemessenen AFS-Konzentration ist eine berechnete AFS + AFS_{Fe}-Konzentration aufgetragen. Sie berücksichtigt den Rückhalt von Feststoffen, die durch die Fällung und Flockung mit Eisen(III)chlorid entstehen. Diese wurden mit dem Faktor 2,5 g_{AFS}/g_{Fe} berechnet (DWA 2011).

Die Abbildungen zeigen AFS-Zulaufkonzentration aus dem Ablauf der Nachklärung etwa zwischen 4 und 6 mg/L, mit einigen sehr hohen Ausnahmewerten bis zu 13 mg/L. Durch die Zugabe des Eisen(III)chlorid wurden die AFS-Konzentrationen in Versuchsphase Ia) und Ib) nur in geringem Maße erhöht, während die Dosierung in den Versuchsphasen Ic) und Id) zu einer deutlichen Erhöhung auf Werte von 8 bis 10 mg/L führte. Die Ablaufkonzentrationen lagen in allen Versuchsphasen niedrig, 3 mg/L AFS wurden meist unterschritten.

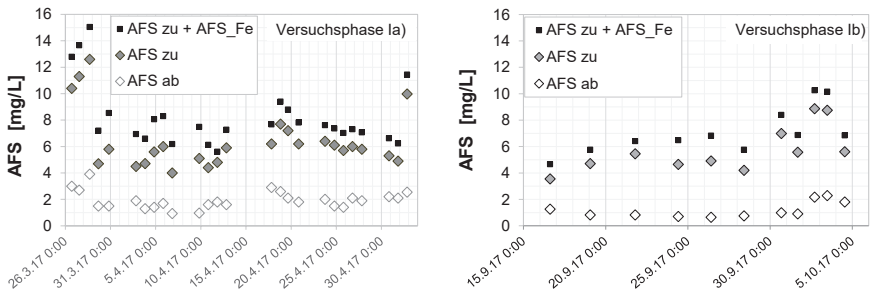


Abbildung 24: Verlauf der AFS-Konzentrationen in Versuchsphase Ia) und Ib) mit niedriger Fällmitteldosierung (rd. 0,6 mg/L Fe)

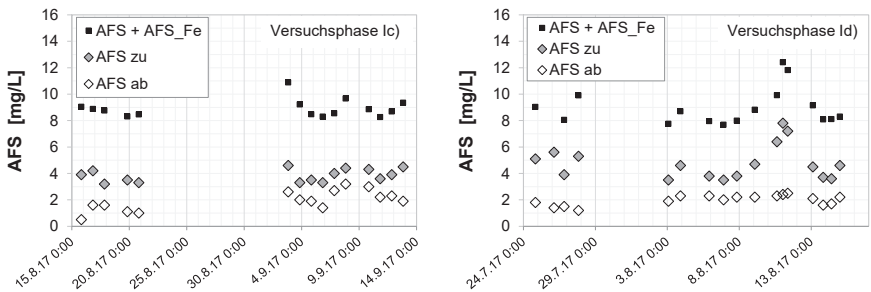


Abbildung 25: Verlauf der AFS-Konzentrationen in Versuchsphase Ic) und Id) mit höherer Fällmitteldosierung (rd. 1,9 mg/L Fe)

Tabelle 24 fasst die Betriebsbedingungen und Ergebnisse der vier Phasen in Mittelwerten aus Zyklus-Mischproben zusammen:

Die Zulaufkonzentrationen für Ges-P lagen in den gewünschten Bereichen von 0,3 bzw. 0,6 mg/L, die Ablaufkonzentrationen unterschritten bis auf eine Ausnahme 0,2 mg/L Ges-P, wie bereits oben beschrieben. Die Feststoffkonzentrationen (AFS) im Zulauf zur Filteranlage zeigten mit Mittelwerten von etwa 4 bis 7 mg/L und einer Standardabweichung bis 2,2 mg/L, dass trotz oft niedriger Werten an AFS im Ablauf der Nachklärung (=Zulauf Filteranlage) auch immer wieder mit einer Feststoffkonzentration zu rechnen war, bei der die Einhaltung eines niedrigen Ges-P-Wertes ohne weitere Verfahrensstufe nicht möglich war. Durch die Flockungsfiltration wurden die Feststoffe aus dem Zulauf zusammen mit den durch Fällung und Flockung entstehenden Feststoffen bis auf niedrige Ablaufkonzentrationen entfernt. Die β -Werte lagen in einem üblichen Bereich der Flockungsfiltration (Barjenbruch 2007; DWA

2011). Die Ergebnisse für die Feststoffraumbeladung $B_{R,AFS}$ sind mit Werten von 1,1 bis 1,6 $kg_{AFS}/(m^3_{FB} \cdot FZ)$ im Vergleich zum anzustrebenden Wert von 2 bis 3 $kg_{AFS}/(m^3_{FB} \cdot FZ)$ (DWA 2019a) als niedrig zu bewerten. Filterlaufzeiten (t_F) von über 20 Stunden wurden in den Versuchsphasen Ia, Ib) und Ic) erreicht. Die höheren Filterlaufzeiten von im Mittel 40,5 Stunden in Versuchsphase Ib) sind auf die niedrigere mittlere Filtergeschwindigkeit und etwas geringeren AFS-Konzentrationen zurückzuführen. Die niedrigste Filterlaufzeit wurde in der Versuchsphase Id) ermittelt. In dieser Versuchsphase wurde die Filtration überwiegend durch die Überschreitung des zulässigen Trübungswertes beendet.

Tabelle 24: Wesentliche Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Versuchsphasen (V.-Ph.) Ia) bis Id), (Zyklus-Mischproben), Filtration im Anthrazit/Sand-Filterbett, Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (STD)

V.-Ph.	n'	v_F [m/h]	Ges-P zu [mg/L]	Ges-P ab [mg/L]	AFS zu [mg/L]	AFS zu +AFS _{Fe} * [mg/L]	AFS ab [mg/L]	Fe-Dosis [mg/L]	β^*	$B_{R,AFS}$ *	t_F [h]	
Ia)	MW	18	12,5	0,30	0,12	7,0	8,8	2,2	0,69	2,5	1,3	20,8
	STD		$\pm 2,1$ kon.*	$\pm 0,05$	$\pm 0,02$	$\pm 2,2$	$\pm 2,5$	$\pm 0,7$	$\pm 0,20$	$\pm 1,0$	$\pm 0,1$	$\pm 3,4$
Ib)	MW	11	9,6	0,30	0,08	5,8	7,1	1,2	0,55	1,6	1,5	40,5
	STD		$\pm 3,2$ prop.	$\pm 0,08$	$\pm 0,02$	$\pm 1,7$	$\pm 1,7$	$\pm 0,6$	$\pm 0,08$	$\pm 0,6$	$\pm 0,3$	$\pm 18,5$
Ic)	MW	16	12,4	0,56	0,15	3,8	8,1	2,0	2,0	2,9	1,6	23,5
	STD		$\pm 1,9$ kon.	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,5$	$\pm 1,5$	$\pm 0,6$	$\pm 0,2$	$\pm 0,7$	$\pm 0,1$	$\pm 2,8$
Id)	MW	17	12,7	0,57	0,17	4,7	8,9	2,1	1,7	2,6	1,1	17,3
	STD		$\pm 3,3$ prop.	$\pm 0,10$	$\pm 0,02$	$\pm 1,3$	$\pm 1,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,1$	$\pm 0,8$	$\pm 0,2$	$\pm 5,4$

*n: Anzahl Filterzyklen bei stabilem Betrieb und bei Kenntnis aller erforderlichen Messwerte

* AFS_{zu}+AFS_{Fe}: Konzentration an AFS aus dem Zulauf + Konzentration an AFS durch Flockung, berechnet mit $2,5 g_{AFS}/g_{Fe}$ (DWA 2011)

* β : mol Fe/mol elimierten Ges-P

* $B_{R,AFS}$ in: $[kg_{AFS}/(m^3_{FB} \cdot FZ)]$

* kon./prop.: konstant oder proportional, Erklärung s. Text

Mit den Ergebnissen aus den Versuchsphasen Ia) bis Id) konnte die grundsätzliche Eignung der Flockungsfiltration zur Einhaltung der sehr niedrigen Ablaufkonzentrationen von 0,2 mg/L Ges-P in der Zyklus-Mischprobe nachgewiesen werden. Voraussetzung dafür war eine beständige Prüfung der Ergebnisse, wie es beim Betrieb einer Versuchsanlage praktisch täglich erforderlich ist, sowie die Kontrolle des Drucks oberhalb des Filterbetts und der Trübung im Filtrat, damit der Filterzyklus rechtzeitig mit einer Spülung beendet wurde.

9.1.3 Phosphorelimination in drei GAK-Filtern - Auswertung von Zyklus-Mischproben

In den Versuchsphasen II, III und IV wurde die Filtersäule nacheinander mit drei verschiedenen GAK-Materialien gefüllt (s. Tabelle 15). In Versuchsphase II, in der die Filtersäule über eine Höhe von 1,30 m mit GAK 8x30 mesh befüllt war, stellte sich bereits nach einigen Filterzyklen heraus, dass es, offensichtlich aufgrund des geringen Korndurchmessers der GAK (0,6 - 2,36 mm \triangleq 8x30 mesh), zu einem raschen Anstieg des Drucks kam. Das Filterbett musste meist 2 bis 3 mal, an einigen Untersuchungstagen 3 bis 4 mal täglich gespült werden. In Versuchsphase III wurde deshalb eine wesentlich gröbere Aktivkohle mit einer Körnung von 2,36 - 4,5 mm (4x8 mesh) als obere Schicht mit einer Höhe von 0,75 m eingesetzt, ergänzt durch eine unten liegende Sandschicht mit einer Höhe von 0,41 m. Abschließend wurde in Versuchsphase IV eine GAK mit 1,4 - 2,36 mm (8x14 mesh) mit einer Schichthöhe von 1,45 m gewählt. Die Körnung dieser GAK kam der des Anthrazits aus Versuchsphase I am nächsten.

Die Beschickung der Säule erfolgte in allen Versuchsphasen mit konstanter Filtergeschwindigkeit von entweder 6 m/h oder 9 m/h, eine Größenordnung, die den üblichen Filtergeschwindigkeiten zur Elimination von organischen Mikroschadstoffen entspricht.

In den Versuchsphasen III und IV konnte eine sehr gute Phosphorelimination nachgewiesen werden, im Mittel wurden die Ges-P-Zulaufkonzentration von 0,25 mg/L bzw. 0,30 mg/L auf Ablaufkonzentrationen von 0,1 mg/L vermindert. Für Versuchsphase II war aufgrund der häufigen Spülzeiten auf die Phosphoranalyse verzichtet worden. Auch für diese Phase ist aber von einer guten Elimination auszugehen, da die AFS-Konzentrationen im Ablauf sehr niedrig lagen. Die Elimination von Feststoffen kann ebenfalls als sehr gut bezeichnet werden. AFS-Konzentrationen im Zulauf von rd. 4 bis 6 mg/L wurden auf sehr niedrige Werte unter 1,5 mg/L verringert.

Wesentliche Betriebsbedingungen und Ergebnisse der drei Versuchsphasen sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Betriebsbedingungen und Ergebnisse der Versuchsphasen II, III und IV (Zyklus-Mischproben), Filtration über drei unterschiedliche GAK-Filterbetten, Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (STD)

V.-Ph.	n*	v _F [m/h]	Ges-P zu [mg/L]	Ges-P ab [mg/L]	AFS zu [mg/L]	AFS zu +AFS _{Fe} * [mg/L]	AFS ab [mg/L]	Fe-Dosis [mg/L]	B _{R,AFS} *	
II	MW	65	8,2	n.a. ⁷³	n.a.	6,5	8,8	1,3	0 bis	0,27
GAK 8x30mesh, Einschicht	STD		±1,2 kon.			±2,2	±2,4	±0,4	2,1	±0,1
III	MW	12	8,5	0,29	0,15	5,1	7,1	1,6	0	2,34
GAK 4x8 mesh +Sand, Zweischicht	STD		±1,1 kon.	±0,17	±0,13	±0,9	±1,4	±0,6	bis1,5	±0,45
IV	MW	120	6,6	0,30	0,10	4,2	8,7	0,7	0 bis	0,38
GAK 8x14mesh, Einschicht	STD		±0,8 kon.	±0,11	±0,06	±1,2	±3,5	±0,5	4,5	±0,13

*n: Anzahl Filterzyklen bei stabilem Betrieb und bei Kenntnis aller erforderlichen Messwerte

* AFS_{zu}+AFS_{Fe}: Konzentration an AFS aus dem Zulauf + Konzentration an AFS durch Flockung, berechnet mit 2,5 g_{AFS}/g_{Fe} (DWA 2011)

* B_{R,AFS} in: [kg_{AFS}/(m³_{FB}*FZ)]

* kon./prop.: konstant oder proportional, Erklärung s. Text

Die Phosphorelimination, ausgehend von einem niedrigen Niveau um 0,3 mg/L im Zulauf, führte durch Zugabe von Fällmittel und Filtration zu niedrigen Ges-P-Ablaufkonzentrationen von unter 0,15 mg/L. Dies hing vor allem mit dem guten Rückhalt der Feststoffe zusammen, die AFS-Ablaufkonzentrationen lagen unter 2 mg/L. Die im Filterbett innerhalb eines Filterzyklus entnommenen Feststoffe sind allerdings in den Versuchsphasen II und IV, berechnet als Feststoffraumbeladung B_{R,AFS} im Sinne des Arbeitsblattes DWA A-203 (DWA 2019), auf sehr niedrigem Niveau, während dieser Wert im kombinierten GAK/Sand-Filterbett in Versuchsphase III in der Größenordnung des dort angegebenen Zielwerts von 2 bis 3 kg_{AFS}/m³_{FB}*FZ lag.

9.1.4 Darstellung des Filtrationsprozesses anhand von 2-h-Ganglinien und Druckverlustprofilen

2-h-Ganglinien in Zu- und Ablauf des Filters geben Auskunft über den Verlauf der Phosphorkonzentrationen in Zulauf und Ablauf während der Filtration. Ganglinien von insgesamt zehn Filterzyklen, davon sechs aus Versuchsphase Ia) und vier aus Versuchsphase Ib), zeigten im Vergleich zueinander nur geringe Abweichungen der Ges-P Konzentrationen über die gesamte Dauer jeden Filterzyklus. Sie sind deshalb in Abbildung 26 als gemittelte Kurven mit den Standardabweichungen in positiver und negativer Höhe dargestellt, ihr typischer Verlauf kann wie folgt zusammengefasst werden:

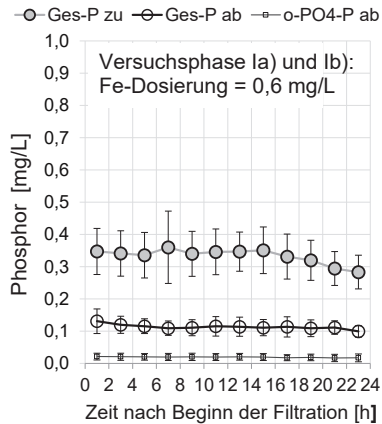


Abbildung 26: Ganglinien für Phosphor in Zulauf und Ablauf, gemittelt aus insgesamt zehn Filterzyklen der Versuchsphasen Ia) und Ib)

Die Ges-P-Zulaufkonzentrationen lagen zwischen 0,3 und 0,4 mg/L. Die Ges-P-Ablaufkonzentrationen lagen niedrig bei Werten von rd. 0,1 mg/L, o-PO₄-P war auf Werte niedriger als 0,05 mg/L reduziert. Ein Anstieg der Ges-P-Ablaufkonzentrationen im Verlauf der Filtration wurde in keinem Filterzyklus gemessen.

Durch die Zugabe von Di-Kaliumhydrogenphosphat in den Versuchsphasen Ic) und Id) waren die Zulaufkonzentrationen an Ges-P auf rd. 0,6 mg/L erhöht. Entsprechend musste die Dosierung von Eisen(III)chlorid zur Fällung des gelösten o-PO₄-P angepasst werden. Zu Beginn dieser Versuchsphase wurden deshalb Dosierungen in unterschiedlicher Höhe von 1,5 bis 2,7 mg/L Fe getestet. Alle Dosierungen führten Absenkung des o-PO₄-P, aber je mehr Fällmittel eingesetzt wurde, desto mehr stiegen die Ges-P-Ablaufkonzentrationen an. Zu sehen ist dies in Abbildung 27 am Beispiel von zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Dosierung:

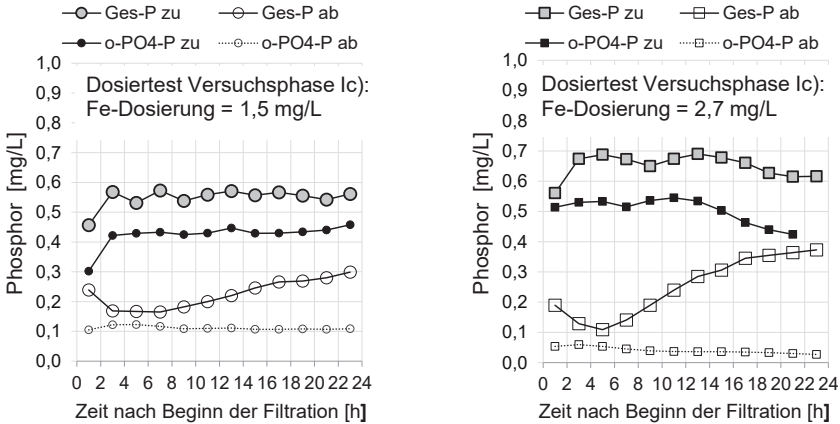


Abbildung 27: Ermittlung der geeigneten Fällmitteldosierung: Ganglinien für Phosphor in zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Zugabe an Eisen(III)chlorid

Mit 1,5 mg/l Fe wurden die o-PO₄-P-Zulaufkonzentrationen auf rd. 0,1 mg/L reduziert. Die höhere Dosierung von 2,7 mg/L Fe führte zwar zu noch niedrigeren o-PO₄-P-Werten. Allerdings stiegen die Ges-P-Ablaufkonzentrationen im Verlauf des Zyklus bei der höheren Dosierung so stark an, dass der Überwachungswert von 0,4 mg/L in der 2-h-Mischprobe fast erreicht und eine Konzentration von 0,2 mg/L in der Zyklus-Mischprobe überschritten wurde. Fällmitteldosierungen bis 2,7 mg/L und mehr liegen zwar im üblichen Bereich bei der Phosphorelimination mittels Flockungsfiltration (Metzger et al. 2011; Meinel et al. 2015; Altmann et al. 2016), in der vorliegenden Untersuchung wurde die Dosierung aber für den weiteren Verlauf der Versuche auf rd. 2,0 mg/L Fe begrenzt, da diese zur Reduzierung der ortho-Phosphat-Konzentrationen auf Werte ≤ 0,1 mg/L o-PO₄-P ausreichte.

Im weiteren Verlauf der Versuchsphasen Ic) und Id) konnten mit dieser Dosierung gute Ergebnisse mit Werten unter 0,2 mg/L Ges-P in den Zyklus-Mischproben erzielt werden (s. auch Abschnitt 9.1.2). Die 2-h-Ganglinien zeigen allerdings, dass die Ges-P-Konzentrationen im Unterschied zu den Verläufen aus den Versuchsphasen Ia) und Ib) nicht konstant niedrig blieben. In Abbildung 28 sind eine gemittelte Ganglinie, gebildet aus drei Filterzyklen der Versuchsphase Ic), und eine Ganglinie, gebildet aus vier Filterzyklen der Versuchsphase Id), dargestellt.

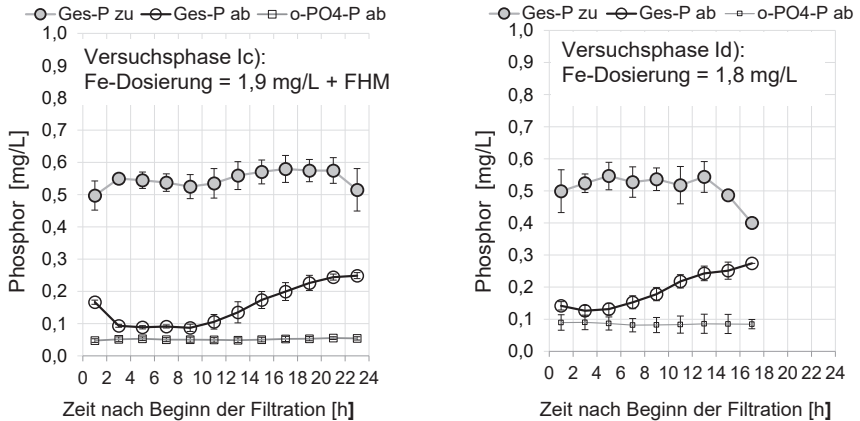


Abbildung 28: Ganglinien für Phosphor in Zulauf und Ablauf, links: gemittelt aus drei Filterzyklen in Versuchphase Ic); rechts: gemittelt aus vier Filterzyklen der Versuchphase Id)

Die in allen Filterzyklen erkennbaren anfangs erhöhten Ablaufwerte sind auf die bei der Raumfiltration meist schlechte Qualität des Erstfiltrats zurückzuführen (Bäcker 2010). Im weiteren Verlauf der Filtration ist in beiden Versuchsphasen ein Anstieg der Ges-P-Ablaufkonzentrationen mit fortschreitender Filtrationsdauer zu erkennen. In beiden Versuchsphasen wurde jedoch der Überwachungswert von 0,4 mg/L Ges-P jederzeit eingehalten. Durch die Mischung sowohl niedrigerer als auch höherer Konzentrationen war die Einhaltung des Zielwertes von 0,2 mg/L in der Zyklus-Mischprobe gewährleistet. In Versuchphase Ic) war der Anstieg der Ges-P-Ablaufkonzentration im Vergleich verzögert, so dass längere Filterlaufzeiten als in Versuchphase Id) resultierten. Dies war möglicherweise auf den Einsatz eines Flockungshilfsmittels zurückzuführen.

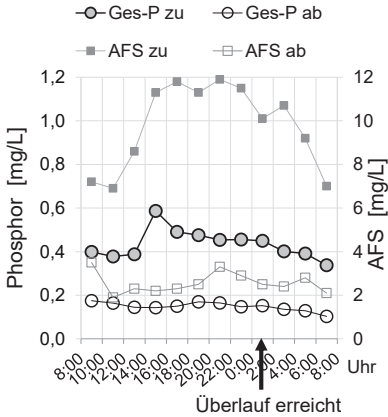
Der Rückhalt der Feststoffe kann durch Ganglinien für die AFS-Konzentrationen dargestellt werden. Diese Ganglinien wurden durch Druckprofile ergänzt. Diese Profile veranschaulichen die Verteilung der Feststoffe innerhalb des Filterbetts über die Höhe und die Zeit. Am Beispiel von zwei Filterzyklen werden im Folgenden Ganglinien für sowohl Ges-P als auch für AFS dargestellt. Ausgewählt wurden zwei Filterzyklen mit sehr unterschiedlichen Ausgangsbedingungen: es handelt sich um einen Zyklus aus Versuchphase Ia) mit einer Dosierung von 0,6 mg/L Fe und den Zyklus, der vor Versuchphase Ic) mit einer Dosierung von 2,7 mg/L Fe untersucht wurde.

Zusätzlich zur Fe-Dosierung unterschieden sich die beiden Zyklen in der Höhe der Feststoffkonzentrationen, die dem Filter aus dem Ablauf der Nachklärung zuflossen. Diese lag im Filterzyklus aus Versuchphase Ia) bei 9,8 mg/L, im anderen Zyklus mit 4,25 mg/L AFS deutlich niedriger. Mit dem Faktor von 2,5 g_{AFS}/g_{Fe} (DWA 2011) berechnet sich für die Feststoffe, die aus der Fällmitteldosierung mit Eisen resultieren, im Zyklus aus Versuchphase

la) eine Erhöhung der AFS um 1,5 mg/L, für den Zyklus aus Versuchsphase Ic) eine Erhöhung um 6,75 mg/L. Werden diese aus der Flockung resultierenden Feststoffe berücksichtigt, lagen die AFS-Zulaufkonzentrationen, die zum Filterbett gelangten, in beiden Filterzyklen im Mittel fast gleich bei 11,3 mg/L bzw. 11,0 mg/L.

In Abbildung 29 sind oben die Ganglinien für Ges-P und AFS in Zu- und Ablauf der Filteranlage zu sehen, darunter sind die jeweiligen Druckprofile dargestellt:

Ganglinie und Druckprofil eines Filterzyklus aus Versuchsphase Ia), Fe = 0,6 mg/L



Ganglinie und Druckprofil eines Filterzyklus in Versuchsphase Ic), Fe = 2,7 mg/L

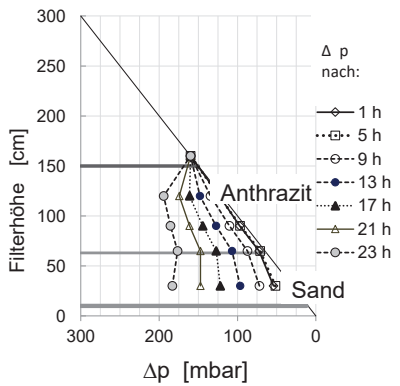
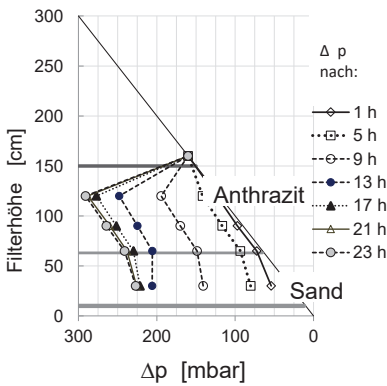
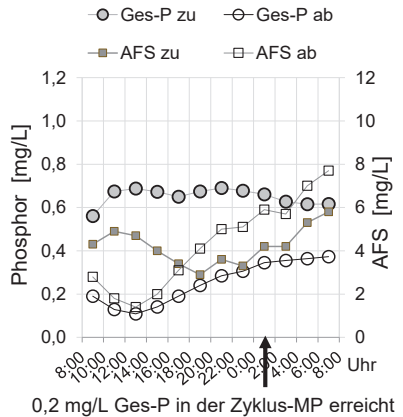


Abbildung 29: Verlauf der Ges-P- und AFS-Konzentrationen in Zu- und Ablauf des Filters (oben) und Micheau-Diagramme (unten) in zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Ges-P-Zulaufkonzentration und entsprechend unterschiedlichen Fe-Dosierungen. Probenahme von 8 bis 8 Uhr; Pfeile markieren den Zeitpunkt, an dem jeweils nach 17 Stunden eine Spülung hätte erfolgen müssen

Im Ablauf des Zyklus mit niedriger Dosierung wurden niedrige Ges-P-Konzentrationen unter 0,2 mg/L gemessen, im Verlauf der Filtration stiegen sie zu keiner Zeit an. Die AFS wurden selbst bei hohen Zulaufkonzentrationen bis auf Konzentrationen unter 4 mg/L reduziert. Die niedrigen Ges-P- und AFS-Ablaufkonzentrationen wurden allerdings ab 1:00 Uhr nicht mehr bei voller Belastung des Filterbetts erzielt: den aufgezeichneten Daten konnte entnommen werden, dass der Wasserspiegel im Überstand zu dieser Uhrzeit den Überlauf bereits erreicht hatte und nur noch ein Teil des Abwassers in das Filterbett hinein gelangte. Im realen Betrieb hätte der Zyklus beendet werden müssen.

In Versuchsphase Ic) war die Ges-P-Zulaufkonzentration durch Dosierung von K_2HPO_4 auf rd. 0,6 mg/L erhöht worden. Die Ganglinien zeigen im Ablauf einen kontinuierlichen Anstieg der Ges-P- und gleichzeitig der AFS-Konzentrationen. Da die $o-PO_4-P$ -Konzentrationen in diesem Filterzyklus im Ablauf konstant unter 0,06 mg/L lagen (nicht abgebildet), muss der Anstieg der Ges-P-Werte auf den gleichzeitigen Anstieg der AFS-Werte zurückgeführt werden. Ursache hierfür war offensichtlich nicht eine ungenügende Fällung, sondern eine Verschlechterung des Feststoffrückhalts im Laufe der Filtration. Der Anstieg der Ablaufkonzentrationen ist bei einer Flockungsfiltration zwar zu erwarten, da es im Laufe des Filtrationsprozesses nach und nach neben der Anhaftung zu einer zunehmenden Desorption von Feststoffen kommt (Fitzpatrick 1993; Bache und Gregory 2010; Ncube et al. 2016). Allerdings setzte der Anstieg der Ablaufkonzentrationen bereits nach acht Stunden ein. Im ausgewählten Beispiel errechnet sich eine Überschreitung von 0,2 mg/L Ges-P in der Zyklus-Mischprobe, wenn 2-h-Mischproben ab 2:00 Uhr mitberücksichtigt worden wären. Auch dieser Filterzyklus hätte also gegen 1:00 Uhr beendet werden müssen, was durch die Pfeile in der Abbildung markiert ist.

Mithilfe der fünf über die Filterbetthöhe verteilten Drucksonden konnten die Druckverluste berechnet und in Micheau-Diagrammen dargestellt werden. Mit Micheau-Diagrammen ist es möglich, qualitative Informationen über die räumliche und zeitliche Verteilung der Feststoffe während eines Filterzyklus zu erhalten (Ives 2002):

Im Filterzyklus aus Versuchsphase Ia) stieg der Druckverlust Δp bei 120 cm im Verlauf der Filtration stark an. Dies zeigt eine anteilmäßig sehr hohe Feststoffeinlagerung im oberen Bereich der Anthrazitschicht, die nur in geringem Maße in der Sandschicht ergänzt wurde. Nach 17 Stunden war praktisch keine Veränderung der Druckverlustkurven mehr festzustellen. Zu diesem Zeitpunkt war der Überlauf erreicht.

Im Vergleich war der Anstieg des Druckverlusts im Filterzyklus aus Versuchsphase Ic) in der obersten Anthrazitschicht weniger stark ausgeprägt. Vielmehr sind steigende Werte für die unteren Schichten erkennbar. Generell wird der Druckverlust in einem Raumfilter durch die Feststoffe verursacht, die sich in den Poren einlagern (Bache und Gregory 2010; TU Delft 2021). Bei gleicher Feststoffdichte und gleichem Anhaftungsverhalten wären also bei gleicher AFS-Belastung ein ähnlich schneller Druckanstieg und ein ähnliches Micheau-Diagramm zu erwarten. Der Überlauf war aber in Versuchsphase Id) selbst nach 24 Stunden noch nicht erreicht, wie den aufgezeichneten Daten für die Sonde P1 zu entnehmen war

(nicht dargestellt). Der Anstieg der Ablaufkonzentrationen, wie sie in der zugehörigen 2-h-Ganglinie erkennbar ist, lässt dagegen eine Veränderung der Flockeneigenschaften vermuten, da diese nicht in der obersten Schicht verblieben, sondern in die Tiefe des Filterbetts und in den Ablauf gelangten. Hierauf wird in Abschnitt 9.1.6 noch weiter eingegangen.

Aus dem Verlauf von Ganglinien konnten zunächst drei wichtige Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Eine höhere Dosierung von Fällmittel führte zu einer Veränderung des Feststoffrückhalts. Während die Filterlaufzeit bei einer niedrigen Dosierung $< 1,0$ mg/L Fe durch das Erreichen des maximalen Druckverlusts begrenzt war, konnte eine höhere Dosierung zu einem kritischen Flockenaustrag führen.
- Bei niedriger Fällmitteldosierung blieben die Ges-P- und AFS-Ablaufkonzentrationen im Verlauf eines Filterzyklus konstant, ein Anstieg war in aufeinanderfolgenden 2-h-Mischproben nie zu erkennen. Bei höherer Dosierung kam es dagegen nach mehreren Stunden zu einem stetigen Anstieg der Ablaufkonzentrationen. Als Folge war die Filterzykluszeit in Versuchsphase Id), in der eine Dosierung von $1,7$ mg/L Fe erfolgte, nicht durch den Druckverlust, sondern durch die Überschreitung des Limits für die Trübung bzw. der Ablaufkonzentrationen an AFS und Ges-P begrenzt.
- Ganglinien zeigten unabhängig von der Höhe der Fällmitteldosierung, dass bei Unterschreitung von $0,2$ mg/L in der Zyklus-Mischprobe gleichzeitig der Überwachungswert von $0,4$ mg/L Ges-P in jeder 2-h-Mischprobe eingehalten wurde.

Diese Ergebnisse unterstreichen die Wichtigkeit einer kontinuierlichen Kontrolle der Ablaufkonzentrationen. Da der Aufwand für die Probenahme und Laboranalytik von 2-h-Ganglinien hoch ist, stehen Messergebnisse im realen Betrieb nicht umfassend und nicht zeitnah zur Verfügung und können nicht zur Steuerung oder Regelung genutzt werden.

In Versuchsphase Id) sollte deshalb die kontinuierliche Messung der Trübung zur Auslösung der Spülung genutzt werden. Zur Bestimmung des Auslösewertes wurden im Vorfeld dieser Versuchsphase die Daten von fünf Ganglinien ausgewertet, bei denen neben Laborwerten kontinuierlich gemessene Werte für die Trübung zur Verfügung standen. In Abbildung 30 sind die Ges-P-Konzentrationen der fünf Ganglinien dargestellt. Die Berechnung der Ges-P-Mischkonzentration über 24 Stunden ergab für alle Zyklen eine Überschreitung des Zielwertes von $0,2$ mg/L. Für jede dieser Ganglinien wurde deshalb die Filtrationsdauer ermittelt, bis zu der, ausgehend vom Beginn der Filtration, die Zyklus-Mischprobe noch die Konzentration von $0,2$ mg/L unterschritt. Diese Konzentrationen sind in Abbildung 30 rot gekennzeichnet, sie lagen in einer Größenordnung von $0,25$ bis $0,30$ mg/L Ges-P, etwas unterschiedlich je nach vorhergehendem Verlauf der Ganglinie. Die zu diesen Proben korrespondierende Trübung lag in vier der fünf Zyklen bei $1,3$ bis $1,5$ FNU, in nur einem Zyklus war ein etwas höherer Wert von $2,0$ FNU möglich. Für den Betrieb in Versuchsphase Id)

wurde deshalb als Limit zur Auslösung der Spülung eine Trübung von 1,5 FNU gewählt. Mit diesem Wert war eine rechtzeitige Auslösung der Spülung zu erwarten, was sich in den bereits dargestellten Ergebnissen der Zyklus-Mischproben bestätigte (s. Abbildung 23 und Abbildung 28).

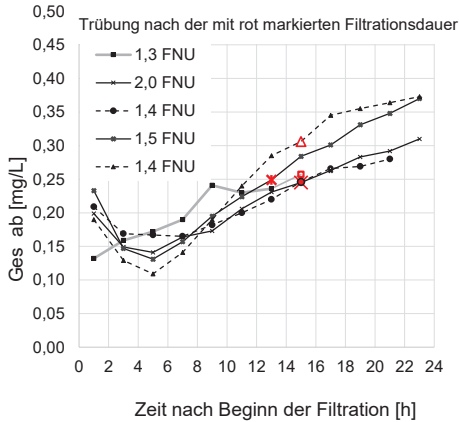


Abbildung 30: Ansteigender Verlauf der Ges-P-Ablaufkonzentrationen in fünf Filterzyklen; rot markiert ist der Zeitpunkt, an dem jeder Zyklus zur Einhaltung der Mischkonzentration von 0,2 mg/L hätte beendet werden müssen; Legende: Trübung zu diesem Zeitpunkt

Ein Pool von 166 Messwerten zeigte im Nachhinein die Abhängigkeit der Trübung von den Feststoffkonzentrationen sowie den Zusammenhang zwischen Ges-P-Ablaufkonzentration und Trübung, s. Abbildung 31.

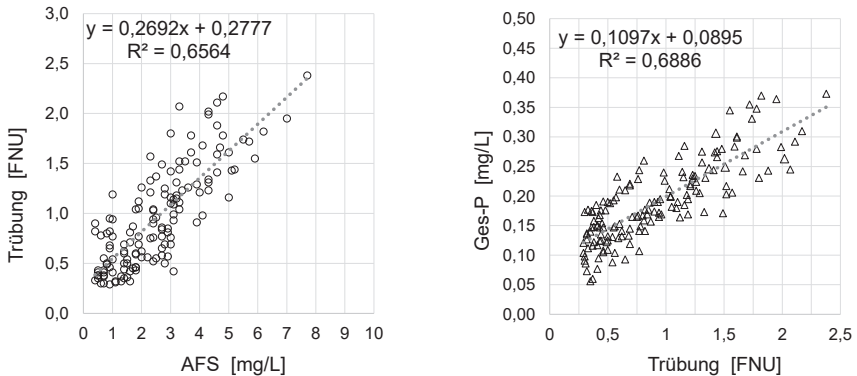


Abbildung 31: Zusammenhang zwischen Trübung und AFS und Ges-P und Trübung; 166 Werte aus 2-h-Mischproben

Die Trübung in einem Wasser wird direkt durch die Feststoffe bestimmt. Bei der Analyse wird einstrahlendes Licht durch Teilchen abgelenkt, als Messsignal erhält man eine Abschwächung der Lichtintensität in Abhängigkeit von Anzahl von Partikeln (DIN EN ISO 7027). Aufgrund unterschiedlicher Art und Form der Partikel können die Messergebnisse streuen, wie dies in Abbildung 31 typisch zu sehen ist. Aufgrund des etwa gleichbleibenden Anteils an Phosphor in den Feststoffen lässt sich eine Beziehung zwischen Ges-P und Trübung feststellen.

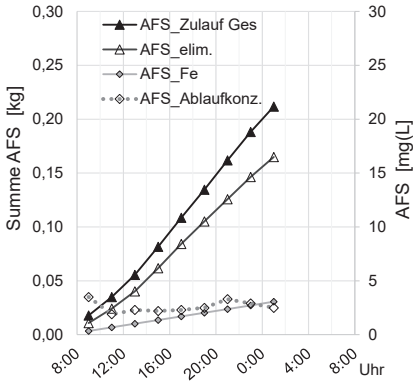
Die Trübung kann in einem Mess- und Regelkonzept für den Betrieb einer Filteranlage genutzt werden. Gleichzeitig wird deutlich, dass zu jedem Trübungswert keine exakte Ges-P-Konzentration, sondern nur ein Bereich angegeben werden kann. So ist einem Wert von 0,2 mg/L Ges-P eine Trübung von 0,5 bis 1,5 FNU zugeordnet. Die Kontrolle des Überwachungswertes ist deshalb mit einer Trübungssonde nicht möglich.

9.1.5 Bilanzierung der Feststoffentnahme

Die Entnahme der Feststoffe über den Filtrationsverlauf lässt sich anhand der Ergebnisse von 2-h-Mischproben bilanzieren. Dazu wurden die Feststoffmassen in g/2h berechnet und für einzelne Filterzyklen aufsummiert. In Abbildung 32 ist für die bereits in Abbildung 29 beschriebenen Filterzyklen mit unterschiedlicher Fe-Dosierung die summierte Masse an Feststoffen aufgetragen, mit denen das Filterbett in 2-h-Intervallen mehr und mehr belastet wurde („AFS_Zulauf Ges“), sowie die im Filterbett zurückgehaltene, ebenfalls summierte eliminierte Masse („AFS_elim.“). In beide Größen ist die durch Fe produzierte Masse an AFS mit dem Faktor $2,5 \frac{g_{AFS}}{g_{Fe}}$ (DWA 2011) eingerechnet, die zusätzlich berücksichtigt werden muss. Die AFS, die durch die Dosierung von Fe produziert wurden („AFS_Fe“), sind als ergänzende Information aufgetragen. Die Werte des Filterzyklus aus Versuchsphase Ia)

sind bis zur Filterlaufzeit von 18 Stunden aufgetragen, da ab diesem Zeitpunkt ein Teil der zugeführten Feststoffe in den Überlauf gelangte. Die Summen an eliminierten AFS folgen der Zulaufbelastung in etwa gleichem Verhältnis. Im Filterzyklus aus Versuchsphase Ic) steigt die Feststoffbelastung ebenfalls an. Der Verlauf der summierten eliminierten Feststoffe („AFS_elim.“) bildet sich allerdings anders aus, er flacht mehr und mehr ab. Aufgrund der ansteigenden Ablaufkonzentrationen verringert sich die prozentuale Elimination, es zeigt sich eine wachsende Differenz zwischen der aufsummierten AFS-Belastung und der aufsummierten AFS-Elimination.

Filterzyklus Versuchsphase Ia): Dosierung 0,6 mg/L Fe



Filterzyklus Versuchsphase Ic): Dosierung 2,7 mg/L Fe

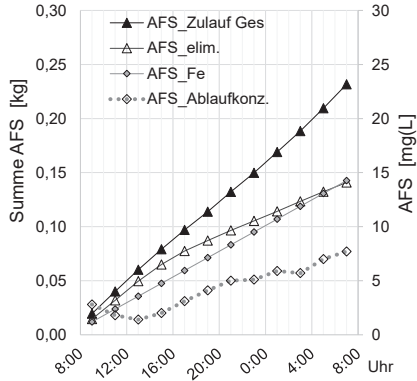


Abbildung 32: Charakterisierung der Feststoffbelastung und –elimination von zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Fe-Dosierung auf Grundlage von 2-h-Mischproben

Daraus abgeleitet sind in Abbildung 33 für beide Filterzyklen die Summe an eliminierten AFS („AFS_elim.“) in Abhängigkeit von der ansteigenden Zulaufbelastung („Summe AFS Zulauf Ges“) aufgetragen. Bei niedriger Dosierung („Fe 0,6 mg/L“) stieg der Feststoffrückhalt linear mit einer Steigung von 0,78 an, die Effizienz der Filtration blieb über den gesamten Zyklus konstant. Dagegen sank die Summe an eliminierten AFS bei höherer Dosierung („Fe 2,7 mg/L“) im Verhältnis zur Belastung im Verlauf der Filtration immer mehr ab. Ab dem 7. Messpunkt, entsprechend einer Filtrationsdauer von 14 Stunden sinkt die Steigung der Kurve, am Ende des Zyklus wurde die Belastung an AFS nur noch um rd. 60 % gesenkt.

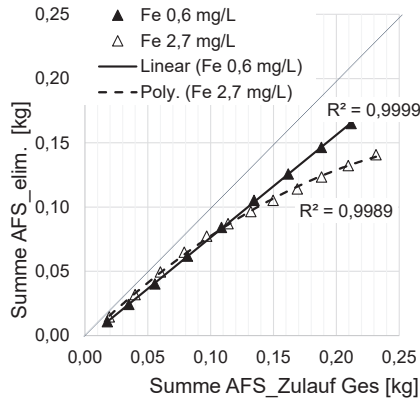


Abbildung 33: Abhängigkeit der Feststoffelimination von der Feststoffbelastung; Summenkurven von zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Fe-Dosierung

Die Begrenzung der Filterzyklen durch ein Limit für die Trübung führte gleichzeitig zur Begrenzung der Feststoffentnahme. In Abbildung 34 sind für vier Filterzyklen aus Versuchsphase Id) die Ges-P-Ablaufkonzentrationen bei gleichzeitig steigender Summe der entnommenen Feststoffe konsekutiv aufgetragen. Die unterschiedliche Höhe der Ges-P-Ablaufkonzentration am Ende jeden Filterzyklus von 0,23 bis 0,28 mg/L ist auf die Streuung bei der Beziehung von Ges-P-Konzentrationen und Trübung zurückzuführen.

Die summierte Masse an Feststoffen am Ende der Filterzyklen pro m^3 Filterbett, die Feststoffraumbeladung $B_{R,AFS}$, lag in einem Bereich von 1,0 bis 1,6 $kg_{AFS}/(m^3_{FB} \cdot FZ)$. Eine weniger niedrige geforderte Ablaufkonzentration in der Zyklus-Mischprobe hätte eine längere Filtrationsdauer und damit höhere Feststoffraumbeladungen zugelassen.

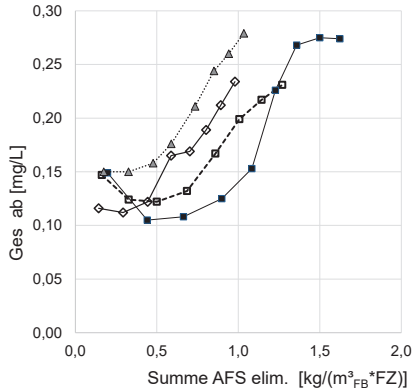


Abbildung 34: Begrenzung der Feststoffentnahme pro m³ Filterbett durch den Zielwert von 0,2 mg/L Ges-P in der Zyklus-Mischprobe: vier Ganglinien aus Versuchsphase Id), Filterzyklen beendet durch Erreichen des Limits für die Trübung (1,5 FNU)

9.1.6 Einfluss von Art und Höhe der Feststoffbelastung auf den Filterbetrieb

9.1.6.1 Einfluss der Fällmitteldosierung auf den Druckverlust

In den Versuchsphasen Ia) bis Id) wurde offensichtlich, dass die Feststoffverteilung innerhalb des Anthrazit/Sand-Filterbetts von der Fe-Dosierung beeinflusst wurde. Druckverlustprofile zeigten unterschiedliche Verläufe in Abhängigkeit von der Dosierhöhe. In Abbildung 35 a) sind jeweils die Druckverlustlinien von drei Filterzyklen mit unterschiedlicher Fe-Dosierung abgebildet, gemessen jeweils am Ende der Filtration. In Abhängigkeit von der Dosierhöhe unterscheiden sie sich durch ihre unterschiedlich hohen Abweichungen von der Winkelhalbierenden. Durch Bezug des Druckverlustes auf die jeweilige Schichthöhe lassen sich die Druckverhältnisse so darstellen, dass die Veränderungen von Schicht zu Schicht besser erkennbar sind (Abbildung 35 b). Dafür wurde die Differenz des Druckverlustes von Sonde zu Sonde berechnet und der dazwischen liegenden Schicht als Mittelwert zugeordnet. Unter der Annahme einer Schichthöhe von jeweils 0,3 m kann so ein spezifischer Druckverlust angegeben werden.

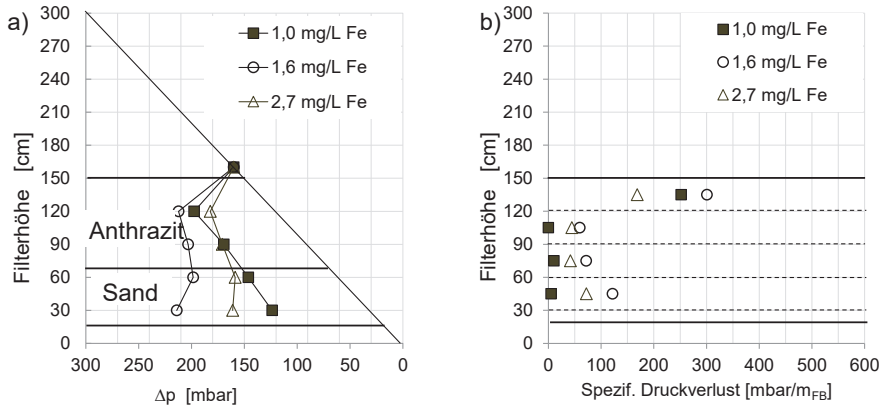


Abbildung 35: Verlauf des Druckverlusts am Ende eines Filterzyklus bei unterschiedlichen Fe-Dosierungen, links: Druckverlust am Ende der drei Filterzyklen bei Erreichen des jeweiligen Limits, rechts: berechneter spezifischer Druckverlust in $\text{mbar}/\text{m}_{\text{FB}}$ bei Unterteilung des Filterbetts in vier Schichten (gestrichelte Linien), Berechnung s. Text

Diese spezifischen Werte lagen für alle Dosierungen in der obersten Schicht über $165 \text{ mbar}/\text{m}_{\text{FB}}$. Bei einer Dosierung von $1,0 \text{ mg/L Fe}$ sank der Druckverlust in den tiefer liegenden Schichten auf $0 \text{ mbar}/\text{m}_{\text{FB}}$, d.h. die Feststoffstoffe wurden praktisch ausschließlich in der obersten Anthrazitschicht zurückgehalten. Im Gegensatz dazu lag der spezifische Druckverlust bei höheren Dosierungen von $1,6$ und $2,7 \text{ mg/L Fe}$ in der oberen Anthrazitschicht zwar ebenfalls am höchsten, aber nach Absinken in der 2. Schicht zeigen die Werte in den darunter liegenden Schichten wieder einen leichten Anstieg, d.h. die Feststoffe wurden bei diesen Dosierungen in die Tiefe weitergeleitet, und das Filterbett wurde damit besser ausgenutzt. Dabei weist die geringere Belegung der unteren Schichten bei $2,7 \text{ mg/L Fe}$ darauf hin, dass die Feststoffe weniger gut angelagert wurden, als dies bei einer Dosierung von $1,6 \text{ mg/L Fe}$ der Fall war. In 2-h-Ganglinien konnte dazu korrelierend der Anstieg der AFS-Konzentrationen bei der Dosierung von $2,7 \text{ mg/L Fe}$ nachgewiesen werden (s. auch Abbildung 29). Mit einer Dosierung von $1,6 \text{ mg/L}$ wurde sowohl ein Rückhalt in der obersten Anthrazitschicht erzielt, ohne dass dies zu einer Verblockung führte, und gleichzeitig ein besserer Rückhalt als bei noch höherer Dosierung. Diese mittlere Dosierung führte damit zur besten Filterwirkung.

Die Beeinflussung der Flockeneigenschaften durch ein Fällmittel ist durch die umfangreichen Untersuchungen von Boller und Kavanaugh (1995) bekannt und auch in Bever (2002) als allgemeine Aussage zusammengefasst. Demgemäß werden Belebtschlammflocken durch die Zugabe von Flockungsmitteln in ihren Eigenschaften verändert, unabhängig von der vorhergehenden Behandlungsstufe resultieren Flocken mit ähnlichen Eigenschaften. Sie verteilen sich besser im Filterbett, können aber auch frühzeitig ausgewaschen werden.

In dieser allgemeinen Aussage wird allerdings vernachlässigt, dass die Höhe der Dosierung eine wichtige Rolle spielt. Je höher die Dosierung, desto höher ist der Anteil an Eisenhydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ im Verhältnis zu den Partikeln, die aus dem Ablauf der Nachklärung (Stumm und Hahn 1967). Als Beispiel von Flocken aus hoher Dosierung zeigt Abbildung 36 das Flockungsprodukt im Filtrat als viskosen, orangefarbenen Niederschlag mit einem hohen Anteil an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei einer Dosierung von 2,7 mg/L Fe.



Abbildung 36: Niederschlagsartige Feststoffe in einer Ablaufprobe der Filteranlage bei Dosierung von 2,7 mg/L Fe

Erfahrungen anderer Autoren bezüglich der Fällmitteldosierung in einem Anthrazit/Sandfilter lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Hibbeln (1982) legte in seinen Untersuchungen zur Flockungsfiltration ein großes Augenmerk auf die Fällmitteldosierung. Bei Filterzyklen mit verschiedenen Fe-Dosierungen nahm er Druckprofile auf und führte Messungen der Trübung im Filtrat durch. Um hohe Druckverluste im Filterbett zu vermeiden, gibt Hibbeln schlussendlich eine Dosierempfehlung von 3 bis 5 mg/L Fe zur Einhaltung einer Mindestfilterlaufzeit von 12 Stunden. Damit konnte eine Reduzierung der Trübung von 65 bis 95% erzielt werden. Diese Zahlen sind allerdings nur bedingt für die heutigen Anforderungen nutzbar, die prozentuale Angabe eines Zielwertes reicht im Hinblick auf eine geforderte Ablaufkonzentration an Ges-P bzw. AFS nicht aus.

Detaillierte Druckverlustprofile aus neuerer Zeit sind bei Metzger und Rößler (2011) dargestellt. Die Autoren führten Untersuchungen zur Filtration von Abwasser aus dem Ablauf einer Adsorptionsstufe, in die PAC dosiert wurde, mit unterschiedlichen Fe-Dosierungen durch. Micheau-Diagramme, die das Einlagerungsverhalten der Feststoffe wiedergeben, sind in Abbildung 37 zu sehen. Der Filterzyklus mit einer Dosierung von 4 mg/L Fe zeigt eine wesentlich stärkere Einlagerung von Feststoffen als das Druckverlustprofil des Filterzyklus, bei dem 8 mg/L Fe dosiert wurden. Zugleich wurde beim Filterzyklus mit höherer Dosierung ein Anstieg der Trübung gemessen. Die Unterschiede führen die Autoren auf unterschiedliche Flockeneigenschaften zurück, ohne diese näher benennen zu können. Diese Frage wurde letztendlich in dem Projekt nicht abschließend geklärt. Naheliegender ist in Übereinstimmung mit den hier vorliegenden eigenen Ergebnissen, dass die Flockeneigenschaften wesentlich durch die Höhe der Dosierung von Fe beeinflusst waren. Die sehr hohe Dosierung von

8 mg/L ging sicherlich mit einem hohen Anteil an Hydroxid und der Ausbildung von großen, wenig scharfen Flocken einher. Dies kann die schlechtere Anhaftung und den Austrag der Flocken erklären.

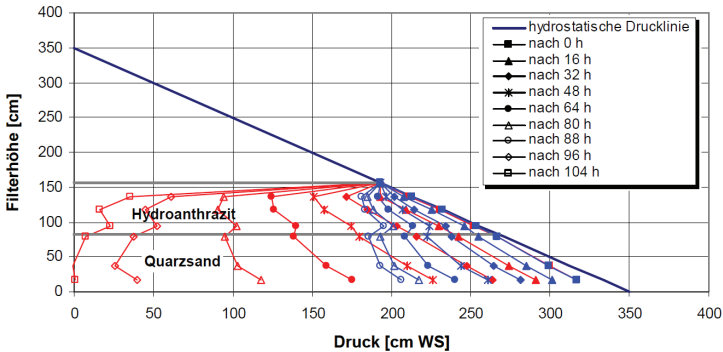


Abbildung 37: Einlagerungsverhalten in einem Anthrazit/Sand-Filter: zwei Filterzyklen mit unterschiedlicher Fe-Dosierung bei gleicher Filtergeschwindigkeit von 6 m/h; rot: 4 mg/L Fe, blau: 8 mg/L Fe (Metzger et al. 2011)

Weitere Ergebnisse mit ähnlich detaillierten Untersuchungen liegen nicht vor. Zum Vergleich hinsichtlich der Höhe der Fällmitteldosierung lassen sich noch die Ergebnisse von Miehe (2010), Meinel et al. (2015) und Jekel et al. (2016) heranziehen, auch wenn die Betriebsbedingungen und die gewünschten Ablaufziele nicht identisch sind.

Miehe (2010) führte in einem Anthrazit-Sand-Versuchsfilter erfolgreich Versuche zum Feststoffrückhalt bei einer Dosierung von 1,9 mg/L Fe und Filtergeschwindigkeiten von 7,5 bis 10 m/h durch. Meinel et al. (2015) erreichten in einem dem Anthrazit/Sand- ähnlichen Bimsstein/Sand-Filter eine gute Feststoffentnahme mit einer Dosierung von 1,4 mg/L Fe bei einer Filtergeschwindigkeit von 8,5 m/h. In Jekel et al. (2016) sind die Ergebnisse der Filtration vom Ablauf einer Nachklärung über einen Anthrazit/Sandfilter dargestellt. Die Autoren stellten fest, dass der Einfluss der AFS aus dem Ablauf der Nachklärung vernachlässigbar für den Filterbetrieb war, die Filterlaufzeit wurde durch die Fällmitteldosierung bestimmt. Bis zu einer Konzentration von 4 mg/L Fe wurden Filterlaufzeiten von 24 Stunden ohne Trübungsdurchbruch erreicht. Darüber liegende Dosierungen zeigten einen Anstieg der Trübung vor dem Laufzeitende.

Diese Aussagen stehen in Übereinstimmung mit den hier dargestellten Ergebnissen. Die als hoch einzustufenden Dosierungen ab 4 mg/L Fe überdecken offensichtlich die Eigenschaften der Feststoffe aus dem Ablauf der Nachklärung und können zu einem Anstieg der Trübung, also zu einer Abnahme der Filtereffizienz und Verkürzung der Laufzeit führen. Sie zeigen auch, dass die optimale Dosierkonzentration des Fäll/Flockungsmittels nicht für jede Anlage und jedes Abwasser identisch ist.

9.1.6.2 Einfluss der Korngröße auf den Druckverlust

In den Versuchsphasen II, III und IV, in der drei unterschiedliche GAK-Füllungen eingesetzt wurden, wurde die Spülung stets durch das Erreichen des maximalen Überstands ($p_{160}=210$ mbar) ausgelöst, d.h. es kam in allen Filterzyklen zu einer mehr oder minder stark ausgeprägten Verblockung des Filterbetts. Allerdings waren Unterschiede in der lokalen Verteilung der Feststoffe aufgrund der unterschiedlichen Korngrößen zu erkennen. Für die Abbildung 38 wurden repräsentative Druckverlustprofile aus den Versuchsphasen II, III und IV ausgewählt und die Verläufe des Druckverlusts zum Ende des jeweiligen Filterzyklus dargestellt. Außerdem wurden die Veränderungen des Druckverlusts von Schicht zu Schicht berechnet, wie dies bereits für Abbildung 35 gemacht wurde.

In Abbildung 38 ist zu erkennen, dass der Feststoffrückhalt in den beiden Filterbetten mit feiner Aktivkohlen GAK 8x30 mesh und GAK 8x14 mesh ausschließlich in der obersten Schicht stattfand. Diese Verblockung ist am parallelen Verlauf des Druckverlusts zur Winkelhalbierenden ab der Höhe 90 cm zu erkennen (links) bzw. am berechneten hohen spezifischen Druckverlust von über 500 mbar/ m_{FB} (rechts). Die Feststoffe wurden nicht weiter in die Tiefe verteilt, was das eigentliche Ziel der Raumfiltration ist. Im Gegensatz dazu wurde im Filterbett aus gröberer GAK 4x8 mesh und Sand nur ein Teil der Feststoffe in der GAK-Schicht zurückgehalten, der hohe Druckverlust von 230 mbar/ m_{FB} in der darunterliegenden Sandschicht zeigt an, dass ein großer Anteil auch in diese Schicht gelangte und dort verblieb. Es ist davon auszugehen, dass die Sandschicht notwendig war, um einen Austrag von Feststoffen in den Ablauf zu verhindern.

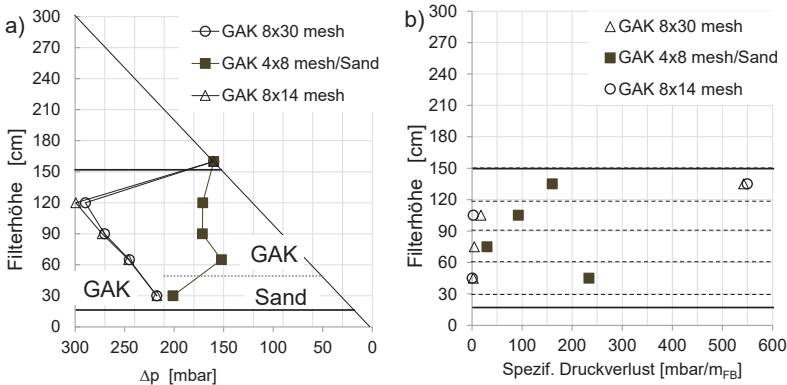


Abbildung 38: a) Verlauf des Druckverlusts am Ende von drei Filterzyklen in verschiedenen Filterbetten mit GAK; b) spezifischer Druckverlust in mbar/ m_{FB} bei Unterteilung des Filterbetts in vier Schichten (gestrichelte Linien)

Im Hinblick auf die Erfahrungen mit der Dosierung von Eisen(III)chlorid im Anthrazit/Sand-Filterbett, die unterschiedliche Wirkungen der Dosierhöhe auf die Feststoffverteilung zeigten, wurde die Fe-Konzentration beim Betrieb mit GAK 8x14 mesh über jeweils mehrere Filterzyklen entweder ausgesetzt oder auf 2,0 bzw. 3,8 mg/L eingestellt. Die zugehörigen typischen Druckprofile und die Verteilung des spezifischen Druckverlusts werden in Abbildung 39 verglichen. Diese Abbildung zeigt deutlich, dass die drei Druckverlustprofile praktisch identisch verlaufen. Eine höhere Dosierung führte in diesem Filterbett zu keiner Verlagerung der Feststoffe in die Tiefe. Der Einfluss der Dosierung, wie er im Anthrazit/Sand-Filterbett nachzuweisen war, war in diesem GAK-Filterbett nicht zu finden.

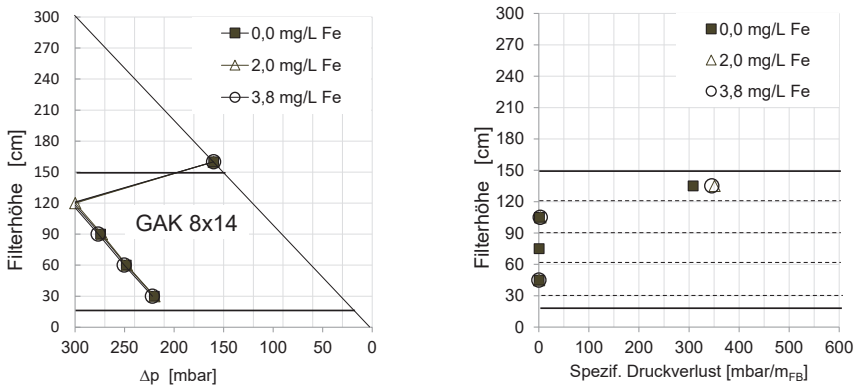


Abbildung 39: a) Verlauf des Druckverlusts am Ende von drei Filterzyklen im GAK 8x14 mesh-Filterbett bei unterschiedlicher Fe-Dosierung b) spezifischer Druckverlust in mbar/m_{FB} bei Unterteilung des Filterbetts in vier Schichten (gestrichelte Linien)

Die Druckverlustprofile veranschaulichen, warum die Werte für die Feststoffraumbeladung $B_{R,AFS}$, bezogen auf das gesamte Filterbett, für die feinen Aktivkohlen so niedrig waren. Mit im Mittel $0,27 \text{ kg}_{AFS}/(\text{m}^3_{FB} \cdot \text{FZ})$ für GAK 8x30 mesh bzw. $0,38 \text{ kg}_{AFS}/(\text{m}^3_{FB} \cdot \text{FZ})$ für GAK 8x14 mesh lagen sie weit entfernt von der im Arbeitsblatt 203 (DWA, 2019) vorgeschlagenen Bemessungsraumbeladung von 2 bis 3 $\text{kg}_{AFS}/(\text{m}^3_{FB} \cdot \text{FZ})$. Dagegen wurden im kombinierten GAK 4x8 mesh/Sand-Filterbett im Mittel $2,34 \text{ kg}_{AFS}/(\text{m}^3_{FB} \cdot \text{FZ})$ eliminiert, was im Rahmen des Zielwertes liegt.

Die ausgeprägte Blockierung der obersten GAK-Schicht wurde bei der GAK 8x14 mesh nicht erwartet, da die vom Hersteller ausgewiesene Korngröße 1,4 bis 2,36 mm in etwa der Korngröße des Anthrazits entsprach. Ursache war möglicherweise eine Verlagerung von feinen, leichten Körnern in den oberen Bereich des Filterbetts. GAK und Anthrazit unterscheiden sich als Filterbettmaterialien deutlich in ihrem Unförmigkeitsgrad, für GAK muss man

von $u \leq 2,4$ ausgehen, einem höheren Wert als $u \leq 1,6$, wie er bei Anthrazit zu erwarten ist (Edzwald 2011). Bei GAK ist eine gewisse Schichtung zu erwarten. Dies kann dazu führen, dass beim Spülprozess die kleinsten Körner in die oberen Schichten des Filterbetts verlagert werden, während die großen nach unten sinken. Dies macht eine Stratifikation des Filterbetts wahrscheinlich (Pota und Mathews 1999) und kann im ungünstigen Fall zu einem Siebeffekt führen (Shen und Ni 2017), der gerade an der Filteroberfläche nicht erwünscht ist. Möglicherweise spielten weitere Eigenschaften der eingesetzten GAK, wie z.B. die Kornform oder die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Kornoberfläche, eine Rolle. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Am Ende der Untersuchungen mit der Aktivkohle GAK 8x14 mesh wurden Materialproben aus fünf Höhen der Filtersäule entnommen und jede einzelne von ihnen einer Siebanalyse unterworfen. Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse dieser Analysen.

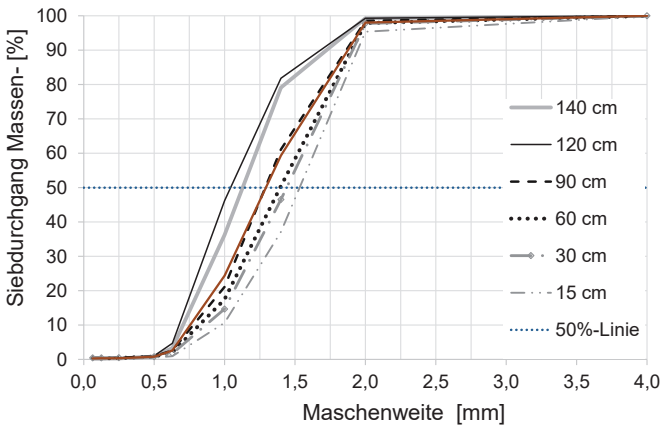


Abbildung 40: Sieblinie der GAK 8x14 mesh am Ende des Versuchsbetriebs

Die Sieblinie der beiden GAK-Fractionen aus dem oberen Bereich des Filterbetts (140 cm und 110 cm oberhalb des Düsenbodens) sind im Vergleich zu den Proben aus dem mittleren und unteren Bereich in den Bereich feinerer Körnung verschoben. 50% der Kornmasse der beiden oberen Schichten hatte einen Korndurchmesser unter 1,1 mm, 80% lag unter 1,4 mm. Die Korngröße nahm überwiegend einen Bereich zwischen 0,63 - 1,4 mm ein. Die Korngrößen der unteren Schichten lagen zu rd. 75-Massen-% zwischen 1,0 und 2,0 mm. Insgesamt war die Korngrößenverteilung von dem gewünschten Bereich 1,4 - 2,36 mm deutlich entfernt. Insbesondere die Verlagerung der feinen Körner in den oberen Bereich des Filterbetts kann als Ursache für die schnelle Porenblockierung angenommen werden.

Altmann et al. (2016) zeigen in einem Filterbett mit einer GAK 8x30 mesh eine Verlagerung feiner Körner mit einem Durchmesser von 0,7 bis 1,1 mm in die oberste Schicht des Filterbetts, diese Fraktion nahm dort 40% der Kornmasse ein, weitere 45% der Kornmasse lagen zwischen 1,0 und 1,4 mm. Die Verteilung der Korngrößen stimmt damit praktisch mit den hier gezeigten Werten überein. Die Autoren zeigen anhand eines Mischeau-Diagramms ebenfalls einen sehr starken Anstieg des Druckverlusts im oberen Bereich des Filterbetts und weisen deshalb auf die Verblockungsgefahr bei einem GAK-Filterbett hin.

Die Stratifikation von GAK wurde in anderen Untersuchungen, wie z.B. in Laborversuchen von Frank et al. (2015) ebenfalls nachgewiesen. Dieser Effekt kann zudem noch durch Materialabrieb verstärkt werden. Die mechanische Beanspruchung der GAK bei einer Luftspülung kann zu einem Abrieb feinsten Kohlepartikel führen, welche sich in größere Poren einlagern können und deren Rückhaltekapazität verkleinern (Shpirt und Alben 1986; Frank et al. 2015).

9.1.6.3 Einfluss der Feststoffbelastung auf die Filterlaufzeit

Die Verblockung der GAK-Filterbetten stellt eine wesentliche Beeinträchtigung des Betriebs dar, da sie häufige Spülungen notwendig macht. Zur Elimination von organischen Mikroschadstoffen in GAK-Filtern wird bisher generell ein möglichst feststofffreies Wasser empfohlen, um möglichst lange Laufzeiten bis zu mehreren Tagen oder Wochen ohne Spülung zu erzielen (Edzwald 2011; KomS.NRW 2016). Diese Empfehlung ist aber im Hinblick auf eine Kombination von Flockungsfiltration und Elimination von organischen Mikroschadstoffen wenig hilfreich, da die Erzeugung von Flocken und ihr Rückhalt zur Elimination von Phosphor gewünscht sind. Vielmehr ist es notwendig, eine genauere Abbildung der Filterlaufzeit in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung, möglichst noch bei unterschiedlichen Korngrößen, zu gewinnen. Dieser Zusammenhang wurde bisher quantitativ nicht ermittelt, vor allem, weil die Spülungen meist nur nach festgelegten Zeiten, z.B. alle 12 oder 24 Stunden, unabhängig von der tatsächlichen Notwendigkeit durchgeführt wurden. Orientierende Informationen lassen sich aus zwei Studien ableiten:

Kårelid et al. (2017) wiesen bei Untersuchungen zur Elimination von organischen Mikroschadstoffen aus dem Ablauf kommunaler Kläranlagen nach, dass eine Verlängerung der Filterlaufzeit bei einem Wechsel von einer GAK mit Korndurchmesser 0,55 bis 0,75 mm zu einer GAK mit Korndurchmesser 0,6 bis 2,46 mm möglich war. In den Untersuchungen von Benstöm et al. (2014) mussten zwei GAK-Filter, mit denen die Elimination von organischen Mikroschadstoffen aus dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage getestet wurde, mit hohen AFS-Zulaufkonzentrationen von rd. 30 mg/L häufiger gespült werden als ein Filter mit rd. 20 mg/L.

Die alleinige Angabe einer Konzentration an AFS muss deshalb erweitert werden um die Berücksichtigung des Durchflusses. Dies erlaubt die Ermittlung einer Fracht an AFS, die zum Filterbett gelangt. Nimmt man vereinfachend an, dass die AFS-Konzentration und auch

die Filtergeschwindigkeit während des ganzen Filterzyklus konstant blieben, so lässt sich eine Fracht in $[g/h]$ berechnen. Zu den AFS-Konzentrationen aus dem Zulauf zum Filter muss zusätzlich die durch die Fe-Dosierung produzierte AFS-Masse mit dem Kennwert $2,5g_{AFS}/g_{Fe}$ (DWA 2011) addiert werden. Es ergibt sich eine AFS-Fracht, die man als mittlere Belastung in jeder Stunde des Filterzyklus interpretieren kann. Wünschenswert ist nun eine Vorhersage, wieviele Stunden der Filter bei der zu erwartenden Belastung betrieben werden kann, ohne gespült werden zu müssen. In der vorliegenden Untersuchung konnte die Feststoffbelastung und die dazugehörige Filterlaufzeit für zahlreiche Filterzyklen ermittelt werden. Bezieht man diesen Wert auf die vorhandene Filterfläche, wird auch ein Vergleich mit den Werten anderer Untersuchungen möglich. Diese Belastung in $[g/(h \cdot m^2_{FB})]$ wird hier „spezifische AFS-Oberflächenbelastung“ genannt. Ihre Berechnung wurde für alle Filterzyklen durchgeführt, für die die notwendigen Daten vollständig vorlagen und die Spülung durch das Erreichen des maximal zulässigen Drucks ausgelöst wurde. Die zugehörige Filterlaufzeit lässt sich gegen diese spezifische Belastung auftragen, wie dies in Abbildung 41 zu sehen ist.

Die Werte jeden Filterbetts zeigen eine charakteristische Anordnung in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung. Die höchsten Filterlaufzeiten wurden mit dem kombinierten GAK/Sand-Filterbett erzielt, sie reichten bis zu mehreren Tagen. Im Anthrazit/Sand-Filterbett lagen die Werte insgesamt etwas niedriger, aber mit Werten bis über 40 Stunden noch deutlich über den Filterlaufzeiten, die mit den beiden Filterbetten aus feiner GAK erreicht wurden. Der Ausschnitt der Grafik zeigt (rechts) die Daten der Filterbetten 8x30 mesh und 8x14 mesh in größerem Maßstab. Hier ist zu sehen, dass die Laufzeiten des GAK-Filterbetts 8x30 mesh mit Werten bis maximal 10 Stunden nur sehr niedrig lagen. Ungünstig sind vor allem die niedrigen Werte von drei bis fünf Stunden Laufzeit bei spezifischen AFS-Oberflächenbelastungen von 80 bis 120 $g/(h \cdot m^2_{FB})$. Bei gleicher Belastung konnten mit der GAK 8x14 mesh etwas höhere Laufzeiten bis zu 9 Stunden erreicht werden.

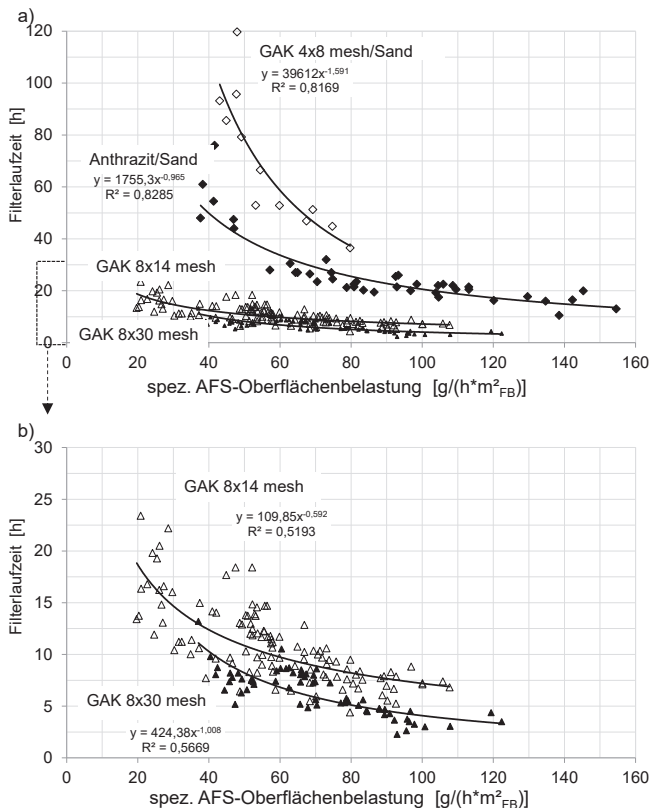


Abbildung 41: Filterlaufzeiten in Abhängigkeit von der spezifischen AFS-Oberflächenbelastung; a) für vier Filterbetten b) vergrößerter Maßstab für GAK 8x30 mesh und 8x14 mesh

Die Ergebnisse korrelieren mit den Erkenntnissen aus den Druckprofilen in Abbildung 35 und Abbildung 38. Die dort gezeigten Profile zeigen die Blockierung der obersten Schicht in den Filterbetten aus feiner GAK, was zu einem raschen Anstieg des Wasserspiegels und dadurch bedingt zu einer schnellen Begrenzung der Filterlaufzeiten führte. Die Druckprofile der beiden anderen Filterbetten Anthrazit/Sand und GAK 4x8 mesh/Sand lassen dagegen eine Verlagerung der Feststoffe in die Tiefe erkennen, was längere Filterlaufzeiten ermöglichte.

Ergebnisse aus anderen Studien zu Filterlaufzeiten in Abhängigkeit von der spezifischen AFS-Oberflächenbelastung sind in Tabelle 26 für GAK-Filterbetten mit Korngrößen zwischen 0,4 bis 2,4 mm und Zweibettfilter aus Anthrazit und Sand zusammengetragen. Die Anzahl der Studien ist begrenzt, da nur wenige Untersuchungen die notwendigen Daten zur

Berechnung der spezifischen Belastung liefern. Sofern Angaben zu Feststoffkonzentrationen vorhanden sind, handelt es sich um Mittelwerte oder Mediane. Die Filterlaufzeiten wurden nur in Ausnahmen mit einem exakten Wert angegeben, meist erfolgte die Filterspülung nach festen Uhrzeiten. In diesen Fällen ist in Tabelle 26 eine Mindestlaufzeit angegeben.

Tabelle 26: AFS-Belastung „AFS zu“ und Filterlaufzeiten in anderen Studien mit GAK- und Anthrazit/Sand-Filterbetten

Anlagen- nummer	Korngröße [mm]	Q [m ³ /m]	A [m ²]	v _F [m/h]	AFS zu [mg/L]	Fe [mg/L]	AFS zu [g/(h ² ·m ² ·Fe)]	Spülung [nach h]	Quelle
GAK									
1	1,4–2,5	221	37,5	5,9	19,9	0	117	22,8	Benstörm et al. 2014
2	0,5–2,4	226	37,5	6,0	29,7	0	179	5,5	Benstörm et al. 2014
3	1,0–2,4	221	37,5	5,9	30,8	0	181	7,8	Benstörm et al. 2014
4	0,6–2,4	0,106	0,0177	6,0	2,6	4,5	83,1	22	Altmann et al. 2016
5	0,6–2,4	0,104	0,018	5,8	0,6	0	3,5	>84	Kåreid et al. 2017
6	0,6–2,4	0,045	0,018	2,5	4,6	0	11,5	>24	Kåreid et al. 2017
7	0,55–0,75	0,076	0,018	4,2	3,6	0	15,1	>24	Kåreid et al. 2017
8	k.a.*	0,059	0,018	3,3	3,6	0	11,9	>24	Kåreid et al. 2017
9	0,6–2,4	0,092	0,018	5,1	3,6	0	18,4	>24	Kåreid et al. 2017
10	0,43–2,4	174	60	2,9	1,5	0	4,4	>24	Bornemann et al. 2015
11	0,43–2,4	198	60	3,3	<0,1	0	<0,1	>168	Bornemann et al. 2015
Anthrazit/Sand									
12	1,4–2,5	242	37,5	6,5	19,9	0	128	11,7	Benstörm et al. 2014
13	1,4–2,5	242	37,5	6,6	29,7	0	192	11,7	Benstörm et al. 2014
14	1,4–2,5	248	37,5	6,6	30,8	0	204	14,5	Benstörm et al. 2014
15	1,4–2,5	0,785	0,1963	4	3,5	1,0	24,0	220	Metzger et al. 2011
16	1,4–2,5	1,178	0,1963	6	3,5	1,0	36,0	99	Metzger et al. 2011
17	1,4–2,5	1,571	0,1963	8	3,5	1,0	48,0	60	Metzger et al. 2011
18	1,4–2,5	2,356	0,1963	12	3,5	1,0	72,0	35	Metzger et al. 2011

*: k.A. = keine Angabe

Nahezu alle Ergebnisse bestätigen die Aussage, dass bei niedrigen Belastungen, berechnet als spezifische AFS-Oberflächenbelastung in $g/(h \cdot m^2_{FB})$, höhere Filterlaufzeiten erreicht werden, und umgekehrt. Ausnahmen stellen die Filterlaufzeiten in den Anlagen Nr. 1 und 4 (GAK) dar.

Die Filterlaufzeit der Anlage Nr. 1 war bei einer Belastung von $117 g/(h \cdot m^2)$ mit 22,8 Stunden ungewöhnlich hoch. Dieses Ergebnis wird von den Autoren auf die Zusammensetzung der Feststoffe des zufließenden Abwassers zurückgeführt, die evtl. anders war als die der Anlagen Nr. 2 und 3. Diese wurden im Anschluss an die Untersuchungen der Anlage Nr. 1 mit gleichem Abwasser, aber GAK anderer Korngröße betrieben. Eine weitergehende Erklärung für die wesentlich höhere Filterlaufzeit wird von den Autoren nicht gegeben.

Das GAK-Filterbett Nr. 4 wurde einmal täglich gespült, die Laufzeit ist mit 22 Stunden angegeben. Die hohe spezifische AFS-Oberflächenbelastung war zu einem erheblichen Anteil auf die Fe-Dosierung zurückzuführen. Die Autoren weisen auf immer wieder auftretende Verblockungen hin, die durch eine hohe Porenbelegung in der obersten Schicht auftrat. Eine genauere Feststellung der Filterlaufzeiten war nicht möglich. Möglicherweise bewirkte die hohe Fe-Dosierung eine weitere Verteilung der Feststoffe in die Tiefe. Ein Durchbruch von Flocken in den Ablauf wurde durch eine unten liegende Sandschicht verhindert.

9.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Phosphor- und Feststoffelimination

Die Flockungsfiltration im Anthrazit/Sand-Filterbett war geeignet, sehr niedrige Ablaufkonzentrationen von 0,2 mg/L in den Zyklus-Mischproben und von 0,4 mg/L in 2-h-Mischproben bis zu Filtergeschwindigkeiten von 15 m/h zu erreichen. Alle 2-h-Ganglinien zeigten, dass der Überwachungswert für 2-h-Mischproben von 0,4 mg/L Ges-P immer eingehalten wurde, wenn eine Konzentration von 0,2 mg/L in der Zyklus-Mischprobe eingehalten wurde

Durch die Belastung mit Zulaufkonzentrationen von rd. 0,3 mg/l bzw. von rd. 0,6 mg/l Ges-P wurden Bereiche abgedeckt, die zwei realistische Situationen im Hinblick auf die Belastung eines Flockungsfilters mit Ges-P aus der vorhergehenden Reinigungsstufe abdecken. Bei den niedrigeren Ges-P-Zulaufkonzentrationen wurden im Mittel 0,6 mg/L Fe dosiert. Diese Dosierung reichte für die Elimination des Phosphors, war aber für eine Weiterverteilung der Feststoffe in die Tiefe des Filterbetts zu niedrig, und die Feststoffe wurden zu einem großen Anteil in der obersten Anthrazitschicht zurückgehalten.

Bei höheren Zulaufkonzentrationen um 0,6 mg/L Ges-P wurde die geforderte Ges-P-Ablaufkonzentration mit einer Fällmitteldosierung von etwa 1,7 bis 2,0 mg/l Fe unterschritten. Jedoch sank der Wirkungsgrad der Feststoffelimination von rd. 80% zu Anfang der Filtration auf < 70%, weil die Fe-Dosierung im Verlauf eines Filterzyklus zu einem ansteigenden Ausstrag an Feststoffen in den Ablauf führte. Da die Dosierung zur Reduzierung der o-PO₄-P-Konzentrationen im höheren Bereich der Ges-P-Zulaufkonzentrationen notwendig war, kann der höhere Wirkungsgrad nur bei häufigerer Rückspülung erreicht werden.

Der β -Wert, berechnet als molFe/mol eliminiertes Ges-P, lag zwischen 1,6 und 2,9, also in bereits bekannter Größenordnung (s. Tabelle 5).

Bei einer Fällmitteldosierung von etwa 1,7 bis 2,0 mg/l Fe wurde der maximal zulässige Druckverlust in Versuchsphase Id) nur in Ausnahmen erreicht. Der Spülprozess wurde überwiegend durch die Überschreitung des erlaubten Trübungswertes von 1,5 FNU im Filtrat ausgelöst. Micheau-Diagramme zeigen bei dieser Dosierung eine Verlagerung der Flocken in die Tiefe des Filterbetts hinein. Dies lässt sich auf eine Veränderung der Flockeneigenschaften im Vergleich zur Flockenbildung bei niedrigerer Fe-Dosierung zurückführen. Die Dosierung von Eisen(III)chlorid führte zu einer zur Ausfällung des gelösten ortho-Phosphats, daneben wurde aber unvermeidlich Eisen(III)hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) gebildet. Hydroxide bilden wenig dichte, stark wasserhaltige Niederschläge, und die daraus resultierenden Flocken sind aufgrund ihrer Größe weniger scherfest als solche, die bei geringer Dosierung gebildet werden. Daraus resultierte ein begünstigter Transport in die Tiefe des Filterbetts. Bereits ab einer Beladung des Filterbetts mit rd. $0,8 \text{ g/m}^3_{\text{FB}}$ AFS gelangten mehr und mehr Flocken in den Ablauf des Filters, was sich nachteilig auf den Wirkungsgrad im Verlauf der Filtration auswirkte. Darüber hinaus birgt der Anstieg der Ablaufkonzentration die Gefahr der Überschreitung des Überwachungswertes. Dies muss unbedingt vermieden werden.

Die Ges-P-Konzentrationen im Filtrat waren wie erwartet abhängig von den Feststoffkonzentrationen und damit von der Trübung. Die Messung der Trübung und die Festlegung eines Limits zur Auslösung der Spülung konnte für den Betrieb des Filters in Versuchsphase Id) erfolgreich genutzt werden. Da die Filterlaufzeit nicht pauschal durch eine feste Zeitvorgabe begrenzt war, sondern an den aktuell auftretenden Feststoffaustrag geknüpft war, wurde das Filterbett weitgehend beladen und die vorhandene Rückhaltekapazität ausgeschöpft.

Für die Kontrolle des Überwachungswertes für Ges-P ist der Messwert der Trübung allerdings nicht ausreichend genau. Hier ist im Ablauf einer realen Filteranlage eine online-Ges-P-Messung zwingend erforderlich.

In drei GAK-Filterbetten konnte eine ausreichende Phosphorelimination bei Zulaufkonzentrationen im Bereich von 0,3 mg/L bei Filtergeschwindigkeiten bis zu 9 m/h nachgewiesen werden, die Ges-P-Ablaufkonzentrationen lagen bei im Mittel 0,10 mg/L. Micheau-Diagramme zeigten, dass die Filterbetten aus feinkörniger GAK (8x30 mesh und 8x14 mesh) nur in der oberen Schicht mit Feststoffen belegt wurden, was zu einem schnellen Druckanstieg führte. Die Dosierung von Eisen(III)chlorid bis zu 4 mg/L hatte im Gegensatz zu den Ergebnissen mit dem Anthrazit/Sand-Filterbett keinen Einfluss auf die Feststoffverteilung in den feinkörnigen GAK-Filterbetten.

Im grobkörnigeren GAK-Filterbett (4x8 mesh) zeigten die Druckprofile, dass die Feststoffe sowohl in der obersten GAK- als auch in der Sandschicht zurückgehalten wurden. Diese Sandschicht war notwendig, um einen Feststoffdurchbruch zu verhindern.

Die Filterlaufzeit lässt sich für alle Filterbetten in Abhängigkeit von einer spezifischen AFS-Oberflächenbelastung darstellen. Die Laufzeit war in feinkörnigen GAK-Filterbetten gegenüber dem Anthrazit/Sand und der groben GAK deutlich vermindert, was auf die Porenblockierung in der oberen Schicht zurückzuführen ist. Der Zusammenhang zwischen spezifischer AFS-Oberflächenbelastung und Filterlaufzeit (s. Abbildung 41) lässt eine Abschätzung über die erwartbare Laufzeit zu. So ergibt sich z.B. für eine Filtergeschwindigkeit von 6 m/h, einer AFS-Zulaufkonzentration von 5,4 mg/L und einer Fe-Dosierung von 1 mg/L eine Filterlaufzeit von 11,3 Stunden im Filterbett GAK 8x14 mesh. Die alleinige Angabe einer AFS-Zulaufkonzentration, wie bisher für GAK-Filterbetten üblich, kann nur eine grobe Orientierung darstellen, da die Filtergeschwindigkeit und die Fällmitteldosierung wesentliche Faktoren der Belastung sind.

Die Feststoffraumbeladung lag im Anthrazit/Sandfilterbett mit 1,1 bis 1,6 kg_{AFS}/(m³*FZ) niedriger als im Arbeitsblatt A 203 (DWA 2019a) vorgeschlagenen Bereich von 2 bis 3 kg_{AFS}/(m³*FZ). Dies kann zum Teil auf die niedrige geforderte Ablaufkonzentration zurückgeführt werden, wenn ein Flockenaustrag, und nicht das Erreichen des Überlaufs zur Beendigung des Filterzyklus führt. Die niedrigen Werte korrelieren mit den Ergebnissen aus dem Projekt „SOLIDUS“. Für die sieben GAK-Filter, deren Ergebnisse in dem Projekt ausgewertet wurden, lag die Feststoffraumbeladung unter der des DWA-Arbeitsblattes A 203. Deshalb wird empfohlen, die Bemessung von GAK-Filtern vorrangig auf die Spurenstoffelimination auszurichten und ergänzend die hydraulische Leistungsfähigkeit auf Grundlage einer Oberflächenbelastung zu prüfen (Schölzel 2021).

Verbesserungsoptionen liegen bei einer großtechnischen Ausführung z.B. in der Rückführung des Erstfiltrats in den Klärprozess, im Einsatz eines anderen Fällmittels oder eines Flockungshilfsmittels sowie in einer höheren Ausführung des Überstandes. Außerdem muss beachtet werden, dass der Zielwert von 0,2 mg/L nicht in jeder Zyklus-Mischprobe, sondern im arithmetischen Monatsmittel von 24-h-Mischproben eingehalten werden muss.

In den GAK-Filterbetten aus feiner Aktivkohle wurde aufgrund der Porenblockierung in der obersten Schicht eine Feststoffraumbeladung von im Mittel weniger als 0,5 kg_{AFS}/(m³*FZ) erzielt. Ein deutlich höherer Wert konnte durch den Einsatz einer sehr groben GAK mit einer absichernden Sandschicht erreicht werden. Mit diesem zweischichtigen Filterbett lag die Feststoffraumbeladung bei im Mittel 2,3 kg_{AFS}/(m³*FZ).

Für die mit 8x14 mesh (1,4 bis 2,36 mm) ausgewiesene GAK wurde am Ende der Untersuchungen eine Korngrößenverteilung im Bereich von 10x25 mesh (0,63 bis 2,0 mm) gemessen. Die Ergebnisse zeigten deshalb nicht die erhoffte bessere Durchlässigkeit für Feststoffe im Vergleich zur feinsten GAK 8x30 mesh. Der Einsatz einer weniger feinen GAK kann im Hinblick auf eine bessere Ausnutzung des Filterbetts als Raumfilter zielführend sein.

9.3 Elimination von organischen Mikroschadstoffen

9.3.1 Konzentration der organischen Mikroschadstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage

Sechs organische Mikroschadstoffe wurden in den Versuchsphasen III und IV analysiert. Mit Ausnahme von Sulfamethoxazol wurden sie in allen Zulaufproben zur Versuchsanlage oberhalb ihrer jeweiligen Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Die Ergebnisse der Zulaufproben stellen gleichzeitig die Konzentrationen im Ablauf der kommunalen Kläranlage dar. Bei den Stoffen handelte es sich um Amidotrizoesäure (ATA), Benzotriazol (BTA), 5-Methyl-1H-benzotriazol (MBT), Diclofenac (DCF), Carbamazepin (CBZ) und Sulfomethoxazol (SMX). Tabelle 27 zeigt die Mittelwerte aller Messungen und die zugehörigen Standardabweichungen der Zulaufproben, die in den Versuchsphasen III und IV ermittelt wurden. Ein Vergleich mit den Messwerten anderer Studien ist mit Einschränkungen möglich. Die Informationen aus anderen Studien sind nicht einheitlich, so wurden in zwei der Studien keine Standardabweichungen, sondern Maximalwerte angegeben. Auch war die Stoffauswahl unterschiedlich.

Die Untersuchungen von Loos et al. (2013) zeigen, dass die Ablaufkonzentrationen aus kommunalen Kläranlagen einen weiten Bereich abdecken können. Vor diesem Hintergrund sind die Konzentrationen im Zulauf zur Filteranlage als übliche Werte einzuschätzen. Die Konzentrationen, die während der Versuchsphasen III und IV gemessen wurden, lagen für die meisten Stoffe im Mittel etwas höher als die Werte aus anderen Studien, allerdings deutlich entfernt von den Maximalwerten von Loos et al. (2013).

Tabelle 27: Konzentrationen organischer Mikroschadstoffe in den Abläufen kommunaler Kläranlagen, Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (STD) oder Maxima (*), alle Werte in µg/L

Anzahl Anlagen	Anzahl Abwasserproben	ATA		BTA		MBT		DCF		CBZ		SMX		Quelle
		MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD	
1	18	4,5	±2,5	15,1	±10,9	6,5	±3,8	3,1	±1,1	0,73	±0,3	0,53	±0,3	Versuchsphase III und IV
90	90	0,62	8,4*	6,3	221*	2,9	24,3*	0,05	174*	0,83	4,6*	0,28	1,7*	Loos et al. 2013
1	29	k.A.	k.A.	10,5	26*	5,02	18,0*	2,50	5,30*	0,44	0,88*	0,32	0,50*	Bornemann et al. 2015
1	30	k.A.	k.A.	9,6	±2,9	0,86	±0,30	1,35	±0,2	0,51	±0,2	k.A.	k.A.	Fundneider et al. 2019
1	70	k.A.	k.A.	6,5	2,5	k.A.	k.A.	1,25	0,6	0,43	0,15	0,02	0,02	Reif et al. 2020
44	25	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	1,8	±1,2	1,3	±1,3	0,38	±0,16	Bensjöm et al., 2017
3	39	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,39	±0,3	0,27	±0,1	k.A.	k.A.	Käreid et al., 2017

*: Maximum
 k.A. = keine Angabe

9.3.2 Elimination organischer Mikroschadstoffe im Filter GAK 4x8 mesh/Sand (2,36 – 4,75 mm) in Versuchsphase III

9.3.2.1 Elimination des DOC – Verlauf von c/c_0 und Profile

Die Elimination von organischen Mikroschadstoffen aus Oberflächen- und Abwässern steht immer in Konkurrenz zur Adsorption anderer organischer Moleküle (Zietzschmann et al. 2014b; Mailler et al. 2016). Aus diesem Grund wurden die Art und Höhe der organischen Hintergrundbelastung im zufließenden Abwasser zur Versuchsanlage mittels DOC-Messungen und LC-OCD-Chromatogrammen ermittelt.

Die Zulaufkonzentrationen lagen an fünf Messtagen zwischen 7,4 und 8,4 mg/L, im Mittel bei 8,0 mg/L DOC. Damit lassen sie sich in den üblichen Bereich von 6 bis 11 mg/L einordnen, wie er in Abläufen kommunaler Kläranlagen nach Sedimentation gemessen wird (Altman et al. 2015; Fundneider et al. 2019).

Abbildung 42 zeigt das Verhältnis der Ablauf- zur Zulaufkonzentration c/c_0 für die fünf Messstage ab einem Betrieb von 9.488 m^3/m^3 BV, bereits ab der ersten Messung wurde nur eine geringe Verminderung der Konzentrationen von rd. 1 mg/L gemessen. Die DOC-Elimination der ganz frischen Aktivkohle wurde aufgrund fehlender Messwerte nicht erfasst. Eine genaue Aussage, ob und wie lange die Aktivkohle zur Adsorption der organischen Hintergrundbelastung genutzt wurde, ist deshalb nicht möglich.

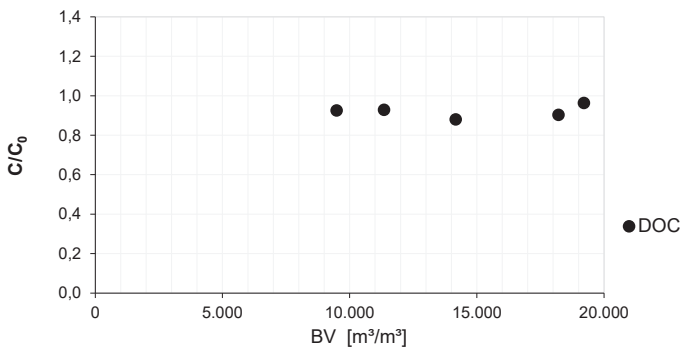


Abbildung 42: Konzentrationsverhältnis c/c_0 für den DOC ab einem Betrieb von 9.488 m^3/m^3 BV im GAK 4x8 mesh-Filterbett

Die Messung des DOC wurde für alle fünf Messtage durch LC-OCD-Analysen ergänzt. Diese Analysen können die Gesamtheit der organischen Kohlenstoffverbindungen in Fraktionen auflösen und so nähere Informationen zur Zusammensetzung des DOC geben. Abbildung 43 zeigt die Chromatogramme eines Messtages nach einem Durchfluss von 19.208 m^3/m^3 BV. An jedem Messtag wurden fünf Proben in verschiedenen Höhen des Filterbetts genommen.

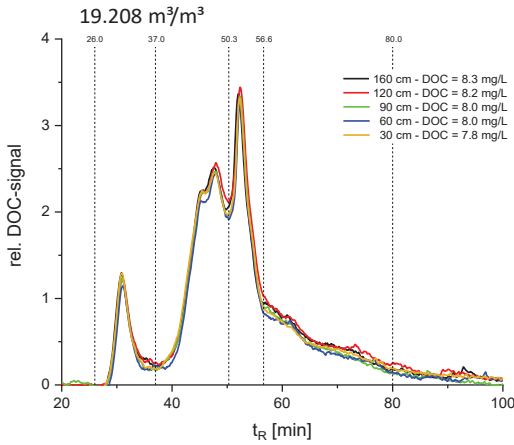


Abbildung 43: Verlauf von LC-OCD-Chromatogrammen über die Höhen 160 cm – 30 cm nach 19.208 m³/m³

Der Kurvenverlauf ist für alle fünf Proben praktisch identisch, eine Veränderung über die Höhe des Filterbetts ist nicht zu erkennen. Zur Identifizierung der Kohlenstofffraktionen werden die Peakflächen entlang der x-Achse in vier Bereiche unterteilt. Durch Integration der Flächen lassen sich die Anteile jeder Fraktion am DOC berechnen (Huber 2011):

Das Signal im Bereich zwischen t_R = 26,0 und t_R = 37,0 Minuten wird durch organische Kohlenstoffverbindungen großer molarer Masse verursacht. Eine Adsorption dieser Moleküle an Aktivkohle ist aufgrund ihrer Größe generell nicht zu erwarten (Velten et al. 2011; Huber et al. 2011; Altmann et al. 2015). Sie nehmen einen Anteil von rd. 10% ein.

Im Bereich zwischen t_R = 37,0 und t_R = 50,3 Minuten zeigt sich der Bereich der Substanzen mit einer molaren Masse von rd. 1.000 g/mol, die als „huminstoffartig“ bezeichnet werden. Diese Substanzen können je nach ihrer Beschaffenheit und den Verfahrensbedingungen sowohl geflockt als auch an Aktivkohle adsorbiert werden. Sie nehmen einen Anteil von rd. 37% ein.

Ab t_R = 50,3 bis t_R = 56,6 Minuten wird das Signal „huminstoffähnlichen“ Stoffen mit niedrigerer molarer Masse (350 bis 500 g/Mol) zugeordnet. Ihr Anteil lag bei rd. 27%.

Die nachfolgende abfallende Kurve zwischen t_R = 56,6 und t_R = 80,0 Minuten deckt den Bereich der niedermolekularen Säuren und Neutralstoffe ab. Diese Substanzen waren in einer Größenordnung von 25% zu finden

Sowohl huminstoffähnliche Stoffe als auch niedermolekulare Säuren und Neutralstoffe gelten aufgrund ihrer Molekülgröße und chemisch-physikalischen Eigenschaften als adsorbierbar an Aktivkohle.

LC-OCD-Messungen an den anderen vier Messtagen (nicht dargestellt) zeigten fast identische Verläufe der Chromatogramme. Auch hier veränderten sich die Kohlenstofffraktionen nicht über die Höhe des Filterbetts. Auch über die Betriebszeit blieben sie praktisch gleich. Dies unterstreicht die Annahme, dass die Adsorption der organischen Kohlenstoffverbindungen bei der ersten Probenahme nach 9.488 BV bereits abgeschlossen war.

Eine schnelle Verminderung der DOC-Elimination ist auch aus anderen Untersuchungen bekannt (Meinel et al. 2015; Jekel et al. 2016; Fundneider 2020). Die sehr geringe verbleibende Abnahme des DOC kann entweder auf biologischen Abbau (Velten et al. 2011; Rattier et al. 2012; Reungoat et al. 2012) oder Fällung und Flockung der hydrophoben Stoffe zurückgeführt werden (Altmann et al. 2015; Sontheimer et al. 1985).

9.3.2.2 Elimination organischer Mikroschadstoffe – Durchbruchkurven und Profile

10 Probenahmen zur Analyse der organischen Mikroschadstoffe wurden über den Betriebszeitraum der Versuchsphase III durchgeführt. Aus den Daten wurde der Verlauf von c/c_0 dargestellt, s. Abbildung 44 und Abbildung 45. Die Ergebnisse zeigen für alle sechs Schadstoffe bei der ersten Probenahme ($BV=1.900 \text{ m}^3/\text{m}^3$) ein niedrigeres Verhältnis c/c_0 als in den nachfolgenden Probenahmen

Bei Amidotrizoesäure (ATA) lag der erste Wert schon bei der ersten Probenahme über 0,8. Amidotrizoesäure gehört zu den schlecht adsorbierbaren Stoffen (Arge Spurenstoffe NRW 2013), weshalb eine geringe Elimination zu erwarten war.

Sulfamethoxazol (SMX) wurde nicht bei jeder Probenahme im Zulauf nachgewiesen, weshalb weniger Messdaten als bei den anderen Substanzen vorliegen. Die vorhandenen Ergebnisse zeigen eine nur geringe Reduktion oder es wurde eine Zunahme gemessen, die sich in c/c_0 -Werten größer als 1 äußerte. Eine Zunahme der Sulfamethoxazolkonzentrationen wurde bereits von anderen Autoren gefunden und auf ein Ausspülen bereits adsorbierter Substanz oder auf die Rückbildung von Metaboliten in die Ausgangssubstanz zurückgeführt (Göbel et al. 2007; Bonvin et al. 2013). Aufgrund der geringen Datendichte lässt sich hier eine Gegenüberstellung von Adsorption und möglicher Desorption nicht korrekt bilanzieren.

Benzotriazole (BTA, MBT) sind als gut bis sehr gut adsorbierbar bekannt (Jekel und Dott 2013; Götz et al. 2015; BAFU 2015), was sich mit den vergleichsweise niedrigen c/c_0 -Werten von 0,4 bis 0,65 bis zu 15.000 BV bestätigte. Die Werte für Diclofenac und Carbamazepin lagen im gleichen Zeitraum zwischen 0,65 und 0,81 und damit insgesamt höher als die der Benzotriazole, obwohl diese beiden Stoffe bei Jekel und Dott (2013) und BAFU (2015) ebenfalls als gut bis sehr gut adsorbierbar eingeschätzt werden. Ab einem Bettvolumen von $18.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ näherten sich die Ablaufkonzentrationen c dieser vier Stoffe weiter an die Ausgangskonzentration c_0 an, c/c_0 lag für die Benzotriazole bei knapp 0,8 und für Diclofenac und Carbamazepin bei rd. 0,9.

Zur Bewertung der Elimination der Mikroschadstoffe wurden drei Kurven im Hinblick auf das Durchbruchkriterium $c/c_0 = 0,5$ ausgewertet. Mithilfe einer Interpolation zwischen zwei

Punkten, die unterhalb und oberhalb des Kriteriums liegen (s. auch Benstöm et al. 2017) war es möglich, die zugehörigen BV für die Parameter Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol und Carbamazepin zu bestimmen. Diese Werte sind in Tabelle 28 eingetragen.

Für Amidotrizoesäure, Diclofenac und Sulfamethoxazol war das Kriterium $c/c_0 = 0,5$ bei der ersten Probenahme bereits überschritten, so dass keine Angabe gemacht werden kann.

Eine vollständige Elimination wurde bei keinem der Stoffe nachgewiesen. Dies lässt sich zum einen auf die relativ große Korngröße der GAK (4x8 mesh) zurückführen, die im Hinblick auf die Adsorptionskinetik ungünstig ist. Feinere Aktivkohlen können in gleicher Zeit mehr Moleküle adsorbieren. Zudem führte die geringe Schichthöhe zu einer geringen Kontaktzeit (EBCT). Die EBCT lag mit 4 bis 7,4 Minuten weit entfernt von der derzeit empfohlenen EBCT von 10 bis 30 Minuten (KomS.NRW 2016; Fundneider 2020; Böhler et al. 2020).

Vergleichbar ungünstige Ergebnisse fanden Meinel et al. (2015) mit einer ähnlich groben GAK ($d = 2,0$ bis $3,35$ mm = 6×10 mesh) bei Versuchen zur Elimination von organischen Mikroschadstoffen aus kommunalem Abwasser nach Sedimentation. Die Kontaktzeit lag mit 10,7 Minuten etwas höher als in den hier vorliegenden Untersuchungen. Trotzdem zeigten die Durchbruchkurven auch dort selbst für das gut adsorbierbare Benzotriazol nur bis rd. 3.000 BV eine hohe Elimination ($c/c_0 < 0,2$), nach einer Betriebsdauer von 11.500 m^3/m^3 lag dieser Wert bereits bei 0,6. Die Autoren nennen die Kombination von großem Korndurchmesser, kurzer Kontaktzeit, hohen DOC-Konzentrationen und eventuell auch Fouling-Effekten als Ursache für die schlechte Elimination.

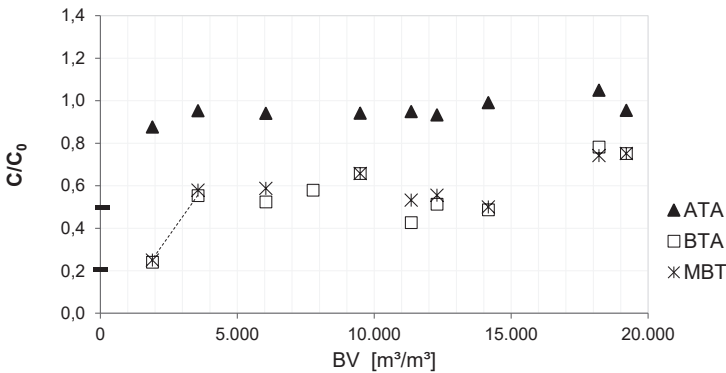


Abbildung 44: Durchbruchkurven von Amidotrizoesäure (ATA), Benzotriazol (BTA) und 5-Methyl-1H-benzotriazol (MBT) im Filterbett GAK 4x8 mesh/Sand mit Interpolation für das Durchbruchkriterium $c/c_0 = 0,5$ für BTA und MBT

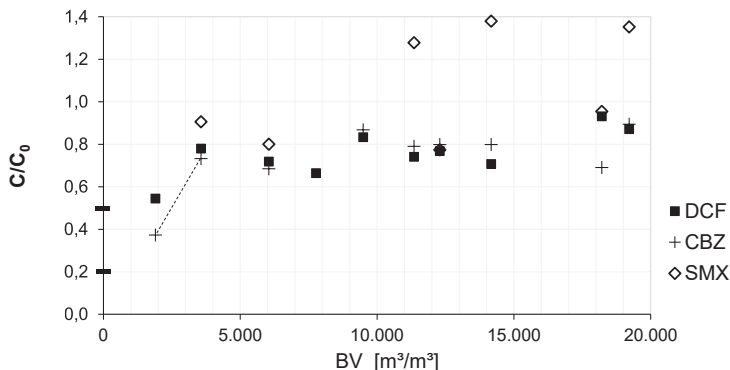


Abbildung 45: Durchbruchkurven von Diclofenac (DCF), Carbamazepin (CBZ) und Sulfamethoxazol (SMX) im Filterbett GAK 4x8 mesh/Sand mit Interpolation für das Durchbruchkriterium $c/c_0 = 0,5$ für CBZ

Jekel et al. (2016) untersuchten die Elimination von organischen Mikroschadstoffen in einem GAK-Filterbett, das einer Flockungsfiltration nachgeschaltet war. Die Korngröße lag mit $d = 2,0$ bis $2,8$ mm ebenfalls etwas höher als die von üblicherweise eingesetzten Aktivkohlen, die Kontaktzeit betrug 20 Minuten.

Tabelle 28 fasst die Ergebnisse von Meinel (2015) und Jekel et al. (2016) im Vergleich zu den hier vorliegenden Ergebnissen der Versuchsphase III zusammen. Als Ergebnisse sind, soweit ermittelbar, die Bettvolumina bei den Durchbruchskriterien $c/c_0 = 0,2$ und $c/c_0 = 0,5$ gewählt. Aus Abbildung 44 und Abbildung 45 konnten lediglich drei Werte ermittelt werden. Dafür wurden für Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol und Carbamazepin die zwei Punkte unter- und oberhalb des Wertes von $c/c_0 = 0,5$ linear verbunden und die zum Durchbruchskriterium $0,5$ gehörenden Bettvolumina auf der x-Achse abgelesen.

Der Vergleich zeigt, dass die in Versuchsphase III erreichten Bettvolumina noch geringer sind als die der beiden anderen Untersuchungen. Die Elimination der organischen Mikroschadstoffe im GAK 4x8 mesh/Sand-Filterbett ist also als sehr gering zu bewerten. Dies ist auf die niedrige Kontaktzeit (EBCT) und den relativ großen Korndurchmesser zurückzuführen. Die zeitabhängige Möglichkeit zum Transport der organischen Moleküle in die Poren der Aktivkohle und ihre Adsorption war erheblich eingeschränkt.

Tabelle 28: Vergleich der Ergebnisse aus Versuchsphase III mit Ergebnissen aus Studien mit GAK-Korndurchmessern $\geq 2,0$ mm. Durchgesetzte Bettvolumina in m^3/m^3 bis zum Erreichen der Durchbruchskriterien $c/c_0 = 0,2$ und $c/c_0 = 0,5$

ATA		BTA		MBT		DCF		CBZ		SMX		Quelle
0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	
Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Kein Ergeb.	Ergebnisse Versuchsphase III
k.A.	k.A.	3.200	7.400	k.A.	k.A.	900	3.000	Kein Ergeb.	3.200	k.A.	k.A.	Meinel et al. (2015), Abb.2*
990	1.800	5.300	>10.700	5.700	>10.700	2.200	>10.700	2.600	8.500	1.700	1.900	Jekel et al. (2016), Abb. 4-27*

*: Bettvolumina aus grafischer Abbildung geschätzt
 k.A. = keine Angabe

Zehn Konzentrationsprofile wurden gemessen, um die Elimination der sechs organischen Mikroschadstoffe über die Höhe des Filterbetts zu verschiedenen Zeitpunkten des Betriebs zu ermitteln. Zwei dieser Profile sind in Abbildung 46 nebeneinander dargestellt. Das links abgebildete Profil zeigt den Verlauf der Konzentrationen zu Beginn der Untersuchungen nach $1.900 \text{ m}^3/\text{m}^3$, entsprechend 13 Tagen, die rechte Abbildung stellt den Verlauf der Konzentrationen nach einem Durchsatz von $11.349 \text{ m}^3/\text{m}^3$, entsprechend 52 Betriebstagen, dar. Bei der ersten Probenahme wurde allerdings im Zulauf kein Sulfamethoxazol nachgewiesen, ein Profil liegt an diesem Messtag also nicht vor.

Für die anderen fünf Stoffe ist eine Reduzierung der Konzentrationen in der GAK-Schicht zu erkennen. Die Konzentrationen sanken in der oberen Schicht zwischen 120 und 90 cm mit größerer Steilheit als die in der tiefer liegenden Schicht zwischen 90 auf 60 cm. Allerdings wurde für keinen der Stoffe eine vollständige Elimination erzielt.

In allen nachfolgenden Probenahmen war die Elimination stark verringert. Dies kann beispielhaft mit den Profilen nach $11.349 \text{ m}^3/\text{m}^3$ gezeigt werden, bei dem die Zulaufkonzentrationen in etwa gleicher Größenordnung wie in dem daneben gezeigten Profil lagen. Am deutlichsten ist noch eine Elimination bei Benzotriazol (BTA) und 5-Methyl-1H-Benzotriazol (MBT) zu erkennen. Amidotrizoesäure (ATA) und Sulfamethoxazol (SMX) zeigten so gut wie keine Abnahme mehr. Die Konzentrationen an Diclofenac (DCF) und Carbamazepin (CBZ) nahmen in der GAK-Schicht ebenfalls ab, allerdings nicht im gleichen Verhältnis wie die von Benzotriazol (BTA) und 5-Methyl-1H-Benzotriazol (MBT).

Die Profilmessungen veranschaulichen die geringe Elimination der Mikroschadstoffe durch die GAK-Schicht.

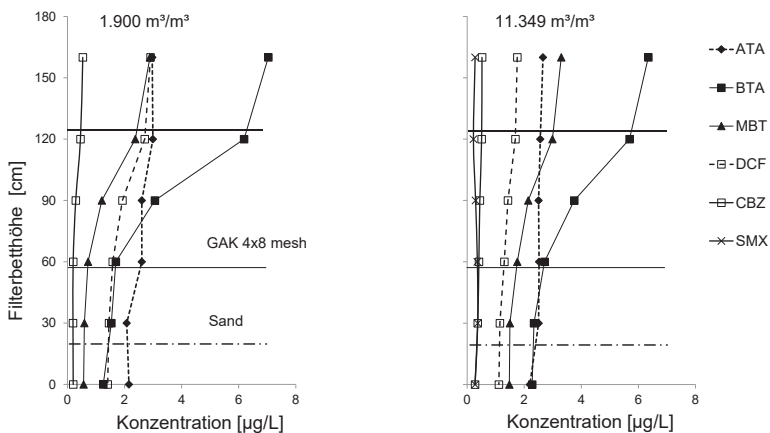


Abbildung 46: Konzentrationsverläufe der organischen Mikroschadstoffe in der GAK 4x8 mesh nach Bettvolumina von $1.900 \text{ m}^3/\text{m}^3$ und $11.349 \text{ m}^3/\text{m}^3$

9.3.3 Elimination organischer Mikroschadstoffe im Filterbett GAK 8x14 mesh (1,40 bis 2,36 mm) in Versuchsphase IV

9.3.3.1 Elimination des DOC – Durchbruchskurve und Profile

Das Filterbett mit der Aktivkohle GAK 8x14 mesh zeigte hinsichtlich der DOC-Elimination einen typischen Verlauf, wie er aus anderen Untersuchungen mit GAK-Filterbetten bekannt ist (Sontheimer et al. 1985; Kreuzinger et al. 2015; Bitterwolf et al. 2017). Zu Anfang des Betriebs war eine deutliche Elimination erkennbar, durch die zwar der DOC nicht vollständig, aber zu einem hohen Anteil entfernt wurde. Wie auch aus der Trinkwasseraufbereitung bekannt ist, gibt es stets einen Anteil an DOC, der nicht adsorbierbar ist (Worch 2012). Die Restkonzentration im Ablauf des Filters betrug anfangs 2,5 mg/L, bereits ab einem Bettvolumen von 1.060 m³/m³ rd. 4 mg/L DOC. In der Durchbruchskurve stieg der c/c_0 -Wert rasch an und näherte sich mit fortschreitendem Betrieb einem konstanten Wert von 0,77 asymptotisch an. Die anfängliche Elimination des DOC nach einem Durchsatz von 458 m³/m³ (entsprechend acht Betriebstagen) und 1.800 m³/m³ (entsprechend 20 Tagen) lässt sich überwiegend einer Adsorption der Stoffe an Aktivkohle und nicht einem biologischen Abbau zuschreiben. Die Ausbildung eines biologisch aktiven Biofilms, der ebenfalls zur Elimination von organischen Kohlenstoffverbindungen führen kann, ist zwar bei der Filtration von Abwasser auch bei regelmäßiger Spülung eines Filterbetts zu erwarten (Ahmad und Amirtarajah 1998). Ein messbarer biologischer Abbau des organischen Kohlenstoffs lässt sich aber erst nach Tagen oder Wochen nachweisen (Reungoat et al. 2012). Der Kurvenverlauf mit der asymptotischen Annäherung an ein Verhältnis von $c/c_0 = 0,77$ zeigt, dass im langfristigen Verlauf ein konstanter Anteil des DOC dauerhaft biologisch abgebaut wurde (Xing et al. 2008; Reungoat et al. 2012; Sbardella et al. 2018) .

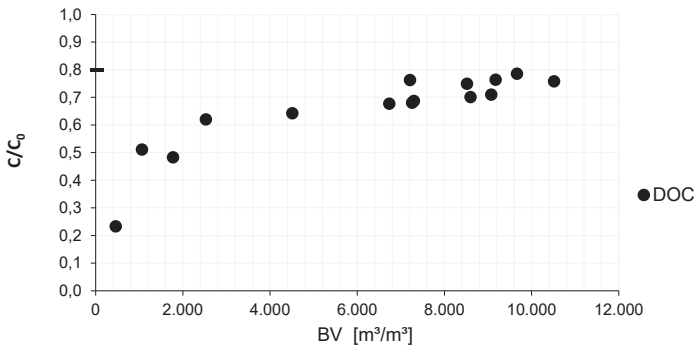


Abbildung 47: Durchbruchskurve des DOC im Filterbett GAK 8x14 mesh

Die Profile in Abbildung 48 bilden die Elimination des DOC über die Höhe des Filterbetts ab. Bei der ersten Messung nach $458 \text{ m}^3/\text{m}^3$ wurde der DOC von Zulauf zum Ablauf des Filters von 10,7 auf 2,5 mg/L gesenkt. Das Profil zeigt die steile Abnahme der Konzentration über alle Schichten des Filterbetts hinweg. Mit fortschreitendem Betrieb verringerte sich die Abnahme des DOC. Bereits im Profil nach $1.060 \text{ m}^3/\text{m}^3$ zeigt sich eine Abnahme der Steilheit in allen Schichten und damit eine deutliche Abnahme der Adsorption. Die späteren Profile, hier dargestellt diejenigen nach 4.506 , 9.071 und $10.512 \text{ m}^3/\text{m}^3$, lassen die nur noch geringe DOC-Abnahme erkennen.

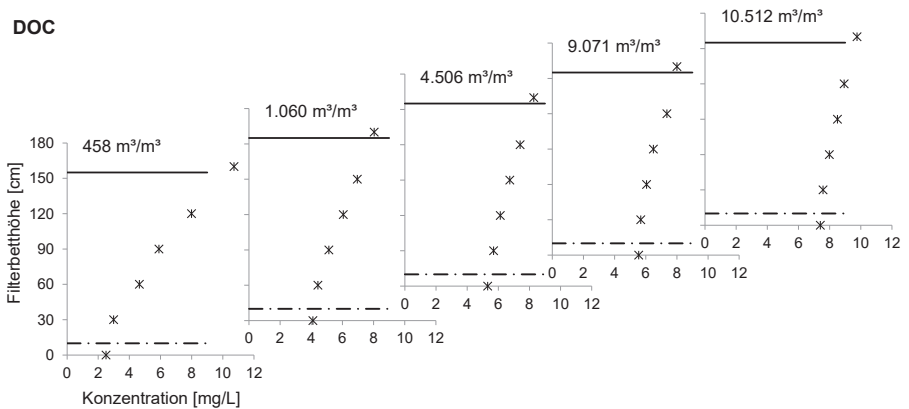


Abbildung 48: Profile des DOC über die Höhe des GAK-Filterbetts (8x14 mesh) mit steigenden Bettvolumina

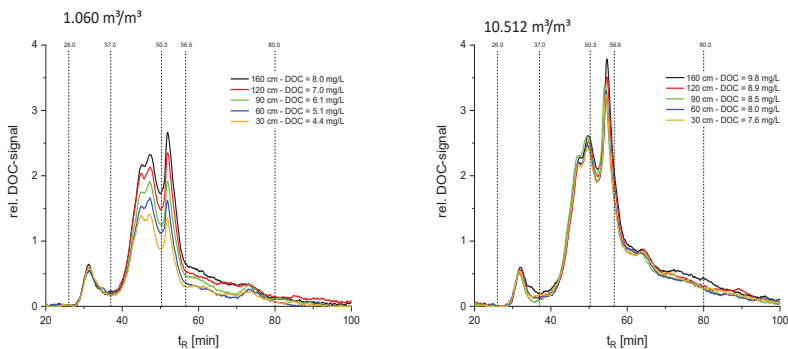


Abbildung 49: Verlauf von LC-OCD-Chromatogrammen über die Höhen 160 cm – 30 cm an zwei Messtagen

Die Aufnahme von LC-OCD- Chromatogrammen zeigt gleichermaßen die Abnahme des Gesamt-DOC. Darüber hinaus ist am Beispiel der Profilmessungen nach $1.060 \text{ m}^3/\text{m}^3$ und nach $10.512 \text{ m}^3/\text{m}^3$ deutlich erkennbar, dass die Anteile der jeweiligen DOC-Fractionen (s. Kapitel 9.3.2.1) praktisch gleichblieben. Obwohl die Fraktionen aufgrund ihrer Eigenschaften als unterschiedlich adsorbierbar gelten, lässt sich keine bevorzugte Elimination erkennen. Vor allem die Fraktionen der huminstoffähnlichen Stoffe (Bereich zwischen $t_R = 50,3$ und $t_R = 56,6$ min) und der niedermolekularen Säuren und Neutralstoffe (Bereich $t_R = 56,6$ und $t_R = 80,0$ min) hätten aufgrund ihrer geringen Molekülgröße adsorbiert werden können. Eine Adsorption hängt allerdings nicht nur von den Eigenschaften der Mikroschadstoffe, sondern auch von den Eigenschaften einer Aktivkohle ab (Velten et al. 2011; Zietzschmann et al. 2016; Piai et al. 2019). Diese waren offensichtlich hier ausschlaggebend.

9.3.3.2 Elimination organischer Mikroschadstoffe - Durchbruchkurven

Für alle sechs organischen Mikroschadstoffe konnte im GAK-Filterbett 8×14 mesh eine Elimination nachgewiesen werden. Allerdings war diese in ihrer Höhe je nach Schadstoff sehr unterschiedlich. Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen die Durchbruchkurven für jeweils drei Schadstoffe. Aus den Kurvenverläufen lässt sich eine Elimination in zunehmender Reihenfolge von Amidotrizoessäure (ATA) < Sulfamethoxazol (SMX) < Diclofenac (DCF), Carbamazepin (CBZ) < 5-Methyl-1H-benzotriazol (MBT) < Benzotriazol (BTA) ableiten. Amidotrizoessäure zeigt einen schnellen Anstieg von c/c_0 , bereits nach rd. $2.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ war die Ablaufkonzentration c auf die Hälfte der Ausgangskonzentration c_0 gestiegen, nach $4.500 \text{ m}^3/\text{m}^3$ war nur noch eine Elimination von rd. 10% zu messen. Dagegen war ein Anstieg der Ablaufkonzentrationen von Benzotriazol und 5-Methyl-1H-benzotriazol erst nach $8.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ nachweisbar. Diese Unterschiede waren aufgrund der jeweiligen Stoffeigenschaften zu erwarten. Amidotrizoessäure zählt zu den schlecht adsorbierbaren Stoffen, wohingegen Benzotriazole als sehr gut adsorbierbar gelten (Jekel und Dott 2013; Götz et al. 2015; BAFU 2015). Die Durchbruchkurven von Diclofenac und Carbamazepin verlaufen fast identisch, die Ablaufkonzentrationen stiegen ab $3.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ langsam an. Zu Betriebsende war noch eine deutliche Elimination zu messen, das Verhältnis von c/c_0 von 0,4 zeigt an, dass die Zulaufkonzentrationen um mehr als die Hälfte reduziert wurden. Sulfamethoxazol war nach Amidotrizoessäure am schlechtesten eliminierbar, die Ablaufkonzentrationen lagen bei Versuchsende aber immer noch niedriger als die Zulaufkonzentrationen.

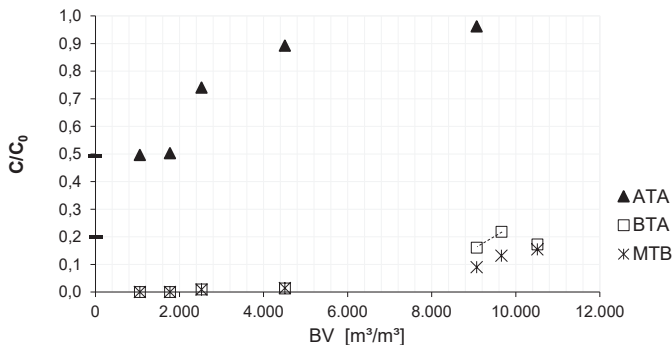


Abbildung 50: Durchbruchkurven der Mikroschadstoffe Amidotrizoesäure (ATA), Benzotriazol (BTA) und 5-Methyl-1H-benzotriazol (MBT) im Filterbett GAK 8x14 mesh mit Interpolation für das Durchbruchkriterium $c/c_0 = 0,2$ für BTA

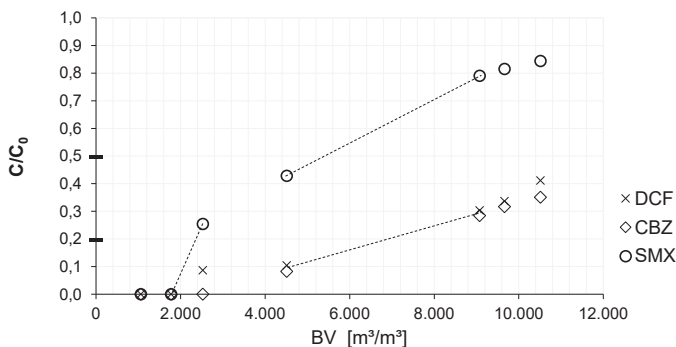


Abbildung 51: Durchbruchkurven der Mikroschadstoffe Diclofenac (DCF), Carbamazepin (CBZ) und Sulfamethoxazol (SMX) im Filterbett GAK 8x14 mesh mit Interpolation für die Durchbruchkriterien $c/c_0 = 0,2$ bzw. $0,5$

Damit wurden mit diesem Filterbett deutlich höhere Bettvolumina mit guter Adsorptionsleistung erreicht als mit dem GAK 4x8/Sand-Filterbett. Dies ist auf die höhere Leerbettkontaktzeit (EBCT) und geringere Korngröße der GAK zurückzuführen. Mit 14,6 Minuten war die EBCT in einer Größenordnung, wie sie derzeit für die Auslegung eines GAK-Filterbetts zur Elimination organischer Mikroschadstoffe empfohlen wird (KomS.NRW 2016; Fundneider 2020; Böhler et al. 2020).

Ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer GAK-Reaktoren ist in Tabelle 29 zu sehen. Ausgewählt wurden Ergebnisse aus Versuchen, in denen Abwasser aus dem Ablauf einer Nachklärung filtriert wurde. Die EBCT betrug mindestens 10 Minuten. In Anlehnung an Benstöm (2017) sind als Vergleichskriterien für den DOC die erreichten Bettvolumina bei $c/c_0=0,8$ und für vier Mikroschadstoffe die erreichten Bettvolumina bei $c/c_0=0,2$ aufgeführt. Soweit ermittelbar, sind diese Werte ergänzt durch die erzielten Bettvolumina bei $c/c_0=0,5$. Die Werte wurden z.T. aus grafischen Abbildungen geschätzt, wenn keine exakten Daten angegeben waren. Diese Vorgehensweise ist an dieser Stelle ausreichend genau, da es nicht um die Ermittlung von belastbaren Daten zur Dimensionierung von GAK-Reaktoren geht, sondern um eine Einschätzung, ob die hier erzielten Bettvolumina als übliche Werte einzuordnen sind. Werte, die mit „>“ angegeben sind, kennzeichnen, dass der Reaktor nicht bis zum Erreichen des Durchbruchkriteriums betrieben wurde.

Tabelle 29: Vergleich der durchgesetzten Bettvolumina in Filterbetten mit GAK < 2 mm und einer EBCT > 10 Minuten. Durchbruchskriterien c/c_0 für DOC = 0,8, für vier organische Mikroschadstoffe = 0,2 und 0,5

DOC zu [mg/L]	AFS zu [mg/L]	d_{GAK} [mm]	Erreichte Bettvolumina [m ³ /m ³] in GAK-Filterbetten, Durchbruchskriterien $c/c_0 = 0,8$ bzw. 0,2 und 0,5	DCF				CBZ				SMX				Quelle	
				DOC	BTA	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5		
8,0	4,2 + FM ¹	1,4 - 2,36	>10.500	9.500	>10.500	6.600	>10.500	6.600	>10.500	2.500	4.000	2.500	4.000	2.500	4.000	5.600	Ergebnisse aus Versuchsphase IV
11,4	2,6 + FM	0,6 - 2,36	12.000	11.000	16.000	8.200	23.000	8.200	15.500	4.000	5.500	4.000	5.500	4.000	5.500	5.500	Altmann et al. 2016, Abb. 5, 8
5,5	3	1,2 - 2,36	7.500	20.000	k.A. ²	1.600	k.A.	5.000	k.A.	1.500	k.A.	1.500	k.A.	1.500	k.A.	k.A.	Bitterwolf et al. 2017, Abb. 20, Filter 5
5,5	3	1,2 - 2,36	28.000	20.000	k.A.	20.000	k.A.	20.000	k.A.	2.800	k.A.	2.800	k.A.	2.800	k.A.	k.A.	Bitterwolf et al. 2017, Abb. 20, Filter 6
7,4	6	0,4 - 2,36	14.000	8.000	>10.000	5.000	6.000	8.000	>10.000	3.000	4.000	3.000	4.000	3.000	4.000	4.000	Kreuzinger et al. 2015, Abb. 55
16,6	30	1,0 - 2,4	2.900	5.200	>14.000	2.500	10.000	2.400	8.000	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	Bensüm et al. 2014, Abb. 38, 45, 46, 47
15,2	30	0,5 - 2,5	3.700	5.200	>14.000	2.300	5.200	4.100	10.400	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	Bensüm et al. 2014, Abb. 38, 45, 46, 47
14,4	20	1,4 - 2,5	800	5.200	>14.000	700	3.000	500	4.200	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	Bensüm et al. 2013, in Bensüm et al. 2017
6,7	< 1,5	1,4 - 2,36	7.400	k.A.	k.A.	>10.400	k.A.	>10.400	k.A.	7.900	k.A.	7.900	k.A.	7.900	k.A.	k.A.	Knopp et al. 2013, in Bensüm et al. 2017
k.A.	< 5	1,4 - 2,36	8.000	> 8.600	k.A.	1.200	3.000	5.000	>8.600	600	k.A.	600	k.A.	600	k.A.	k.A.	Böhler et al. 2012, Abb. 6, 9, 10, 11

¹: FM = Fällmittel

²: k.A. = keine Angabe

Im Vergleich mit den Einzelstudien liegen die Ergebnisse, die hier mit dem Filterbett GAK 8x14 mesh erzielt wurden, am nächsten bei den Ergebnissen von Kreuzinger et al. (2015) und Altmann et al. (2016), und besser als die der Untersuchungen von Benstöm et al. (2014). Außerdem sind sie für den DOC, Diclofenac und Carbamazepin in den Intervallen zu finden, die bei Benstöm (2017) für 12 Anlagen mit ebenfalls niedriger Korngröße, aber nur geringer Feststoffbelastung angegeben sind. Insgesamt kann mit diesem Vergleich gezeigt werden, dass eine Elimination an DOC und Mikroschadstoffen im mittleren bekannten Bereich erzielt wurde.

9.3.3.3 Elimination organischer Mikroschadstoffe – Konzentrationsprofile im feststoffbelasteten Filterbett

Das GAK-Filterbett wurde nicht nur zur Elimination von Mikroschadstoffen und DOC, sondern gleichzeitig zum Rückhalt von Feststoffen genutzt. Dadurch konnten die Zulaufkonzentrationen an Ges-P auf sehr niedrige Werte gesenkt werden. Der Feststoffe wurden in den Poren zwischen den GAK-Körner zurückgehalten, indem sie an der Oberfläche der Körner angelagert wurden und die Pore mehr und mehr zusetzten. Das Filterbett blieb dennoch durchlässig für das zu filtrierende Abwasser.

Abbildung 52 zeigt eine NMR-Aufnahme einer Schüttung mit GAK 8x14 mesh (Originalkohle, gewaschen), die im Labormaßstab mit demselben kommunalem Abwasser wie in der halbtechnischen Versuchsanlage beschickt wurde. In das Abwasser wurde zusätzlich Eisen(III)chlorid dosiert. Das Volumen des Filterbetts in der Laboranlage betrug $15,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ (Höhe = 10 cm, Durchmesser = 1,4 cm). Die Filtergeschwindigkeit von rd. 5 m/h und die Konzentration von 8,2 mg/L AFS im Zulauf nach Flockung waren mit denen in der halbtechnischen Versuchsanlage vergleichbar. Auch wenn die Dimensionen des Laborfilterbetts weit von denen der halbtechnischen Anlage entfernt waren, lässt sich doch mit der Aufnahme ein Einblick in das Innere der Schüttung gewinnen. Zu sehen sind die unregelmäßig geformten, dunklen Aktivkohlekörner. Die Belegung der Oberfläche mit den hier im Bild gold-gelb erscheinenden Flocken, aber auch die noch vorhandene Durchlässigkeit der Schüttung sind gut zu erkennen.

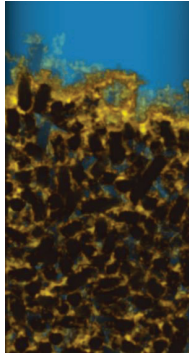


Abbildung 52: NMR-Aufnahme von GAK-Körnern mit eingelagerten Feststoffen/Flocken (Ranzinger 2021)

In der Datenauswertung zur Phosphorelimination wurde bereits dargestellt, dass Feststoffe im Filterbett GAK 8x14 mesh praktisch ausschließlich in der obersten Schicht zurückgehalten wurden (s. auch Abbildung 39). Der Druckverlust stieg in dieser Schicht im Verlauf der Filtration kontinuierlich an, während in den darunterliegenden Schichten praktisch kein Anstieg zu messen war. Eine mögliche Beeinflussung der Adsorption von Mikroschadstoffen durch zurückgehaltene Feststoffe wäre, wenn überhaupt in der obersten Schicht zu erwarten. Dies hätte sich z.B. durch eine reduzierte Abnahme der Konzentrationen im Vergleich zur Abnahme in den unteren Schichten zeigen können.

Die Entnahme der Proben, mit denen die Konzentrationsprofile ermittelt wurden, erfolgte an jedem der gewählten Messtage nach mehreren Stunden Filterlaufzeit, d.h. der Druckverlust bzw. die Feststoffbelastung waren zu diesem Zeitpunkt bereits hoch. Der spezifische Druckverlust $\Delta p_{\text{spezif. lag}}$ in der obersten Schicht bei mindestens 340 mbar/ m_{FB} , entsprechend rd. 65% der möglichen Druckdifferenz. Unterhalb von 120 cm wurde praktisch kein Druckverlust mehr gemessen. In Abbildung 53 sind die Konzentrationsprofile für den Stoff Carbamazepin an fünf Messtagen dargestellt. Zusätzlich sind die Werte für den spezifischen Druckverlust in der obersten und der gesamten darunter liegenden Schicht eingetragen.

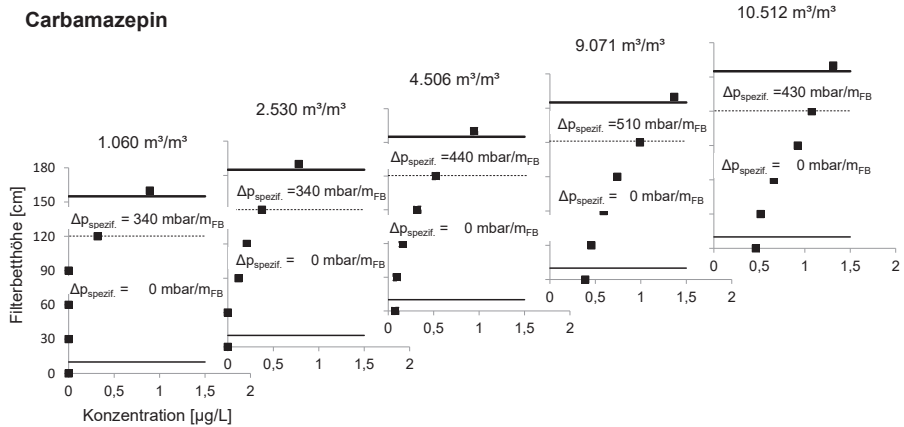


Abbildung 53: Konzentrationsprofile von Carbamazepin über die Höhe des Filterbetts mit Angabe des spezifischen Druckverlusts in der obersten und in den darunter liegenden Schichten

Die Profile zeigen, dass die höchste Abnahme der Konzentrationen in der obersten Schicht nachzuweisen ist. Gleichzeitig zeigt dort ein hoher Druckverlust eine hohe Feststoffbelastung an. Diese Belastung lässt sich für die drei Messtage ab 4.506 m³/m³ berechnen, da die Probenahme kurz vor der Spülung erfolgte, die Feststoffentnahme also abgeschlossen war. Die Feststoffbelastung war in dieser Schicht mit rd. 1,5 kg_{AFS}/m³_{FB} hoch, wohingegen die darunter liegenden Schichten praktisch feststofffrei waren. Trotz der unterschiedlichen Feststoffbelastung ist eine unerwartete Veränderung des Konzentrationsverlaufs in den tieferen, unbelasteten Schichten z.B. durch ein sprunghaftes Absinken der Konzentrationen nicht zu erkennen. Die Konzentrationen nehmen ungefähr proportional von Schicht zu Schicht ab, was eine gewisse Gesetzmäßigkeit kennzeichnet. Diese Beobachtungen können als starkes Indiz für eine gleichbleibende Adsorptionsleistung unabhängig von der Feststoffbelastung gewertet werden. Gleiches gilt für die Profile von Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol und Diclofenac, die weiter unten in Abbildung 56 zu sehen sind. Aus Übersichtsgründen sind dort die Werte für den spezifischen Druckverlust nicht eingetragen, diese sind aber identisch mit denen für Carbamazepin.

Der Rückhalt von Feststoffen in den Poren des GAK-Filterbetts kann sich im Wesentlichen aus zwei Gründen auf die Adsorption auswirken:

- Die Belegung der Kornoberfläche mit einer Flocke führt zu einer Reduzierung der Filmdiffusion. Wie in Abbildung 11 schematisch dargestellt, erhöht sich durch eine Flocke die Distanz, die ein Molekül aus der Wasserphase bis zur Kornoberfläche überwinden muss, also die Dicke der laminaren Grenzschicht. Gemäß (Gl. 5) verringert sich dadurch der Stoffübergangskoeffizient. Die Adsorption wird verlangsamt.

- Mit steigender Füllung der Poren wird ihr Durchmesser reduziert. In den Poren kommt es lokal zu einer Erhöhung der Filtergeschwindigkeit und damit auch einer Erhöhung der Reynolds-Zahl, (s. Gl. 7). Es resultiert eine Reduzierung der laminaren Grenzschicht und Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten, da die Sherwood-Zahl steigt (s. Gl. 6 und Gl. 9). Dies erhöht die Geschwindigkeit der Adsorption.

Beide Effekte sind gegenläufig und im Ergebnis schwer abschätzbar. Ob und in welcher Größenordnung sich der Stoffübergangskoeffizient insgesamt verändert, ist auf der lokalen Ebene der Poren im realen Betrieb eines GAK-Filters nicht zu messen. Die experimentelle Bestimmung von Übergangskoeffizienten bei der Filmdiffusion im GAK-Filterbett ist grundsätzlich komplex und erfordert nach Worch (2012) definierte Versuchsbedingungen mit bekannter Filtergeschwindigkeit. Diese sind in situ in einem Filterbett mit Feststoffanlagerung und –verlagerung nicht zu gewährleisten. Auf anderem Wege kann die Abschätzung eines Massentransferkoeffizienten in einem GAK-Reaktor unter Kenntnis der hydraulischen Bedingungen rechnerisch durch Modellierung erfolgen. Die in Worch (2012) vorgestellten Adsorptionsmodelle berücksichtigen allerdings keine Belastung des Filterbetts mit Flocken. Zum möglichen Einfluss von Feststoffen können sie ebenso wenig wie die dort aufgelisteten Literaturwerte genutzt werden.

Vor dem Hintergrund dieser Überlegungen und unter Beachtung der gewonnenen Ergebnisse kann im Hinblick auf die Vielzahl an Faktoren, die die Adsorption in einem realen, mit Abwasser betriebenen GAK-Festbettfilter beeinflussen, mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass eine Veränderung des Massentransfers auf der Skala der Einzelporen keine quantifizierbaren Auswirkungen auf die Eliminationsleistung über die Gesamthöhe des Filterbetts hatten. Überlegungen zur Gestaltung des Verfahrens sollten deshalb auf die bekannten Hauptparameter wie die Leerbettkontaktzeit (EBCT), Korngröße, die Eigenschaften der Aktivkohle und die der zu eliminierenden Stoffe, den Einfluss konkurrierender stofflicher Hintergrundbelastung und die hydraulischen Bedingungen zielen.

9.3.3.4 Elimination organischer Mikroschadstoffe – Verknüpfung von Adsorptionsisothermen mit Konzentrationsprofilen

Im Filterbett werden die Stoffe in Abhängigkeit von ihrer Adsorbierbarkeit und den verfahrenstechnischen Bedingungen adsorbiert. Die Adsorbierbarkeit lässt sich anhand von Adsorptionsisothermen beschreiben. Diese Isothermen charakterisieren das Gleichgewicht zwischen der Stoffkonzentration in der Wasserphase (Gleichgewichtskonzentration c) und der Beladung auf der Adsorberoberfläche (Gleichgewichtsbeladung q_{eq}), s. Abbildung 10. Da die Versuchszeit und die hydraulischen Bedingungen zur Ermittlung von Isothermen im Laborversuch immer so gewählt werden, dass ausreichend Zeit und optimale Bedingungen für den Massentransfer vorliegen, erreicht die Adsorption maximale Werte.

Die Ermittlung von Adsorptionsisothermen in Schüttelversuchen wird bei der Trinkwasseraufbereitung als Methode genutzt, um eine geeignete granulierten Aktivkohle auszuwählen.

Diese Versuche werden im Labormaßstab durchgeführt. Üblicherweise werden die zu testenden Aktivkohlen aufgemahlen, um eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts zu gewährleisten. Die Aussagekraft dieser Schüttelversuche gilt als eingeschränkt, da oft nur Einzelstoffsysteme getestet werden und eine eventuelle organische Hintergrundbelastung nicht berücksichtigt wird. Vielfach zeigten sich in der Vergangenheit Unterschiede zwischen den Laborergebnissen und den Ergebnissen im späteren Betrieb eines entsprechenden GAK-Reaktors (Baldauf et al. 2013).

Vor diesen Erfahrungen wurden Schüttelversuche mit GAK 8x14 mesh durchgeführt, die den realen Bedingungen in Versuchsphase IV angenähert waren. Die Kohle wurde in ihrer originalen Korngröße eingesetzt. Als wässriges Medium wurde filtriertes Abwasser aus dem Ablauf der Nachklärung (=Zulauf Filteranlage), versehen mit einer Dosierung von 83 mg/L Kaliumhydrogenphthalat ($KC_8H_5O_4$) als DOC-Hintergrundbelastung verwendet. Zusätzlich wurden 290 µg/L Benzotriazol, 750 µg/L 5-Methyl-1H-benzotriazol und 686 µg/L Diclofenac dosiert. Die im Vergleich zum Zulauf zur Versuchsanlage deutlich höheren Konzentrationen sollten sicherstellen, dass ein möglichst großer Bereich der Adsorptionsisothermen abgedeckt wurde. Acht Teilproben des Mediums wurden mit einer unterschiedlichen Einwaage an GAK versehen.

Abbildung 54 zeigt die Isotherme für den DOC. Die Beladung der GAK mit DOC steigt bei steigender Gleichgewichtskonzentration q . Die Isotherme lässt sich mit der Freundlich-Gleichung beschreiben.

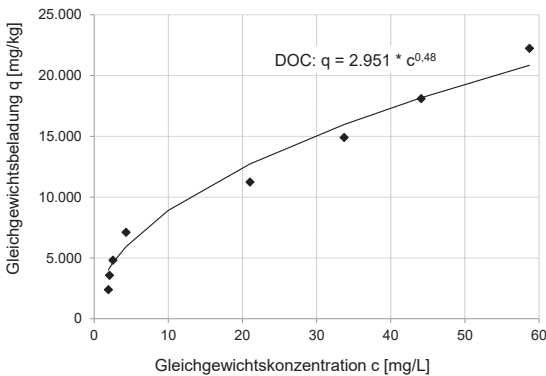


Abbildung 54: Adsorptionsisotherme für DOC mit GAK 8x14 mesh im Schüttelversuch

In Abbildung 55 sind die Adsorptionsisothermen der drei Mikroschadstoffe zu sehen. Die Kurven folgen ebenfalls dem Muster einer Freundlich-Isotermie, die entsprechenden Gleichungen sind in der Abbildung angegeben. Für 5-Methyl-1H-benzotriazol wurde unter den

Versuchsbedingungen ein deutlich höherer Adsorptionskoeffizient als für Diclofenac und Benzotriazol ermittelt.

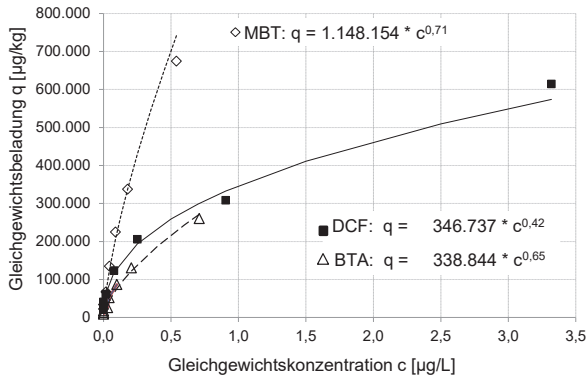
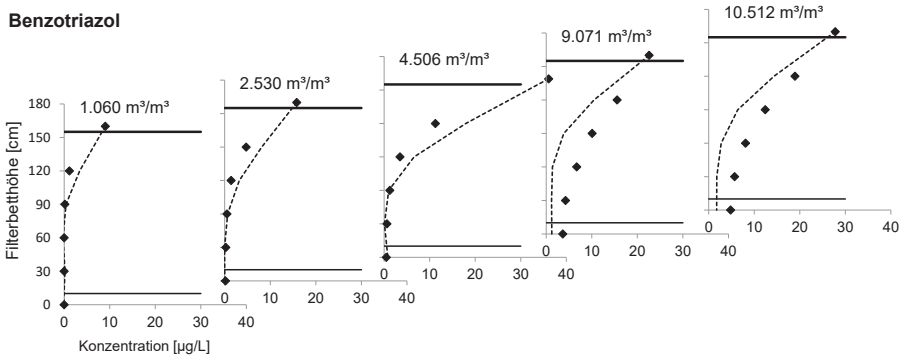


Abbildung 55: Adsorptionsisothermen für Benzotriazol (BTA), 5-Methyl-1H-benzotriazol (MBT) und Diclofenac (DCF) mit GAK 8x14 mesh im Schüttelversuch

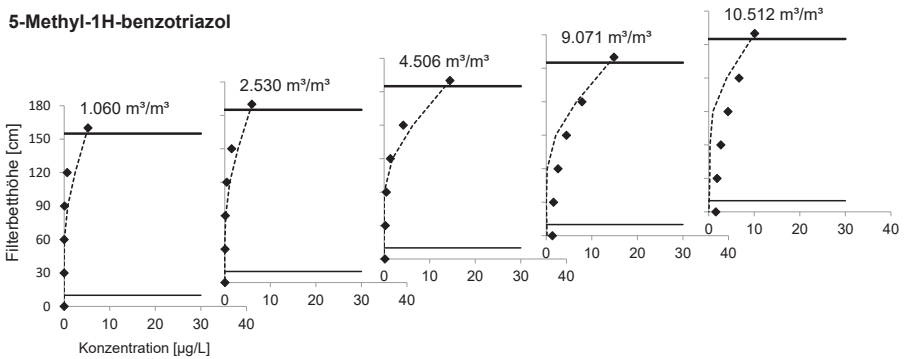
Die Adsorptionsisotherme beschreibt den Gleichgewichtszustand, wie er normalerweise nicht in der Anlagenpraxis erreicht wird. Es bilden sich in Abhängigkeit von den Adsorptionseigenschaften eines Stoffes Konzentrationsgradienten über die Höhe des Filterbetts aus.

Mithilfe der Entnahmestellen an fünf Höhen des Filterbetts wurden Stichproben entnommen und Konzentrationsprofile von Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol und Diclofenac erstellt. Fünf Profile, die im Betriebsverlauf gemessen wurden, sind in Abbildung 56 nebeneinander dargestellt. Die Rauten stellen die gemessenen Konzentrationen dar. Sie zeigen eine Abnahme der Konzentrationen von Zulauf zum Ablauf. Die Abnahme verringerte sich im Verlauf des Betriebszeitraums, da die Aktivkohle mehr und mehr belegt wurde. In jedem Profil konnte eine wiederkehrende, ungefähr proportionale Abnahme der Konzentrationen von Schicht zu Schicht vermutet werden. Die Profile wurden deshalb auf eine Beschreibung mittels einer mathematischen Funktion geprüft. Mit dieser Funktion wurden die Konzentrationen aller Profile, ausgehend von der Startkonzentration c_0 , sukzessive berechnet. In gleicher Abbildung 56 ist der so berechnete Konzentrationsverlauf mittels der gestrichelten Linie dargestellt.

Benzotriazol



5-Methyl-1H-benzotriazol



Diclofenac

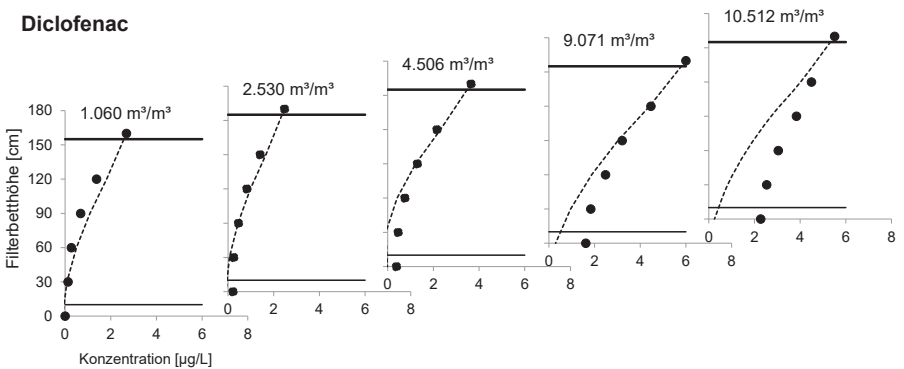


Abbildung 56: Konzentrationsprofile von Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol und Diclofenac über die Höhe des Filterbetts mit steigenden Bettvolumina; Punkt = Messwerte, gestrichelte Linie = berechneter Verlauf

Als mögliche Funktion wurde die Abnahme der Konzentrationen im Filterbett gemäß einer Kinetik 1. Ordnung formuliert. Diese Funktion sollte nicht nur die Höhe der Ausgangskonzentration, sondern auch die zunehmende Beladung der Aktivkohle berücksichtigen: ist die Kohle gar nicht oder wenig beladen, wird die Adsorptionsgeschwindigkeit höher sein als bei bereits vorhandener Beladung.

Die Abnahme der Konzentrationen wurde stufenweise über fünf Segmente ermittelt, da Messwerte für sechs Höhen vorlagen (160 cm, 120 cm, 90 cm, 60 cm, 30 cm, Ablauf). Als erster Schritt wurde die Beladung q_c ermittelt, die in einem Filtersegment in Abhängigkeit von der aktuellen Konzentration zum Messzeitpunkt hätte adsorbiert werden können, wenn die Kohle noch unbelastet wäre. q_c wurde aus der Freundlich-Isotherme berechnet, indem die aktuell in der Wasserphase vorhandene Konzentration c eingesetzt wurde.

Unbelastet war die Aktivkohle nur vor dem Start der Beschickung. In Abhängigkeit von dem Abwasservolumen, das durch das Filterbett geschickt wurde, erhöhte sich die Beladung des Festbetts. Von der maximal möglichen Beladung q_c muss also die aktuell bereits vorhandene Beladung q_{nBV} abgezogen werden. (Gl. 10) bringt dies zum Ausdruck:

$$\frac{dc}{dt} = k * (q_c - q_{nBV}) \quad (\text{Gl. 10})$$

mit

$\frac{dc}{dt}$: Abnahme der Konzentration c über die Aufenthaltszeit t im Filtersegment in $\mu\text{g}/(\text{L} \cdot \text{h})$

k : Proportionalitätsfaktor in $\text{kg}/(\text{L} \cdot \text{h})$

q_c : erreichbare Beladung der unbelasteten GAK, ermittelt aus der Adsorptionsisotherme bei der Konzentration c in $\mu\text{g}/\text{kg}$

q_{nBV} : Beladung nach n Bettvolumina in $\mu\text{g}/\text{kg}$

$q_c - q_{nBV}$: Höhe der noch möglichen Beladung der GAK in $\mu\text{g}/\text{kg}$ nach n Bettvolumina

q_{nBV} wird unter der Annahme berechnet, dass das GAK-Filterbett bei jedem Spülvorgang durchmischt wurde, was zur Folge hatte, dass die Beladung zu Beginn eines Filterzyklus an jeder Stelle des Betts gleich war. Zur Berechnung werden die über den gesamten Betriebszeitraum gemittelten Zu- und Ablaufkonzentrationen des jeweiligen Mikroschadstoffs eingesetzt. Die Beladung q_{nBV} änderte sich dann allein aufgrund des steigenden filtrierten Abwasservolumens.

$$q_{nBV} = \frac{(\bar{c}_{Zul\ Filter} - \bar{c}_{Ab\ Filter}) * V_n}{m_{GAK}} \quad (\text{Gl. 11})$$

mit

$\bar{c}_{Zul\ Filter}$: Mittlere Zulaufkonzentration zum Filter über den gesamten Betriebszeitraum in $\mu\text{g}/\text{L}$

$\bar{c}_{Ab\ Filter}$: Mittlere Ablaufkonzentration des Filters über den gesamten Betriebszeitraum in $\mu\text{g}/\text{L}$

V_n : summiertes Volumen beim n-ten Bettvolumen in m^3
 m_{GAK} : Masse GAK in kg

Durch Auftragen der tatsächlich gemessenen Konzentrationsabnahme $\frac{dc}{dt}$ gegen die berechnete Differenz $(q_c - q_{n,BV})$ kann gemäß (Gl. 10) der Faktor k bestimmt werden. Er stellt das Verhältnis zwischen einer maximalen Beladung, wie sie in der Adsorptionsisotherme abgebildet wird, und der im realen Filterbett stattfindenden Beladung dar. Entspricht q_c der tatsächlich adsorbierten Beladung im Reaktor, ist $k = 1 \text{ kg}/(\text{L}^*\text{h})$. Allerdings ist ein Faktor $k < 1$ zu erwarten, da im Vergleich zum Schüttelversuch im Betrieb niedrigere Aufenthaltszeiten gewählt werden und ungünstigere Bedingungen für die Adsorption vorliegen.

Zur Ermittlung von k wurden acht Profile ausgewertet und die aktuell mögliche Beladung $(q_c - q_{n,BV})$ für die drei Mikroschadstoffe berechnet. Gegen diese Werte sind in Abbildung 57 die tatsächlich gemessenen Konzentrationsabnahmen $\frac{dc}{dt}$ in der obersten Schicht aufgetragen. Die Größen sind über folgende Faktoren miteinander verbunden:

- $k_{BTA} = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ kg}/(\text{L}^*\text{h})$,
- $k_{MBT} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{L}^*\text{h})$ und
- $k_{DCF} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{L}^*\text{h})$.

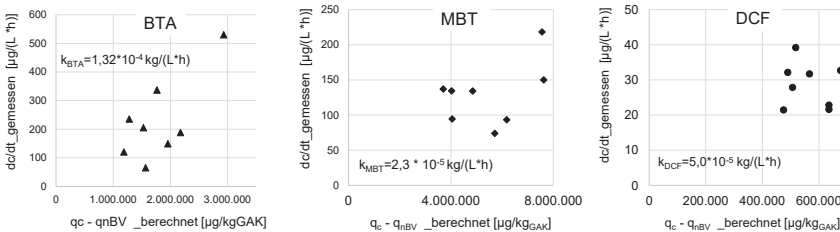


Abbildung 57: Ermittlung von k für Benzotriazol (BTA), 5-Methyl-1H-benzotriazol (MBT) und Diclofenac (DCF) aus der Abnahme der Konzentration in der 1. Schicht in acht verschiedenen Profilmessungen

Mithilfe der drei Werte für k wurde nachfolgend die Abnahme der Konzentration in der 1. Schicht (Differenz von $c_{Zul\text{Filter}}$ auf $c_{120\text{cm}}$) für jede einzelne Probenahme berechnet. Die resultierenden Ergebnisse wichen von den tatsächlich gemessenen Konzentrationen ab, da die Wertepaare der acht Probenahmen eine gewisse Streuung zeigten.

Ausgehend von den nun berechneten Konzentrationen in $c_{120\text{cm}}$ wurde die Konzentration $c_{90\text{cm}}$ in gleicher Weise berechnet. Dieses Schema wurde nachfolgend gleichermaßen für die stufenweise Bestimmung von $c_{60\text{cm}}$, $c_{30\text{cm}}$ und c_{Ablauf} angewandt.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 56 zu sehen. Dargestellt sind die Konzentrationsprofile für Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol und Diclofenac an fünf Messtagen. Die gemessenen Konzentrationen sind als einzelne Punkte zu erkennen, die gestrichelten Linien stellen jeweils die Kurven dar, die mit oben beschriebener Berechnung ermittelt wurden. Die erste Messung erfolgte nach einem Bettvolumen von $1.060 \text{ m}^3/\text{m}^3$ entsprechend 20 Tagen, die letzte bei Beendigung des Betriebs nach einem Bettvolumen von $10.512 \text{ m}^3/\text{m}^3$, entsprechend 114 Tagen.

Alle Profile zeigen eine deutlich ausgeprägte Abnahme der Konzentrationen von Schicht zu Schicht. In der obersten Schicht wurde die jeweils stärkste absolute Abnahme gemessen. Mit steigenden Bettvolumina wurden die Konzentrationen nach und nach in jeder Filterschicht weniger gesenkt, die Ablaufkonzentrationen stiegen mehr und mehr an.

Insgesamt lässt sich eine prinzipiell gute Nachbildung der Konzentrationsverläufe feststellen, auch wenn die berechneten Profile für Benzotriazol und Diclofenac Abweichungen von den gemessenen Werten, insbesondere in den unteren Schichten ab einem Bettvolumen von $4.506 \text{ m}^3/\text{m}^3$ zeigen.

Trotz dieser Einschränkung lassen sich aus dem Verlauf der Profile, gestützt durch die rechnerische Nachbildung, wichtige Schlussfolgerungen ableiten:

- Die Konzentrationen an organischen Mikroschadstoffen nehmen in der obersten Schicht dauerhaft ab, ohne dass eine Einschränkung der Adsorption in dieser Schicht im Laufe des Filterbetriebs nachzuweisen ist. Die Ausbildung einer voll belegten Schicht nach dem Modell einer fortschreitenden Massentransferzone ist nicht zu erkennen.
- das Filterbett wurde vor Beginn jeden neuen Filterzyklus durch den Spülprozess durchmischt.

Dies steht nicht im Widerspruch zur Sieblinie in Abbildung 40. Diese zeigt zwar eine Stratifikation des Filterbetts mit mehr kleinen Körner im oberen Bereich des Filterbetts als unten. Es ist aber davon auszugehen, dass kleine Körner nicht statisch im oberen Bereich und umgekehrt große Körner ausschließlich im tiefer gelegenen Bereich des Filterbetts zu finden sind. Dies ist auf den hohen Unförmigkeitsgrad $u = 1,8$ der genutzten GAK zurückzuführen. Die wiederkehrende Neu-Vermischung des Filterbetts hat zur Folge, dass nicht nur die Körner, sondern mit ihnen auch die Beladung mit organischen Mikroschadstoffen nach jeder Spülung über die Höhe neu verteilt ist.

Die Durchmischung eines Filterbetts kann theoretisch dazu führen, dass mit Adsorbat hoch beladene Körner in die unteren Schichten gelangen und dort mit gereinigtem Wasser in Kontakt kommen. Ist die Schadstoffkonzentration im Wasser niedriger als die zur Beladung entsprechende Gleichgewichtskonzentration, kann es zur Desorption bereits angelagerter Stoffe kommen. Die Desorption unterliegt wie die Adsorption verschiedenen Randbedingungen und ist im Hinblick auf die Einhaltung von tolerierten Schadstoffkonzentrationen sowohl im Trinkwasser- als auch im Abwasserbereich von Bedeutung. Corwin und Summers (2010) konnten in Labortests mit Rapid small scale column tests (RSSCT) keine nennenswerte

Desorption von organischen Mikroschadstoffen von vorher beladener Aktivkohle nachweisen. Reif et al. (2020) fanden bei Untersuchungen in einem wöchentlich gespülten halbertechnischen Filterbett, das mit dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage beschickt wurde, über 27.000 Bettvolumina keine Desorption für gut adsorbierbare organische Spurenstoffe wie Benzotriazol und Ibuprofen. Im Spülwasser wurden allerdings sowohl sehr gut als auch mäßig adsorbierbare Stoffe nach dem 30-minütigen Spülprozess in Konzentrationen gefunden, wie sie im Zulauf zur Filteranlage gemessen wurden. In ergänzenden Laborversuchen wurde ermittelt, dass die Höhe der Desorption im Wesentlichen von der Zeit, in der die beladenen Körner dem niedriger konzentrierten Wasser ausgesetzt sind, und von der Porengröße abhängig war. Die Autoren schlussfolgern für den Betrieb einer 4. Reinigungsstufe, dass das Spülwasser in den Klärprozess zurückgeleitet werden muss. Auch Aschermann et al. (2018) wiesen in Laborschüttelversuchen mit PAK einen starken Einfluss der Porengröße bei Desorptionsversuchen nach. Große organische Moleküle können Poren blockieren und so die Desorption von tiefer in die Kohle eingelagerten kleinen Molekülen verhindern. Desorptionsprozesse für einen realen Betrieb sind folglich komplex und nicht einfach vorherzusagen. Taudien et al. (2020) berichten von negativen Eliminationsraten für mehrere untersuchte organische Mikroschadstoffe in einem großtechnischen GAK-Filter ab 20.000 bis 30.000 Bettvolumina. Diese führen sie in einer generellen Formulierung auf Desorptionseffekte zurück. Eine Abschätzung, ob eine Durchmischung zu einem wesentlich früheren Anstieg der Ablaufkonzentrationen und eine Begrenzung oder sogar Verlängerung der Filterlaufzeit führt, ist nicht abschließend geklärt und erfordert neben einer theoretischen Betrachtung weitere systematische Versuche.

9.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Elimination von DOC und organischen Mikroschadstoffen

Die Elimination von organischen Mikroschadstoffen wurde in zwei GAK-Filterbetten mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung, aber sonst identischer Qualität der Aktivkohle untersucht. Die Schichtdicke der größeren GAK 4x8 mesh (2,36 bis 4,75 mm) betrug 0,75 m. Diese Schicht wurde mit einer unten liegenden Sandschicht ergänzt, um den Durchbruch von Feststoffen zu verhindern. Die Schichthöhe der GAK 8x14 mesh (1,40 bis 2,36 mm) betrug dagegen 1,45 m. Dadurch waren sowohl die Kontaktzeit (EBCT) als auch die verfügbare Aktivkohlemasse des feiner gekörnten Filterbetts deutlich höher.

Die Vielzahl organischer Kohlenstoffverbindungen, wie sie als Hintergrundmatrix im zu filtrierenden Abwasser vorhanden ist, stellt eine erhebliche Konkurrenz zur Adsorption organischer Mikroschadstoffe dar. Sie wird deshalb üblicherweise bei der Bewertung der Elimination von organischen Mikroschadstoffen mit betrachtet. Ihre Konzentrationen, gemessen als DOC, liegen im Ablauf einer kommunalen Kläranlage im mg/L-Bereich. Sie belegen deshalb die verfügbaren Adsorptionsplätze der Aktivkohle im Filterbett in Richtung Ablauf schneller als niedrig konzentrierte Stoffe, so dass diese immer auf eine reduzierte Anzahl an Plätzen treffen. In den vorliegenden Untersuchungen lag die mittlere DOC-Konzentration im Zulauf

zur Filteranlage bei 8 mg/L und damit im mittleren Bereich für den Ablauf einer Nachklärung (6 bis 11 mg/L, Benstöm et al. 2017). Messungen des LC-OCD im Zulauf zur Filteranlage zeigten an allen Messtagen eine konstante Zusammensetzung des DOC. Die höchsten Anteile nahmen die Fraktionen der huminstoffartigen Substanzen mit höheren molaren Massen um 1.000 g/mol (rd. 37%) und die huminstoffähnlichen Stoffe mit molaren Massen um 300 bis 450 g/mol (rd. 27%) ein.

Im Filterbett GAK 4x8 mesh war ab der ersten Messung nach 9.488 m³/m³ BV eine nur geringe Elimination des DOC mit einer Reduktion von maximal 1 mg/L nachzuweisen. Mittels LC-OCD-Analysen konnte gezeigt werden, dass diese Elimination nicht einer Adsorption, sondern einem biologischen Abbau und/oder einem Fällprozess zuzuordnen war. Für das Filterbett GAK 8x14 mesh lag die DOC-Elimination höher, sie war anfangs auf eine Adsorption, später auf einen biologischen Abbau zurückzuführen. Eine Abnahme des DOC durch Fällungsprozesse in der Größenordnung von 10% ist ebenfalls nicht auszuschließen (Sontheimer et al. 1985; Altmann et al. 2015), aber nicht getrennt nachzuweisen. Damit folgte die DOC-Abnahme einem bereits bekannten Muster mit einer relativ schnellen Belegung der Aktivkohle. Die dauerhaft verbleibende Abnahme des DOC aufgrund biologischer Aktivität war zu erwarten, von einer Besiedlung der Aktivkohle mit Bakterien ist sowohl bei Filtern zur Trinkwasseraufbereitung als auch bei der Abwasserreinigung auszugehen. Mit einer konstanten verbleibenden Abnahme von rd. 23% lag dieser Anteil in den vorliegenden Untersuchungen etwas höher als er aus anderen Studien bekannt ist (Velten et al. 2011; Reungoat et al. 2012; Sbardella et al. 2018).

Sechs organische Mikroschadstoffe wurden im Filterzulauf in Konzentrationen gemessen, wie sie aus Messungen im Ablauf anderer kommunalen Kläranlagen bekannt sind. Es handelte sich um das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure, die Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und 5-Methyl-1H-benzotriazol und die humanpharmazeutischen Wirkstoffe Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol. Hinsichtlich ihrer Adsorbierbarkeit stellten diese Stoffe einen Querschnitt von sehr gut, mittel und schlecht adsorbierbar dar (Jekel und Dott 2013; Arge Spurenstoffe NRW 2013; KomS.NRW 2016). Die Mikroschadstoffe wurden im kombinierten Filterbett aus GAK 4x8 mesh/Sand nur unzureichend eliminiert. Selbst bei der ersten Probenahme nach bereits 1.900 BV wurde keiner der sechs Stoffe vollständig eliminiert. Ab 3.600 BV wurden Eliminationsraten in einer Größenordnung von 50% und weniger für Benzotriazol und 5-Methyl-1H-benzotriazol, und von rd. 20-30% für Diclofenac und Carbamazepin erreicht. Amidotrizoesäure wurde praktisch nicht und Sulfamethoxazol nur in geringem Maße und unbeständig reduziert. Profilmessungen belegten, dass die geringe Abnahme der Konzentrationen, wie zu erwarten, nur in der GAK-Schicht, und nicht in der Sandschicht stattfand. Die geringe Schichthöhe der GAK und die daraus resultierende geringe Kontaktzeit (EBCT) von max. 7 Minuten war eine der Ursachen für die schlechte Elimination. Zusätzlich ungünstig wirkte sich die relativ große Korngröße von 2,36 bis 4,75 mm aus. Die Adsorption im GAK-Filterbett ist ein zeitabhängiger Prozess. Die Mikroschadstoffe müssen aus der Wasserphase zur Kornoberfläche und dann in die Poren der Aktivkohle hinein transportiert werden. Bei größeren Körnern ist der zurückzulegende

Weg länger als bei kleineren, in gleicher Zeit werden also weniger Moleküle adsorbiert (Sontheimer et al. 1985; Kennedy et al. 2015). Meinel et al. (2015) und Jekel et al. (2016) zogen nach Untersuchungen mit ähnlich grober Kohle und geringer EBCT gleiche Schlussfolgerungen.

Im Filterbett GAK 8x14 mesh wurde aufgrund einer EBCT von 14,6 Minuten und der geringeren Korngröße von 1,40 bis 2,36 mm eine deutlich bessere Elimination der organischen Mikroschadstoffe erzielt. Die Einordnung der Höhe der Elimination erfolgte im Vergleich mit bisher bekannten Ergebnissen anderer Untersuchungen. Als Kriterium wurden die erreichten Bettvolumina bis zur Überschreitung eines definierten Durchbruchkriteriums betrachtet. Diese Durchbruchskriterien lagen bei $c/c_0 = 0,8$ für den DOC und bei 0,2 und 0,5 (soweit Daten vorlagen) für fünf der sechs organischen Mikroschadstoffe. Beim Vergleich müssen Unterschiede in den Betriebsbedingungen und der Zusammensetzung des Abwassers in Kauf genommen werden, da diese nie exakt gleich anzutreffen sind. Die Höhe des Filterbetts und mit ihr die EBCT, die Korngröße, die Eigenschaften der Aktivkohle und die DOC-Belastung des zu filtrierenden Abwassers zählen zu den wichtigsten Einflussfaktoren auf die Adsorption von Mikroschadstoffen in einem GAK-Filterbett und sind praktisch nie identisch.

Vor diesem Hintergrund existieren bisher keine exakten Werte oder klare Grenzen für eine „gute“ oder „schlechte“ Elimination. Die Bereiche der stoffbezogenen erreichten Bettvolumina haben sich als sehr breit herausgestellt. Im Vergleich mit Ergebnissen anderer Untersuchungen zeigte sich, dass die in Versuchsphase IV bei den Durchbruchskriterien von $c/c_0 = 0,8$ (DOC) und $c/c_0 = 0,2$ (organische Mikroschadstoffe) erreichten Bettvolumina innerhalb der Werte liegen, die in anderen Untersuchungen ermittelt wurden, s. Tabelle 30.

Tabelle 30: Vergleich der durchgesetzten Bettvolumina in Filterbetten mit einer feinen Korngröße bis 2,5 mm und einer EBCT > 10 Minuten

DOC $c/c_0 = 0,8$	BTA	DCF	CBZ	SMX	
		Durchbruchskriterium $c/c_0 = 0,2$			
>10.500	>11.000	6.000	7.000	1.900	Versuchsphase IV
800–28.000	5.200-20.000	700-20.000	500-20.000	600-7.900	s. Tabelle 29

Profilmessungen über fünf Segmente des Filterbetts zeigten aufschlussreich, wie die Konzentrationen über die Höhe des Filterbetts abnahmen. Die Abnahme folgte für die Stoffe Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol und Diclofenac einer Reaktion 1. Ordnung, d.h. die Konzentrationen nahmen an einem Messtag innerhalb eines Segments in gleichen Verhält-

nissen ab wie in den anderen Segmenten. Mit steigender Beschickung und damit einhergehender Belegung der Aktivkohle flachten die Profile ab und die Konzentrationen sowohl am Ende jeden Filtersegments als auch im Ablauf des Filterbetts stiegen an. Die Profile konnten unter Berücksichtigung der fortschreitenden Belegung mathematisch unter Einbeziehung von stoffspezifischen Adsorptionsisothermen nachgebildet werden. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Belegung der Aktivkohlekörner nach jeder Filterspülung aufgrund einer weitgehenden Durchmischung an jeder Stelle des Filterbetts gleich war. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass sich bei jeder Profilmessung die höchste Abnahme der Konzentrationen in der obersten Schicht zeigte. Damit wird nicht das Modell einer sich im Betriebsverlauf verschiebenden Massentransferzone (MTZ) unterstützt, wie sie im statischen Festbettreaktor ausgebildet wird. Es ist deshalb von einer wiederkehrenden Durchmischung des Filterbetts durch den Spülprozess auszugehen. Zwar zeigte eine Sieblinie einen erhöhten Anteil kleiner Körner in der oberen und damit eine Stratifikation des Filterbetts an. Trotzdem ist aufgrund des relativ hohen Ungleichmäßigkeitsfaktors der GAK ($u = 1,8$) von einer Verteilung beladener Körner bis in die unteren Schichten und umgekehrt auszugehen. Dadurch konnte gereinigtes Abwasser im unteren Bereich des Filterbetts auf Körner treffen, so dass eine Rücklösung (Desorption) bereits adsorbierter Stoffe nicht auszuschließen war. Die Gefahr einer Desorption von Schadstoffen im unteren Bereich des Filterbetts in den Ablauf hinein während eines Filterzyklus ist jedoch nach bisherigen Kenntnissen in der Praxis zu vernachlässigen (Corwin und Summers 2010; Reif et al. 2020).

Die wiederkehrende Stratifikation wirkt sich dagegen erheblich auf den Rückhalt der Feststoffe aus. Messungen des Druckverlusts zeigten, dass die Feststoffe praktisch vollständig in der obersten Schicht des GAK-Filterbetts zurückgehalten wurden und. Dies ist als nachteilig für den Betrieb eines GAK-Filters anzusehen, da der resultierende schnelle Anstieg des Druckverlusts zu mehr Spülungen führt als wenn die Feststoffe in die Tiefe des Filterbetts verteilt werden.

Die Adsorption von Mikroschadstoffen wurde offensichtlich in der obersten Schicht trotz der dort anzunehmenden Feststoffbelastung nicht merklich beeinträchtigt (s. Abbildung 53). Dies lässt sich dadurch erklären, dass Feststoffe aus dem Ablauf der Nachklärung keine starren Partikel sind, die sich auf die Aktivkohlekörner lagern und so die Poren unverrückbar verstopfen. Sie bestehen aus einem gelartigen Verbund an Bakterienclustern, extrazellulären Polymeren und einem Anteil mineralischer Tone und Salze mit einer Dichte ähnlich der von Wasser. Durch Fällmittel werden sie zu viskosen, stark wasserhaltigen Agglomeraten. Aufgrund des hohen Wassergehalts kann ein diffusiver Transport durch die Feststoffe hindurch stattfinden. Allerdings erhöhen die Feststoffe gemäß ihrem Durchmesser die Dicke der laminaren Grenzschicht, durch die Moleküle aus der Wasserphase an die Oberfläche des Korn diffundieren müssen. Dies hat einen negativen Effekt auf die Adsorptionssgeschwindigkeit.

Durch die Anlagerung von Feststoffen in den Poren erhöht sich allerdings auch lokal die Filtergeschwindigkeit in den Poren. Dies führt wiederum zu einer Verringerung der Grenzschichtdicke und wirkt so der Reduzierung der Adsorptionsgeschwindigkeit entgegen. Sontheimer et al. (1985) und Altmann et al. (2015) und weisen zudem auf die Möglichkeit eines positiven Effekts durch Fällmittel hin, da diese einen Teil huminstoffartiger Verbindungen binden und so der konkurrierenden Adsorption entziehen können.

Erfahrungen aus anderen Studien sind unterschiedlich. Verschiedene Autoren stellten keine Unterschiede in der Eliminationsleistung fest (Metzger et al. 2011; Knopp et al. 2013; Benstöm 2017), während andere Autoren bessere Leistungen mit der Abwesenheit von Feststoffen erklären (Bornemann et al. 2015; Altmann et al. 2016; Taudien et al. 2020).

10 Zusammenfassung und Ausblick

10.1 Phosphorelimination in einem Flockungsfilter

Vor dem Hintergrund aktueller, sehr hoher Anforderungen an den Ablauf kommunal Kläranlagen war folgende Frage zu beantworten:

- Lässt sich eine sehr niedrige Ablaufkonzentration an Gesamt-Phosphor bei möglichst hoher Ausnutzung des Filterbetts erreichen, und, falls ja, unter welchen Betriebsbedingungen?

In Untersuchungen zur Phosphorelimination in einem Anthrazit/Sand-Filterbett konnte eine dauerhafte Unterschreitung der geforderten Ablaufkonzentrationen unter bestimmten Bedingungen nachgewiesen werden. 2-h-Ganglinien zeigten, dass der Überwachungswert von 0,4 mg/L Ges-P eingehalten wurde, sofern eine Konzentration von 0,2 mg/L Ges-P in der Zyklus-Mischprobe nicht überschritten wurde.

In einem Filterbett aus Anthrazit/Sand wurde die Einhaltung der geforderten Ges-P-Ablaufkonzentrationen bei Zulaufkonzentrationen bis 0,6 mg/L Ges-P erreicht. Dies war sowohl in Versuchsphasen mit einer konstanten Filtergeschwindigkeit als auch in Versuchsphasen mit einer proportional an den Durchfluss der Kläranlage gekoppelten Filtergeschwindigkeit bis 15 m/h möglich.

In Untersuchungen zur Flockungsfiltration in drei Filterbetten mit GAK bzw. GAK/Sand wurde gezeigt, dass bei Ges-P-Zulaufkonzentrationen von rd. 0,3 mg/L ebenfalls sehr niedrige Ges-P-Ablaufkonzentrationen möglich sind. Die Filtergeschwindigkeit war in jedem Filterzyklus konstant, sie lag bei maximal 9 m/h.

In allen Filterbetten war die Einhaltung der niedrigen Ges-P-Ablaufkonzentrationen unmittelbar abhängig vom Rückhalt der Feststoffe, da diese Phosphor als Fällprodukt oder organisch gebunden enthalten. Bei Ges-P-Zulaufkonzentrationen von rd. 0,3 mg/L Ges-P blieben die Ablaufkonzentrationen während eines Filterzyklus konstant niedrig, die Filterlaufzeit war durch den Anstieg des Drucks im Überstand begrenzt. Dagegen stiegen die Ablaufkonzentrationen bei höheren Ges-P-Zulaufkonzentrationen von rd. 0,6 mg/L kontinuierlich an, da aufgrund der höheren Fällmitteldosierung mehr Feststoffe in den Ablauf getragen wurden. Aus diesem Grund war die Kenntnis der Feststoffverteilung innerhalb des Filterbetts von entscheidender Bedeutung. Mithilfe von Micheau-Diagrammen konnte gezeigt werden, dass sich die Feststoffverteilung in Abhängigkeit von der Dosierkonzentration des Fällmittels Eisen(III)chlorid unterschiedlich ausbildete. Bei niedrigen Konzentrationen von 0,6 mg/L Fe wurden die Feststoffe zu einem großen Anteil in der obersten Anthrazitschicht zurückgehalten. Bei höheren Zulaufkonzentrationen von etwa 1,9 mg/l Fe wurden sie in die Tiefe des Filterbetts verteilt. Im letzteren Fall wurde das Filterbett effektiver als Raumfilter ausgenutzt, jedoch kam es im Verlauf eines Filterzyklus mehr und mehr zu einem Austrag an Flocken in

den Ablauf des Filters. Die Zugabe an Fällmittel muss zwar ausreichend, sollte aber nicht höher als für die Fällung des ortho-Phosphats notwendig sein. Ein ansteigender Austrag an Flocken verringert die Filtereffizienz bezüglich des Feststoffrückhalts und gefährdet darüber hinaus die Einhaltung der geforderten Ges-P-Ablaufkonzentrationen.

In Versuchsphase Id) war es aufgrund des oben beschriebenen Feststoffaustrags notwendig, die Spülung entweder durch die Überschreitung des erlaubten Trübungswertes von 1,5 FNU im Filtrat oder (selten) durch Erreichen des Überlaufs auszulösen. Die Messung der Trübung bewährte sich als wichtige Information und als Limit für den Filterbetrieb. Zur Kontrolle des Überwachungswertes ist allerdings im Ablauf einer realen Filteranlage eine online-Messung des Ges-P-zwingend erforderlich.

Die Belastung des Filterbetts mit Feststoffen wirkt sich unmittelbar auf die Filterlaufzeit aus. Die in der vorliegenden Arbeit eingeführte spezifische AFS-Oberflächenbelastung in $[g/(h \cdot m^2)]$ berücksichtigt neben den AFS-Konzentrationen aus dem Ablauf der Nachklärung und der Filtergeschwindigkeit (bzw. dem Durchfluss) auch die AFS-Konzentrationen, die durch den Einsatz eines Fällmittels produziert werden. Sie stellt somit eine Fracht dar, die auf die Oberfläche des Filterbetts trifft. Ist sie bekannt, ist eine Abschätzung über die erwartbare Filterlaufzeit in verschiedenen Filterbetten möglich. Dies ist eine wesentliche Erweiterung zu der bisher üblichen alleinigen Angabe von Konzentrationen an AFS im Zulauf zur Filteranlage und kann zur Entscheidungsfindung bezüglich der zu wählenden Betriebsbedingungen herangezogen werden. Eine Ergänzung mit einer charakteristischen Kurve für ein etwas gröberes Material als GAK 8x14 ist für die Zukunft wünschenswert.

In den Filterbetten mit feiner GAK (8x30 mesh bzw. 8x14 mesh) zeigte sich, dass der Spülprozess stets durch eine Blockierung der Poren in der oberen Schicht ausgelöst wurde. Dadurch wurde das Filterbett nur eingeschränkt als Raumfilter ausgenutzt. Dies konnte auch durch eine höhere Dosierung von Eisen(III)chlorid nicht verbessert werden. Aufgrund des schnellen Druckanstiegs unterschritten die Filterlaufzeiten häufig den angestrebten Wert von 24 Stunden. Lediglich die sehr niedrigen AFS-Anlaufkonzentrationen von $<1,5 \text{ mg/L}$ sind als günstig zu bewerten. Die Korngröße von GAK 8x14mesh (1,4 – 2,36 mm) zeigte nur wenig längere Filterlaufzeiten als die GAK 8x30 mesh, was durch die im Nachhinein gemessene Korngrößenverteilung zu erklären ist. Diese lag entgegen ihrer Ausweisung bei 10x25 mesh (0,7 - 2,0 mm).

Im grobkörnigeren GAK 4x8 mesh/Sand-Filterbett wurden die Feststoffe sowohl in der obersten GAK- als auch in der darunter liegenden Sandschicht zurückgehalten. Diese Sandschicht war zur Vermeidung eines Feststoffaustrags in den Ablauf des Filters zwingend erforderlich.

10.2 Parallele Elimination von Phosphor und organischen Mikroschadstoffen in einem GAK-Filterbett

Für das kombinierte Verfahren waren folgende Fragen zentral:

- Können organische Mikroschadstoffe aus kommunalem Abwasser in Filterbetten aus granulierter Aktivkohle (GAK) bei gleichzeitigem Feststoffrückhalt eliminiert werden, und, falls ja, in welchem Umfang und unter welchen Randbedingungen?
- Lässt sich eine Beeinflussung der Adsorption von organischen Mikroschadstoffen durch die Porenbelegung mit Feststoffen im realen Filterbetrieb nachweisen?

In zwei GAK-Filterbetten wurde neben der Elimination von Gesamt-Phosphor auch die Elimination der organischen Mikroschadstoffe Amidotrizoesäure, Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol, Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol nachgewiesen. Allerdings war die Höhe der Elimination sehr unterschiedlich:

In einem Filterbett aus grober Aktivkohle (4x8 mesh) wurden vergleichsweise sehr niedrige Bettvolumina bis zum Erreichen definierter Durchbruchskriterien erreicht, was auf die geringe Leerbettkontaktzeit (EBCT) von nicht mehr als 7 Minuten und die schlechte Adsorptionskinetik zurückzuführen ist. Darüber hinaus war die Höhe der GAK-Schicht eingeschränkt, da ein Teil der Säule mit Sand gefüllt werden musste.

Die Elimination der sechs organischen Mikroschadstoffe in einem feinen GAK-Filterbett (8x14 mesh) zeigte wesentlich bessere Ergebnisse und kann im Vergleich mit anderen Untersuchungen anhand der erreichten Bettvolumina in jeweils mittlere Bereiche eingeordnet werden (s. Tabelle 30). Eine Beeinflussung der Adsorption durch die Belegung der Poren mit Feststoffen wurde auf Grundlage dieses Kriteriums nicht festgestellt.

Diese Aussage wird durch Konzentrationsprofile über die Höhe des Filterbetts bekräftigt: sie zeigen, dass die Abnahme der Konzentrationen für Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol, Diclofenac und Carbamazepin in der obersten Schicht, absolut gesehen, immer am höchsten war. In den darunter liegenden Schichten, in denen praktisch keine Feststoffe eingelagert waren, kann keine Beschleunigung der Elimination festgestellt werden. Die Adsorption von Mikroschadstoffen wurde offensichtlich in der obersten Schicht trotz einer sehr hohen Feststoffbeladung nicht beeinträchtigt (s. Abbildung 53).

Eine mögliche Verminderung der Adsorptionsgeschwindigkeit auf kleinskaliger, lokaler Ebene durch eine Anhaftung von Feststoffen an die Aktivkohlekörner kann zwar theoretisch erwartet werden, da die laminare Grenzschicht erhöht und damit die Ausgangskonzentration am Kornrand verringert wird. Diese Veränderung ließ sich aber vor dem Hintergrund anderer entscheidender Faktoren wie z.B. der Leerbettkontaktzeit (EBCT), den Eigenschaften der Aktivkohle und der zu adsorbierenden Stoffe sowie den hydraulischen Bedingungen im realen Betrieb nicht nachweisen. Zudem führt die Anlagerung von Feststoffen in den Poren lokal zu einer Erhöhung der Filtergeschwindigkeit. Dies wirkt wiederum der Reduzierung der Adsorptionsgeschwindigkeit entgegen.

Die verfahrensbedingt notwendigen Spülungen führen zu einer wiederkehrenden Durchmischung des Filterbetts und zur wiederkehrenden Neuausbildung der Konzentrationsgradienten. Dies wird durch den Verlauf der Konzentrationen im GAK 8x14 mesh-Filterbett über die Höhe des Filterbetts deutlich. Für die Stoffe Benzotriazol, 5-Methyl-1H-benzotriazol und

Diclofenac konnten die Konzentrationsprofile in ihrem Verlauf rechnerisch nachgebildet werden.

Mittels einer Sieblinie wurde eine Stratifikation des Filterbetts nachgewiesen. Trotzdem ist aufgrund des relativ hohen Ungleichmäßigkeitsfaktors der eingesetzten GAK ($u = 1,8$) von einer Verteilung beladener Körner bis in die unteren Schichten und umgekehrt auszugehen. Die Gefahr einer Desorption von organischen Mikroschadstoffen im Ablaufbereich des Filterbetts ist nicht auszuschließen, aber nach bisherigen Kenntnissen in der Praxis zu vernachlässigen (Corwin und Summers 2010; Reif et al. 2020).

10.3 Ausblick

Die Ergebnisse zur **Phosphorelimination im Flockungsfilter** zeigten, dass die Erzielung sehr niedriger Ablaufkonzentrationen grundsätzlich möglich ist. Die Ausnutzung des gesamten Filterbetts und möglichst lange Filterlaufzeiten stellen aber eine besondere Herausforderung dar. Sowohl eine schnelle Verblockung der oberen Schichten als auch ein Austrag selbst niedrigster Konzentrationen an Feststoffen in den Ablauf muss vermieden werden. Im letzteren Fall wird gleichzeitig Phosphor mit ausgetragen und die geforderte Ablaufkonzentration schnell überschritten. Eine Feststoffraumbeladung von 2 bis 3 $\text{kg}_{\text{AFS}}/(\text{m}^3_{\text{FB}} \cdot \text{FZ})$, wie sie im Arbeitsblatt DWA-A 203 (DWA 2019a) zur Dimensionierung empfohlen wird, kann deshalb möglicherweise gar nicht oder nur unter Etablierung einer sehr genau abgestimmten Betriebsweise erreicht werden. Will man nicht hohe Sicherheiten durch eine großzügige Dimensionierung in Kauf nehmen, muss insbesondere die Filterlaufzeit nicht zwingend auf $1x/d$ festgelegt, sondern über ein geeignetes Limit geregelt werden.

Nicht zuletzt ist eine anspruchsvolle Mess- und Regeltechnik für eine hohe Leistungsfähigkeit und Prozessstabilität erforderlich, mit:

- einer kontinuierlichen Ges-P-Messung im Ablauf des Filters, um Überschreitungen des Überwachungswertes zu verhindern
- einer kontinuierlichen Messung der organischen Mikroschadstoffe mittels einer SAK₂₅₄-Sonde im Ablauf des Filters
- einer frachtproportionalen Fällmitteldosierung über eine on-line-Messung des ortho-Phosphats und des Durchflusses im Zulauf zum Filter sowie eine optimale Anpassung an den Bedarf
- Trübungsmessungen in Zulauf und Ablauf zur Regelung und Überwachung der Feststoffbelastung und des –austrags, um die mögliche Filterlaufzeit auszuschöpfen

Optimierungspotenziale, die in der vorliegenden Untersuchung nicht getestet werden konnten, liegen in der Rückführung des Erstfiltrats in den Klärprozess, in einer höheren Ausführung des Überstandes, in der Wahl eines anderen Fäll-/Flockungsmittel evtl. in Kombination

mit einem polymeren Flockungsmittel. Dazu sollten systematische Testreihen mit unterschiedlichen Substanzen durchgeführt und das Verteilungsmuster der Feststoffe im Filterbett mit Micheau-Diagrammen dokumentiert werden.

Die **Kombination der Flockungsfiltration mit einer Elimination von organischen Mikroschadstoffen** konnte in einem GAK-Filter erfolgreich umgesetzt werden. Die Feststoffbelastung wirkt sich allerdings ohne Zweifel unmittelbar auf den Filterbetrieb aus. Ihre Höhe kann und muss deshalb im Vorfeld unbedingt ermittelt werden, und zwar nicht nur als Konzentrationsangabe für die AFS, sondern als eine Belastung, die die Filtergeschwindigkeit und die Fällmitteldosierung berücksichtigt. Mit dieser Kenntnis kann die zu erwartende Filterlaufzeit abgeschätzt werden.

Je nach gewünschten Zielvorgaben kann ein GAK-Filterbett in verschiedenen Varianten gestaltet werden. Nicht immer sind beide Prozesse, der Rückhalt von Feststoffen und Phosphor und die Adsorption der Mikroschadstoffe, optimal zu bedienen. Vielmehr muss abgewogen werden:

- Welche Feststoffbelastung, inklusive der durch Fällmittel produzierten Flocken, ist zu erwarten? Diese hängt neben der AFS-Konzentration im Ablauf der Nachklärung von der gewünschten Filtergeschwindigkeit und der benötigten Fällmitteldosierung ab und kann bei der Auslegung eines Filters berücksichtigt werden.
- Welche Filterlaufzeit soll mindestens eingehalten werden? Die in dieser Arbeit ermittelten charakteristischen Kurven für verschiedenen Filterbettmaterialien geben Filterlaufzeiten in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung an. Eine Ergänzung dieser Kurven, vor allem mit Material mittlerer Korngröße ist wünschenswert.
- Wie hoch soll die Eliminationsleistung für die organischen Mikroschadstoffe sein? Eine feinere Aktivkohle ermöglicht höhere Bettvolumina bis zur Unterschreitung eines definierten Eliminationsziels, führt aber zu geringeren Filterlaufzeiten wegen der schnelleren Verblockung durch Feststoffe (s.o.), während eine grobe Aktivkohle nur eine verminderte Adsorptionsleistung zulässt.

Eine Beeinträchtigung der Adsorption von organischen Mikroschadstoffen im Aktivkohlekor durch Feststoffe ist im realen Betrieb einer Filteranlage im Vergleich mit anderen Einflussfaktoren als gering einzuschätzen. Die in dieser Arbeit vorgelegten Konzentrationsprofile über die Höhe des Filterbetts unterstützen diese Annahme. In weiteren Untersuchungen sollte die Messung von Profilen verstärkt und eine höhere Datendichte erzeugt werden. Aus den hier vorgelegten Ergebnissen kann ein geeignetes Konzept abgeleitet werden.

11 Literaturverzeichnis

- Abegglen, C.; Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Hg. v. BAFU. Bundesamt für Umwelt. Bern.
- Ahmad, R.; Amirtarajah, A. (1998): Detachment of particles during biofilter backwashing. In: *American Water Works Association* 90 (12), S. 74–85.
- Alder, A. C.; Giger, W.; Schaffner, C. (1996): Phosphatersatzstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln. Beelzebuben oder akzeptierbare Chemikalien? In: EAWAG (Hg.): EAWAGnews. Dübendorf (42), S. 6–7.
- Altmann, J.; Rehfeld, D.; Träder, K.; Sperlich, A.; Jekel, M. (2016): Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal. In: *Water research* 92, S. 131–139.
- Altmann, J.; Zietzschmann, F.; Geiling, E.; Ruhl, A.; Sperlich, A.; Jekel, M. (2015): Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. In: *Chemosphere* 125, S. 198–204. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.061.
- Arge Spurenstoffe NRW (2013): Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren. Hg. v. Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW. Düsseldorf.
- Aschermann, G.; Zietzschmann, F.; Jekel, M. (2018): Influence of dissolved organic matter and activated carbon pore characteristics on organic micropollutant desorption. In: *Water research* 133, S. 123–131. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.015.
- Ateeq, F. (2016): Chemical Removal of Total Phosphorus from Wastewater to Low Levels and Its Analysis. Theses and Dissertations (Comprehensive). 1889. Wilfrid Laurier University. Online verfügbar unter <https://scholars.wlu.ca/etd>.
- Bache, D. H.; Gregory, R. (2010): Floccs and separation processes in drinking water treatment: a review. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* 59 (1), S. 16–30. DOI: 10.2166/aqua.2010.028.
- Bäcker, C. (2010): Spülbedingungen für Tiefenfilter und deren Auswirkungen auf die Erstfiltratqualität. Dissertation. Universität Duisburg-Essen. Maschinenbau.
- BAFU (2015): Erläuternder Bericht zur Änderung der Gewässerschutzverordnung. Hg. v. Bern Bundesamt für Umwelt.
- Baldauf, G.; Haist-Gude, B. (2013): Entwicklung einer Testmethode für Kornaktivkohlen mit Berücksichtigung der Adsorptionskinetik – Festlegung der Anforderungen an Wasserreinigungskohlen. DVGW.

- Barjenbruch, M. (1997): Leistungsfähigkeit und Kosten von Filtern in der kommunalen Abwasserreinigung. Dissertation. Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik, Hannover.
- Barjenbruch, M. (2007): Verfahren zur Abwasserfiltration – Grundlagen, Auslegung und Betriebserfahrungen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 79 (11), S. 1861–1870. DOI: 10.1002/cite.200700117.
- Barjenbruch, M.; Exner, E. (2009): Leitfaden zur Verminderung des Phosphoreintrags aus Kläranlagen. Hg. v. Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt.
- Baumann, P. (2016): Erhöhte Anforderungen an die Phosphatelimination auf Kläranlagen. In: *Wasser und Abfall* (5), S. 10–14.
- Benstöm, F.; Nahrstedt, A.; Böhler, M.; Knopp, G.; Montag, D.; Siegrist, H.; Pinnekamp, J. (2017): Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater-A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. In: *Chemosphere* 185, S. 105–118. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.118.
- Benstöm, F.; Nahrstedt, A.; Böhler, M.; Knopp, G.; Montag, M.; Siegrist, H.; Pinnekamp, J. (2016): Leistungsfähigkeit granulierter Aktivkohle zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus Abläufen kommunaler Kläranlagen. In: *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 63 (4), S. 276–289.
- Benstöm, F.; Stepkes, H.; Rolfs, T.; Montag, D.; Pinnekamp, J. (2014): Untersuchung einer bestehenden Filterstufe mit dem Einsatz von Aktivkohle zur Entfernung organischer Restverschmutzung auf der Kläranlage Düren-Merken. Abschlussbericht, gerichtet an das MKULNV.
- Benstöm, Frank (2017): Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. PhD-Thesis, Aachen. TH Aachen.
- Bever, Jürgen (Hg.) (2002): Weitergehende Abwasserreinigung. 4. Aufl. München: Oldenbourg Industrieverl.
- BGBI (2004): AbwasserV-Anhang 1.
- BGBI. I 2004 (1997): Verordnung über das Einleiten von Abwasser in Gewässer, Anhang 1.
- Biggs, B.J.F. (2000): Eutrophication of Streams and Rivers: Dissolved Nutrient-Chlorophyll Relationships for Benthic Algae. In: *Journal of the North American Benthological Society* 19 (1), S. 17–31.
- Bitterwolf, S.; Böhler, M.; Siegrist, H.; Joss, A. (2017): Elimination von Spurenstoffen durch granulierte Aktivkohle (GAK) Filtration: Grosstechnische Untersuchungen auf der ARA Furt-Bülach. Zwischenbericht. EAWAG.

- BMU/UBA (2019): Ergebnisse der Phase 2 des Stakeholder-Dialogs "Spurenstoffstrategie des Bundes" zur Umsetzung für die Reduktion von Spurenstoffeinträgen in die Gewässer. Ergebnispapier. Unter Mitarbeit von Hillenbrand, T., Tettenborn, F., Bloser, M. Hg. v. Bundesministerium für Umwelt und Umweltbundesamt.
- Böhler, M.; Joss, A.; McArdell, C.; Meier, A. (2020): Hinweise zur Planung und Auslegung von diskontinuierlich gespülten GAK-Filtern zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Konsenspapier zum Ergebnis eines Workshops mit Fachexperten aus der Schweiz und Deutschland, Eawag und VSA, Dübendorf. EAWAG.
- Böhler, M.; Siegrist, H. (2008): Möglichkeiten zur Optimierung der chemischen Phosphorfällung an hessischen Kläranlagen. Eawag, Schweiz. Dübendorf.
- Böhler, M.; Wittmer, M.; Heisele, A.; Wohlhauser, A.; Sahi, L.; v.Gunten, U. et al. (2012): Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut. EAWAG.
- Boller, M. (1993): Chemische Phosphorelimination. Nährstoffelimination in der biologischen Abwasserreinigung. VSA-Fortbildungskurs. EAWAG. Dübendorf.
- Boller, M.; Blaser, S. (1998): Particles under Stress. In: *Water science and technology* 37 (10), S. 9–29.
- Boller, M. A.; Kavanaugh, M. C. (1995): Particle characteristics and headloss increase in granular media filtration. In: *Water research* 29 (4), S. 1139–1149.
- Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E. (2017): Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Cham: Springer International Publishing.
- Bonvin, F.; Omlin, J.; Rutler, R.; Schweizer, W. B.; Alaimo, P. J.; Strathmann, T. J. et al. (2013): Direct Photolysis of Human Metabolites of the Antibiotic Sulfamethoxazole: Evidence for Abiotic Back-Transformation. In: *Environmental science & technology* 47 (13), S. 6746–6755. DOI: 10.1021/es303777k.
- Bornemann, Ch.; Alt, K., Böhm, F.; Hachenberg, M., Kolisch, G.; Nahrstedt, A.; Taudien, Y. (2015): Technische Erprobung des Aktivkohleeinsatzes zur Elimination von Spurenstoffen in Verbindung mit vorhandenen Filteranlagen "Filter AK+", Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV).
- Brand, S.; Schlüsener, M. P.; Albrecht, D.; Kunkel, U.; Strobel, C.; Grummt, T.; Ternes, T. A. (2018): Quartäre (Triphenyl-) Phosphoniumverbindungen - Verhalten in der Umwelt und Toxizität. In: *Vom Wasser* 166 (2), S. 49–53.
- Busch, W.; Schmidt, S.; Kühne, R.; Schulze, T.; Krauss, M.; Altenburger, R. (2016): Micropollutants in European rivers: A mode of action survey to support the development of effect-based tools for water monitoring. In: *Environmental toxicology and chemistry* 35 (8), S. 1887–1899. DOI: 10.1002/etc.3460.

- Çeçen, F.; Aktaş, Ö. (2012): Activated carbon for water and wastewater treatment. Integration of adsorption and biological treatment. Weinheim, Germany, Chichester: Wiley-VCH. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10577595>.
- Chaignon, V.; Lartiges, B. S.; El Samrani, A.; Mustin, C. (2002): Evolution of size distribution and transfer of mineral particles between flocs in activated sludges: an insight into floc exchange dynamics. In: *Water research* 36 (3), S. 676–684. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00266-4.
- Cook, D.; Newcombe, G.; Sztajn bok, P. (2001): The application of powdered activated carbon for mib and geosmin removal: predicting pac doses in four raw waters. In: *Water research* 35 (5), S. 1325–1333. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00363-8.
- Correll, D. L. (1999): Phosphorus: A Rate Limiting Nutrient in Surface Waters. In: *Poultry Science* (78), S. 674–682.
- Corwin, C.; Summers, R. (2010): Scaling Trace Organic Contaminant Adsorption Capacity by Granular Activated Carbon. In: *Environmental science & technology* 44 (14), S. 5403–5408. DOI: 10.1021/es9037462.
- Crittenden, J. C.; Trussel, R. R.; Hand, D. W.; Howe, K. J.; Tchobanoglous, G. (2012a): Water Treatment, Chapter 11: Granular Filtration. Principles and Design: John Wiley & Sons.
- Crittenden, J. C.; Trussel, R. R.; Hand, D. W.; Howe, K. J.; Tchobanoglous, G. (2012b): Water Treatment, Chapter 15: Adsorption. Principles and Design: John Wiley & Sons.
- Dammel, E. E.; Schroeder, E. D. (1991): Density of Activated Sludge Solids. In: *Wat. Res.* 25 (7).
- Destouni, G.; Fischer, I.; Prieto, C. (2017): Water quality and ecosystem management: Data-driven reality check of effects in streams and lakes. In: *Water Resour. Res.* 53 (8), S. 6395–6406. DOI: 10.1002/2016WR019954.
- DIN 18123: Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Korngrößenverteilung. 2011. Berlin: Beuth.
- DIN EN ISO 7027: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Trübung - Teil 1: Quantitative Verfahren. 2016. Berlin: Beuth.
- DVGW (1987): W 217 - Flockung in der Wasseraufbereitung, Teil 1: Grundlagen. Arbeitsblatt 1987. Hg. v. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. DVGW (W217).
- DVGW (1998): W 218, Flockung in der Wasseraufbereitung; Teil 2: Flockungstestverfahren. Arbeitsblatt 11/1998. Hg. v. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.

- DVGW (2011): W 239, Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle. Arbeitsblatt 03/2011. Hg. v. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
- DVGW (2015): W 213-2 (A), Filtrationsverfahren zur Partikelentfernung; Teil 2: Beurteilung und Anwendung von gekörnten Filtermaterialien. Arbeitsblatt 09/2015. Hg. v. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
- DVGW (2021): W 217 - Einsatz von Flockung in der Wasseraufbereitung. Arbeitsblatt 5/2021. Hg. v. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. DVGW (W217).
- DVWK (1993): Aussagekraft von Gewässergüteparametern in Fließgewässern. Teil I: Allgemeine Kenngrößen, Nährstoffe, Spurenstoffe und anorganische Schadstoffe, Biologische Kenngrößen. Hamburg, Berlin: Parey (DVWK-Merkblätter zur Wasserwirtschaft, 227).
- DWA (2009): Erfahrungen zum Betrieb von Abwasserfilteranlagen. Hg. v. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. Hennef.
- DWA (2011): Arbeitsblatt DWA-A 202: Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. Hg. v. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. Hennef.
- DWA (2016): Arbeitsblatt DWA-A 131: Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Hg. v. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. Hennef.
- DWA (2019a): Abwasserfiltration durch Raumfilter nach biologischer Reinigung. Hg. v. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. Hennef.
- DWA (2019b): Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung – Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte –. Themenband. Hg. v. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. Hennef (T1/2019).
- DWA (2022): 33. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen. Hg. v. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. Hennef.
- Edzwald, J. K. (Editor) (2011): *Water Quality & Treatment. A Handbook on Drinking Water. Sixth Edition.* New York Chicago: McGrawHill.
- Eikelboom, D. H.; van Buijsen, H. J. J. (1999): *Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung.* 4. Aufl. München: Hirthammer.
- Emelko, M.; Huck, P.; Coffey, B.; Smith, E. (2006): Effects of Media, Backwash, and Temperature on Full-Scale Biological Filtration. In: *Journal - American Water Works Association* 98 (12), S. 61–73. DOI: 10.1002/j.1551-8833.2006.tb07824.x.

- Erben, V. (2010): 20 Jahre Flockungsfiltration beim Wupperverband - Auf dem Weg von der Phosphor- zur Mikroschadstoffelimination. Aachen (Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, Nr. 220).
- European Commission (1991): (941/676/EWG). Nitratrichtlinie.
- European Commission (2000): EU Water Framework Directive 2000/60/EC. WFD. Online verfügbar unter https://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html.
- Evers GmbH (2014): Everzit N. Hydraulische Parameter. Hg. v. Evers GmbH & Co. KG. Rheine (Technisches Datenblatt, TI 046-08/2014).
- Falás, P.; Wick, A.; Castronovo, S.; Habermacher, J.; Ternes, T. A.; Joss, A. (2016): Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. In: *Water research* 95, S. 240–249. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.009.
- Firk, W. (1989): Die Flockungsfiltration als Endstufe der Abwasserreinigung. Vortrag zum ATV-Seminar „Phosphatelimination“. Essen, 1989.
- Fitzpatrick, C. S. (1993): Observations of Particle Detachment during Filter Backwashing. In: *Water science and technology* 27 (10), S. 213–221.
- Flemming, H.-C.; Wingender, J. (2010): The biofilm matrix. In: *Nature reviews. Microbiology* 8 (9), S. 623–633. DOI: 10.1038/nrmicro2415.
- François, R. J.; van Haute, A. A. (1985): Structure of Hydroxide Floccs. In: *Water research* 19 (10), S. 1249–1254.
- Frank, J.; Ruhl, A.S; Jekel, M. (2015): Impacts of backwashing on granular activated carbon filters for advanced wastewater treatment. In: *Water research* 87, S. 166–174. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.020.
- Fundneider, T. (2020): Filtration und Aktivkohleadsorption zur weitergehenden Aufbereitung von kommunalem Abwasser – Phosphor- und Spurenstoffentfernung –. Technische Universität Darmstadt. Fachbereich Bau- und Umweltingenieurwesen.
- Fundneider, T.; Matthies, L.; Breunig, A.; Lackner, S. (2019): Spurenstoffreduktion mittels granulierter Aktivkohle - Prozess- und Überwachungsparameter. In: *gwf Wasser/Abwasser* 2019 (2), S. 73–85.
- Gebel, M.; Bürger, S.; Halbfaß, S.; Uhlig, M. (2016): Modellgestützte Ermittlung der Nährstoffeinträge in sächsische Gewässer - status quo und Ausblick bis 2027. Unter Mitarbeit von M. Gebel, S. Bürger, S. Halbfaß und M. Uhlig. Hg. v. Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie. Dresden. Online verfügbar unter <https://publikationen.sachsen.de/bdb/>.
- Göbel, A.; Mc Ardell, C. S.; Joss, A.; Siegrist, H.; Giger, W. (2007): Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. In: *The*

- Science of the total environment* 372 (2-3), S. 361–371. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.07.039.
- Götz, C.; Otto, J.; Singer, H. (2015): Überprüfung des Reinigungseffekts. Auswahl geeigneter organischer Spurenstoffe. In: *Aqua & Gas* 95 (2), S. 34–40. Online verfügbar unter <https://www.dora.lib4ri.ch/eawag/islandora/object/eawag%3A8045/datasetstream/PDF/view>.
- Graese, S.; Snoeyink, V.; Lee, R. (1987): Granular Activated Carbon Filter-Adsorber Systems. In: *Journal - American Water Works Association* 79 (12), S. 64–74. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1987.tb02961.x.
- Grizzetti, B.; Pistocchi, A.; Liqueste, C.; Udias, A.; Bouraoui, F.; van de Bund, W. (2017): Human pressures and ecological status of European rivers. In: *Scientific reports* 7 (1), S. 205. DOI: 10.1038/s41598-017-00324-3.
- Gujer, W. (2007): Siedlungswasserwirtschaft. 3. Aufl. Berlin/Heidelberg New York: Springer Verlag.
- Happel, O.; Armbruster, D.; Rott, E.; Minke, R.; Gast, M. (2018): Phosphonate in der aquatischen Umwelt. In: *Vom Wasser* 116, 2018 (2), S. 53–56.
- Heidecke, D.; Hirt, U.; Kreins, P.; Kuhr, P.; Kunkel, R.; Mahnkopf, J. et al. (2014): Entwicklung eines Instrumentes für ein flussgebietsweites Nährstoffmanagement in der Flussgebietseinheit Weser. AGRUM-Weser.
- Herrling, M.; Weisbrodt, J.; Kirkland, C.; Williamson, N.; Lackner, S.; Codd, S. et al. (2017): NMR investigation of water diffusion in different biofilm structures. In: *Biotechnology and bioengineering*, S. 2857–2867. DOI: 10.1002/bit.26392.
- Hibbeln, K. (1982): Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung durch Abwasserfiltration mit Flockungsmittelzugabe - Flockungsfiltration- (Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, 55).
- Hilton, John; O'Hare, Matthew; Bowes, Michael J.; Jones, J. Iwan (2006): How green is my river? A new paradigm of eutrophication in rivers. In: *The Science of the total environment* 365 (1-3), S. 66–83. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.02.055.
- HMUKLV (2015a): Bewirtschaftungsplan 2015-2021. Hg. v. Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.
- HMUKLV (2015b): Maßnahmenprogramm 2015-2021. Hg. v. Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz b) (ISBN 978-3-89274-380-4). Online verfügbar unter <http://flussgebiete.hessen.de/information/massnahmenprogramm-2015-2021/>.
- HMUKLV (2018): Spurenstoffstrategie Hessisches Ried. Hg. v. Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.

- Hofmann, Thilo (2004): Kolloide: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. In: *Chemie in unserer Zeit* 38 (1), S. 24–35. DOI: 10.1002/ciuz.200400294.
- Holsten, B.; Pfannerstill, M.; Trepel, M. (2016): Phosphor in der Landschaft - Management eines begrenzt verfügbaren Nährstoffes. CAU. Online verfügbar unter https://www.eco-systems.uni-kiel.de/en/pdf/phosphor_in_der_landschaft_download.pdf.
- Hong, S.; Summers, R. S. (2006): Effect of backwashing on activated carbon adsorption using plug flow pore size diffusion model. In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 23 (1), S. 57–62.
- Huber, S.; Balz, A.; Abert, M.; Pronk, W. (2011): Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography--organic carbon detection--organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). In: *Water research* 45 (2), S. 879–885. DOI: 10.1016/j.watres.2010.09.023.
- Hydrotechnik (2022): Filtermaterial - Mehrschichtenfiltration. Hg. v. Lauenhagen Hydro-technik. Online verfügbar unter <http://www.hydrotechnik.org/html/filterkohle.html>, abgerufen am 1.4.2022.
- IUPAC (1985): Reporting Physiosorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.
- Ives, K. J. (2002): Filtration progress – more questions arising with fewer answers. In: *Water science and technology* 2 (1), S. 213–222.
- Jarvie, M.; Hand, D.; Bhuvendralingam, S.; Crittenden, J.; Hokanson, D. (2005): Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter. In: *Water research* 39 (11), S. 2407–2421. DOI: 10.1016/j.watres.2005.04.023.
- Jekel, M.; Altmann, J.; Ruhl, A.S; Sperlich, A.; Schaller, J.; Gnirß, R. et al. (2016): Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken. Hg. v. Jekel, M., Ruhl, A.S. Technische Universität Berlin. Online verfügbar unter ISBN 978-3-7983-2806-8.
- Jekel, M.; Dott, A. (2013): Leitfaden: Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf. Ergebnisse des Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“.
- Kårelid, V.; Larsson, G.; Björleinius, B. (2017): Pilot-scale removal of pharmaceuticals in municipal wastewater: Comparison of granular and powdered activated carbon treatment at three wastewater treatment plants. In: *Journal of environmental management* 193, S. 491–502. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.02.042.
- Kaya, Y. (2017): Untersuchungen an einer Filtersäule zur Phosphorelimination unter besonderer Berücksichtigung der Betriebsoptimierung. Masterarbeit. Universität Kassel, Kassel.

- Keller, S.; Gnirß, R.; Sperlich, A.; Bartholomäus, C. (2019): Nachrüstung aller Berliner Klärwerke mit einer Filtration zur weitergehenden P-Entfernung. Nachrüstung aller Berliner Klärwerke mit der 4. Reinigungsstufe. Veranstaltung WRRL Review. Berliner Wasserbetriebe, 22.03.2019.
- Keller, S.; Sperlich, A.; Gnirss, R. (2017): Phosphor in der Abwasserbehandlung Berliner Wasserbetriebe. Fachgespräch Phosphor, 17.05.2017.
- Kennedy, A. M.; Reinert, A. M.; Knappe, D. R.; Ferrer, I. (2015): Full- and pilot-scale GAC adsorption of organic micropollutants. In: *Water research* 68, S. 238–248. DOI: 10.1016/j.watres.2014.10.010.
- Kim, J.; Lawler, D. F. (2012): The influence of hydraulic loads on depth filtration. In: *Water research* 46 (2), S. 433–441. DOI: 10.1016/j.watres.2011.10.059.
- Kim, J.; Tobiasson, J. E. (2004): Particles in filter effluent: the roles of deposition and detachment. In: *Environmental science & technology* 38 (22), S. 6132–6138. DOI: 10.1021/es0352698.
- Knopp, G.; Yang, F.; Cornel, P. (2013): Untersuchungen zur weitergehenden Entfernung von Spurenstoffen auf der Kläranlage des Abwasserverbandes Langen/Egelsbach/Erzhausen. IWAR Darmstadt. Online verfügbar unter <https://www.abwasserlee.de/wp-content/uploads/2019/01/AVLEE-Abschlussbericht.pdf>.
- KomS BW (2017a): Spurenstoffentnahme auf der Kläranlage Westerheim. Hg. v. Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg.
- KomS BW (2017b): Zusammenstellung Spurenstofflisten. Hg. v. Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg.
- KomS.NRW (2016): Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. 2. Aufl. Hg. v. Arge Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW.
- Koppe, P.; Stozek, A. (1999): Kommunales Abwasser. Seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktionen im Reinigungsprozeß einschließlich Klärschlämme. 4. Aufl. Essen: Vulkan-Verl.
- Kramer, J. F.; Menkveld, H. W.; Bechger, M.; Cunliffe, T.; van Nieuwenhuijzen, A. F. (2017): 1-STEP® FILTER: The Solution for Cost-effective Removal of Phosphorus and other Priority Chemicals from WWTP Effluent. EWWM. 11th European Waste Water Management Conference, Leeds, UK, 03.10.2017.
- Kreutzinger, N.; Haslinger, J.; Kornfeind, L.; Schaar, H.; Saracevic, E.; Winkelbauer, A. (2015): KOMOZAK Endbericht Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe. Hg. v. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft. Wien.

- KRONOS ecochem (2012): Phosphateliminierung mit Eisensalzen. Technische Information 3.01. Hg. v. KRONOS International. Leverkusen.
- Kuhlmann, B.; Skark, C.; Zullei-Seibert, N. (2010): Definition und Bewertung von trinkwasserrelevanten Chemikalien im Rahmen der REACH-Verordnung und Empfehlungen zum Screening nach potentiell kritischen Substanzen. Institut für Wasserforschung. Schwerte.
- Kümmerer, K. (1998): Vorkommen von Arzneimitteln in der Umwelt – was ist zu tun? Fachtagung in: Arzneimittel in Gewässern, Risiko für Mensch, Tier und Umwelt? Hessische Landesanstalt für Umwelt. Wiesbaden, 1998.
- Kümmerer, K. (2003): Eintrag von Antibiotika in die aquatische Umwelt: Prüfung der biologischen Abbaubarkeit ausgewählter Antibiotika, ihr Vorkommen im Abwasser und ihr möglicher Einfluss auf die Reinigungsleistung kommunaler Kläranlagen - Identifizierung von Risikofeldern. F&E-Vorhaben 298 63 722. Freiburg.
- Kümmerer, K. (2010): Neuartige Spurenstoffe im Wasser. In: *Hydrologie und Wasserwirtschaft* 54 (6), S. 349–359.
- Kuśnierz, M.; Wiercik, P. (2016): Analysis of particle size and fractal dimensions of suspensions contained in raw sewage, treated sewage and activated sludge. In: *Archives of Environmental Protection* 42 (3), S. 67–76. DOI: 10.1515/aep-2016-0031.
- Langenbach, K.; Möhring, K. (2017): Flockungsfiltration am Beispiel der Kläranlage Friedrichshafen. 45. Abwassertechnisches Seminar. TU München, 2017.
- LAWA (2016): Mikroschadstoffe in Gewässern. Hg. v. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. Magdeburg.
- LAWA (2018): Umsetzungsstand der Maßnahmen nach -Wasserrahmenrichtlinie – Zwischenbilanz 2018. Hg. v. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. Erfurt.
- Liang, C.-H.; Chiang, P.-C.; Chang, E-E (2007): Modeling the behaviors of adsorption and biodegradation in biological activated carbon filters. In: *Water research* 41 (15), S. 3241–3250. DOI: 10.1016/j.watres.2007.05.024.
- Loos, R.; Carvalho, R.; Antonio, D.; Locoro, G.; Tavazzi, S.; Paracchini, B. et al. (2013): EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. In: *Water research* 47 (17), S. 6475–6487.
- Ludwig, A. (2001): Das Nährstoffelement Phosphor in limnischen Sedimenten verschiedener Herkunft: Konzentration und Bindungsformen. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Macintosh, K. A.; Jason, C.; Daren, M., Connolly, J.; Archilla, J.; Pícon, J.; McAleenan, P. et al. (2019): Phosphorus from Wastewater: Novel Technologies for Advanced Treatment and Re-use. Environmental Protection Agency. Wexford, Ireland (Report No. 289).

- Maher, C.; Neethling, J. B.; Murthy, S; Pagilla, K. (2015): Kinetics and capacities of phosphorus sorption to tertiary stage wastewater alum solids, and process implications for achieving low-level phosphorus effluents. In: *Water research* 85, S. 226–234. DOI: 10.1016/j.watres.2015.08.025.
- Mailler, R.; Gasperi, J.; Coquet, Y.; Derome, C.; Buleté, A.; Vulliet, E. et al. (2016): Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (1), S. 1102–1109. DOI: 10.1016/j.jece.2016.01.018.
- Maizel, A.; Remucal, C. (2017): The effect of advanced secondary municipal wastewater treatment on the molecular composition of dissolved organic matter. In: *Water research* 122, S. 42–52. DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.055.
- Margot, J.; Rossi, L.; Barry, D. A.; Holliger, C. (2015): A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. In: *WIREs Water* 2 (5), S. 457–487. DOI: 10.1002/wat2.1090.
- Matilainen, A.; Vieno, N.; Tuhkanen, T. (2006): Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal. In: *Environment international* 32 (3), S. 324–331. DOI: 10.1016/j.envint.2005.06.003.
- Mayer, V. (1980): Suspensaentnahme aus biologisch gereinigtem Abwasser im aufwärts durchströmten Schnellsandfilter. Dissertation. Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft, München.
- McGechan, M. B. (2002): Transport of Particulate and Colloid-sorbed Contaminants through Soil, Part 2: Trapping Processes and Soil Pore Geometry. In: *Biosystems Engineering* 83 (4), S. 387–395. DOI: 10.1006/bioe.2002.0136.
- Meinel, F.; Ruhl, A. S.; Sperlich, A.; Zietzschmann, F.; Jekel, M. (2015): Pilot-Scale Investigation of Micropollutant Removal with Granular and Powdered Activated Carbon. In: *Water Air Soil Pollut* 226 (1), S. 1. DOI: 10.1007/s11270-014-2260-y.
- Metzger, J.; Kuch, B.; Schneider, C. (2003): Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt. Abschlussbericht. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart.
- Metzger, S.; Rößler, A.; Kapp, H. (2011): Optimierung der Pulveraktivkohleabtrennung durch Filtration als Grundlage zur Anlagendimensionierung. Erweiterung kommunaler Kläranlagen durch eine adsorptive Stufe zur Eliminaton organischer Spurenstoffe. Hochschule Biberach, Institut für GEO und UMWELT.
- Miehe, U. (2010): Wirksamkeit technischer Barrieren zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen - Kläranlagen und Raumfilter -. Ph.D. Thesis. Technische Universität Berlin. Online verfügbar unter <http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2010/2777/>.

- Mischke, U.; Venohr, M.; Behrendt, H. (2011): Using Phytoplankton to Assess the Trophic Status of German Rivers. In: *International Review of Hydrobiology* 96 (5), S. 578–598. DOI: 10.1002/iroh.201111304.
- MUEEF (2019): Maßnahmen im kommunalen Abwasserbereich zur Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie; Reduzierung der Phosphoreinträge aus Kläranlagen. Ministerium für Umwelt, Energie, Ernährung und Forsten Rheinland-Pfalz. Mainz.
- Muñoz-Martín, M. Á.; Martínez-Rosell, A.; Perona, E.; Fernández-Piñas, F.; Mateo, P. (2014): Monitoring bioavailable phosphorus in lotic systems: a polyphasic approach based on cyanobacteria. In: *The Science of the total environment* 475, S. 158–168. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.076.
- Mutl, S.; Polasek, P.; Pivokonsky, M.; Kloucek, O. (2006): The influence of G and T on the course of aggregation in treatment of medium polluted surface water. In: *Water Supply* 6 (1), S. 39–48. DOI: 10.2166/ws.2006.006.
- Nahrstedt, A.; Rohn, A. (2016): Mikroschadstoffelimination mittels granulierter Aktivkohle um Ablauf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen. Kurzbericht. IWW. Mülheim/Ruhr.
- Nakamura, K.; Nakamura, J.; Matsumoto, K. (2019): Filtration and backwashing behaviors of the deep bed filtration using long length poly-propylene fiber filter media. In: *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 94, S. 31–36. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.01.011.
- Ncube, P.; Pidou, M.; Jarvis, P. (2018): The impact of filter bed depth and solids loading using a multimedia filter. In: *Separation Science and Technology* 53 (14), S. 2249–2258.
- Ncube, P.; Pidou, M.; Stephenson, T.; Jefferson, B.; Jarvis, P. (2016): The effect of high hydraulic loading rate on the removal efficiency of a quadruple media filter for tertiary wastewater treatment. In: *Water research* 107, S. 102–112. DOI: 10.1016/j.watres.2016.10.060.
- Newcombe, G.; Morrison, J.; Hepplewhite, C.; Knappe D.R. (2002): Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon II. Competitive effects. In: *Carbon* 40, S. 2147–2156.
- NLM: ChemIDplus. Hg. v. U.S. National Library of Health. Online verfügbar unter <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/>.
- Oehlmann, M.; Czychi, C. (2019): Möglichkeiten einer verursachergerechten Finanzierung von Maßnahmen zur Reduktion von Spurenstoffen. Gutachten für den Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e. V. Mülheim an der Ruhr.
- OGewV (2011): Oberflächengewässerverordnung (BGBl. I S. 1373).

- Paredes, L.; Alfonsin, C.; Allegue, T.; Omil, F.; Carballa, M. (2018): Integrating granular activated carbon in the post-treatment of membrane and settler effluents to improve organic micropollutants removal. In: *Chemical Engineering Journal* 345, S. 79–86. DOI: 10.1016/j.cej.2018.03.120.
- Pelekani, C.; Snoeyink, V. L. (2000): Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. In: *Carbon* 38, S. 1423–1436.
- Piai, L.; Dykstra, J. E.; Adishakti, M. G.; Blokland, M.; Langenhoff, A.; van der Wal, A. (2019): Diffusion of hydrophilic organic micropollutants in granular activated carbon with different pore sizes. In: *Water research* 162, S. 518–527. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.012.
- Pinnekamp, J.; Kölling, V. (Hg.) (2010): 43. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft "Perspektiven und Risiken". 17. bis 19. März 2010. Technische Hochschule Aachen; Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. Aachen (Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, 220).
- Poikane, S.; Kelly, M. G.; Salas Herrero, F.; Pitt, J.-A.; Jarvie, H. P.; Claussen, U et al. (2019): Nutrient criteria for surface waters under the European Water Framework Directive: Current state-of-the-art, challenges and future outlook. In: *The Science of the total environment* 695, S. 1–14. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133888.
- Pota, A. A.; Mathews, A. P. (1999): Effects of particle stratification on fixed bed adsorber performance. In: *Journal of Environmental Engineering* (8), S. 705–711.
- Ptacnik, R.; Andersen, T.; Tamminen, T. (2010): Performance of the Redfield Ratio and a Family of Nutrient Limitation Indicators as Thresholds for Phytoplankton N vs. P Limitation. In: *Ecosystems* 13 (8), S. 1201–1214. DOI: 10.1007/s10021-010-9380-z.
- Püttmann, W.; Keil, F.; Oehlmann, J.; Schulte-Oehlmann, U. (2008): Wassertechnische Strategien zur Reduzierung der Trinkwasserbelastung durch Arzneimittelwirkstoffe. In: *Environ Sci Eur* 20 (3), S. 209–226. DOI: 10.1007/s12302-008-0010-8.
- Ranzinger, Florian (2021): MRI an porösen Medien. Dissertation, in Arbeit. KIT, Karlsruhe.
- Rattier, M.; Reungoat, J.; Gernjak, W.; Keller, J. (2012): Organic Micropollutant Removal by Biological Activated Carbon Filtration: A Review. Urban Water Security Research Alliance (Technical Report, 53). Online verfügbar unter ISSN 1836-5566.
- Rebhun, M. (1984): Contact flocculation-filtration of humic substances. In: *Water research* 18 (8), S. 963–970. DOI: 10.1016/0043-1354(84)90246-X.
- Redfield., A. C.; Ketchum, B. H.; Richards, F. A. (1963): The Influence of organisms on the composition of sea-water. New York: Interscience Publishers (The sea, 2).

- Reif, D.; Saracevic, E.; Šabić Runjavec, M.; Haslinger, J.; Schaar, H.; Kreuzinger, N. (2020): Desorption of Organic Micropollutants from Loaded Granular Activated Carbon. In: *Water* 12 (10), S. 2754. DOI: 10.3390/w12102754.
- Reißig, Frank; Theilen, Ulf (2011): Arbeitshilfe zur Verminderung der Phosphoremissionen aus kommunalen Kläranlagen. Hg. v. Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.
- Reungoat, J.; Escher, B. I.; Macova, M.; Argaud, F. X.; Gernjak, W.; Keller, J. (2012): Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. In: *Water research* 46 (3), S. 863–872. DOI: 10.1016/j.watres.2011.11.064.
- Richardson, S. D.; Ternes, T. A. (2018): Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. In: *Analytical chemistry* 90 (1), S. 398–428. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04577.
- Rode, M.; Grau, T.; Völker, J. (2017): Vorstudie: Nährstoffbilanzierungsmodell in der FGG Elbe. Abschlussbericht. Hg. v. Helmholtz Zentrum für Umweltforschung. UFZ. Magdeburg.
- Rödel, S. (2019): Entscheidungsunterstützungskonzept zur Bewertung von Verfahren zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen. Dissertation. Universität der Bundeswehr München, München. Fakultät für Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften.
- Rodriguez-Narvaez, O. M.; Peralta-Hernandez, J. M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E. R. (2017): Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. In: *Chemical Engineering Journal* 323, S. 361–380. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.106.
- Rogowska, J.; Cieszyńska-Semenowicz, M.; Ratajczyk, W.; Wolska, L. (2020): Micropollutants in treated wastewater. In: *Ambio* 49 (2), S. 487–503. DOI: 10.1007/s13280-019-01219-5.
- Rott, E. (2019): Verhalten und Verbleib von Phosphonaten als Teil der gelösten organischen Phosphorfraktion. 32. Karlsruher Flockungstage. KIT. Karlsruhe, 2019.
- Rott, E.; Minke, R.; Steinmetz, H. (2016): Phosphonate als Bestandteil der gelösten organischen und partikulären Phosphorfraktion in Kläranlagen. In: *Wasser und Abfall* (5), S. 21–27.
- Rott, E.; Steinmetz, H.; Metzger, J. W. (2018): Organophosphonates: A review on environmental relevance, biodegradability and removal in wastewater treatment plants. In: *The Science of the total environment* 615, S. 1176–1191. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.223.
- Sbardella, L.; Comas, J.; Fenu, Alessio; R., Ignasi, R.; Weemaes, M. (2018): Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from

- treated wastewater. In: *The Science of the total environment* 636, S. 519–529. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.214.
- SBF Wasser und Umwelt (2015): Produktspezifikation Filteranthrazit N. Hg. v. SBF Wasser und Umwelt, Hamburg.
- Scherrenberg, S. M.; te Kloeze, A. M.; Janssen, A. N.; van Nieuwenhuijzen, A. F.; Menkveld, H. W. H.; Bechger, M.; van der Graaf, J. H. J. M. (2010): Advanced treatment of WWTP effluent with filtration leading to a pretreatment technique for membrane filtration. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 62 (9), S. 2083–2089. DOI: 10.2166/wst.2010.470.
- Schindler, D. W.; Carpenter, S. R.; Chapra, S. C.; Hecky, R. E.; Orihel, D. M. (2016): Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication is a Success. In: *Environmental science & technology* 50 (17), S. 8923–8929. DOI: 10.1021/acs.est.6b02204.
- Schölzel, S. (2021): SOLIDUS - Bemessung von GAK-Filtern. Dimensionierung großtechnischer granulierter Sktivkohlefilter durch Ermittlung der erzielbaren Feststoffbeladung und Filtrationsintervalle. Abschluss Symposium SOLIDUS. RWTH Aachen; Hydro Ingenieure; atd, 02.09.2021.
- Seel, Peter (2016): Der Weg zum Maßnahmenprogramm. HLNUG, 13.07.2016.
- Seel, Peter (2019): Programm zur Reduzierung der Phosphoreinträge in hessische Fließgewässer - Hintergründe und Ergebnisse. Landesverbandstagung Nord. DWA, 2019.
- Shannon, M.; Ullman, J. (2016): Removal of Phosphorus, BOD, and Pharmaceuticals by Rapid Rate Sand Filtration and Ultrafiltration Systems. In: *J. Environ. Eng.* 142 (11), S. 1–6. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001137.
- Shen, J.; Ni, R. (2017): Experimental investigation of clogging dynamics in homogeneous porous medium. In: *Water Resour. Res.* 53 (3), S. 1879–1890. DOI: 10.1002/2016WR019421.
- Shpirt, E. A.; Alben, K. T. (1986): Changes in Particle Size Distributions on a Fixed Bed of Granular Activated Carbon. In: *Water science and technology* 18 (1), S. 31–42.
- Sipma, J.; Osuna, Begoña; Collado, N.; Monclús, H.; Ferrero, G.; Comas, J.; Rodriguez-Roda, I. (2010): Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. In: *Desalination* 250 (2), S. 653–659. DOI: 10.1016/j.desal.2009.06.073.
- Smith, V. (2016): Effects of eutrophication on maximum algal biomass in lake and river ecosystems. In: *IW* 6 (2), S. 147–154. DOI: 10.5268/IW-6.2.937.
- Sontheimer, H.; Frick, B.; Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C.; Zimmer, G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung: Eigenverlag.

- Stumm, W.; Hahn, W. (1967): Kinetik der Flockung. Karlsruhe (Veröffentlichungen Wasserchemie, 3).
- Stumm, W.; Sigg, L. (1979): Kolloidchemische Grundlagen der Phosphor-Elimination in Fällung, Flockung und Filtration,. In: *Zeitschr. Wasser-, Abwasserforschung* 12.
- Taudien, Y.; Kolisch, G.; Bornemann, C.; Nahrstedt, A. (2020): Langzeiterfahrungen zum Einsatz von GAK-Filtern bei der Spurenstoffelimination. In: *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 67 (11), S. 858–867.
- Telgmann, U.; Horn, H.; Morgenroth, E. (2004): Influence of growth history on sloughing and erosion from biofilms. In: *Water research* 38 (17), S. 3671–3684. Online verfügbar unter doi: 10.1016/j.watres.2004.05.020.
- Tetzlaff, B.; Ta, P. (2020): Modellierung des Phosphor-Eintrags aus diffusen und punktuellen Quellen in die Oberflächengewässer Hessens. Hg. v. Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie.
- Thornton, C. (2017): ESPP input to the EU consultation on the Water Framework Directive. Hg. v. European Sustainable Phosphorus Platform. European Commission.
- Torresi, E.; Polesel, F.; Bester, K.; Christensson, M.; Smets, B. F.; Trapp, S. et al. (2017): Diffusion and sorption of organic micropollutants in biofilms with varying thicknesses. In: *Water research* 123, S. 388–400. DOI: 10.1016/j.watres.2017.06.027.
- Tränckner, J.; Koegst, T.; Cramer, M.; Gießler, M.; Richter, B.; Müther, F. (2016): Phosphor-Elimination in Kläranlagen bis 10.000 Einwohnerwerte in Mecklenburg-Vorpommern. Abschlussbericht. Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät. Rostock.
- TU Delft (2021): Granular Filtration. Drinking Water Treatment - 04. TU Delft (Open courseware). Online verfügbar unter <https://ocw.tudelft.nl/courses/drinking-water-treatment-1/subjects/4-granular-filtration/>.
- UBA (2011): Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau.
- UBA (2015): Water Framework Directive. The status of German waters 2015. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau.
- UBA (2017): Gewässer in Deutschland: -Zustand und Bewertung. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau.
- UBA (2018): Empfehlungen zur Reduzierung von Mikroverunreinigungen in den Gewässern. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau.
- UBA (2020): Stickstoff- und Phosphoreinträge aus Punktquellen und diffusen Quellen in die Oberflächengewässer in Deutschland. Hg. v. UBA.
- UBA (2021): Reform des Abwasserabgabengesetzes - mögliche Aufkommens- und Zahllasteffekte. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau.

- Url, M.; Hiller, C.; Schuhen, K. (2016): Detektion von organischen Spurenstoffen in kommunalen Kläranlagen. Ermittlung eines Scoring-Modells zur Gegenüberstellung der technischen Möglichkeiten. In: *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 63 (2), S. 121–123.
- van den Berg, L.; van Loosdrecht, M.C.M.; Kreuk, M. de (2021): How to measure diffusion coefficients in biofilms: A critical analysis. In: *Biotechnology and bioengineering* 118 (3), S. 1273–1285. DOI: 10.1002/bit.27650.
- van Leerdam, J.; Hogenboom, A.; van der Kooi, M.; Voogt, P.de (2009): Determination of polar 1H-benzotriazoles and benzothiazoles in water by solid-phase extraction and liquid chromatography. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 282 (3), S. 99–107. DOI: 10.1016/j.ijms.2009.02.018.
- Velten, S.; Knappe, D.R.; Traber, J.; Kaiser, H.-P.; Gunten, U. von; Boller, M.; Meylan, S. (2011): Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. In: *Water research* 45 (13), S. 3951–3959. DOI: 10.1016/j.watres.2011.04.047.
- Venkiteshwaran, K.; McNamara, P. J.; Mayer, B. K. (2018): Meta-analysis of non-reactive phosphorus in water, wastewater, and sludge, and strategies to convert it for enhanced phosphorus removal and recovery. In: *The Science of the total environment* 644, S. 661–674. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.369.
- Vinten, A.; Ny, P. (1985): Transport and deposition of dilute colloidal suspensions in soils. In: *Journal of Soil Science* 36 (4), S. 531–541. DOI: 10.1111/j.1365-2389.1985.tb00356.x.
- Virkutyte, J.; Varma, R. S.; Jegatheesab, V. (2013): Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. London: IWA Publishing. Online verfügbar unter ISBN: 1843393166.
- Vogler, P. (1966): Zur Analytik kondensierter Phosphate und organischer Phosphate bei limnologischen Untersuchungen. In: *Int. Revue ges. Hydrobiol. Hydrogr.* 51 (5), S. 775–785. DOI: 10.1002/iroh.19660510507.
- Watanabe, Y. (2017): Flocculation and me. In: *Water research* 114, S. 88–103. DOI: 10.1016/j.watres.2016.12.035.
- Wentzky, V.; Tittel, J.; Jäger, C.; Rinke, K. (2018): Mechanisms preventing a decrease in phytoplankton biomass after phosphorus reductions in a German drinking water reservoir-results from more than 50 years of observation. In: *Freshw Biol* 63 (9), S. 1063–1076. DOI: 10.1111/fwb.13116.
- Wilén, B.-M.; Jin, B.; Lant, P. (2003): Impacts of structural characteristics on activated sludge floc stability. In: *Water research* 37 (15), S. 3632–3645. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00291-4.
- Williamson, J. E.; Bazaire, K. E.; Geankoplis C.J. (1963): Liquid-phase mass transfer at low Reynolds numbers. In: *Ind Eng Chem Fundam* (2), 126–129.

- Winzenbacher, R. (2000): Untersuchungen zum Filtrationsprozess mit geringen Mengen an Fe(III)-Salzen bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser. Dissertation. Berlin.
- Worch, Eckhard (2012): Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentals, Processes and Modeling. 1. Aufl. s.l.: Walter de Gruyter GmbH Co.KG. Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=494122>.
- Wurtsbaugh, W. A.; Paerl, H. W.; Dodds, W. K. (2019): Nutrients, eutrophication and harmful algal blooms along the freshwater to marine continuum. In: *WIREs Water* 6 (5), S. 706. DOI: 10.1002/wat2.1373.
- Xing, W.; Ngo, H. H.; Kim, S. H.; Guo, W. S.; Hagare, P. (2008): Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater. In: *Bioresource technology* 99 (18), S. 8674–8678. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.04.012.
- Yao, K. M.; M. T. Habibian, M. T.; O'Melia, C. R. (1971): Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications. In: *Environmental science & technology* 5 (11), 1105–1112.
- Zhiteneva, V.; Ziemendorf, É.; Sperlich, A.; Drewes, J. E.; Hübner, U. E. (2020): Differentiating between adsorption and biodegradation mechanisms while removing trace organic chemicals (TOrcs) in biological activated carbon (BAC) filters. In: *Science of The Total Environment* 743, S. 140567. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140567.
- Zietzschmann, F.; Altmann, J.; Ruhl, A. S.; Dünnbier, U.; Dommisch, I.; Sperlich, A. et al. (2014a): Estimating organic micropollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. In: *Water research* 56, S. 48–55. DOI: 10.1016/j.watres.2014.02.044.
- Zietzschmann, F.; Mitchell, R-L; Jekel, M. (2015): Impacts of ozonation on the competition between organic micro-pollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption. In: *Water research* 84, S. 153–160. DOI: 10.1016/j.watres.2015.07.031.
- Zietzschmann, F.; Stapf, M.; Sperlich, A.; Ruhl, A. S.; Mieke, U.; Gnirß, R.; Jekel, M. (2018): TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs. Hg. v. M. Jekel und F. (Hrsg.) Zietzschmann. Online verfügbar unter <http://dx.doi/10.14279/depositonce-7524>.
- Zietzschmann, F.; Stützer, C.; Jekel, M. (2016): Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater--Aligning breakthrough curves and capacities. In: *Water research* 92, S. 180–187. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.056.

Zietzschmann, F.; Worch, E.; Altmann, J.; Ruhl, A.; Sperlich, A.; Meinel, F.; Jekel, M.
(2014b): Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic
micro-pollutants from treated wastewater. In: *Water research* 65, S. 297–306. DOI:
10.1016/j.watres.2014.07.043.

12 Anhang

Tabelle 31: Produktdaten der Filterbettmaterialien

Material	Hersteller	Name	Korngrößenverteilung		Ausgangsmaterial	Feststoffdichte	Schüttdichte
			mm	mesh			
Anthrazit	Evers	Anthrazit N	1,4 – 2,5	-	Steinkohle	1,45	700
Sand	Evers		0,7 – 1,2	-	Sand	2,65	1.400 – 1.600
GAK	Donau Carbon	Hydraffin AR	0,60– 2,36	8x30	Braun- und Steinkohle	0,21	ca. 450
GAK	Donau Carbon	Hydraffin A	2,36– 4,75	4x8	Braunkohle	0,21	ca. 370
GAK	Donau Carbon	Hydraffin A	1,4 – 2,36	8x14	Braunkohle	0,21	ca. 450

Tabelle 32: Stoffeigenschaften der sechs untersuchten organischen Mikroschadstoff

Substanz	Abkürzung	Molare Masse g/mol	p _{KS} ^{*1}	Log K _{OW} ^{*2}	Löslichkeit in Wasser g/L	Strukturformel
Amidotrizoesäure	ATA	613,7	3,4 ^{a)}	1,37 ^{a)}	0,80*10 ^{-3 a)}	
Benzotriazol	BTA	119,1	8,37 ^{b)}	1,44 ^{b)}	19,8 ^{b)}	
5-Methyl-1H-benzotriazol	MBT	133,2	-	1,60 ^{c)}	6 ^{c)}	
Diclofenac	DCF	296,1	4,15 ^{b)}	4,51 ^{b)}	2,37*10 ^{-3 b)}	
Carbamazepin	CBZ	236,2	13,9 ^{d)}	2,45 ^{c)}	17,7*10 ^{-3 c)}	
Sulfamethoxazol	SMX	253,2	1,8/5,6 ^{e)}	0,89 ^{c)}	0,61 ^{c)}	

*1: Säurekonstante; *2: n-Octanol-Verteilungskoeffizient $K_{OW} = \frac{c_{Octanol}}{c_{Wasser}}$

a) Kuhlmann et al. 2010 ; b)NLM; c) van Leerdam et al. 2009; d) Sipma et al. 2010; e) Kümmerer 2003

In der **Schriftenreihe WASSER • ABWASSER • UMWELT**
des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft der Universität Kassel
sind bisher folgende Bände erschienen:

	Preis €
Band 1: Stickstoff und Phosphor in Fließgewässern - Wissensstand und Folgerungen für die Abwasserreinigung (1986) 1. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium	vergriffen
Band 2: Planungshilfen zur weitergehenden Abwasser- reinigung und Klärschlamm Entsorgung (1988) 2. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium	vergriffen
Band 3: Betrieb und Wirtschaftlichkeit der Kraft-Wärme- Kopplung auf kleinen und mittelgroßen Kläranlagen in Hessen (1998) Wolf, P.; Eck-Düpont, M.	vergriffen
Band 4: Behandlung von Deponiesickerwasser (1988) 1. Abfallseminar des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft	25,-- €
Band 5: Stand der Technik bei der Vermeidung gefährlicher Stoffe in der Abwasserbeseitigung (1989) 3. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium	25,-- €
Band 6: Phänomene der hydraulischen Leitfähigkeit dauernd hydromorpher Bodenmatrices – Untersuchungen einer Randbedingung bei Wurzelraumanlagen (1990) Lüken, Bernd O.	25,-- €
Band 7: Anforderungen an die Regenwasserbehandlung bei Mischwasserkanalisation (1991) 4. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium	vergriffen
Band 8: Messen und Regeln in der Abwassertechnik Planung - Ausführung - Betrieb (1992) 5. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium	25,-- €
Band 9: Wachstum und Abtrag der Sielhaut in Mischwasser- kanälen (1992) Reiff, H.	vergriffen
Band 10: Wirkungen stoßartiger Belastungen auf ausgewählte - Fließgewässerorganismen - Ein Beitrag zur Beurteilung ökologischer Schäden durch Niederschlagswasser- einleitungen aus Kanalisationen (1992) Borchardt, D.	25,-- €

Band 11: Ökologische Gewässersanierung im Spannungsfeld zwischen Natur und Kultur (1993) 6. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium	25,--€
Band 12: Großtechnische Untersuchungen zur vorgeschalteten und kaskadenförmigen Denitrifikation im Vergleich zur Bemessung nach A 131 und zum Einfluss der Kalk-Phosphat-Fällung auf den Schlamm (1995) Bendzuck, Chr.	25,-- €
Band 13: Thermische Klärschlammbehandlung - Planung, Technologie und Erfahrungen - (1994) 7. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium	25,-- €
Band 14: Vergleichende Untersuchungen zur erhöhten biologischen Phosphorelimination (1995)	25,-- €
Band 15: Beitrag zur Planung und Bemessung der Stickstoffelimination bei Tropfkörperanlagen (1996) Mehlhart, G.	25,-- €
Band 16: Ökologische und technische Hinweise zur Abwasser und Klärschlammbehandlung bei knappen Kassen (1996) 8. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium	25,-- €
Band 17: Untersuchungen zur Abhängigkeit der erhöhten biologischen Phosphatelimination von Temperatur und Substratversorgung (1997) Bendzuck, Chr.	25,-- €
Band 18: Abwasserbehandlung, Gewässerschutz und Wasserwirtschaft an der Schwelle zum 21. Jahrhundert (1997) 9. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium	25,-- €
Band 19: Einfluss von Mischwassereinleitungen auf den Stoffhaushalt und die Biozönose kleiner Fließgewässer im ländlichen Raum (1998) Fischer, J.	vergriffen
Band 20: Integrierte Planung von Anlagen zur Niederschlagswasserbehandlung mit Hilfe von Simulationsmodellen – Lösungsansätze und Handlungsanleitungen (2002) Mang, J.	25,-- €
Band 21: Weitergehende Mischwasserbehandlung in Bodenfilterbecken (2002) Born, W.	25,-- €

Die Bände 1 bis 21 sind, soweit nicht vergriffen, zu beziehen über

„Verein zur Förderung der Fachgebiete Siedlungswasserwirtschaft, Ressourcenmanagement und Abfalltechnik sowie Wasserbau und Wasserwirtschaft e.V.“
Universität Kassel, Kurt-Wolters-Str. 3, 34125 Kassel
Tel. 0561 804 - 2869

Ab Band 22 erfolgt der Vertrieb über

kassel university press
Diagonale 10
34127 Kassel
Tel. +49 561 804 - 2987
www.kup.uni-kassel.de

- | | | |
|----------|---|---------|
| Band 22: | Ein exemplarischer Ansatz zur Einbindung neuer Bemessungswege und neuer Reinigungstechnologien bei der Ertüchtigung von Kläranlagen (2003)
Schier, W.
ISBN 3-89958-039-7 | 25,-- € |
| Band 23: | Membranfiltration in Hessen - Teil 1 (2005)
ISBN 3-89958-040-0 | 25,-- € |
| Band 24: | Membranfiltration in Hessen - Teil 2, Zusammenfassung und Ausblick (2008)
print: ISBN 978-3-89958-158-4
ebook: ISBN 978-3-89958-478-3 | 25,-- € |
| Band 25: | Bau eines einfachen Membranfiltrationsgerätes (Prototyp) zur Aufbereitung von Trinkwasser aus Oberflächenwasser für kleine Personengruppen in Notsituationen ohne Fremdenergie (2009)
print: ISBN 978-3-89958-159-1
ebook: ISBN 978-3-89958-484-4 | 30,-- € |
| Band 26: | Foulingverhalten des Membranbelebungsverfahrens und Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit (2005)
Wett, M.
ISBN 3-89958-160-1 (Printausgabe vergriffen)
Band nur noch elektronisch verfügbar | 25,-- € |
| Band 27: | Forschung für die Praxis am Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft (2005)
10. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium
ISBN 3-89958-161-X | 25,-- € |

Band 28: Untersuchungen zur Sulfidbildung und zur Effizienz der Geruchsminimierung durch Zugabe von Additiven in Abwasserkanalisationen (2008) Frey, M. ISBN 978-3-89958-453-0	30,-- €
Band 29: Retentionsbodenfilter in Hessen (2009) print: ISBN 978-3-89958-604-2 ebook: ISBN 978-3-89958-605-3	25,-- €
Band 30: Hygienisierung von Mischwasser in Retentionsbodenfiltern (2008) Waldhoff, A. print: ISBN 978-3-89958-606-0 ebook: ISBN 978-3-89958-607-7	30,-- €
Band 31: Odour and VOCs: Measurement, Regulation and Control (2009) print: ISBN 978-3-89958-608-4 ebook: ISBN 978-3-89958-609-1	35,-- €
Band 32: Biofilter als Bestandteil kombinierter Abluftbehandlungsverfahren in der Abwasserwirtschaft (2011) Franke, W. print: ISBN 978-3-86219-170-3 ebook: ISBN 978-3-86219-171-0	30,-- €
Band 33: Phosphorrückhalt in der Mischwasserbehandlung durch Retentionsbodenfilter-Anlagen (2013) Felmeden, J. print: ISBN 978-3-86219-610-7 ebook: ISBN 978-3-86219-611-4	30,-- €
Band 34: Optimierung der mechanischen Vorreinigungsstufe kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen (2013) print: ISBN 978-3-86219-664-7 ebook: ISBN 978-3-86219-665-4	35,-- €
Band 35: Retentionsbodenfilter in Hessen - Ergänzungsuntersuchungen zum Phosphor- und Schwermetallrückhalt (2013) print: ISBN 978-3-86219-666-1 ebook: ISBN 978-3-86219-667-8	35,-- €
Band 36: Reaktionen in Leichtflüssigkeitsabscheidern bei Zufluss von Bioethanol- und Ethyltertiärbutylether-Benzin-Gemischen (2013) Brügging, E. print: ISBN 978-3-86219-738-5 ebook: ISBN 978-3-86219-739-2	35,-- €

- Band 37: Chemische Reinigung von getauchten Niederdruck-Hohlfasermembranen auf großtechnischen kommunalen MBR-Anlagen (2015)
Drensla, K.
print: ISBN 978-3-7376-0038-5
ebook: ISBN 978-3-7376-0039-2 35,-- €
- Band 38: Erprobung und Optimierung eines einfachen Membranfiltrationsgerätes zur Aufbereitung von trinkbarem Wasser aus Oberflächengewässern für kleine Personengruppen in Notsituationen ohne Fremdenergie (3. Phase) mit dem Ziel der Serienreife (2016)
print: ISBN 978-3-7376-0112-2
ebook: ISBN 978-3-7376-0113-9 45,-- €
- Band 39: Leistungsfähigkeit der Ultra-Low-Pressure-Ultrafiltration (ULPUF) zur dezentralen Wasseraufbereitung in Not- und Katastrophenfällen (2016)
Exler, H.
print: ISBN 978-3-7376-0106-1
ebook: ISBN 978-3-7376-0107-8
URN <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0002-401077> 40,-- €
- Band 40: Flood-related health risk assessment: A case study in Hoi An City, Quang Nam province, Vietnam (2017)
Trinh, T.G.C.
print: ISBN 978-3-7376-0364-5
ebook: ISBN 978-3-7376-0365-2
URN <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0002-403654> 35,-- €
- Band 41: Small-scale water supply system (SSS) for remote and rural areas in developing countries (2018)
Andrade, J.A.O.
print: ISBN 978-3-7376-0550-2
ebook: ISBN 978-3-7376-0551-9
URN <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0002-405511> 40,-- €
- Band 42: Development of a Decentralized Drinking Water Treatment Plant Based on Membrane Technology for Rural Areas in Vietnam (2018)
Dao, T.N.
print: ISBN 978-3-7376-0516-8
ebook: ISBN 978-3-7376-0517-5
URN <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0002-405176> 40,-- €
- Band 43: Auswertung von Betriebsergebnissen und Erfahrungen zur weitestgehenden Phosphorelimination (2021)
ISBN 978-3-7376-0957-9
DOI: <https://doi.org/doi:10.17170/kobra-202105203942> 40,--€

- Band 44: Arsenentfernung mit Ultra-Low-Pressure Ultra-filtration (ULPUF)-Kombinationsverfahren zur Wasseraufbereitung in Entwicklungsländern (2021) 40,--€
Garbowski, M.
ISBN 978-3-7376-0959-3
DOI: <https://doi.org/doi:10.17170/kobra-202108034474>
- Band 45: Assessment Framework for Urban Water Security (2021) 40,--€
Aboelnga, H.T.
ISBN 978-3-7376-0960-9
DOI: <https://doi.org/doi:10.17170/kobra-202108094512>
- Band 46: Assessment of Rainwater Harvesting Potentiality in the Blue Nile Basin Based on Open-Access Data (2022) 40,--€
Saif, S.M.A.
ISBN 978-3-7376-0961-6
DOI: <https://doi.org/10.17170/kobra-202203235917>
- Band 47: Elimination von Phosphor mittels Flockungsfiltration und Erweiterung des Verfahrens zur parallelen Elimination von organischen Mikroschadstoffen in einem GAK-Filter (2022) 40,--€
Telgmann, U.
ISBN 978-3-7376-0962-3
DOI: <https://doi.org/10.17170/kobra-202205096154>

Bruttopreise inkl. USt., zzgl. Versandkosten

ISBN 978-3-7376-0962-3



9 783737 609623 >