

# **Wissenschaftliche Begleitung einer Pilotanlage zur Spurenstoffelimination mittels Pulveraktivkohle und Flexbed Filter auf der Kläranlage Speyer**

**- Schlussbericht -**

Projektpartner:



**Bearbeitung:**

Dipl.-Biol. B. Valerius

Dr.-Ing. H. Knerr

Prof. Dr.-Ing. H. Steinmetz

tectraa – Zentrum für innovative Abwassertechnologien  
an der RPTU Kaiserslautern-Landau e. V.

Paul-Ehrlich-Straße 14

67663 Kaiserslautern

E-Mail: [henning.knerr@rptu.de](mailto:henning.knerr@rptu.de)

Tel.: 0631 205 3947

**Zitievorschlag:**

Knerr, H.; Valerius, B.; Steinmetz, H. (2025): Wissenschaftliche Begleitung einer Pilotanlage zur Spurenstoffelimination mittels Pulveraktivkohle und Flexbed Filter auf der Kläranlage Speyer. Abschlussbericht zum gleichnamigen Vorhaben, gefördert vom Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie und Mobilität Rheinland-Pfalz (MKUEM), August 2025.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung .....</b>	<b>6</b>
<b>2 Spurenstoffbelastung im Ablauf der Kläranlage Speyer.....</b>	<b>7</b>
<b>3 Spurenstoffelimination mit Pulveraktivkohle.....</b>	<b>12</b>
<b>4 Beschreibung der Pilotanlage.....</b>	<b>16</b>
<b>5 Einfahrphase .....</b>	<b>21</b>
<b>6 Versuchsbetrieb.....</b>	<b>22</b>
6.1 Versuchsphasen.....	22
6.2 Messprogramm.....	24
6.2.1 Spurenstoffanalysen .....	25
6.2.2 Analyse von Standardabwasserparametern.....	26
6.2.3 Mikrobiologische Untersuchungen .....	29
6.2.4 Untersuchung des PAK-Schlupfs .....	29
6.3 Ergebnisse .....	30
6.3.1 Ergebnisse der Spurenstoffanalysen.....	30
6.3.2 Ergebnisse für Standardabwasserparameter .....	40
6.3.3 Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen .....	46
6.3.4 Ergebnisse der Quantifizierung des PAK-Schlupfs.....	48
<b>7 Bewertung des Einsatzpotenzials des Verfahrens .....</b>	<b>49</b>
<b>8 Zusammenfassung und Fazit.....</b>	<b>52</b>
<b>9 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>54</b>

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Ergebnisse des analytischen Screenings 2023 als Mittelwert, KA Speyer .....	7
Tabelle 3-1: Verfahrensvarianten zur Spurenstoffelimination mit Pulveraktivkohle auf kommunalen Kläranlagen (verändert nach Schmitt et al. 2016); rot markiert: Einordnung der Zähnen-Pilotanlage .....	15
Tabelle 6-1: Versuchsphasen mit Betriebs- und Prozessbedingungen .....	24
Tabelle 6-2: Datum und Zeitraum der Probenahmen mit Zuordnung der Wetterlage (RW: Regenwetter, TW: Trockenwetter) und Versuchsphase sowie Angabe der jeweils durchgeföhrten Analysen .....	25
Tabelle 6-3: Stoffliste des Spurenstoffmessprogramms mit der jeweiligen Bestimmungsgrenze, Analysenmethode und Verwendung der Stoffe .....	26
Tabelle 6-4: Gemessene bzw. berechnete Standardabwasserparameter und Analysenmethoden .....	27
Tabelle 6-5: Spurenstoffkonzentrationen als Minimum-, Mittel- und Maximalwerte aller 18 Probenahmen im Ablauf Nachklärung und im Filtrat (Werte < BG sind in rot hervorgehoben) .....	30
Tabelle 6-6: Vergleich der Mittelwerte der Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf Nachklärung des Messprogramms 2024 und des Screenings 2023 .....	34
Tabelle 6-7: Einteilung der Spurenstoffe nach EU-Kommunalabwasserrichtlinie (EU 2024) .....	35
Tabelle 6-8: Konzentrationen der Standardabwasserparameter als Minimum-, Mittel- und Maximalwerte im Ablauf Nachklärung und im Filtrat .....	40
Tabelle 6-9: Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen .....	46
Tabelle 6-10: Ergebnisse der PAK-Schlupf-Untersuchungen .....	49

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Vergleich der Ablaufkonzentrationen der KA Speyer mit Werten des KomS .....	10
Abbildung 2-2: Vergleich der Ablaufkonzentrationen der KA Speyer mit Werten des KomS; Diagramme mit blauem Rahmen sind neu skaliert .....	11
Abbildung 3-1: Wirkmechanismen der gezielten Spurenstoffelimination (verändert und ergänzt nach Metzger 2016) .....	13
Abbildung 3-2: Verfahren zur gezielten Spurenstoffelimination (verändert nach Steinmetz et al. 2022) ...	13
Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Konzepts der SAK <sub>254</sub> -Messung für die Aktivkohleanwendung (VSA 2017) .....	17
Abbildung 4-2: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Flexbed Filters; links komprimiertes Filterbett bei der Filtration, rechts dekomprimiertes Filterbett bei der Spülung (Zähnen 2025a) .....	18
Abbildung 4-3: Filtermaterial des Flexbed Filters: Faserball aus gezogenen PPS-Fasern, mit Clips zu einem Ball gebunden (ø ca. 30 mm) .....	18
Abbildung 4-4: links: Doppelmodul 1 mit PAK-Dosierung und Anlagensteuerung; rechts: Doppelmodul 2 mit Kontaktbecken und Filtrationsstufe (Zähnen 2023a) .....	19
Abbildung 4-5: Fotos der Pilotanlage auf der KA Speyer; links: PAK-Dosierung; rechts: Flexbed Filter (beide Fotos zur Verfügung gestellt von Zähnen) .....	19
Abbildung 4-6: Prozessübersicht der Pilotanlage und ihrer Einbindung in die Verfahrensführung der KA Speyer (Zähnen 2024) .....	20
Abbildung 4-7: R&I-Schema der Pilotanlage (Zähnen 2023b) .....	20
Abbildung 4-8: Luftbild der KA Speyer (Google Maps 2025, verändert) mit Aufstellort der Pilotanlage (rotes Rechteck), Wasserentnahme, Filtrat- und Rückspülwassereinleitung (gelbe Kreise) .....	21
Abbildung 5-1: Durchfluss, PAK- und Fällmitteldosierung sowie Delta SAK <sub>255</sub> in der Einfahrphase .....	22
Abbildung 6-1: Zeitlicher Verlauf des Anlagenbetriebs mit den verschiedenen Versuchsphasen .....	23
Abbildung 6-2: Zeitlicher Verlauf des $\Delta$ SAK <sub>255</sub> über den Versuchszeitraum .....	23
Abbildung 6-3: Phosphorfraktionen im Kläranlagenablauf (Knerr & Steinmetz 2024, MKUEM 2024) .....	28

Abbildung 6-4: Phosphorfraktionen im Abwasser vor und nach der biologischen Behandlung in kommunalen Kläranlagen (Huber et al. 2018, in Anlehnung an Voigt et al. 2013) .....	28
Abbildung 6-5: Statistische Kenngrößen der ermittelten Spurenstoffkonzentrationen aller 18 Probenahmen im Ablauf Nachklärung und im Filtrat als Boxplot-Darstellung (n = 18; Werte < BG sind mit ½ BG dargestellt) .....	31
Abbildung 6-6: Statistische Kenngrößen der prozentualen Elimination der Spurenstoffe als Boxplot- Darstellung (n = 18; Werte < BG gehen mit ½ BG in die Berechnung der Elimination ein).....	32
Abbildung 6-7: Statistische Kenngrößen der prozentualen Elimination der Spurenstoffe als Boxplot- Darstellung (n = 18; Werte < BG gehen mit BG in die Berechnung der Elimination ein).....	32
Abbildung 6-8: Zeitlicher Verlauf der Metoprolol- und Clarithromycin-Konzentration im Ablauf NK .....	34
Abbildung 6-9: Mittlere prozentuale Spurenstoffelimination der 12 Substanzen nach EU- Kommunalabwasserrichtlinie (n = 18; Werte < BG gehen mit ½ BG in die Berechnung der Elimination ein) .....	36
Abbildung 6-10: Spurenstoffelimination in Kläranlagen mit Ozonung und Aktivkohle in der Schweiz; in Klammer Anzahl ausgewerteter Messungen (Wunderlin & Bitterwolf 2025) .....	37
Abbildung 6-11: Zeitlicher Verlauf der mittleren Spurenstoffelimination der 12 Substanzen nach EU- Kommunalabwasserrichtlinie (Werte < BG gehen mit ½ BG in die Berechnung der Elimination ein) ..	39
Abbildung 6-12: Zeitlicher Verlauf der Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf Nachklärung .....	39
Abbildung 6-13: Zeitlicher Verlauf der AFS-Konzentration über den Versuchszeitraum (BG = 2,0 mg/l) ..	41
Abbildung 6-14: Zeitlicher Verlauf der C <sub>CSB</sub> -Konzentration über den Versuchszeitraum.....	42
Abbildung 6-15: Zeitlicher Verlauf der ScsB- und DOC-Konzentration über den Versuchszeitraum.....	42
Abbildung 6-16: Zeitlicher Verlauf der C <sub>N</sub> -Konzentration über den Versuchszeitraum .....	43
Abbildung 6-17: Phosphorfraktionen im Ablauf rheinland-pfälzischer Kläranlagen (Knerr et al. 2025, MKUEM 2024) .....	44
Abbildung 6-18: Zeitlicher Verlauf der C <sub>P</sub> -Konzentration über den Versuchszeitraum .....	45
Abbildung 6-19: Zeitlicher Verlauf der Phosphorfraktionen im Ablauf NK (breite Balken) und im Filtrat (schmale Balken) über den Versuchszeitraum.....	45
Abbildung 6-20: Keimzahl für E. coli im Ablauf Nachklärung und im Filtrat in KbE/100 ml .....	46
Abbildung 6-21: Keimzahl für Enterokokken im Ablauf Nachklärung und im Filtrat in KbE/100 ml .....	47
Abbildung 6-22: Prozentuale Elimination der Pilotanlage für E. coli und Enterokokken .....	48
Abbildung 6-23: PAK-Konzentration im Ablauf von sechs verschiedenen KA (Thomann et al. 2024) .....	49
Abbildung 7-1: Flexbed Filter-Anlage bei Auslegung auf eine Feststoffkonzentration von 63 mg/l (Zahnen 2025b).....	51
Abbildung 7-2: Flexbed Filter-Anlage bei Auslegung auf eine Feststoffkonzentration von 25 mg/l (Zahnen 2025b).....	52

## 1 Einleitung

Das rheinland-pfälzische Unternehmen Zahnen Technik GmbH (nachfolgend: Zahnen) hat eine containerbasierte, modular erweiterbare Pilotanlage zur Spurenstoffelimination mittels  $\Delta\text{SAK}_{255}$ -gesteuerter Pulveraktivkohledosierung und Flexbed Filtration entwickelt (Pure Water by Zahnen<sup>SE</sup>). Die Pilotanlage wurde im Januar 2024 auf der KA Speyer installiert und dort bis Mitte Juli 2024 betrieben, um die von Zahnen entwickelte Technologie im praktischen Betrieb auf einer kommunalen Kläranlage zu erproben.

Hauptziel des Projektes war die Erprobung der von Zahnen entwickelten Technologie im praktischen Betrieb auf einer kommunalen Kläranlage. Für das Projekt wurden folgende Teilziele definiert:

- Untersuchung und Bewertung der Spurenstoffelimination im praktischen Betrieb
- Untersuchung und Bewertung der Prozessstabilität des entwickelten Verfahrens im praktischen Betrieb
- Untersuchung der Filterleistung in Bezug auf eine ausreichende Entfernung der zudosierten Pulveraktivkohle
- Untersuchung und Quantifizierung von Synergieeffekten zu Standardabwasserparametern, hier insbesondere zum Parameter Phosphor
- Ermittlung des erforderlichen energetischen Aufwands zum Betrieb der Anlage
- Abschätzung des zeitlichen (Wartung) und kostenmäßigen (Hilfsstoffe) Aufwands und damit der resultierenden Betriebskosten der Anlage
- Bewertung des Einsatzpotenzials des Verfahrens auf anderen rheinland-pfälzischen Kläranlagen, hier insbesondere kleineren Kläranlagen

Dazu wurde zunächst der Ist-Zustand der Spurenstoffbelastung im Kläranlagenablauf anhand der Ergebnisse des Spurenstoffscreenings im Vorfeld einer Machbarkeitsstudie zur Integration einer 4. Reinigungsstufe (4. RS) auf der KA Speyer erhoben. Während der Einfahrphase der Pilotanlage wurden die von Zahnen zur Verfügung gestellten Betriebsdaten ausgewertet. Als Bewertungsparameter wurde die bauseits installierte  $\text{SAK}_{255}$ -Messung im Ablauf herangezogen.

Nach Erreichen eines konstanten Anlagenbetriebs wurde parallel zum eigentlichen Versuchsbetrieb ein Messprogramm durchgeführt, bei dem Proben aus dem Zu- und Ablauf der Pilotanlage sowohl auf ausgewählte Spurenstoffe als auch auf Standardabwasserparameter und mikrobiologische Parameter untersucht wurden.

Im Vordergrund der Untersuchungen stand die erzielbare Entfernung von Spurenstoffen im Praxisbetrieb. Hierzu wurden Proben im Zu- und Ablauf der Pilotanlage entnommen und von einem externen Labor auf zwölf Spurenstoffe analysiert, die nach EU-Kommunalabwasserrichtlinie (EU 2024) zukünftig zur Ermittlung der prozentualen Elimination in Kläranlagen mit 4. RS herangezogen werden sollen.

Neben der Analyse der Zu- und Ablaufkonzentrationen an Spurenstoffen wurden die entnommenen Proben auf Standardabwasserparameter untersucht, um mögliche Synergieeffekte des Verfahrens quantifizieren zu können. Dabei wurden Kohlenstoffparameter ( $\text{C}_{\text{CSB}}$ ,  $\text{S}_{\text{CSB}}$ , TOC, DOC), Stickstoffparameter ( $\text{C}_\text{N}$ ,  $\text{S}_{\text{NH4}}$ ,  $\text{S}_{\text{NO3}}$ ,  $\text{S}_{\text{NO2}}$ ), Phosphorparameter ( $\text{C}_\text{P}$ ,  $\text{S}_{\text{PO4-P}}$ ) sowie der Feststoffgehalt (AFS) erfasst.

Zusätzlich wurde eine Phosphorfraktionierung durchgeführt, bei der einerseits der Gehalt an gelöstem nicht fällbarem Phosphor ( $\text{S}_{\text{nP}}$ ) ermittelt wurde, der mit derzeit verfügbaren Verfahren nicht aus dem Abwasser entfernt werden kann. Hierzu gehören z. B. organische Phosphorverbindungen wie Phosphonate. Andererseits wurde der Gehalt an gelöstem ortho-Phosphat-Phosphor (fällbar) und partikulärem Phosphor (abtrennbar) ermittelt.

Um die hygienisch-mikrobiologische Wasserqualität bewerten zu können, wurden weiterhin die Indikatorbakterien der EU-Badegewässerrichtlinie (Intestinale Enterokokken, *Escherichia coli*) in einigen der Zu- und Ablaufproben analysiert.

Des Weiteren wurden im PLS der Anlage aufgezeichnete Betriebsdaten ausgewertet, wodurch eine Bilanzierung der eingesetzten Energie sowie der verwendeten Hilfsstoffe möglich ist.

Der Versuchsbetrieb wurde von tectraa, Zentrum für innovative Abwassertechnologien an der RPTU Kaiserslautern-Landau e. V. (nachfolgend: tectraa), wissenschaftlich begleitet. Gefördert wurde das Projekt vom Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie und Mobilität Rheinland-Pfalz (MKUEM).

## 2 Spurenstoffbelastung im Ablauf der Kläranlage Speyer

Zur Erfassung der Spurenstoffzusammensetzung im Ablauf der Kläranlage wurde auf die Ergebnisse des analytischen Screenings zurückgegriffen, welches als Grundlage für die Machbarkeitsstudie zur Integration einer 4. RS im Zeitraum September/Oktober 2023 auf der KA Speyer durchgeführt wurde (Steinmetz et al. 2024). Im Rahmen des Screenings wurden bei drei Probenahmen bei Trockenwetterbedingungen 72-Stunden-Mischproben (72h-MP) aus dem Zulauf und dem Ablauf der KA Speyer entnommen und die über 0,45 µm Membranfilter filtrierten Proben durch das Labor des DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe auf 52 Spurenstoffe untersucht. Die Stoffliste umfasste dabei die Spurenstoffe der Liste A (KomS 2018) des Kompetenzzentrums Spurenstoffe Baden-Württemberg (KomS), ergänzt um drei Stoffe aus der EU-Kommunalabwasserrichtlinie (EU 2024), die nicht in der KomS-Liste enthalten sind, sowie 2-Octyl-3-isothiazolinon (OIT) als Verdachtsstoff für einen Indirekteinleiter im Einzugsgebiet. Zusätzlich wurde das Halogen Bromid aufgrund einer möglichen Bromatbildung bei der Ozonung in den Ablaufproben analysiert. Die Ergebnisse des Screenings als Mittelwerte sind in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1: Ergebnisse des analytischen Screenings 2023 als Mittelwert, KA Speyer

Stoffgruppe	Nr.	Substanz	Mittelwert (n = 3)	
			Zulauf	Ablauf
			µg/l	µg/l
Arzneimittelwirkstoffe und Metabolite	1	10,11-Dihydro-10,11-dihydro-xycarbamazepin	1,90	1,57
	2	Azithromycin	0,76	0,50
	3	Bezafibrat	0,73	< 0,05
	4	Candesartan**	4,20	4,03
	5	Carbamazepin*, **	0,84	0,76
	6	Ciprofloxacin	0,84	< 0,05
	7	Clarithromycin**	0,37	0,081
	8	Dehydrato-Erythromycin A	< 0,1	< 0,05
	9	Diclofenac*, **	5,13	2,97
	10	Erythromycin A	< 0,1	< 0,05
	11	Gabapentin	19,7	0,40
	12	Guanylharnstoff	94,0	24,7
	13	Hydrochlorothiazid*, **	2,33	1,70
	14	Ibuprofen	102,3	< 0,025
	15	Irbesartan*, **	1,01	0,71

Stoffgruppe	Nr.	Substanz	Mittelwert (n = 3)	
			Zulauf	Ablauf
			µg/l	µg/l
Röntgenkontrast-mittel	16	Metformin	303,3	0,21
	17	Metoprolol*, **	4,27	0,61
	18	Sulfamethoxazol	1,17	0,44
Estrogene	19	Amidotrizoësäure	7,60	6,80
	20	Iohexol	273,3	0,74
	21	Iomeprol	24,7	0,28
	22	Iopamidol	4,07	3,37
	23	Iopromid	5,10	< 0,05
Pestizide	24	17-alpha-Ethinylestradiol	< 0,001	< 0,0001
	25	17-beta-Estradiol	0,030	< 0,0001
	26	Estron	0,082	0,0022
Korrosionsschutz-mittel	27	Carbendazim	0,57	0,19
	28	DEET	2,57	0,34
Komplexbildner	29	Mecoprop (MCPP)	< 0,1	< 0,025
	30	Terbutryn	9,50	5,27
	31	Benzotriazol*, **	16,8	5,03
Weitere Chemikalien	32	Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol*, **	7,19	4,70
	33	DTPA (Diethylentriaminpentaacetat)	< 10	< 1
	34	EDTA (Ethylendinitrilotetraacetat)	222,7	550,0
	35	NTA (Nitritolriacetat)	21,3	< 1
Perfluorierte Tenside	36	Melamin	20,2	14,8
	37	Perfluorbutanoat (PFBA)	0,034	< 0,005
	38	Perfluorbutansulfonat (PFBS)	< 0,01	< 0,005
	39	Perfluoroctanoat (PFOA)	< 0,01	< 0,005
Synthetische Duftstoffe	40	Perfluoroctansulfonat (PFOS)	< 0,01	< 0,005
	41	AHTN	0,054	< 0,025
Flammschutz-mittel	42	HHCB	0,53	0,26
	43	Tris-(2-chlorethyl)-phosphat (TCEP)	< 0,25	< 0,05
Synthetische Süßstoffe	44	Tris-(2-chlorpropyl)-phosphat (TCPP)	1,30	0,31
	45	Acesulfam	78,3	< 0,05
	46	Cyclamat	143,3	< 0,05
Arzneimittelwirkstoffe (Ergänzung aus EU-Liste)	47	Sucralose	34,3	32,0
	48	Amisulprid**	0,60	0,46
	49	Citalopram**	0,27	0,21
Indirekteinleitungen	50	Venlafaxin**	0,98	0,55
	51	2-Octyl-3-isothiazolinon (OIT)	< 0,1	< 0,05
Halogene	52	Bromid	-	160,0

\* Stoffe, die in Baden-Württemberg zum Nachweis einer ausreichenden Elimination herangezogen werden

\*\* Stoffe, die nach EU-Kommunalabwasserrichtlinie (EU 2024) zum Nachweis einer ausreichenden Elimination herangezogen werden sollen

Hinweis: Eine Mittelwertbildung erfolgte nur, wenn mindestens zwei von drei Messwerten über der BG lagen. Dabei wurden die Messwerte mit Konzentrationen kleiner BG mit  $\frac{1}{2}$  BG in die Berechnung des Mittelwerts miteinbezogen.

Beim Screening 2023 waren die untersuchten Spurenstoffe zum größten Teil quantifizierbar. Im Ablauf der KA Speyer lagen 32 der 52 untersuchten Substanzen in mindestens zwei von drei Proben in Konzentrationen über der jeweiligen Bestimmungsgrenze (BG) vor. Nur acht Substanzen waren im Ablauf nie, zwölf Substanzen in einer von drei Analysen quantifizierbar.

Zur Einordnung der Spurenstoffsituation auf der KA Speyer wurden die Analysenergebnisse des Screenings 2023 mit Messergebnissen kommunaler Kläranlagen in Baden-Württemberg verglichen, die vom KomS zur Verfügung gestellt werden. Der Vergleich dient insbesondere dazu, mögliche Belastungsschwerpunkte für einzelne Spurenstoffe im Einzugsgebiet (EZG) der KA Speyer zu identifizieren.

Bei der Betrachtung der Konzentrationen im Kläranlagenablauf (s. Abbildung 2-1 und Abbildung 2-2) fällt insbesondere das Herbizid Terbutryn mit sehr hohen Ablaufwerten auf, die um den Faktor 64 über den Vergleichswerten des KomS liegen (i. M. 5,3 gegenüber 0,08 µg/l). Auch im Vergleich mit Messwerten aus anderen Studien zeigt sich eine ungewöhnlich hohe Terbutryn-Belastung aus dem EZG der KA Speyer. So liegt die Ablaufkonzentration der KA Speyer i. M. 120-mal höher als in einem Monitoring auf 49 KA in Deutschland in den Jahren 2017–2019 (UBA 2020).

Terbutryn wird gemäß WRRL als prioritärer Stoff eingestuft und ist in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2020) gesetzlich geregelt, wobei die Umweltqualitätsnorm als Jahresdurchschnittswert (JD-UQN) bei 0,065 µg/l und als zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN) bei 0,34 µg/l liegt. Trotz der hohen Terbutryn-Konzentrationen im Ablauf der KA Speyer wird die UQN im Rhein nicht überschritten. An der WRRL-Überblicksmessstelle Worms, die ca. 40 km unterhalb der KA Speyer liegt, lag die Terbutryn-Konzentration 2018 unter 0,01 µg/l. Um die Auswirkung der Konzentration im Kläranlagenablauf auf die Gewässerkonzentration unterhalb der KA grob abzuschätzen, wurde der Mischwasserabfluss der KA Speyer ( $Q_M = 515 \text{ l/s}$ ) mit dem mittleren Abfluss des Rheins am Pegel Speyer, ca. 2 km oberhalb der KA Speyer ( $MQ = 1.270 \text{ m}^3/\text{s}$ ), verglichen. Daraus ergibt sich eine Verdünnung von 1:2.466 bzw. eine theoretische Konzentrationserhöhung im Rhein um 0,002 µg/l.

Normalerweise gelangt das Herbizid, das u. a. als Algizid in Fassaden- und Dachfarben eingesetzt wird, durch Auswaschung aus Fassaden und Dachflächen bei Niederschlagsereignissen in die Kanalisation. Dieser Eintragspfad erklärt jedoch nicht die stark erhöhten Terbutrynkonzentrationen im EZG der KA Speyer. Wahrscheinlicher ist hier ein Eintrag aus Industrie und Gewerbe. Eine mögliche Quelle ist ein ortsansässiger Betrieb, der Biozide, Desinfektionsprodukte, Flammenschutzmittel und andere Spezialchemikalien herstellt und vertreibt.

Daneben wiesen die folgenden weiteren Substanzen im Ablauf der KA Speyer bei mindestens zwei der drei Probenahmen höhere Konzentrationen auf als das 90%-Quantil der Vergleichswerte in BW: Carbendazim, Melamin, EDTA, Sucralose, Irbesartan und Candesartan. Bei Azithromycin, DEET, Diclofenac und Perfluorbutanoat lag jeweils einer der drei Messwerte über dem 90%-Quantil der KomS-Werte. Alle anderen Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der KA Speyer liegen im Bereich der Vergleichswerte oder darunter.

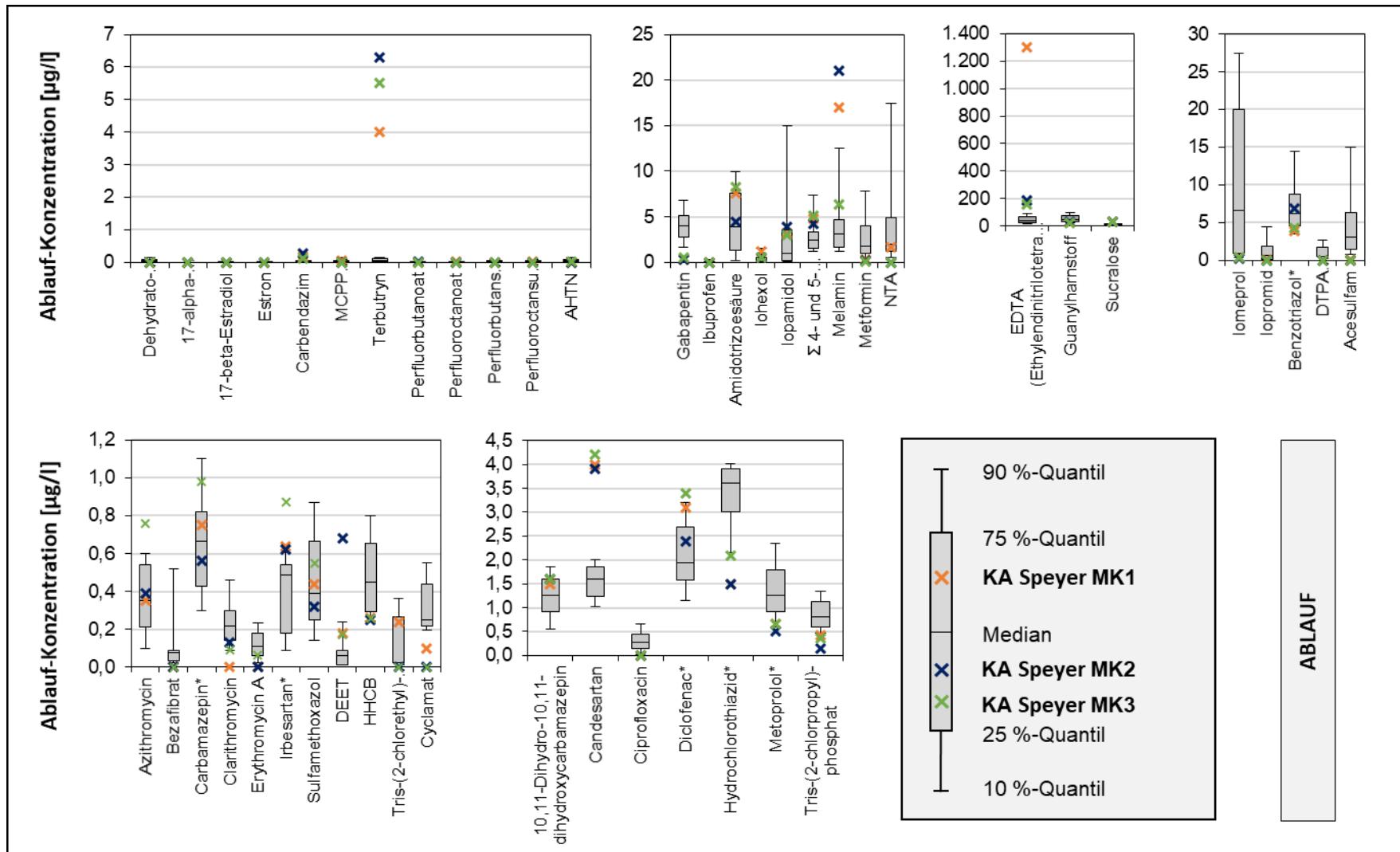


Abbildung 2-1: Vergleich der Ablaufkonzentrationen der KA Speyer mit Werten des KomS

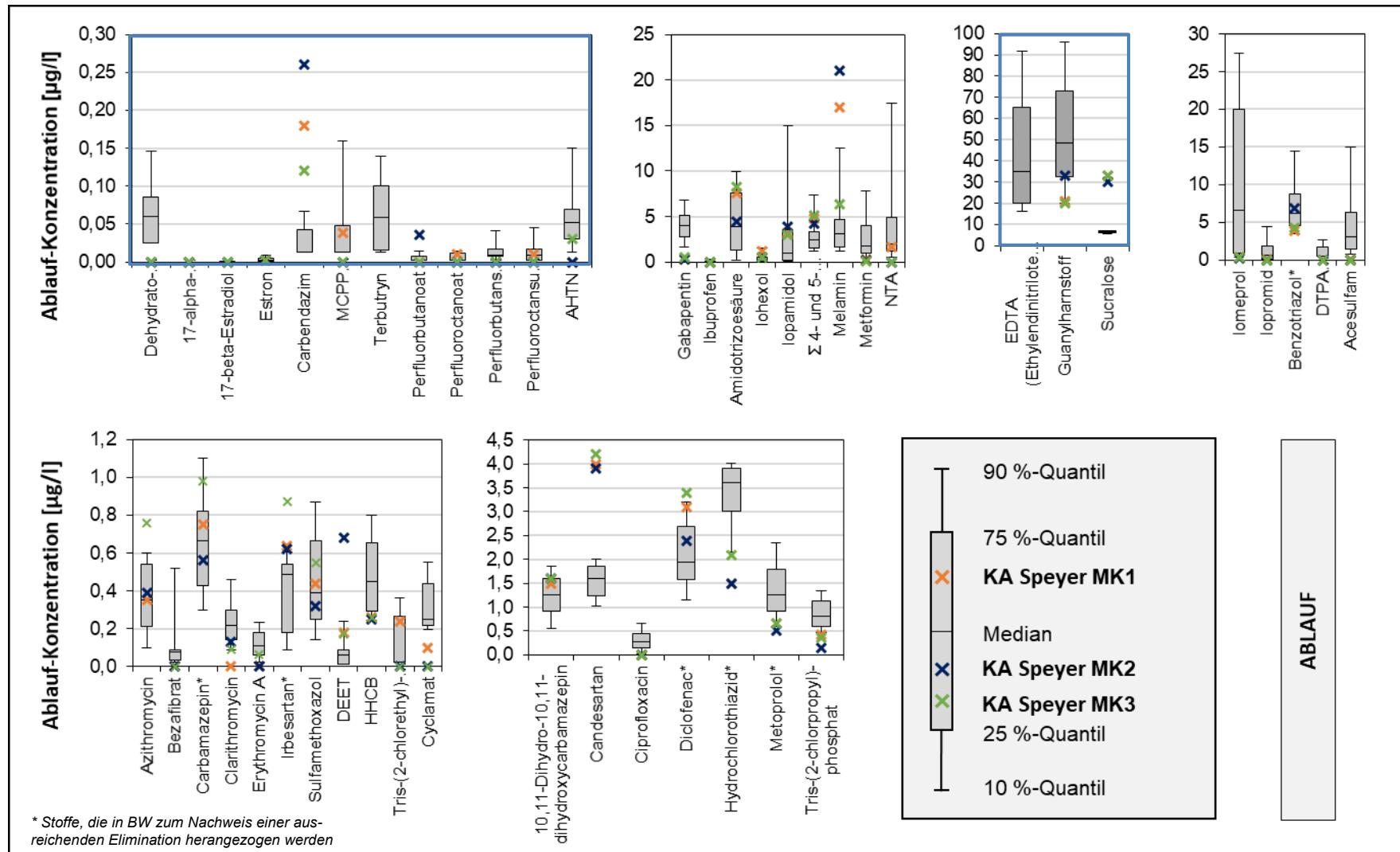


Abbildung 2-2: Vergleich der Ablaufkonzentrationen der KA Speyer mit Werten des KomS; Diagramme mit blauem Rahmen sind neu skaliert

Amisulprid, Citalopram, Venlafaxin und Octylisothiazolinon fehlen in den Abbildungen, da sie nicht Bestandteil der KomS-Liste sind. Amisulprid, Citalopram und Venlafaxin waren durchgehend quantifizierbar und zeigen im Vergleich mit anderen KAn unauffällige Konzentrationen (Fundneider 2020, DWA 2017, UBA 2017, Gurke 2015). Das Biozid Octylisothiazolinon wurde nur bei einer der drei Probenahmen in Konzentrationen über der BG gefunden. Für diese Substanz liegen keine Vergleichswerte anderer KAn vor. Um die gemessenen Konzentrationen dennoch einordnen zu können, kann die PNEC (Predicted No Effect Concentration) herangezogen werden, die für Süßwasser bei 2,2 µg/l (ECHA 2023) und damit weit über den in den Proben der KA Speyer gemessenen Konzentrationen liegt.

### 3 Spurenstoffelimination mit Pulveraktivkohle

In Abhängigkeit von den jeweiligen Stoffeigenschaften (Abbaubarkeit, Sorptionsverhalten etc.) sowie kläranlagenspezifischen Parametern (Schlammalter, Rückführverhältnisse, hydraulische Verweilzeit etc.) können Spurenstoffe im Abwasser zu einem gewissen Anteil bereits bei der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung entfernt werden (Abegglen & Siegrist 2012). So werden manche Substanzen wie z. B. das Schmerzmittel Ibuprofen oder natürliche Östrogene bereits in einer konventionellen Kläranlage zu einem hohen Prozentsatz entfernt. Andere Substanzen wie Diclofenac oder Carbamazepin sind dagegen schwerer abbaubar und werden im Rahmen der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung nur in einem geringen Umfang entfernt (Rau & Metzger 2017).

Eine gezielte Elimination von Spurenstoffen aus dem Abwasser in Form einer weitergehenden Reinigungsstufe kann mittels adsorptiver, oxidativer oder physikalischer Verfahren sowie durch verschiedene Kombinationen dieser Verfahren erfolgen (s. Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2). Die physikalischen Verfahren Nanofiltration und Umkehrosmose werden ebenso wie die Advanced oxidation processes (AOP), bei denen meist zwei Verfahren (z. B. Ozonung + UV-Bestrahlung, Ozonung + Zugabe von Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid + UV-Bestrahlung etc.) zur Bildung von Hydroxyl-Radikalen kombiniert werden, bislang auf kommunalen Kläranlagen aufgrund ihres hohen Energiebedarfs nicht großtechnisch angewendet. Die Verfahren der Ozonbehandlung und Aktivkohleadsorption sind dagegen technisch erprobt und bereits vielfach auf kommunalen Kläranlagen umgesetzt. Je nach Verfahrensart bestehen unterschiedliche Möglichkeiten für die Einbindung in den Prozess der Abwasserreinigung. In der Regel werden die Verfahren nachgeschaltet betrieben, um möglichst wenig Hintergrundbelastung mitbehandeln zu müssen (Schmitt et al. 2019).

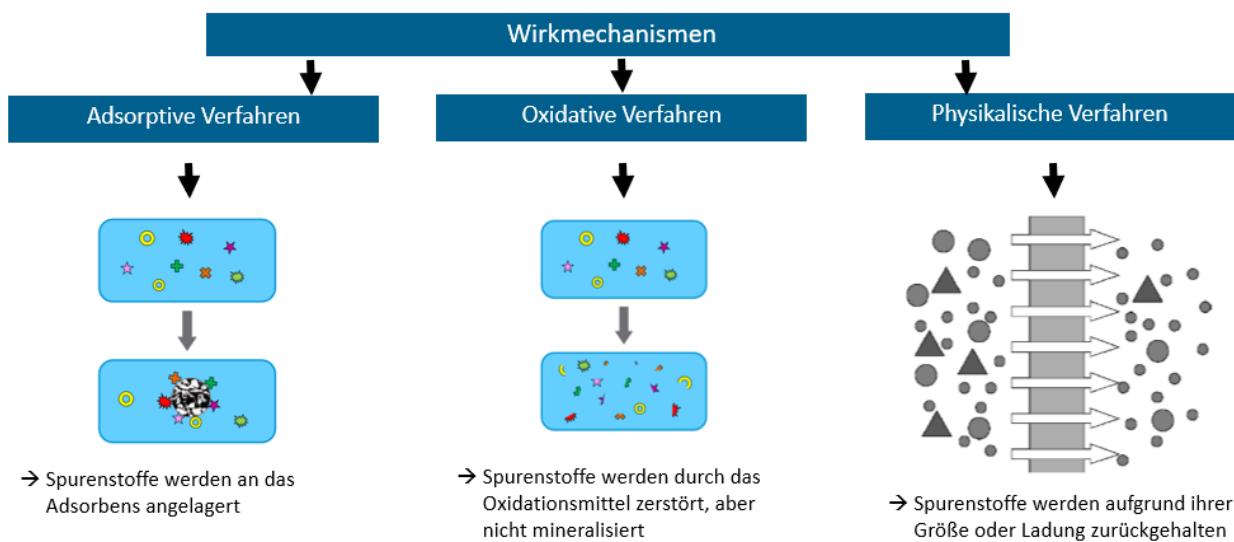


Abbildung 3-1: Wirkmechanismen der gezielten Spurenstoffelimination (verändert und ergänzt nach Metzger 2016)

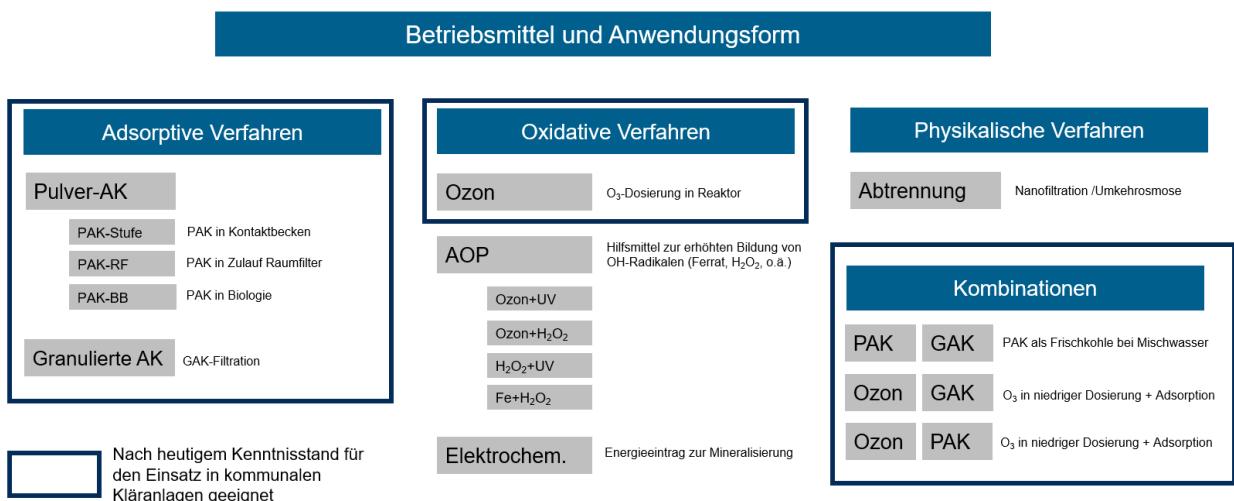


Abbildung 3-2: Verfahren zur gezielten Spurenstoffelimination (verändert nach Steinmetz et al. 2022)

Im vorliegenden Bericht wird auf die Spurenstoffelimination mittels Adsorption an Pulveraktivkohle (PAK) näher eingegangen, da die von Zahnen entwickelte Pilotanlage auf diesem Verfahren beruht. Andere Verfahren zur Spurenstoffelimination werden hier nicht detailliert beschrieben.

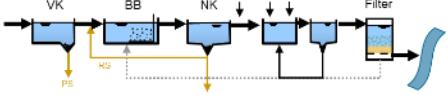
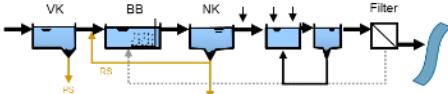
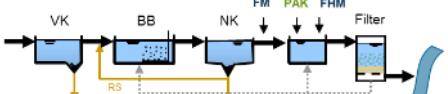
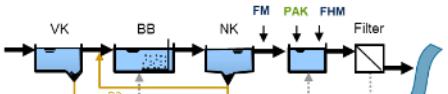
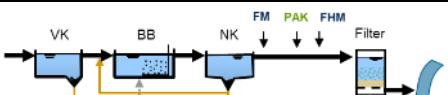
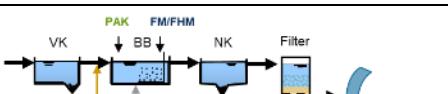
Im Gegensatz zu der Ozonbehandlung, bei der die im Wasser gelösten Substanzen durch die Zugabe von Ozon chemisch verändert und unter Bildung von Transformationsprodukten partiell oxidiert werden, lagern sich bei der Adsorption die im Wasser gelösten Substanzen an der Oberfläche des Adsorbens (hier: Aktivkohle) an. Der Vorgang ist nicht selektiv, d. h. die Adsorption der Spurenstoffe steht in Konkurrenz zu der Adsorption anderer organischer Verbindungen (CSB, DOC, AOX). Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der gelösten Restkonzentration und der adsorbierten Stoffmenge ein. Ohne Änderung der Randbedingungen ist die Beladungskapazität der Aktivkohle damit erschöpft und es muss weiter unbeladene Frischkohle zugeführt werden (Schmitt et al. 2019).

Aktivkohle wird aus kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterialien (Stein- oder Braunkohle, Torf, Kokosnusschalen oder Holz) hergestellt, die chemisch oder thermisch aktiviert werden. Bei der

Aktivierung wird die innere Oberfläche der Kohle auf bis zu 1.500 m<sup>2</sup>/g vergrößert. PAK hat einen Korndurchmesser zwischen 5 und 100 µm, wobei handelsübliche Aktivkohlen, die in der Abwasserreinigung eingesetzt werden, zur Hälfte aus Partikeln mit einem Durchmesser unter 30 µm bestehen. PAK wird dem mechanisch-biologisch gereinigten Abwasser üblicherweise in einer Dosiermenge von ca. 5 bis 20 g PAK/m<sup>3</sup> zugemischt (DWA 2019). Nach einer ausreichenden Kontaktzeit muss die beladene PAK wieder abgetrennt werden.

Für die technische Einbindung in eine Kläranlage stehen verschiedene Varianten zur Verfügung, die sich vorrangig darin unterscheiden, an welcher Stelle die PAK dosiert wird und wie die beladene Aktivkohle anschließend wieder abgetrennt wird. Je nach Dosierstelle der PAK im Klärprozess wird zwischen einer simultanen und nachgeschalteten Anwendung unterschieden (Metzger 2016). Während bei der simultanen Anwendung die PAK direkt in das Belebungsbecken zugegeben wird, wird bei der nachgeschalteten Anwendung die PAK in einer separaten Stufe nach der Nachklärung in ein Flockungsbecken oder in den Zulauf bzw. Überstand der Flockungfiltration dosiert. Da durch eine reine Sedimentation in einem Absetz- oder Nachklärbecken die PAK nicht vollständig zurückgehalten werden kann, bedürfen beide Anwendungsvarianten einer separaten Stufe zur Abtrennung der PAK (DWA 2019, Steinmetz et al. 2021), die durch einen nachgeschalteten Raum- oder Flächenfilter realisiert wird. In Tabelle 3-1 sind verfahrenstechnische Varianten zur weitergehenden Spurenstoffelimination mit PAK dargestellt. Das von Zahn entwickelte Verfahren ist in die Variante „PAK-Stufe ohne Absetzbecken mit Raumfilter“ einzuordnen (in Tabelle 3-1 rot umrandet), wobei der Raumfilter in diesem Fall als Flexbed Filter ausgebildet ist. Das Verfahren der Spurenstoffelimination mittels PAK und der anschließenden Abtrennung über Flexbed Filter wurde ab 2014 auf der KA Barntrup (Ausbaugröße 12.400 E) in Nordrhein-Westfalen erstmals großtechnisch erprobt und ist seit 2018 im Vollstrom umgesetzt.

Tabelle 3-1: Verfahrensvarianten zur Spurenstoffelimination mit Pulveraktivkohle auf kommunalen Kläranlagen (verändert nach Schmitt et al. 2016); rot markiert: Einordnung der Zahlen-Pilotanlage

Varianten	Beschreibung	Fließbild
PAK-Stufe	PAK-Stufe mit Raumfilter („Ulmer Verfahren“)	
PAK-Stufe	PAK-Stufe mit Flächenfilter	
PAK-Stufe	PAK-Stufe ohne Absetzbecken mit Raumfilter <b>als Flexbed Filter</b>	
PAK-Stufe	PAK-Stufe ohne Absetzbecken mit Flächenfilter	
PAK-RF	PAK-Zugabe in Zulauf Raumfilter	
PAK-BB	PAK-Zugabe in Biologie	

Bei allen Verfahren sind ein PAK-Lagersilo und eine Dosiereinrichtung erforderlich. Für die Dosierung stehen verschiedene Technologien zur Verfügung; sie kann gravimetrisch oder volumetrisch erfolgen. Gravimetrische Systeme sind i.d.R. präziser, volumetrische sind i.d.R. wartungsärmer und kostengünstiger. Empfohlen wird eine gravimetrische Dosierung (DWA 2019), bei der die PAK abgewogen, mittels Schneckendosierer einem Wasserstrahl zugeführt und anschließend als Suspension ins Abwasser dosiert wird (Barjenbruch et al. 2014).

Vorteile der PAK-Dosierung (Rödel 2019):

- Breitbandwirkung bei der Spurenstoffelimination ohne Bildung von potenziell kritischen Transformationsprodukten
- Reduktion weiterer organischer Verbindungen (CSB und DOC)
- Einfache und flexible Dosierung der PAK
- Weitergehende P-Elimination durch Fällmittel-Dosierung
- Verbesserung der Sedimentierbarkeit und Entwässerbarkeit des Klärschlammes
- Erhöhung des Klärschlammkennwertes
- Robustes Standardverfahren zur Spurenstoffelimination, großtechnische Betriebserfahrungen vorhanden, bewährte Anlagentechnik

### Nachteile der PAK-Dosierung (Rödel 2019):

- Zusätzlicher Flockungs- und Fällmittel-/Polymereinsatz
- Polare Stoffe werden teilweise nicht ausreichend reduziert (z. B. Röntgenkontrastmittel)
- Verfahrensstufe zur PAK-Abtrennung notwendig
- Hoher Platzbedarf, kostenintensive Bautechnik und maschinentechnische Ausrüstung
- Teilweise empfindlich gegenüber hydraulischen Stoßbelastungen
- Hohe organische Hintergrundbelastung kann zur erhöhten PAK-Dosierung und zu erhöhten Betriebsmittelkosten führen
- Erhöhung des Klärschlammverlusts
- Keine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung möglich
- Einmalige Verwendung der PAK, da keine Reaktivierung möglich
- Erhöhung des Primärenergieverbrauchs und der CO<sub>2</sub>-Emissionen durch Aktivkohleherstellung

## 4 Beschreibung der Pilotanlage

Die von Zahnen entwickelte Pilotanlage Pure Water by Zahnen<sup>SE</sup> beruht, wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, auf dem Verfahren der Spurenstoffelimination mittels Adsorption an Pulveraktivkohle. Dabei wird das Abwasser in einem der Nachklärung nachgeschalteten Kontaktbecken mit PAK vermischt, um die Adsorption von organischen Spurenstoffen an die Aktivkohle in einer ausreichenden Kontaktzeit zu ermöglichen. Bei der verwendeten PAK handelt es sich um die auf nachwachsenden Rohstoffen basierte CSC-Aktivkohle pharmA-Clean der Carbon Service & Consulting GmbH & Co. KG in Vettweiß, mit einer BET-Oberfläche > 1.050 m<sup>2</sup>/g, einer Jodzahl > 1.000 mg/g, einer Partikelgröße  $d_{50} < 25 \mu\text{m}$ , einem Wassergehalt < 10 % und einem Aschegehalt < 8 % (Böhler et al. 2021, Atallah Al-asad 2022). Die PAK-Dosierung erfolgte über ein Dosiersystem der IB Verfahrenstechnik volumetrisch über eine Dosierschnecke und lag i. M. der einzelnen Versuchphasen zwischen 10 und 14 g PAK/m<sup>3</sup> und maximal bei 20 g PAK/m<sup>3</sup>.

Die Dosierung der PAK wird über die Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 255 nm (SAK<sub>255</sub>) im Zulauf und im Ablauf der Pilotanlage geregelt. Der SAK<sub>255</sub> wird photometrisch bei der Wellenlänge 255 nm gemessen und dient als Summenparameter für gelöste organische Wasserinhaltsstoffe. Dabei werden insbesondere gelöste organische Verbindungen mit Doppelbindungen erfasst. Da bei der Durchflussmessung unfiltrierte Proben gemessen werden, handelt es sich bei dem Messwert strenggenommen um den spektralen Schwächungskoeffizient (SSK<sub>255</sub>), denn das eingestrahlte Licht wird nicht nur durch Absorption geschwächt, sondern auch durch Streuung an Schwebstoffen. Daher muss bei Proben, die Feststoffe enthalten, eine Trübungs-kompensation durchgeführt werden, die im Falle der Pilotanlage auf der KA Speyer durch eine Messung der Absorption bei 860 nm realisiert wird. Die prozentuale Abnahme des SAK<sub>255</sub> zwischen dem Ablauf der Nachklärung (= Zulauf zur Pilotanlage) und dem Filtrat (= Ablauf der Pilotanlage) wird als Delta SAK<sub>255</sub> bezeichnet und korreliert mit der prozentualen Abnahme der organischen Substanzen und damit auch der Spurenstoffe im Abwasser (s. Abbildung 4-1).

Üblicherweise wird zur Überwachung der prozentualen Elimination von Spurenstoffen die Absorption bei der Wellenlänge 254 nm gemessen und damit das Delta SAK<sub>254</sub> als einfach und online erfassbarer Kontrollparameter bestimmt (KomS 2018, DWA 2020). Die Korrelation zwischen dem SAK<sub>254</sub> und der Konzentration an Spurenstoffen ist abwasserspezifisch. In der Literatur wird beschrieben, dass eine Abnahme des SAK<sub>254</sub> um 30–40 % in der 4. RS mit einer

prozentualen Elimination von 80 % der Gesamtanlage einhergeht (VSA 2017, VSA 2018, Stäheli et al. 2024). Im Falle der Zähnen-Pilotanlage wird die Absorption bei 255 nm statt 254 nm gemessen, da als Lichtquelle eine LED statt einer Quecksilberlampe eingesetzt wird.

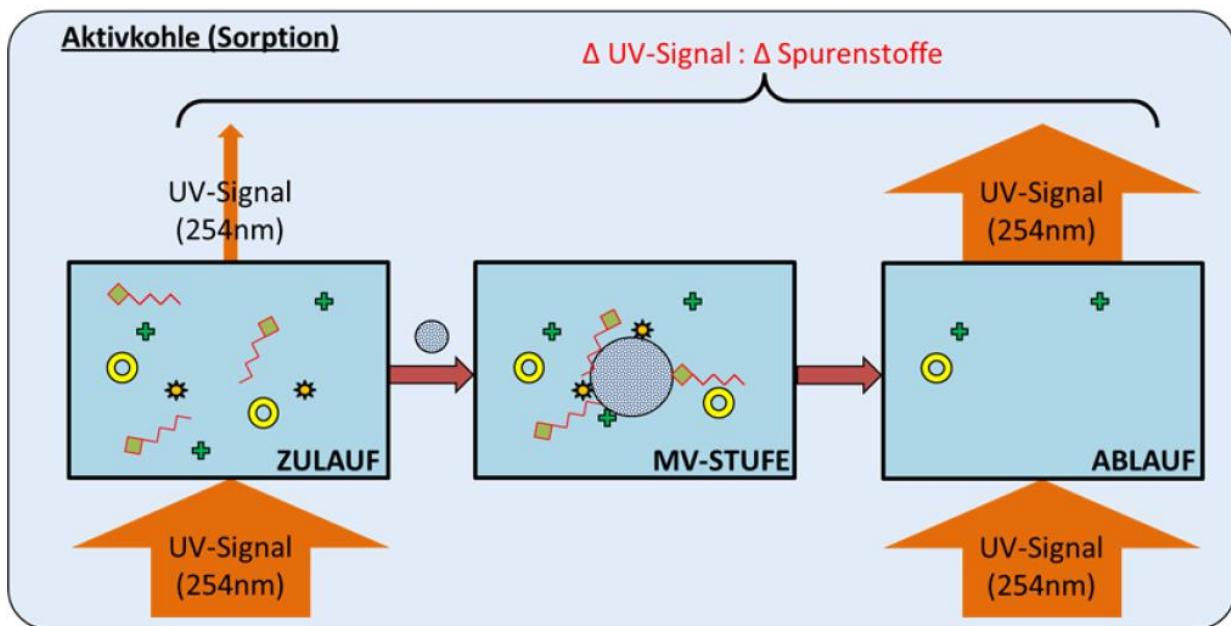


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Konzepts der SAK<sub>254</sub>-Messung für die Aktivkohleanwendung (VSA 2017)

Durch die Messung des SAK<sub>255</sub> im Zulauf der Pilotanlage können Schwankungen der Spurenstoffbelastung erkannt werden und die dosierte PAK-Menge entsprechend an die Spurenstoffkonzentration angepasst werden. Durch die zweite SAK<sub>255</sub>-Messung im Ablauf der Pilotanlage wird die Reinigungsleistung überwacht, sodass bei Bedarf die PAK-Dosierung noch genauer angepasst werden kann.

Durch die zusätzliche Dosierung von Eisenchlorid (FeCl<sub>3</sub>) als Fällmittel wird zum einen eine Flockenbildung der PAK induziert, zum anderen wird gelöstes Phosphat gefällt, das in der nachgeschalteten Filtration zusammen mit der PAK entfernt werden kann. Eine 40%ige FeCl<sub>3</sub>-Lösung wurde zu Beginn des Versuchsbetriebs in einem festen Verhältnis zur dosierten PAK (0,2 mg Fe<sup>3+</sup>/mg PAK) zugegeben, später wurde die Fällmitteldosierung jedoch aufgrund der besonderen Zusammensetzung des Abwassers auf der KA Speyer eingestellt. Eine zusätzliche Polymerdosierung zur Flockenbildung war nicht vorgesehen.

Die Abtrennung der beladenen PAK erfolgt durch einen dem Kontaktbecken nachgeschalteten Flexbed Filter (s. Abbildung 4-2). Der Flexbed Filter ist ein aufwärts durchströmter Raumfilter mit synthetischen, kompressiblen Faserbällen aus gezogenen PPS-Fasern (Polyphenylensulfid) als Filtermaterial (s. Abbildung 4-3), die zwischen einer unteren feststehenden und einer oberen beweglichen Lochplatte komprimiert werden. Das Fasermaterial ist nach Angaben des Herstellers flexibel, langlebig und PFAS-frei. Durch die variable Kompression des Filterbettes können die Filtereigenschaften und die Porengrößen im Filterbett variiert und an die jeweilige Filtrationsaufgabe angepasst werden, wodurch im Vergleich zu starren Filterbetten eine höhere Filtergeschwindigkeit möglich ist. Die Rückspülung erfolgt diskontinuierlich bei entspanntem Filterbett ebenfalls im Aufstrom mit Druckluft und einer geringen Spülwassermenge. Die abgetrennte PAK wird mit dem Spülabwasser in das Belebungsbecken zurückgeführt, um eine weitere Beladung

zu ermöglichen und wird anschließend zusammen mit dem Überschlussschlamm aus der Nachklärung entnommen.

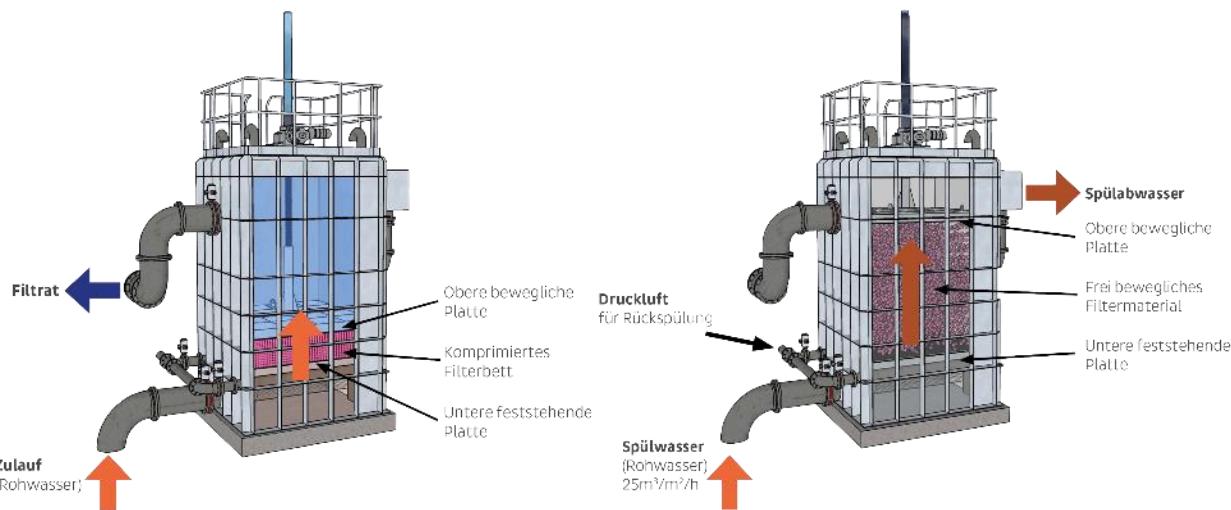


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Flexbed Filters; links komprimiertes Filterbett bei der Filtration, rechts dekomprimiertes Filterbett bei der Spülung (Zahnen 2025a)



Abbildung 4-3: Filtermaterial des Flexbed Filters: Faserball aus gezogenen PPS-Fasern, mit Clips zu einem Ball gebunden ( $\varnothing$  ca. 30 mm)

Alle Anlagenteile sind in vier 10-Fuß-ISO-Containern untergebracht, wobei je zwei Container zu einem Doppelmodul mit einer Abmessung von 3 x 5 m (Breite x Länge) zusammengefasst und miteinander verbunden sind. Das Doppelmodul 1 enthält die PAK- und Fällmitteldosierung sowie die Anlagensteuerung, während das Doppelmodul 2 ein oder zwei Kontaktbecken sowie die Filtrationsstufe enthält (s. Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5). Die Anlage ist ausgelegt auf einen Durchfluss von 1 bis 15 m<sup>3</sup>/h pro Kontaktbecken. Die Pilotanlage auf der KA Speyer wurde zunächst mit einem Kontaktbecken betrieben, am 08.03.2024 wurde ein zweites Kontaktbecken nachgerüstet, so dass ein Reaktorvolumen von insgesamt 9.200 l zur Verfügung stand und ein Abwasservolumenstrom von bis zu 9 l/s bzw. 32,4 m<sup>3</sup>/h behandelt werden konnte.

Die Pilotanlage wurde kontinuierlich mit einer konstanten Abwassermenge aus dem Ablauf des Nachklärbecken 3 beschickt, wobei die Beschickungsmenge schrittweise von 4 l/s auf 9 l/s erhöht wurde, so dass die resultierende hydraulische Verweilzeit im Kontaktbecken zwischen 15 und 31 min lag.



Abbildung 4-4: links: Doppelmodul 1 mit PAK-Dosierung und Anlagensteuerung; rechts: Doppelmodul 2 mit Kontaktbecken und Filtrationsstufe (Zahnen 2023a)



Abbildung 4-5: Fotos der Pilotanlage auf der KA Speyer; links: PAK-Dosierung; rechts: Flexbed Filter (beide Fotos zur Verfügung gestellt von Zahnen)

Eine schematische Prozessübersicht der Pilotanlage und ihrer Einbindung in die Verfahrensführung der KA Speyer ist in Abbildung 4-6 dargestellt, die Abbildung 4-7 zeigt das R&I-Schema.

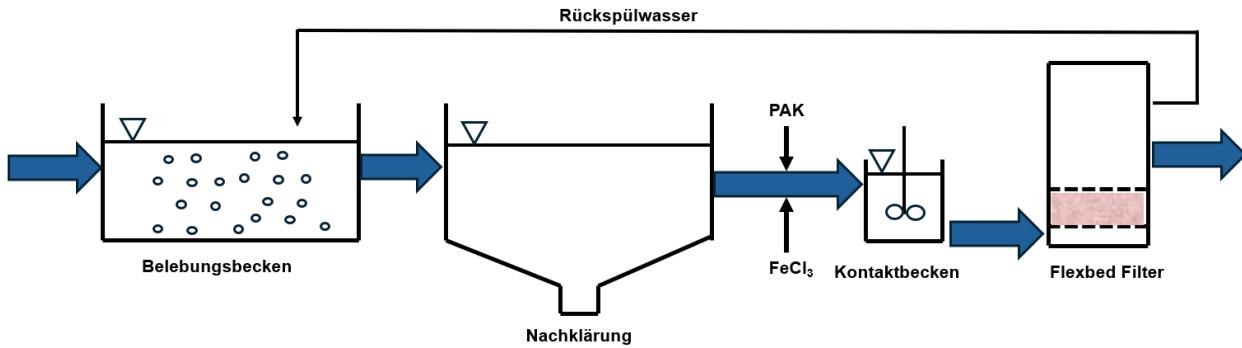


Abbildung 4-6: Prozessübersicht der Pilotanlage und ihrer Einbindung in die Verfahrensführung der KA Speyer (Zahnen 2024)

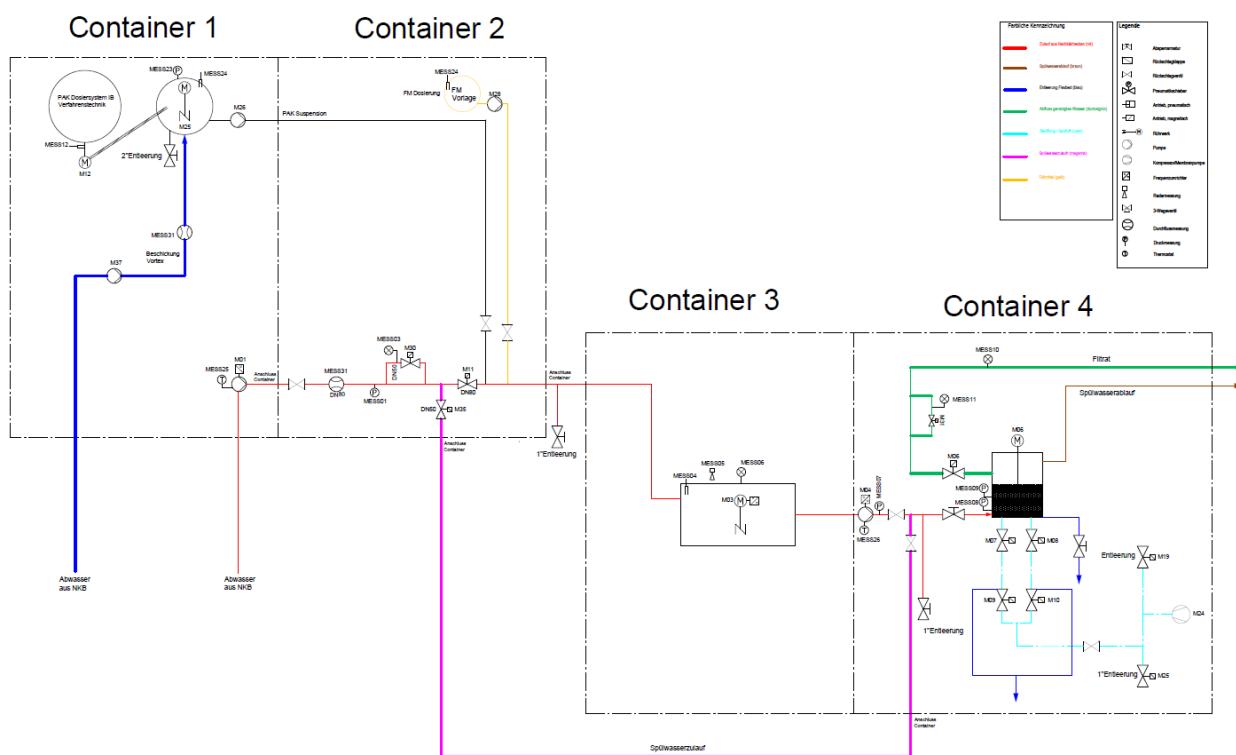


Abbildung 4-7: R&I-Schema der Pilotanlage (Zahnen 2023b)

Die Pilotanlage wurde auf einem Parkplatz auf dem Gelände der KA Speyer nordöstlich der Nachklärbecken aufgestellt (s. Abbildung 4-8). Die Entnahme des Abwassers für den Zulauf zur Pilotanlage erfolgte aus dem Ablaufschacht des Nachklärbeckens 3, das Filtrat wurde in den Gesamtablauf der KA Speyer und das Rückspülwasser in den Rücklaufschlammschacht eingeleitet und mit dem Rücklaufschlamm in die Belebung zurückgeführt.

Die Pilotanlage wurde automatisiert betrieben und per Fernzugriff überwacht und gesteuert. Einmal wöchentlich wurde die Anlage von Zahnen-Mitarbeitern vor Ort gewartet.

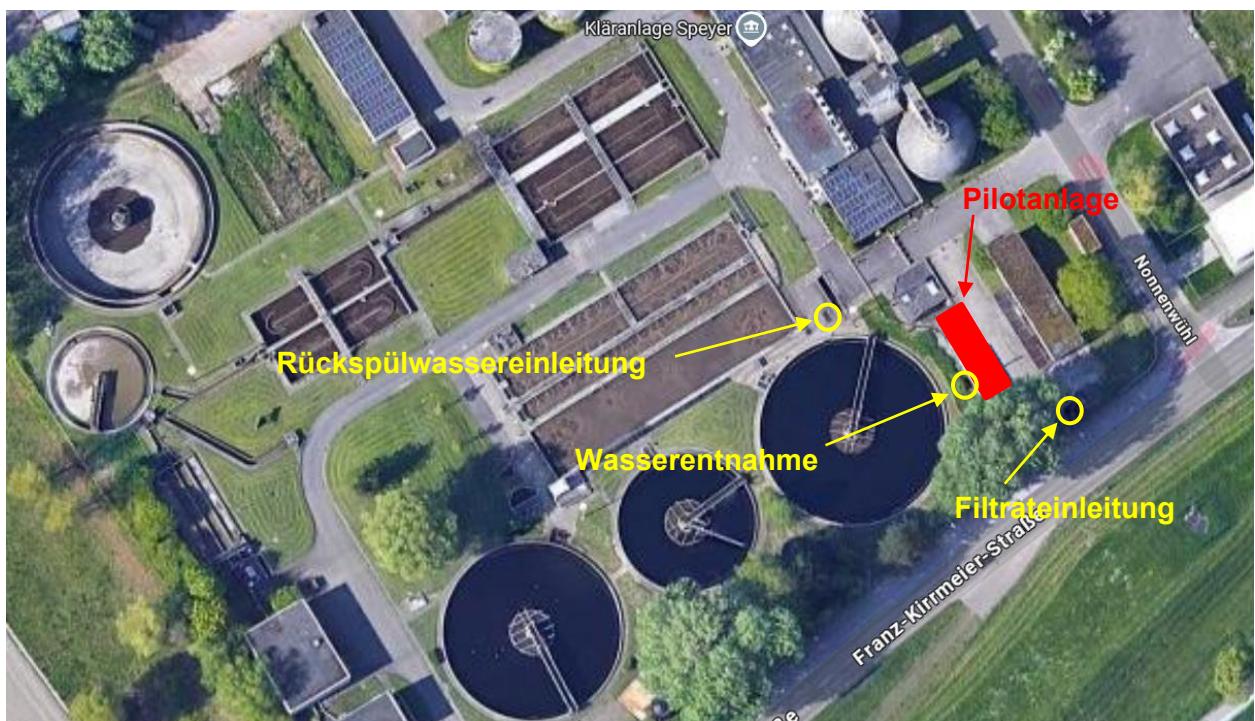


Abbildung 4-8: Luftbild der KA Speyer (Google Maps 2025, verändert) mit Aufstellort der Pilotanlage (rotes Rechteck), Wasserentnahme, Filtrat- und Rückspülwassereinleitung (gelbe Kreise)

## 5 Einfahrphase

Nach Aufstellung und Einbindung der Anlage in der Verfahrensablauf der KA Speyer im Januar 2024 wurden im Rahmen des Einfahrbetriebs die Prozessparameter in der Anlagensteuerung durch Zähnen an die gegebenen Bedingungen angepasst, um einen konstanten Anlagenbetrieb zu erhalten. Während dieser fünfwochigen Phase wurden keine Proben genommen und auf deren Inhalte analysiert, sondern die SAK<sub>255</sub>-Messung im Ablauf zur Beurteilung herangezogen.

Aus der Einfahrphase liegen Betriebsdaten der Pilotanlage für den Zeitraum 22.01.–26.01.2024 (KW 4) sowie ab 07.02.2024 (KW 6–8) in einer zeitlichen Auflösung von 15 Minuten vor. Zwischen dem 26.01. und dem 07.02. gab es immer wieder kleinere Störungen, die Wartungsarbeiten erforderlich machten, so dass in diesem Zeitraum kein dauerhaft stabiler Betrieb möglich war.

In der Abbildung 5-1 sind Durchfluss, PAK- und Fällmitteldosierung sowie Delta SAK<sub>255</sub> in der Einfahrphase dargestellt. Die Pilotanlage wurde zunächst mit einem konstanten Durchfluss von 4 l/s bzw. 14,4 m<sup>3</sup>/h betrieben. Die PAK-Dosierung wurde in dieser Zeit nicht nach dem Delta SAK<sub>255</sub> geregelt, sondern mit einem Festwert von zunächst 12 g PAK/m<sup>3</sup>, ab 23.01. mit 18 g PAK/m<sup>3</sup> betrieben. Ab 07.02. wurde der Durchfluss auf 5 l/s bzw. 18 m<sup>3</sup>/h erhöht und die PAK-Dosierung wurde über den Delta SAK geregelt. Der Mittelwert lag in dieser Phase bei 11 g PAK/m<sup>3</sup> und der Maximalwert bei 20 g PAK/m<sup>3</sup>. Die Fällmitteldosierung lag in diesem Zeitraum im Mittel bei 1,6 ml FeCl<sub>3</sub>/min. Der Abfall des Delta SAK<sub>255</sub> in regelmäßigen Intervallen (etwa alle 11–13 Stunden) zeigt jeweils eine Filterrückspülung an.

Der Delta SAK<sub>255</sub> von etwa 30 % zeigt an, dass in der Pilotanlage betriebssicher eine konstante Elimination erreicht wurde. Damit wurde das Ziel der Einfahrphase erreicht und daher zur nächsten Versuchphase übergegangen.

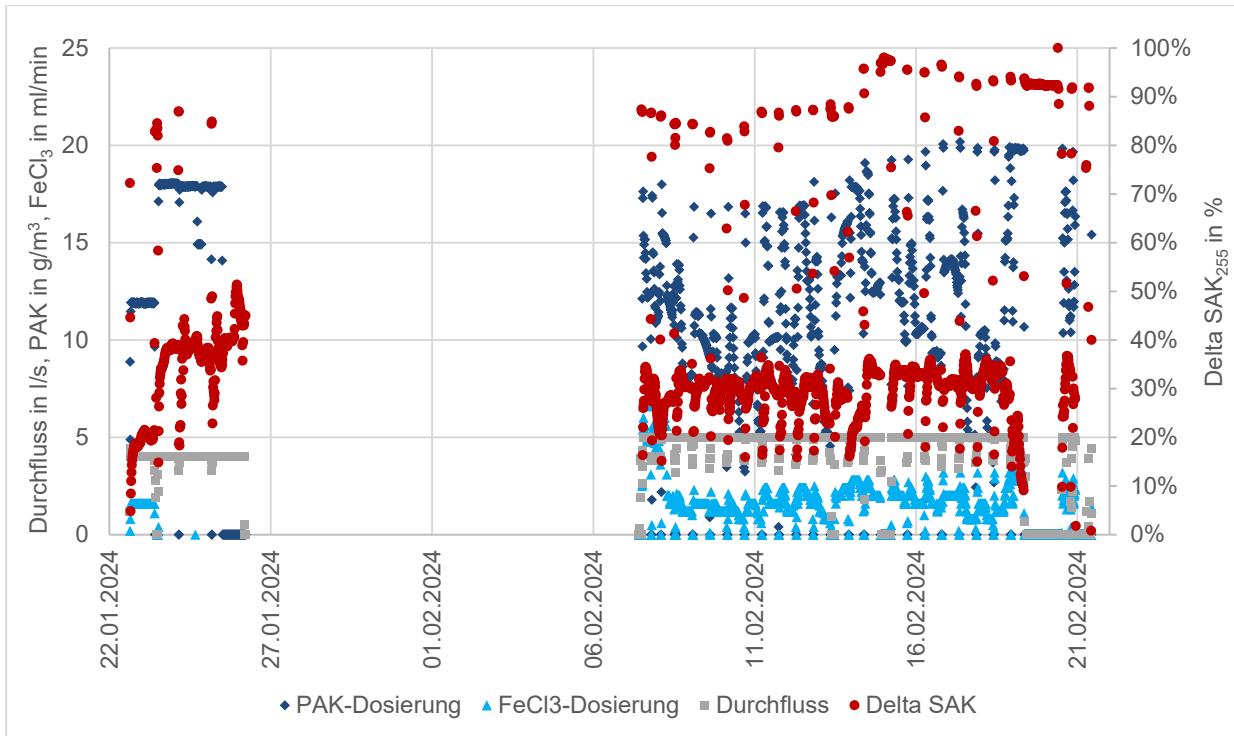


Abbildung 5-1: Durchfluss, PAK- und Fällmitteldosierung sowie Delta SAK<sub>255</sub> in der Einfahrphase

## 6 Versuchsbetrieb

### 6.1 Versuchphasen

Nach der Optimierung der Prozessparameter durch Zähnen im Rahmen der Einfahrphase und Erreichen eines stabilen Betriebs der Anlage wurde im Februar 2024 mit dem eigentlichen Versuchsbetrieb begonnen. Zusätzlich wurde Anfang März 2024 ein zweites Kontaktbecken installiert, um auch höhere Durchflüsse testen zu können.

Die Abbildung 6-1 zeigt mit dem Durchfluss und der PAK- und Fällmitteldosierung über die gesamte Versuchslaufzeit den zeitlichen Verlauf des Anlagenbetriebs. Ebenso wie in der Einfahrphase liegen die Daten in einer zeitlichen Auflösung von 15 Minuten vor. Die Datenlücke zwischen 01. und 12.03.2024 resultiert aus dem Umbau der Pilotanlage mit dem zweiten Kontaktbecken. Der Durchfluss wurde über den Versuchszeitraum stufenweise gesteigert von 5 l/s bzw. 18 m<sup>3</sup>/h bis auf 9 l/s bzw. 32,4 m<sup>3</sup>/h. Die resultierende hydraulische Verweilzeit im Kontaktbecken lag zwischen 15 und 31 min. Im Mittel über den gesamten Versuchsbetrieb (ab 21.02.2024) wurden 12,9 g PAK/m<sup>3</sup> dosiert, der Maximalwert lag bei 20 g PAK/m<sup>3</sup>. In den beiden letzten Betriebsphasen mit einem Durchfluss von 8,3 und 9 l/s wurde der Zielwert für Delta SAK<sub>255</sub> von 29 % auf 33 % angehoben (s. Abbildung 6-2).

Ende März 2024 wurde die Fällmitteldosierung außer Betrieb genommen, weil es mit der FeCl<sub>3</sub>-Dosierung zu schnelleren Filterdurchbrüchen kam, wodurch die Trübung im Filtrat anstieg. Die Gründe dafür sind unklar. Das Phänomen konnte im Labor nicht reproduziert werden, so dass hierfür ggf. eine Besonderheit in der Zusammensetzung des Abwassers auf der KA Speyer verantwortlich ist.

Die Tabelle 6-1 zeigt eine Zusammenstellung der einzelnen Versuchphasen mit den eingestellten Betriebsbedingungen (Durchfluss, Volumen Kontaktbecken, Delta SAK<sub>255</sub>) und den daraus resultierenden Prozessbedingungen (PAK- und Fällmitteldosierung, hydraulische Verweilzeit im Kontaktbecken).

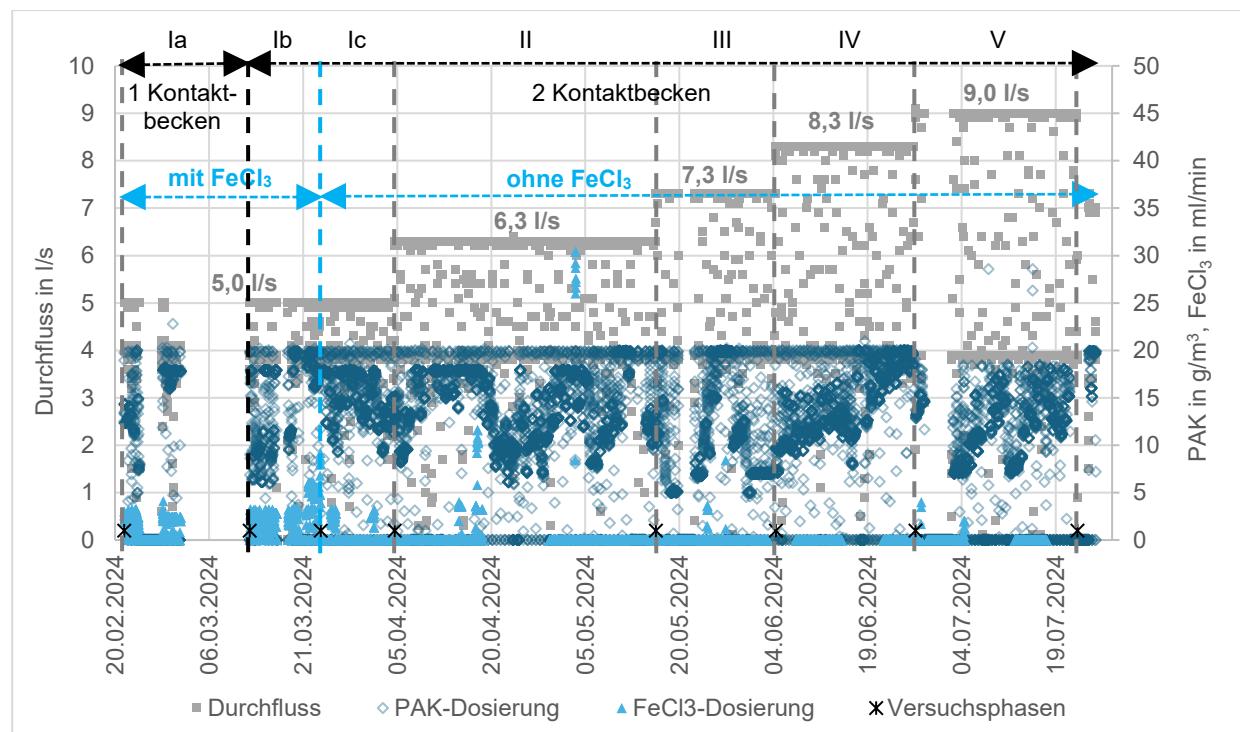


Abbildung 6-1: Zeitlicher Verlauf des Anlagenbetriebs mit den verschiedenen Versuchsphasen

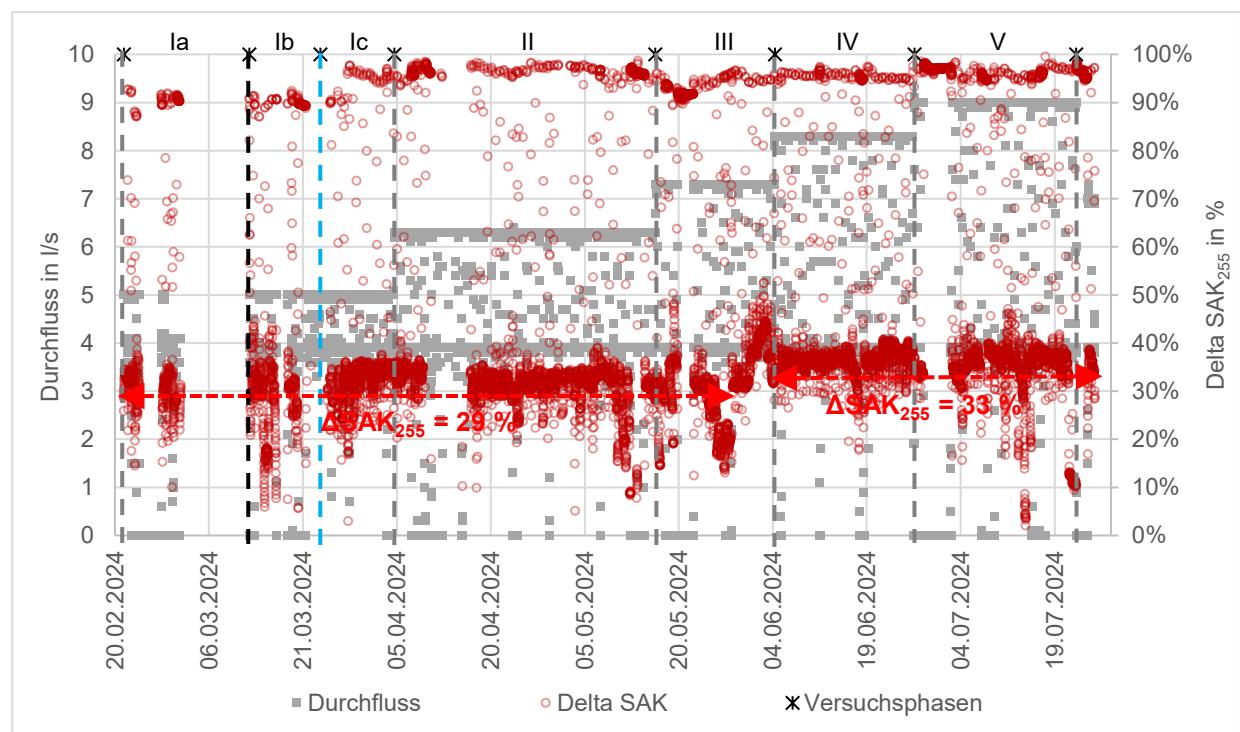


Abbildung 6-2: Zeitlicher Verlauf des  $\Delta SAK_{255}$  über den Versuchszeitraum

Tabelle 6-1: Versuchsphasen mit Betriebs- und Prozessbedingungen

Versuchsphasen	Zeitraum	Durch-fluss	Ziel Delta SAK <sub>255</sub>	FeCl <sub>3</sub> -Do-sierung i. M.	PAK-Do-sierung i. M.	Volumen Kontakt-becken	hydr. Ver-weilzeit
		l/s	%	ml/min	g/m <sup>3</sup>	l	min
Einfahrphase a	22.01.–26.01.	4,0	29%	1,5	12,4	4.600	19,2
Einfahrphase b	07.02.–21.02.	5,0	29%	1,6	11,0	4.600	15,3
<b>Versuchsbetrieb Ia</b>	21.02.–01.03.	5,0	29%	1,0	14,4	4.600	15,3
<b>Versuchsbetrieb Ib</b>	12.03.–23.03.	5,0	29%	2,2	13,6	9.200	30,7
<b>Versuchsbetrieb Ic</b>	23.03.–04.04.	5,0	29%	0,2	14,2	9.200	30,7
<b>Versuchsbetrieb II</b>	04.04.–16.05.	6,3	29%	0,2	13,5	9.200	24,3
<b>Versuchsbetrieb III</b>	16.05.–04.06.	7,3	29%	0,0	11,5	9.200	21,0
<b>Versuchsbetrieb IV</b>	04.06.–26.06.	8,3	33%	0,0	13,8	9.200	18,5
<b>Versuchsbetrieb V</b>	26.06.–22.07.	9,0	33%	0,0	10,4	9.200	17,0

## 6.2 Messprogramm

Zur Untersuchung der erzielbaren Spurenstoffelimination im Praxisbetrieb sowie möglicher Synergieeffekte in Bezug auf die Elimination von Kohlenstoff, Phosphor, Feststoffen sowie Keimen wurde von tectraa ein Messprogramm konzipiert und durchgeführt. Im Rahmen dieses Messprogramms wurden vom 21.02.2024 bis zum 25.07.2024 achtzehn Probenahmen durchgeführt, bei denen jeweils zeitproportionale 24-Stunden-Mischproben (24h-MP) zeitgleich im Ablauf Nachklärung (= Zulauf zur Pilotanlage) und im Filtrat (= Ablauf der Pilotanlage) entnommen wurden.

Die Proben wurden mithilfe automatischer Probenehmer entnommen und am gleichen Tag gekühlt in PE-Flaschen (für Standardparameter und mikrobiologische Untersuchungen) bzw. Glasflaschen (für Spurenstoffanalysen und PAK-Schlupf-Analysen) zur Analyse ins siedlungswasserwirtschaftliche Labor an der RPTU in Kaiserslautern gebracht bzw. mit Versanddienstleistern an externe Analysenlabore versendet.

Die Proben aller 18 Probenahmen wurden durch ein externes Labor auf ausgewählte Spurenstoffe analysiert. Ebenso wurden alle Proben im Labor an der RPTU auf Standardabwasserparameter analysiert. Ein Teil der Proben (bei acht Probenahmen) wurde durch ein externes Labor auf die mikrobiologischen Parameter Intestinale Enterokokken und *Escherichia coli* untersucht. Zusätzlich wurden einige Filtrat-Proben zur Quantifizierung des PAK-Schlupfs in die Labore der RWTH Aachen (Untersuchung von sechs Proben mittels Gradienten-TOC) und der Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW; Untersuchung von fünf Proben mittels MIPA<sup>2</sup>C) verschickt. Die Tabelle 6-2 zeigt eine Übersicht der Probenahmen mit Angabe der jeweils durchgeführten Analysen.

*Tabelle 6-2: Datum und Zeitraum der Probenahmen mit Zuordnung der Wetterlage (RW: Regenwetter, TW: Trockenwetter) und Versuchsphase sowie Angabe der jeweils durchgeföhrten Analysen*

Datum der Probenahme	Zeitraum der Probenahme	Wetter	Versuchs-phase	Spurenstoffe	Standard-parameter	Keime	PAK-Schlupf
21.–22.02.2024	10:45–10:45	RW	Ia	x	x	x	
28.–29.02.2024	11:00–11:00	TW	Ia	x	x	x	
19.–20.03.2024	9:30–9:30	TW	Ib	x	x	x	
03.–04.04.2024	11:45–11:45	RW	Ic	x	x		
17.–18.04.2024	9:15–9:15	RW	II	x	x		
23.–24.04.2024	11:50–11:50	RW	II	x	x	x	
29.–30.04.2024	11:00–11:00	TW	II	x	x		
06.–07.05.2024	9:20–9:20	RW	II	x	x		
14.–15.05.2024	14:45–14:45	RW	II	x	x		
22.–23.05.2024	10:30–10:30	RW	III	x	x		
05.–06.06.2024	11:30–11:30	TW	IV	x	x		
12.–13.06.2024	10:30–10:30	TW	IV	x	x		x
19.–20.06.2024	9:00–9:00	RW	IV	x	x	x	x
25.–26.06.2024	9:00–9:00	RW	IV	x	x	x	x
02.–03.07.2024	16:00–10:00*	RW	V	x	x	x	x
09.–10.07.2024	11:00–11:00	RW	V	x	x	x	x
16.–17.07.2024	10:30–10:30	RW	V	x	x		x
24.–25.07.2024	10:00–10:00	RW	V	x	x		

\* verkürzte Probenahme, da die Probenehmer aufgrund von Wartungsarbeiten erst spät gestartet werden konnten (18h-MP statt 24h-MP)

### 6.2.1 Spurenstoffanalysen

Die Proben zur Spurenstoffanalyse wurden vor der Analyse über 0,45 µm Membranfilter filtriert. Alle Proben wurden auf die zwölf Spurenstoffe nach EU-Kommunalabwasserrichtlinie (EU 2024) analysiert, die zukünftig zur Ermittlung der prozentualen Elimination in Kläranlagen mit 4. Reinigungsstufe herangezogen werden sollen. Tabelle 6-3 zeigt die Stoffliste des Spurenstoffmessprogramms mit der jeweiligen Bestimmungsgrenze (BG; dies ist die kleinste Konzentration eines Stoffes, die quantitativ bestimmt werden kann). Zusätzlich ist die Verwendung der Stoffe sowie die jeweilige Analysenmethode angegeben.

**Tabelle 6-3: Stoffliste des Spurenstoffmessprogramms mit der jeweiligen Bestimmungsgrenze, Analysenmethode und Verwendung der Stoffe**

Stoffgruppe	Substanz	BG in µg/l	Analysen- methode	Verwendung als bzw. enthalten in
Arzneimittelwirkstoffe	Amisulprid	0,05	a	Neuroleptikum, Antipsychotikum
	Candesartan	0,05	a	Blutdrucksenker
	Carbamazepin*	0,025	a	Antiepileptikum
	Citalopram	0,05	a	Antidepressivum
	Clarithromycin	0,05	a	Antibiotikum
	Diclofenac*	0,025	a	Analgetikum
	Hydrochlorothiazid*	0,05	a	Diuretikum
	Irbesartan*	0,05	a	Blutdrucksenker
	Metoprolol*	0,025	a	Betablocker
	Venlafaxin	0,05	a	Antidepressivum
Korrosionsschutzmittel	Benzotriazol*	0,05	b	in Frostschutzmittel sowie als Silberschutz in Geschirrspülmittel
	Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol*	0,05	b	

\* Stoffe, die in BW zum Nachweis einer ausreichenden Elimination herangezogen werden

a DIN EN ISO 21676 (2022): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe, Transformationsprodukte und weiterer organischer Stoffe gelöst in Wasser und behandeltem Abwasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS oder -HRMS) nach Direktinjektion

b HM-00005-DE (2023-02): Bestimmung von synthetischen Rückständen in Wässern mittels LCMSMS

## 6.2.2 Analyse von Standardabwasserparametern

Aufgrund der Mechanismen des angewendeten Verfahrens zur Spurenstoffelimination (PAK-Dosierung in separate Adsorptionsstufe mit nachgeschaltetem Filter, Fällmitteldosierung) ergeben sich Synergieeffekte im Sinne parallel ablaufender Nebeneffekte hinsichtlich anderer Abwasserparameter. Daher wurden die Proben aller achtzehn Probenahmen neben den Analysen auf Spurenstoffe an der RPTU in Kaiserslautern auch auf Standardabwasserparameter untersucht. Dabei wurden verschiedene Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorparameter sowie der Parameter Abfiltrierbare Stoffe (AFS) analysiert. Zusätzlich wurde eine Phosphorfraktionierung entsprechend der im Rahmen des Projektes „Optimierung der Phosphorelimination mittels P-Fraktionierung bei kommunalen Kläranlagen – P-Opt“ erstellten Analyseanleitung (Knerr & Steinmetz 2024) durchgeführt (s. Abschnitt „Phosphorfraktionierung“ weiter unten). Die untersuchten Parameter sowie die Analysenmethoden sind in Tabelle 6-4 aufgeführt. Der jeweilige Messbereich ist in Klammern hinter der Analysenmethode angegeben. Die Analyse erfolgte für alle Parameter mindestens als Doppelbestimmung aus der Frischprobe.

Tabelle 6-4: Gemessene bzw. berechnete Standardabwasserparameter und Analysenmethoden

Parameter	Abk.	Analysenmethode
Chemischer Sauerstoffbedarf in der homogenisierten Probe	C <sub>CSB</sub>	LCK 1414 (5–60 mg/l)
Chemischer Sauerstoffbedarf in der filtrierten Probe	S <sub>CSB</sub>	LCK 1414 (5–60 mg/l)
Gesamter organischer Kohlenstoff	TOC	DIN EN 1484, TOC/TNb Analysator vario TOC cube, Elementar (0,5–60 mg/l)
Gelöster organischer Kohlenstoff	DOC	DIN EN 1484, TOC/TNb Analysator vario TOC cube, Elementar (0,5–60 mg/l)
Gesamtstickstoff	C <sub>N</sub>	DIN EN 12260, TOC/TNb Analysator vario TOC cube, Elementar (0,5–60 mg/l)
Ammoniumstickstoff	S <sub>NH4</sub>	LCK 304 (0,015–2 mg/l) oder LCK 303 (2–47 mg/l)
Nitratstickstoff	S <sub>NO3</sub>	LCK 339 (0,23–13,5 mg/l)
Nitritstickstoff	S <sub>NO2</sub>	LCK 341 (0,015–0,6 mg/l)
Gesamtphosphor	C <sub>P</sub>	LCK 349 (0,05–1,5 mg/l)
Gelöster Phosphor	S <sub>P</sub>	LCK 349 (0,05–1,5 mg/l)
Ortho-Phosphat-Phosphor	S <sub>PO4-P</sub>	LCK 349 (0,05–1,5 mg/l) bzw. LCK 349 Spur (0,01–0,05 mg/l)
Partikulärer Phosphor	X <sub>P</sub>	berechnet: X <sub>P</sub> = C <sub>P</sub> - S <sub>P</sub>
Gelöster nicht fällbarer Phosphor	S <sub>nfP</sub>	berechnet: S <sub>nfP</sub> = S <sub>P</sub> - S <sub>PO4-P</sub>
Abfiltrierbare Stoffe	X <sub>AFS</sub>	DIN EN 872 ( $\geq$ 2 mg/l)

Bei der AFS-Bestimmung ergaben sich anfangs Probleme, weil die zunächst eingesetzten 0,45 µm-Membranfilter zu schnell verblockten und daher kein ausreichendes Probenvolumen über die Filter filtriert werden konnte. Nach Versuchen mit verschiedenen Filtern und Filtrationsmethoden wurden ab dem 03.04.2024 reproduzierbare Ergebnisse mit der Filtration nach DIN EN 872 (2005) über Glasfaser-Rundfilter MN 85/90BF (110 mm Durchmesser) mit einem Rückhaltevermögen von 0,5 µm erzielt.

Auch bei der TOC-Analyse stellten sich anfangs Probleme ein, weil die Werte während der Messung nicht stabil auf einem Niveau blieben. Schließlich hat sich gezeigt, dass das Phänomen der abfallenden Werte einen kinetischen Hintergrund hat. Um nur den organischen Kohlenstoff zu erfassen, werden bei der TOC-Analyse die Carbonate nach Ansäuern der Probe zu CO<sub>2</sub> umgesetzt und ausgetrieben. Offenbar läuft die Umsetzung der Carbonate zu CO<sub>2</sub> bei den Proben der KA Speyer viel langsamer ab als bei anderen Abwasserproben, daher wurden die Proben ab dem 23.04.2024 nach dem Ansäuern länger belüftet und gerührt als üblich, um sicherzustellen, dass die Carbonate vollständig zu CO<sub>2</sub> umgesetzt sind und nicht bei der TOC-Analyse miterfasst werden.

Sowohl das unübliche Verhalten der Proben bei der TOC-Analyse als auch die Schwierigkeiten bei der Filtration der Proben sind neben der Problematik der Trübung infolge der FeCl<sub>3</sub>-Dosierung (vgl. Kap. 6.1) weitere Hinweise auf eine möglicherweise besondere Zusammensetzung des Abwassers der KA Speyer.

## Phosphorfraktionierung

Phosphor kann im Abwasser in analytisch abgrenzbare Fraktionen (s. Abbildung 6-3) unterschieden werden: partikuläre Phosphor-Verbindungen ( $X_P$ ), die abtrennbar sind, gelöster Orthophosphat-Phosphor ( $S_{PO4-P}$ ), der chemisch fällbar ist, und gelöster nicht fällbarer Phosphor ( $S_{nfP}$ ), der im Rahmen der üblichen Verweilzeit in kommunalen Kläranlagen nicht fällbar ist und schwer abbaubare organische Phosphorverbindungen wie beispielsweise Phosphonate beinhaltet (Knerr & Steinmetz 2024, MKUEM 2024). Die Summe der drei Fraktionen ergibt den Gesamtphosphor:  $X_P + S_{PO4-P} + S_{nfP} = C_P$ .

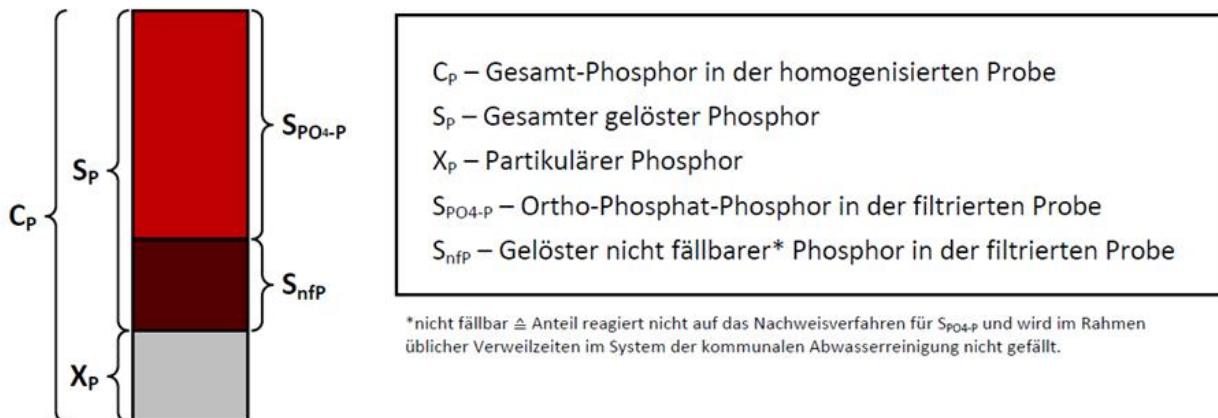


Abbildung 6-3: Phosphorfraktionen im Kläranlagenablauf (Knerr & Steinmetz 2024, MKUEM 2024)

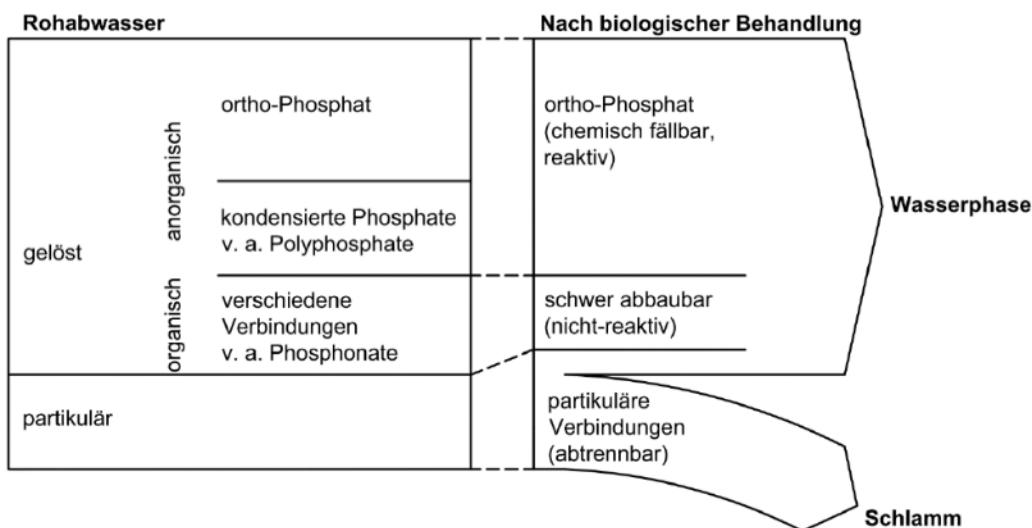


Abbildung 6-4: Phosphorfraktionen im Abwasser vor und nach der biologischen Behandlung in kommunalen Kläranlagen (Huber et al. 2018, in Anlehnung an Voigt et al. 2013)

Abbildung 6-4 zeigt die Veränderung der Phosphorfraktionen vom Rohabwasser zum Ablauf Nachklärung. Während im Rohabwasser im gelösten Nicht-Orthophosphat-Anteil noch z. B. Polyphosphate enthalten sind, die bei der biologischen Behandlung weitgehend zu Orthophosphat umgesetzt werden (DWA 2011), sind im Ablauf der Nachklärung im gelösten Nicht-Orthophosphat-Anteil überwiegend die schwer abbaubaren gelösten Phosphorverbindungen wie

Phosphonate und Phosphite enthalten. Daher ist der Begriff  $S_{nfP}$  nur für den Kläranlagenablauf, nicht aber für das Rohabwasser passend.

Bei der Analytik basierend auf der Phosphormolybdänblau-Methode nach DIN EN ISO 6878 (2004) wird immer die Konzentration an  $S_{PO4-P}$  gemessen. Je nach Vorbehandlung der Probe (Filtration und/oder Hydrolyse) werden dabei folgende Anteile erfasst:

- $C_P$ : Messung der homogenisierten Probe nach Hydrolyse
- $S_{PO4-P}$ : Messung der filtrierten Probe ohne Hydrolyse
- $S_P$ : Messung der filtrierten Probe nach Hydrolyse

Die beiden anderen Fraktionen  $S_{nfP}$  und  $X_P$  werden rechnerisch durch Differenzbildung ermittelt:

- $S_{nfP} = S_P - S_{PO4-P}$
- $X_P = C_P - S_P$

Die Elimination von Phosphor aus dem Abwasser beruht auf der Überführung des gelösten, reaktiven Anteils in eine partikuläre Form (durch chemisch-physikalische Fällung/Flockung und/oder Einbau in die Biomasse) und der Abtrennung des partikulären Phosphors. Damit ergeben sich neben einer erhöhten biologischen Phosphorelimination zwei grundlegende Ansatzpunkte zur Verbesserung der Phosphorelimination: die Optimierung der chemischen P-Fällung und die Optimierung der Feststoffabtrennung. Die  $S_{nfP}$ -Fraktion ist keiner dieser Optimierungsansätze zugänglich. Um mögliche Optimierungspotenziale hinsichtlich der Verbesserung der Phosphorelimination festzustellen, ist daher eine detaillierte Betrachtung der verschiedenen Phosphorfraktionen im Zu- und Ablauf hilfreich (Huber et al. 2018, Voigt et al. 2013).

### 6.2.3 Mikrobiologische Untersuchungen

Um die hygienisch-mikrobiologische Wasserqualität und mögliche Synergieeffekte bzgl. einer Keimreduzierung bewerten zu können, wurden bei einigen Proben im Ablauf der Nachklärung sowie im Filtrat Intestinale Enterokokken und *Escherichia coli* (*E. coli*), die in der EU-Badegewässerrichtlinie (EU 2006) als Indikatoren für fäkale Verunreinigungen aufgeführt sind, durch das Labor der AGROLAB GmbH in Eching analysiert.

Bei den mikrobiologischen Untersuchungen ergaben sich anfangs Schwierigkeiten aufgrund einer zu niedrigen oberen Bestimmungsgrenze (BG), daher sind nicht alle Ergebnisse verwertbar. Bei den ersten drei Probenahmen lag die obere BG für *E. coli* zu niedrig, bei der vierten Probenahme lag die obere BG für Enterokokken zu niedrig. Hier mussten erst geeignete Analysenverfahren mit passender oberer BG gefunden werden. Schließlich wurde für Intestinale Enterokokken die DIN EN ISO 7899-1 (1999) und für *E. coli* die DIN EN ISO 9308-3 (1999) angewendet, jeweils mit einer Obergrenze von 670.000.000 KbE/100ml und einer Nachweisgrenze von 60 KbE/100ml.

### 6.2.4 Untersuchung des PAK-Schlupfs

Zur Quantifizierung des PAK-Schlupfs im Filtrat wurden sechs Filtrat-Proben an das Labor der RWTH Aachen zur Untersuchung mittels Gradienten-TOC und fünf Filtrat-Proben an das Labor der Fachhochschule Nordwestschweiz zur Untersuchung mittels MIPA<sup>2</sup>C verschickt.

Bei der Gradienten-TOC-Methode wird die Probe einem definierten Heizprogramm unterzogen und das dabei entstehende CO<sub>2</sub> als Verbrennungs- und Zersetzungprodukt der in der Probe enthaltenen Kohlenstoffverbindungen gemessen (Malms et al. 2018).

Die MIPA<sup>2</sup>C-Methode ist eine Weiterentwicklung der Schwarzgradbestimmung (Metzger 2010), bei der die Probe über einen Membranfilter filtriert wird, der mithilfe grafischer Bildverarbeitung statt visuell mit generierten Membranfiltern definierter PAK-Konzentration verglichen wird. Die Abkürzung MIPA<sup>2</sup>C steht dabei für **M**athematical **I**mage **P**rocessing **A**nalysis of **A**ctivated **C**arbon (Thomann et al. 2024).

## 6.3 Ergebnisse

### 6.3.1 Ergebnisse der Spurenstoffanalysen

#### Ergebnisse für den gesamten Versuchszeitraum

Die Analysenergebnisse als Minimum-, Mittel- und Maximalwerte aller achtzehn Probenahmen für die zwölf Stoffe nach EU-Kommunalabwasserrichtlinie sind in Tabelle 6-5 dargestellt. Ergebnisse unter der jeweiligen BG sind in roter Schriftfarbe hervorgehoben.

Erwartungsgemäß zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Probenahmestellen. Bei allen Stoffen sind die gemessenen Konzentrationen im Filtrat deutlich niedriger als im Ablauf Nachklärung. Im Ablauf Nachklärung sind alle zwölf Spurenstoffe durchgehend quantifizierbar (> BG), im Filtrat dagegen nur neun von zwölf Stoffen. Amisulprid und Citalopram liegen im Filtrat durchgehend in Konzentrationen unter der BG vor, Clarithromycin liegt im Filtrat in vierzehn von achtzehn Proben in Konzentrationen unter der BG vor.

*Tabelle 6-5: Spurenstoffkonzentrationen als Minimum-, Mittel- und Maximalwerte aller 18 Probenahmen im Ablauf Nachklärung und im Filtrat (Werte < BG sind in rot hervorgehoben)*

Parameter	Einheit	Ablauf Nachklärung (n = 18)			Filtrat (n = 18)		
		min	mittel	max	min	mittel	max
Candesartan	µg/l	1,7	3,16	4,9	0,84	1,84	2,9
Carbamazepin	µg/l	0,26	0,59	1,0	0,047	0,11	0,21
Diclofenac	µg/l	1,2	2,61	4,7	0,39	0,74	1,4
Hydrochlorothiazid	µg/l	0,67	1,21	1,9	0,11	0,29	0,56
Irbesartan	µg/l	0,36	0,59	0,91	0,1	0,17	0,31
Venlafaxin	µg/l	0,22	0,47	0,84	0,055	0,11	0,19
Metoprolol	µg/l	0,42	0,95	1,8	0,032	0,09	0,23
Clarithromycin	µg/l	0,08	0,23	0,59	< 0,05	< 0,05	0,08
Benzotriazol	µg/l	1,3	2,36	4,8	0,3	0,60	1,0
Σ 4- und 5-Methyl-Benzotriazol	µg/l	1,1	3,20	12	0,14	0,63	3,8
Amisulprid	µg/l	0,16	0,29	0,48	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Citalopram	µg/l	0,1	0,15	0,22	< 0,05	< 0,05	< 0,05

In Abbildung 6-5 sind die Konzentrationen aller zwölf Spurenstoffe jeweils als Boxplot aller 18 Probenahmen für die Proben vom Ablauf Nachklärung (Boxplots links) und vom Filtrat (Boxplots rechts) dargestellt. Werte < BG gehen dabei, ebenso wie beim Screening 2023, mit ½ BG in die Darstellung und die Berechnung der Mittelwerte ein. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um vergleichbare Ergebnisse sowohl für den Vergleich mit dem Screening 2023 als auch mit

Literaturwerten zu erhalten, da beispielsweise auch bei den Vergleichswerten des KomS Werte  $< \text{BG}$  mit  $\frac{1}{2} \text{ BG}$  in die Berechnung eingehen.

Die Streuung der gemessenen Konzentrationen variiert je nach Spurenstoff. Die größten Spannweiten finden sich bei der Summe aus 4- und 5-Methylbenzotriazol (1,1–12 µg/l im Ablauf Nachklärung), Candesartan (1,7–4,9 µg/l im Ablauf Nachklärung) und Diclofenac (1,2–4,7 µg/l im Ablauf Nachklärung), während beispielsweise bei Citalopram (0,10–0,22 µg/l im Ablauf Nachklärung) und Amisulprid (0,16–0,48 µg/l im Ablauf Nachklärung) die gemessenen Konzentrationen weniger streuen. Außerdem verdeutlicht die Abbildung nochmals das bereits in Tabelle 6-5 ablesbare Ergebnis, dass die Konzentrationen und Spannweiten aller untersuchten Spurenstoffe im Filtrat deutlich niedriger sind als im Ablauf Nachklärung.

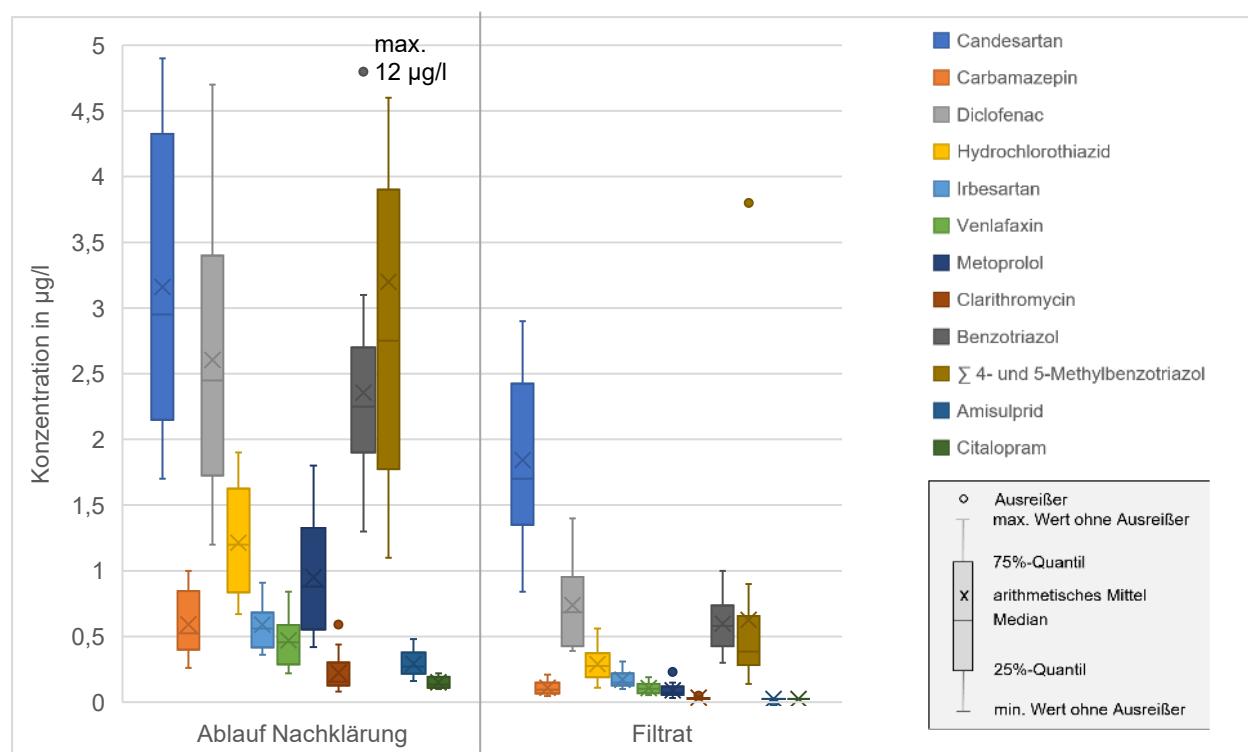


Abbildung 6-5: Statistische Kenngrößen der ermittelten Spurenstoffkonzentrationen aller 18 Probenahmen im Ablauf Nachklärung und im Filtrat als Boxplot-Darstellung ( $n = 18$ ; Werte  $< \text{BG}$  sind mit  $\frac{1}{2} \text{ BG}$  dargestellt)

Die Abbildung 6-6 zeigt die prozentuale Elimination der Spurenstoffe aller 18 Probenahmen. Auch hierbei gehen Werte  $< \text{BG}$  mit  $\frac{1}{2} \text{ BG}$  in die Berechnung der Elimination ein. Um Unsicherheiten auszuschließen, wurde die Berechnung der Elimination auch in einer Variante durchgeführt, bei der Werte  $< \text{BG}$  mit  $\text{BG}$  statt  $\frac{1}{2} \text{ BG}$  eingehen. Das Ergebnis dieser Worst-Case-Betrachtung unterscheidet sich nur geringfügig von der Berechnungsvariante mit  $\frac{1}{2} \text{ BG}$  (s. Abbildung 6-7). Ob die Berechnung mit  $\text{BG}$  oder  $\frac{1}{2} \text{ BG}$  durchgeführt wurde, wirkt sich dabei natürlich nur auf die drei Substanzen aus, die im Filtrat in Konzentrationen  $< \text{BG}$  gefunden wurden (Clarithromycin, Amisulprid und Citalopram); die übrigen neun Substanzen sind davon nicht betroffen.

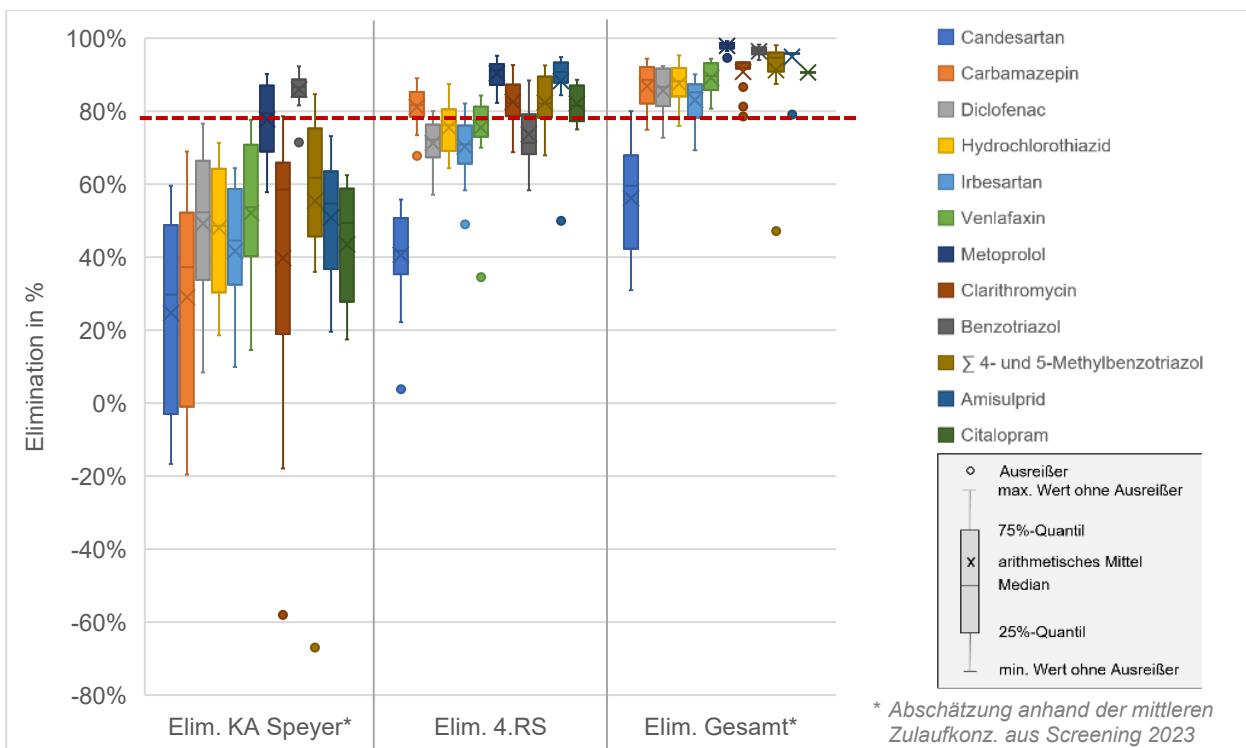


Abbildung 6-6: Statistische Kenngrößen der prozentualen Elimination der Spurenstoffe als Boxplot-Darstellung ( $n = 18$ ; Werte  $< BG$  gehen mit  $\frac{1}{2} BG$  in die Berechnung der Elimination ein)

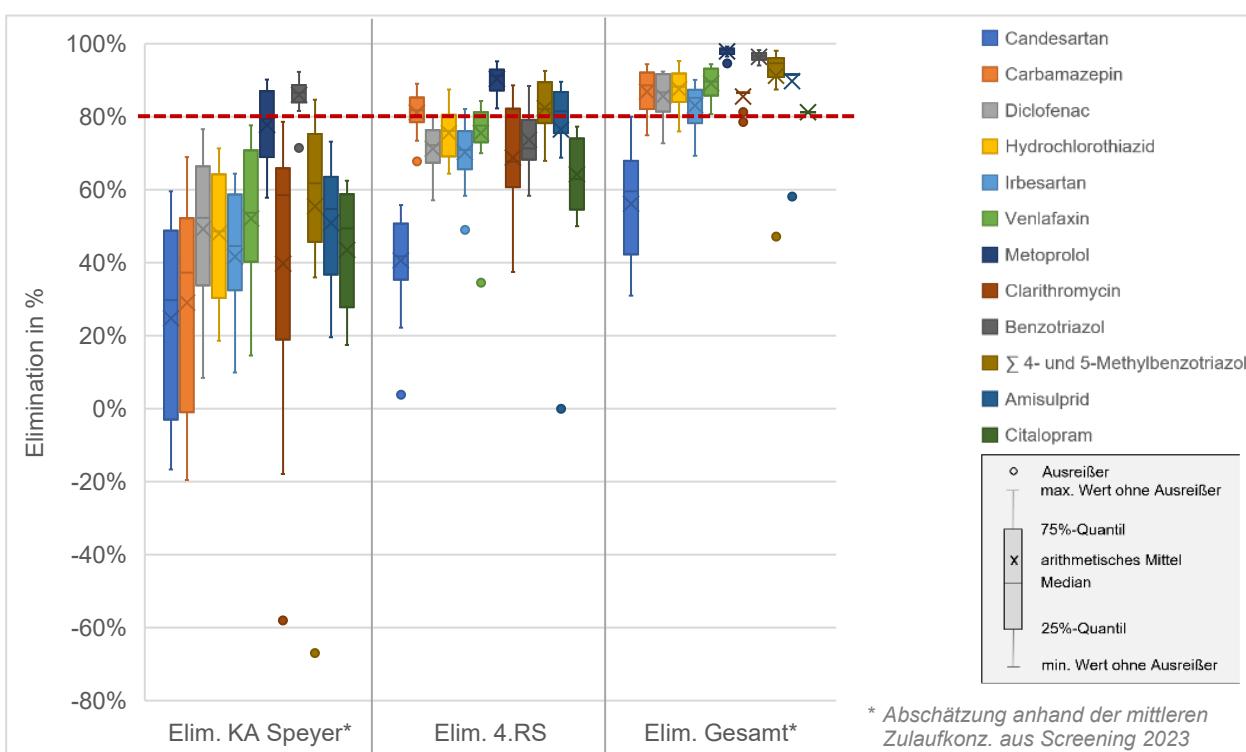


Abbildung 6-7: Statistische Kenngrößen der prozentualen Elimination der Spurenstoffe als Boxplot-Darstellung ( $n = 18$ ; Werte  $< BG$  gehen mit  $BG$  in die Berechnung der Elimination ein)

Neben der Elimination der Spurenstoffe in der Pilotanlage (Elimination 4. RS, Boxplots Mitte) ist auch die Elimination in der biologischen Stufe der KA Speyer (Boxplots links) sowie die Elimination der Gesamtanlage (Boxplots rechts) dargestellt.

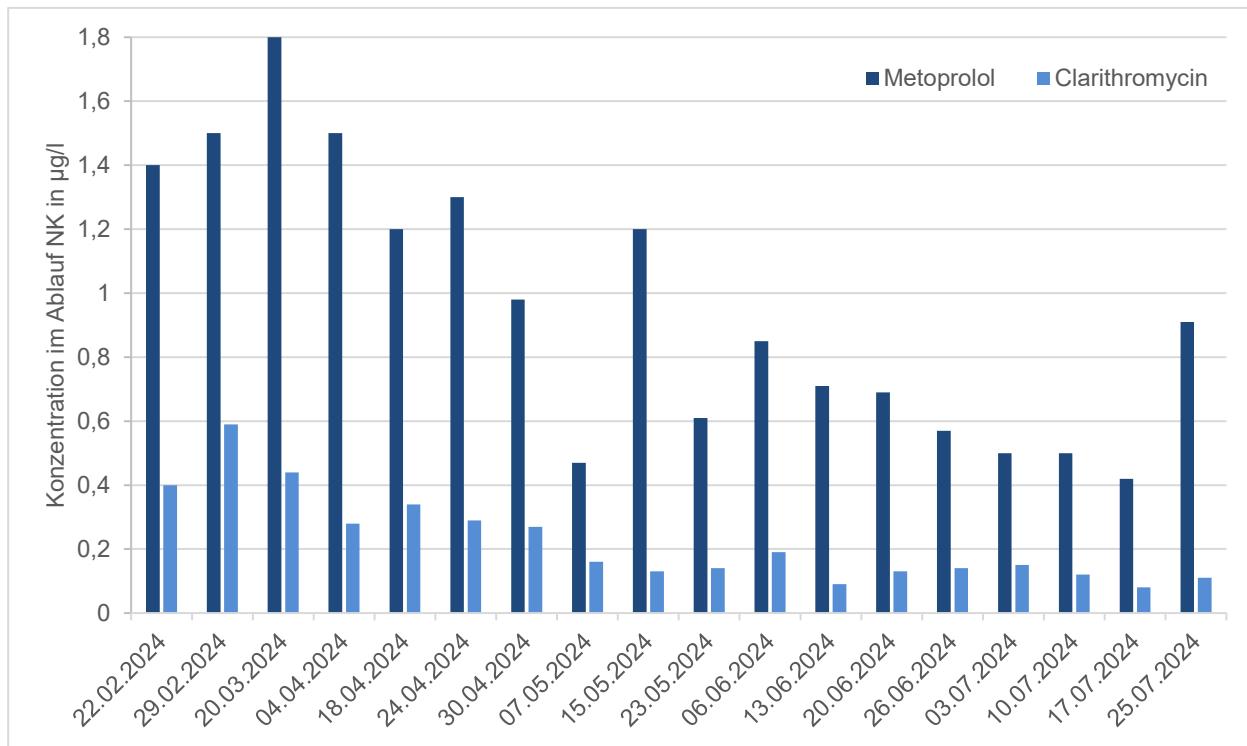
Die zwölf gemessenen Substanzen sollen laut EU-Kommunalabwasserrichtlinie (EU 2024) zur Beurteilung der Elimination in Kläranlagen mit einer 4. RS zur gezielten Spurenstoffelimination herangezogen werden. Dabei ist das Ziel, mindestens eine Elimination von 80 % über die gesamte Kläranlage einschließlich der Anlage zur weitergehenden Spurenstoffelimination für mindestens sechs der zwölf Substanzen zu erreichen. Da im Messprogramm 2024 die Spurenstoffkonzentrationen nur im Ablauf der KA Speyer und im Filtrat gemessen wurden, nicht aber im Zulauf der KA Speyer, kann die Gesamtelimination der KA nicht direkt berechnet werden, sondern wird anhand der Zulaufkonzentrationen aus dem analytischen Screening, das im Jahr 2023 im Vorfeld der Machbarkeitsstudie auf der KA Speyer durchgeführt wurde, abgeschätzt.

Die in der Abbildung 6-6 bzw. Abbildung 6-7 dargestellte Elimination der Spurenstoffe in der Pilotanlage (4. RS) ergibt sich somit aus der prozentualen Verringerung der Konzentration vom Ablauf Nachklärung zum Filtrat (beides im Messprogramm 2024), die Elimination in der biologischen Stufe der KA Speyer ergibt sich aus der prozentualen Verringerung der Konzentration vom Zulauf der KA Speyer (Screening 2023) zum Ablauf Nachklärung (Messprogramm 2024) und die Elimination der Gesamtanlage ergibt sich aus der prozentualen Verringerung der Konzentration vom Zulauf der KA Speyer (Screening 2023) zum Filtrat (Messprogramm 2024).

Um sicherzustellen, dass diese Abschätzung auf der Grundlage des Screenings 2023 zulässig ist, sind in Tabelle 6-6 die 2024 gemessenen Konzentrationen im Ablauf Nachklärung den Ablaufkonzentrationen aus dem Screening 2023 gegenübergestellt. Die im Messprogramm 2024 gemessenen Konzentrationen im Ablauf Nachklärung liegen meist in vergleichbarer Größenordnung wie im Screening 2023, wobei fast alle Stoffe im aktuellen Messprogramm etwas niedrigere Konzentrationen als 2023 aufweisen. Da im Screening 2023 ausschließlich Trockenwetterproben untersucht wurden, die Probenahmen im Messprogramm 2024 dagegen überwiegend bei Mischwasserzufluss stattfanden, sind diese Ergebnisse plausibel. Größere Abweichungen finden sich nur bei Clarithromycin, Metoprolol und Benzotriazol, wobei die im Messprogramm 2024 gemessenen Konzentrationen von Clarithromycin und Metoprolol entgegen dem bei den übrigen Spurenstoffen beobachteten Trend höher liegen als 2023. Die erhöhte Konzentration für das Antibiotikum Clarithromycin lässt sich zumindest teilweise saisonbedingt erklären: mindestens sieben von achtzehn Probenahmen 2024 liegen im Zeitraum der Grippewelle (laut RKI hat die jährliche Grippewelle mit erhöhter Aktivität von Influenza A- und B-Viren in den vergangenen Jahren meist im Januar begonnen und drei bis vier Monate gedauert), während die drei Probenahmen im September/Oktober 2023 nicht in der Grippezeit liegen. Die Abbildung 6-8 zeigt deutlich, dass die Clarithromycin-Konzentrationen in den Monaten Februar bis April höher liegen als in den Monaten Mai bis Juli. Antibiotika wirken zwar nicht gegen Viren, aber da Grippe oft mit bakteriellen Sekundärinfektionen einhergeht, erscheint eine vermehrte Einnahme von Antibiotika in der Grippezeit plausibel.

**Tabelle 6-6: Vergleich der Mittelwerte der Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf Nachklärung des Messprogramms 2024 und des Screenings 2023**

Parameter	Einheit	Ablauf NK 2024 (n = 18)	Ablauf NK 2023 (n = 3)	Abweichung
		mittel	mittel	
Candesartan	µg/l	3,16	4,03	-22 %
Carbamazepin	µg/l	0,59	0,76	-22 %
Diclofenac	µg/l	2,61	2,97	-12 %
Hydrochlorothiazid	µg/l	1,21	1,70	-29 %
Irbesartan	µg/l	0,59	0,71	-17 %
Venlafaxin	µg/l	0,47	0,55	-15 %
Metoprolol	µg/l	0,95	0,61	57 %
Clarithromycin	µg/l	0,23	0,08	177 %
Benzotriazol	µg/l	2,36	5,03	-53 %
Σ 4- und 5-Methyl-benzotriazol	µg/l	3,20	4,70	-32 %
Amisulprid	µg/l	0,29	0,46	-37 %
Citalopram	µg/l	0,15	0,21	-28 %



**Abbildung 6-8: Zeitlicher Verlauf der Metoprolol- und Clarithromycin-Konzentration im Ablauf NK**

Die Berechnung der prozentualen Elimination erfolgt nach EU-Kommunalabwasserrichtlinie (EU 2024) aus mindestens sechs der zwölf Spurenstoffe, wobei diese in zwei Kategorien unterteilt werden: die Stoffe der Kategorie 1 sind sehr gut, die Stoffe der Kategorie 2 gut eliminierbar (s. Tabelle 6-7). Die Auswahl der Stoffe zur Berechnung der mittleren Elimination muss im Verhältnis

von zwei Stoffen aus Kategorie 1 zu einem Stoff aus Kategorie 2 erfolgen. Bei der Auswahl von sechs Stoffen wären entsprechend vier aus Kategorie 1 und zwei aus Kategorie 2 auszuwählen.

*Tabelle 6-7: Einteilung der Spurenstoffe nach EU-Kommunalabwasserrichtlinie (EU 2024)*

<b>Kategorie 1, sehr leicht zu entfernen</b>	<b>Kategorie 2, leicht zu entfernen</b>
Amisulprid	Benzotriazol
Carbamazepin	Candesartan
Citalopram	Irbesartan
Clarithromycin	$\Sigma$ 4- und 5-Methylbenzotriazol
Diclofenac	
Hydrochlorothiazid	
Metoprolol	
Venlafaxin	

Die Abbildung 6-9 zeigt die Mittelwerte der prozentualen Elimination der zwölf Spurenstoffe über den gesamten Versuchszeitraum, sortiert nach den Kategorien der EU-Kommunalabwasserrichtlinie (links: sehr leicht zu entfernende Stoffe, rechts: leicht zu entfernende Stoffe). Die Spurenstoffelimination der Pilotanlage beträgt im Mittel über alle zwölf Stoffe 76 %, für die Gesamtanlage ergibt sich im Mittel über alle zwölf Stoffe eine Elimination von 88 %. Bei Auswahl der sechs Stoffe mit der höchsten Elimination der Gesamtanlage (Amisulprid, Citalopram, Clarithromycin, Metoprolol, Benzotriazol und der Summe aus 4- und 5-Methylbenzotriazol; in der Abbildung blau eingerahmt) ergibt sich dagegen eine mittlere Elimination von 94 % für die Gesamtanlage, was deutlich über der in der EU-Kommunalabwasserrichtlinie geforderten Mindestelimination von 80 % liegt. Die für die Gesamtanlage abgeschätzte Elimination der zwölf Spurenstoffe liegt in einer vergleichbaren Größenordnung wie sie für Kläranlagen mit Aktivkohle in der Schweiz ermittelt wurde (Wunderlin & Bitterwolf 2025, s. unteres Diagramm in Abbildung 6-10).

Durch die Rückführung der teilbeladenen PAK in die biologische Stufe wird bei einer großtechnischen Umsetzung die Gesamteliminationsleistung des Verfahrens voraussichtlich höher sein als die hier ermittelte alleinige Eliminationsleistung der nachgeschalteten 4. RS (DWA 2019). Hierbei ist mit einer Steigerung der Effizienz um 10–50 % je nach Stoff zu rechnen (Böhler et al. 2011, Wunderlin et al. 2019). Dieser Effekt ist bei der Pilotanlage aufgrund des geringen Anteils des behandelten Abwassers an der gesamten Abwassermenge der KA Speyer vernachlässigbar.

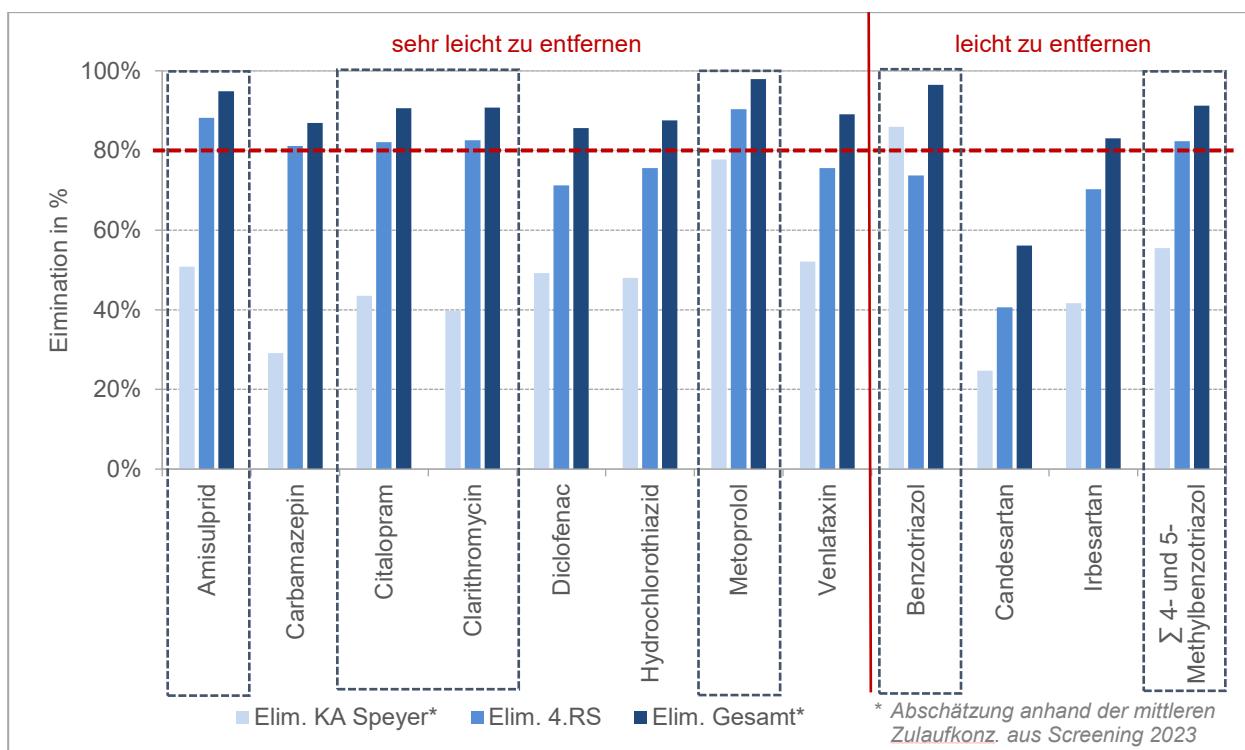


Abbildung 6-9: Mittlere prozentuale Spurenstoffelimination der 12 Substanzen nach EU-Kommunalabwasserrichtlinie (n = 18; Werte < BG gehen mit  $\frac{1}{2}$  BG in die Berechnung der Elimination ein)

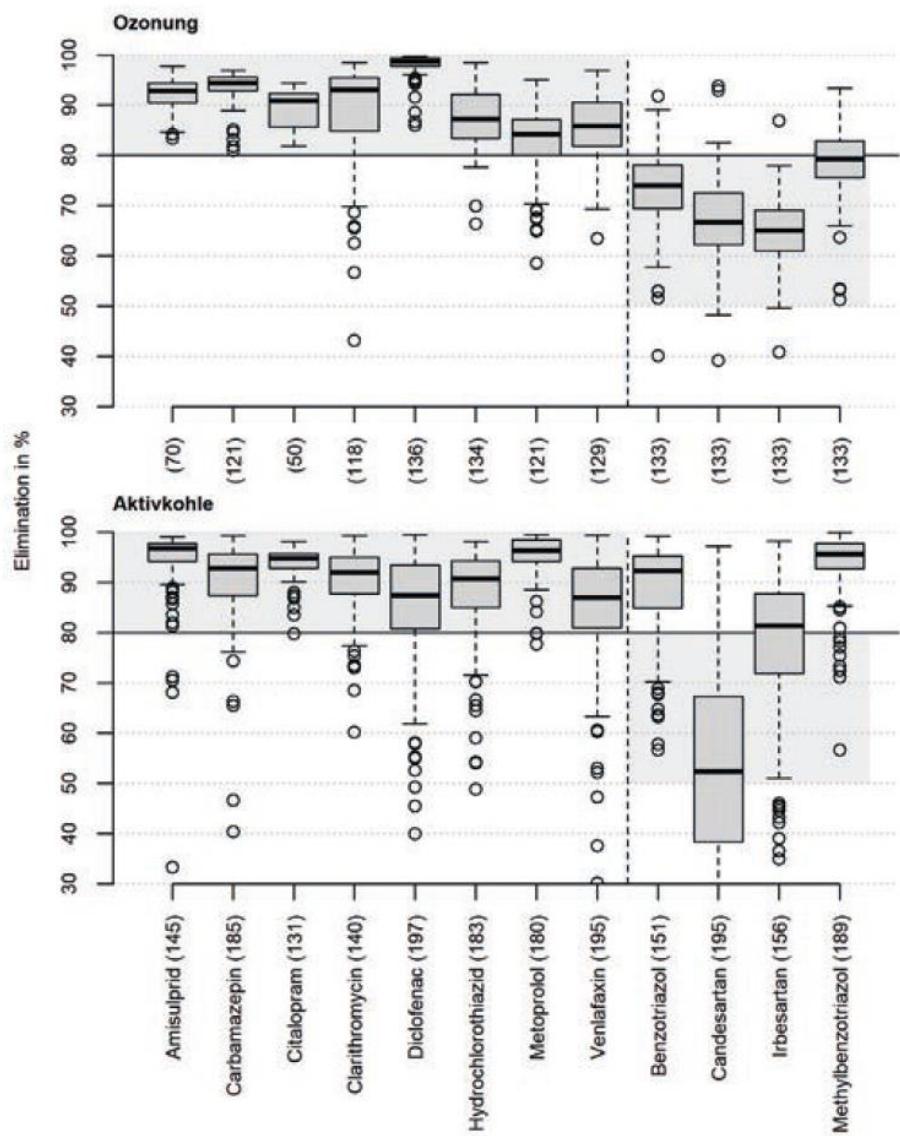


Abbildung 6-10: Spurenstoffelimination in Kläranlagen mit Ozonung und Aktivkohle in der Schweiz; in Klammern Anzahl ausgewerteter Messungen (Wunderlin & Bitterwolf 2025)

### Ergebnisse für die verschiedenen Versuchphasen

Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der mittleren Entfernung über alle zwölf Spurenstoffe (s. Abbildung 6-11) zeigt sich, dass die Spurenstoffelimination der Pilotanlage über die gesamte Versuchslaufzeit relativ stabil ist und meist über 70 % liegt. In der Anfangsphase mit Fällmitteldosierung (Versuchphase Ia und Ib bis Ende März 2024, vgl. Kap. 6.1; PAK-Dosierung i. M. 13,9 g PAK/m<sup>3</sup>) liegt die Elimination der Pilotanlage mit im Mittel 81 % (n = 3) stabil auf einem hohen Niveau, während sich in der Betriebsphase ohne Fällmitteldosierung (Versuchphase Ic bis V; PAK-Dosierung i. M. 12,7 g PAK/m<sup>3</sup>) größere Schwankungen zeigen mit einer Elimination der Pilotanlage mit im Mittel 75 % (n = 15). In der Betriebsphase ohne Fällmitteldosierung und mit einem Durchfluss bis zu 7,3 l/s (Versuchphase Ic bis III; PAK-Dosierung i. M. 13,1 g PAK/m<sup>3</sup>) korreliert die SAK<sub>255</sub>-Abnahme um etwa 29 % mit einer mittleren Spurenstoffelimination der Pilotanlage von 73 % (n = 7). In den beiden letzten Betriebsphasen mit einem Durchfluss von 8,3 bzw. 9 l/s (Versuchphase IV und V; PAK-Dosierung i. M. 12,2 g PAK/m<sup>3</sup>) entspricht die SAK<sub>255</sub>-Abnahme um etwa 33 % einer mittleren Spurenstoffelimination der Pilotanlage von 77 % (n = 8).

Die Elimination der Gesamtanlage bezogen auf den Kläranlagenzulauf, die anhand der mittleren Zulaufkonzentration aus dem Screening 2023 abgeschätzt wurde, liegt bei siebzehn der achtzehn Probenahmen bei über 80 %. Bei der einzigen Ausnahme am 15.05.2024 mit einer Elimination der Gesamtanlage von 77 % (in der Abbildung dunkelblau eingerahmt) waren die gemessenen Konzentrationen sowohl im Ablauf Nachklärung als auch im Filtrat insbesondere für die Summe von 4- und 5-Methylbenzotriazol überdurchschnittlich hoch, was zu einer Unterschätzung der Elimination der Gesamtanlage führt (s. Abbildung 6-12).

Somit werden die Vorgaben der EU-Kommunalabwasserrichtlinie einer mindestens 80-prozentigen Elimination nicht nur im Mittel über die gesamte Versuchslaufzeit, sondern auch in jeder einzelnen Versuchsphase sicher eingehalten. Allerdings liegt die eingesetzte PAK-Menge, die in den einzelnen Versuchphasen zwischen 10,4 und 14,4 g PAK/m<sup>3</sup> bei einem Mittelwert über den gesamten Versuchsbetrieb von 12,9 g PAK/m<sup>3</sup> lag (vgl. Tabelle 6-1), verfahrensbedingt höher als bei Anlagen mit Ulmer Verfahren. So wurden bei Vergleichsmessungen zur Spurenstoffelimination von 14 KA mit Ulmer Verfahren in Baden-Württemberg PAK-Mengen zwischen 4,3 und 12,1 g PAK/m<sup>3</sup> eingesetzt, wobei der Mittelwert aller Messkampagnen bei 9 g PAK/m<sup>3</sup> lag (Rößler & Launay 2019). Auch im Merkblatt DWA-M 285-2 (DWA 2021) wird angegeben, dass bei der Verfahrensvariante der PAK-Dosierung vor einen Filter zur Erzielung einer durchschnittlichen Spurenstoffentfernung von 80 % in etwa die 1,5-fache PAK-Dosiermenge im Vergleich zum Ulmer Verfahren notwendig ist. Damit liegt die eingesetzte PAK-Menge bereits im Versuchsbetrieb innerhalb der zu erwartenden Spannweite. Bei einer großtechnischen Umsetzung ist durch die PAK-Rückführung in die Biologie ein etwas niedrigerer PAK-Bedarf zu erwarten.

In der Schweiz wurde eine der Zähnen-Pilotanlage ähnliche Verfahrenskombination aus PAK-Adsorptionsstufe und nachgeschalteter Raumfiltration bereits 2008/2010 auf der ARA Kloten/Opfikon (Böhler et al. 2011) und 2014/2015 auf der ARA Ergolz 1 (Löwenberg et al. 2016) großtechnisch untersucht. Allerdings wurde bei beiden KAn die nachgeschaltete Raumfiltration durch einen klassischen Sandfilter realisiert. Dabei wurden auf der ARA Kloten/Opfikon 15 g PAK/m<sup>3</sup> dosiert, während auf der ARA Ergolz 1 verschiedene PAK-Dosierungen proportional zur behandelten Abwassermenge zwischen 10 und 20 g PAK/m<sup>3</sup> untersucht wurden, wobei bei Regenwetter die PAK-Dosierung begrenzt wurde, was zu einer Reduktion der spezifischen PAK-Dosierung um etwa 20 % führte. Die eingesetzten PAK-Dosiermengen lagen demnach in einer vergleichbaren Größenordnung wie beim Versuchsbetrieb auf der KA Speyer.

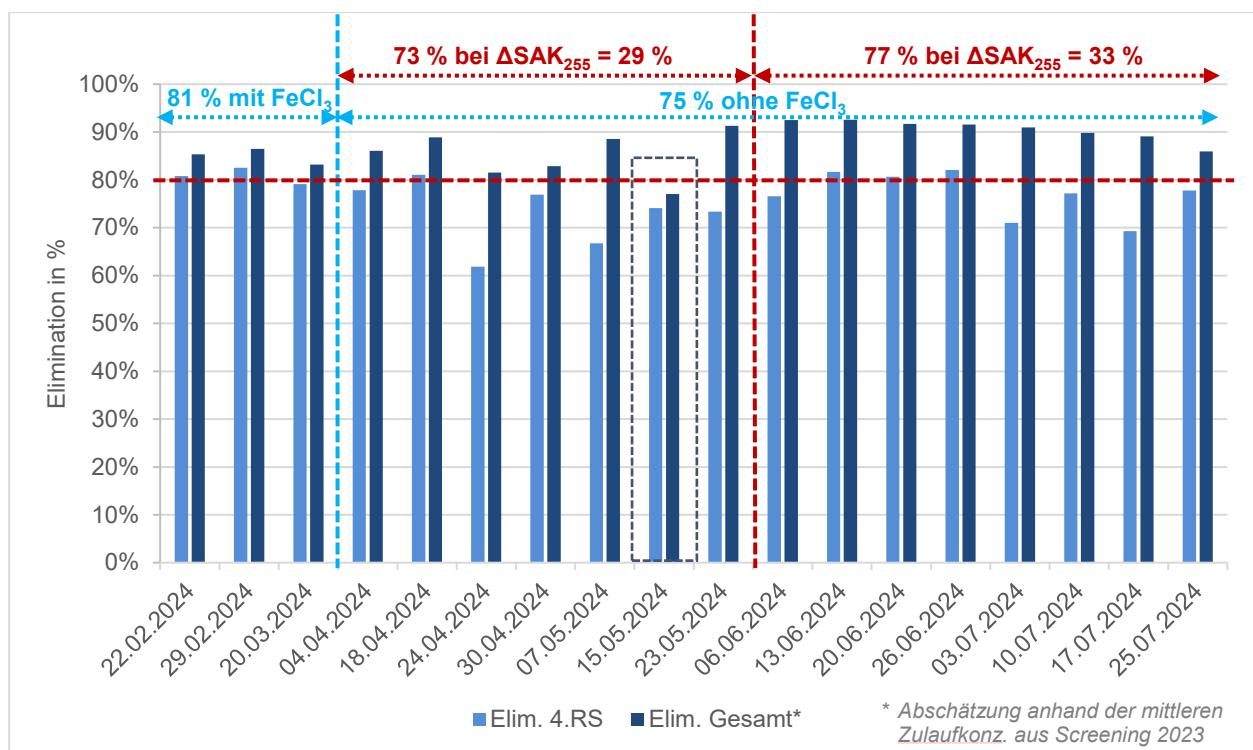


Abbildung 6-11: Zeitlicher Verlauf der mittleren Spurenstoffelimination der 12 Substanzen nach EU-Kommunalabwasserrichtlinie (Werte < BG gehen mit  $\frac{1}{2}$  BG in die Berechnung der Elimination ein)

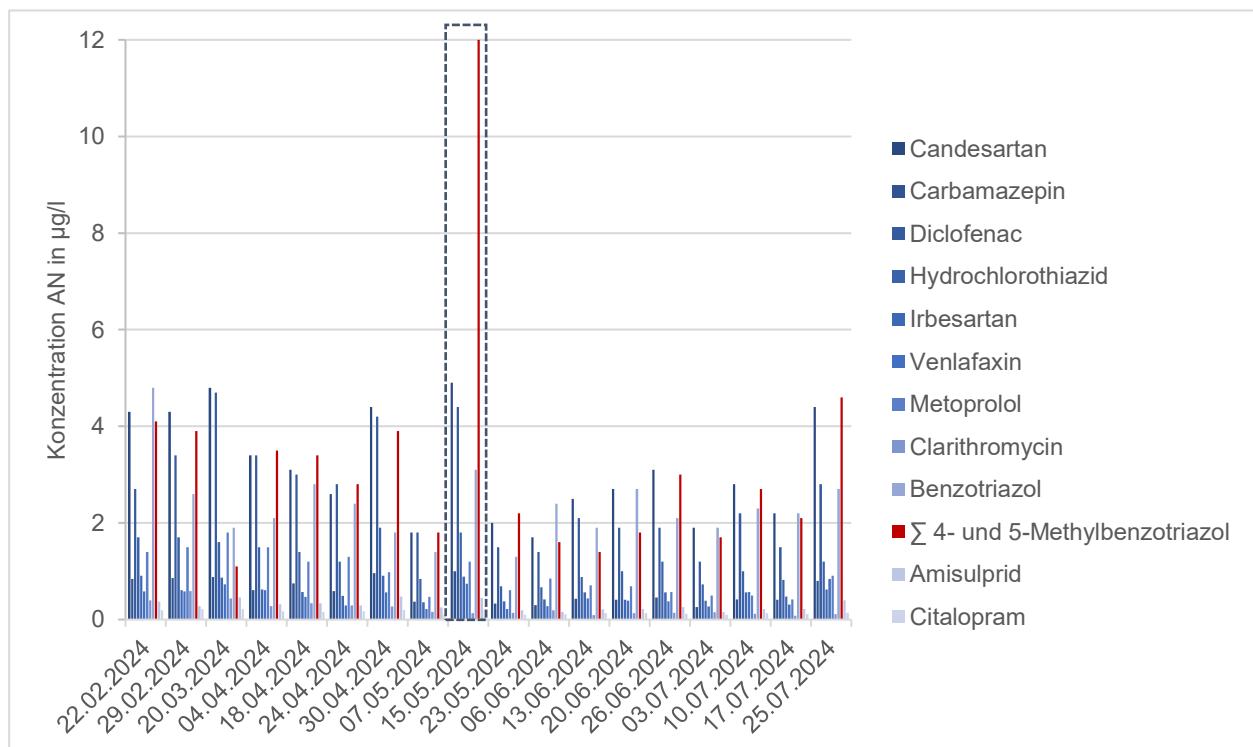


Abbildung 6-12: Zeitlicher Verlauf der Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf Nachklärung

### 6.3.2 Ergebnisse für Standardabwasserparameter

Die Ergebnisse der Standardparameteruntersuchungen als Minimal-, Mittel- und Maximalwerte im Ablauf Nachklärung und im Filtrat sind in Tabelle 6-8 zusammengefasst.

*Tabelle 6-8: Konzentrationen der Standardabwasserparameter als Minimum-, Mittel- und Maximalwerte im Ablauf Nachklärung und im Filtrat*

Parameter	Einheit	Ablauf Nachklärung			Filtrat		
		min	mittel	max	min	mittel	max
C <sub>CSB</sub> (n = 18)	mg/l	16,1	20,6	26,0	13,1	19,6	31,4
S <sub>CSB</sub> (n = 4)	mg/l	18,5	20,2	21,2	15,4	16,3	17,3
TOC (n = 12)	mg/l	5,85	7,89	11,1	4,68	7,29	9,29
DOC (n = 17)	mg/l	4,51	7,56	9,87	4,27	6,62	8,59
C <sub>N</sub> (n = 17)	mg/l	3,14	7,85	12,0	3,55	8,09	12,5
S <sub>NH4</sub> (n = 4)	mg/l	0,027	0,309	0,749	< 0,015	0,257	0,630
S <sub>NO3</sub> (n = 4)	mg/l	6,20	7,62	9,36	6,23	7,51	9,43
S <sub>NO2</sub> (n = 4)	mg/l	0,024	0,051	0,080	< 0,015	0,069	0,153
C <sub>P</sub> (n = 18)	mg/l	0,211	0,351	0,797	0,126	0,276	0,626
S <sub>P</sub> (n = 18)	mg/l	0,105	0,254	0,700	0,092	0,231	0,510
S <sub>PO4-P</sub> (n = 18)	mg/l	0,035	0,142	0,560	0,010	0,130	0,410
X <sub>P</sub> (n = 18)	mg/l	0,053	0,097	0,209	0,021	0,045	0,116
S <sub>nfP</sub> (n = 18)	mg/l	0,048	0,112	0,182	0,042	0,100	0,203
X <sub>AFS</sub> (n = 14)	mg/l	< 2,00	2,86	4,60	< 2,00	2,84	8,15

#### Abfiltrierbare Stoffe

Bereits im Ablauf Nachklärung der KA Speyer findet sich mit i. M. 2,86 mg AFS/l nur ein geringer Feststoffgehalt. Dieser wird aufgrund des niedrigen Ausgangsniveaus sowie der Außerbetriebnahme der Fällmitteldosierung nur unwesentlich reduziert auf i. M. 2,84 mg AFS/l im Filtrat. Dabei ist kein Einfluss der verschiedenen Betriebszustände erkennbar (s. Abbildung 6-13), wobei alle Ergebnisse für AFS in den Versuchphasen Ic bis V, also im Zeitraum ohne Fe<sup>3+</sup>-Dosierung liegen, was einen erheblichen Einfluss auf die Feststoffabtrennung hat. Normalerweise ist zur Abtrennung der PAK vor dem Flexbed Filter, ebenso wie vor anderen Filterarten, eine Fällmitteldosierung erforderlich. Diese musste in Speyer jedoch nach kurzer Zeit ausgesetzt werden, da sich im Flockungstank bereits PAK-Flocken bildeten, bevor das Fällmittel zugegeben wurde, was auf vorhandenes Flockungshilfsmittel im Zulaufwasser hindeutet. Allerdings waren die gebildeten PAK-Flocken nicht stabil genug, um den bei hohen Filtergeschwindigkeiten wirkenden Scherkräften im Flexbed Filter standzuhalten, was bei durch FeCl<sub>3</sub> gebildeten Flocken vermutlich der Fall gewesen wäre, und so zu einer besseren AFS-Bilanz geführt hätte. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass der Feststoffgehalt im Zulauf zum Filter durch die PAK-Dosierung i. M. um 12,7 mg/l erhöht wurde und somit ein Feststoffrückhalt durch den Flexbed Filter von i. M. 82 % stattgefunden hat.

In der Literatur finden sich für ähnliche Verfahrenskombinationen ohne Vorabtrennung deutlichere Verbesserungen der Feststoffabtrennung durch der PAK-Stufe nachgeschaltete

Raumfilter. So wurden beispielsweise im Projekt Aktifilt auf der ARA Ergolz 1 im Mittel rd. 20 % der AFS durch den Einsatz von PAK und  $Fe^{3+}$  gegenüber dem Referenzfilter ohne PAK-Dosierung reduziert (Löwenberg et al. 2016). Dabei ist allerdings zu beachten, dass zum einen das Ausgangsniveau im Ablauf Nachklärung der ARA Ergolz 1 mit i. M. 5,7 mg AFS/l höher war und zum anderen im Gegensatz zum Versuchsbetrieb auf der KA Speyer dauerhaft  $Fe^{3+}$  dosiert wurde. Auch bei den Versuchen auf der ARA Kloten/Opfikon hat sich gezeigt, dass der Einsatz von  $Fe^{3+}$  den Feststoffrückhalt deutlich verbessert (Böhler et al. 2011).

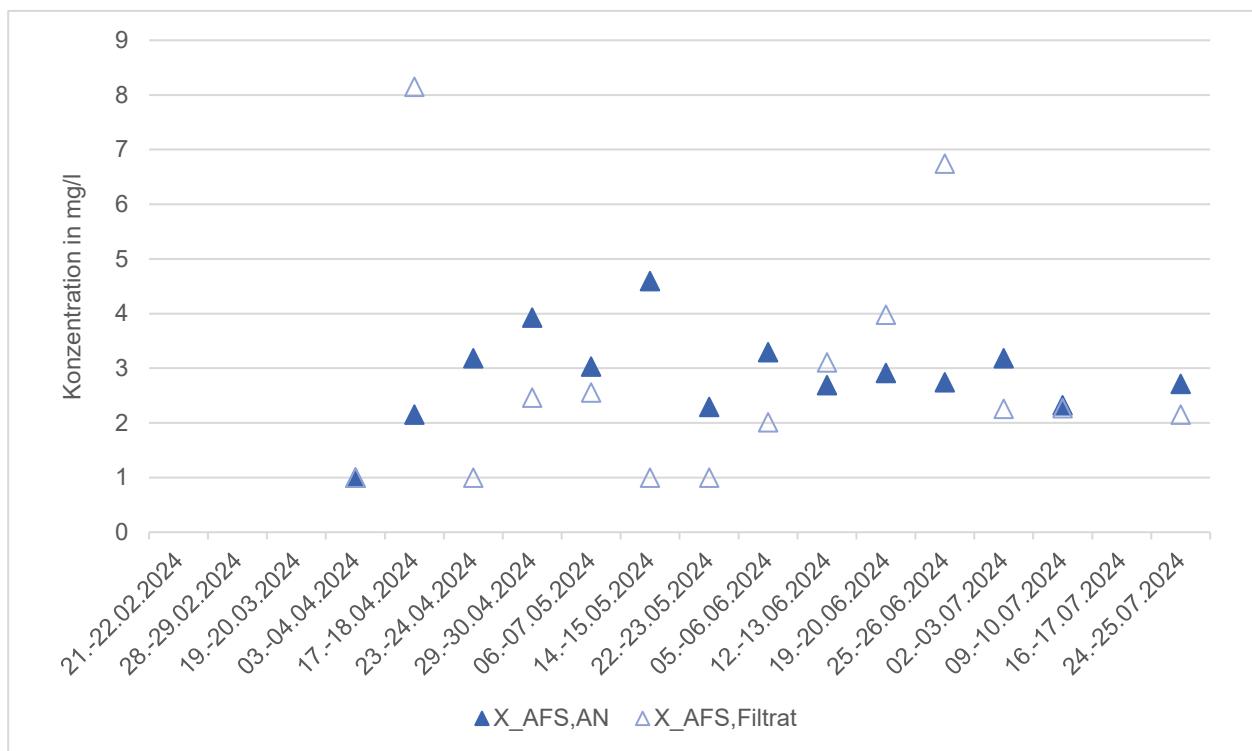


Abbildung 6-13: Zeitlicher Verlauf der AFS-Konzentration über den Versuchszeitraum (BG = 2,0 mg/l)

### Kohlenstoffparameter

Die gemessenen Konzentrationen der Kohlenstoffparameter im Ablauf Nachklärung mit nur unwesentlichen Unterschieden zwischen dem CSB aus der homogenisierten und dem CSB aus der filtrierten Probe ( $C_{CSB}$  i. M. 20,6 mg/l,  $S_{CSB}$  i. M. 20,2 mg/l<sup>1</sup>) sowie zwischen TOC und DOC (TOC i. M. 7,89 mg/l, DOC i. M. 7,56 mg/l) zeigen, dass die organische Restverschmutzung im Ablauf Nachklärung nahezu vollständig gelöst vorliegt. Daher sind Synergieeffekte hinsichtlich der Kohlenstoffparameter nur infolge Adsorption und Fällung zu erwarten, nicht durch die Filtration und Abtrennung von partikulären Stoffen. Der Vergleich mit den im Filtrat gemessenen Konzentrationen zeigt für den homogenisierten CSB entsprechend nur einen geringen Synergieeffekt mit einer mittleren Reduktion um 5 % (s. Abbildung 6-14). Für die gelösten Kohlenstoffparameter ergibt sich eine mittlere Reduktion des gelösten CSB um 19 % und des DOC um 12 % ( $S_{CSB}$  i. M. 16,3 mg/l, DOC i. M. 6,62 mg/l im Filtrat, s. Abbildung 6-15).

<sup>1</sup> Hierbei ist zu beachten, dass  $S_{CSB}$  nur bei den ersten vier Probenahmen analysiert wurde,  $C_{CSB}$  dagegen bei allen achtzehn Probenahmen.

Auch in Bezug auf die Kohlenstoffparameter finden sich in der Literatur deutlichere Verbesserungen durch der PAK-Stufe nachgeschaltete Raumfilter. So wurde auf der ARA Ergolz 1 der DOC im Mittel um 30 % im Verhältnis zum Ablauf Nachklärung reduziert (Löwenberg et al. 2016).

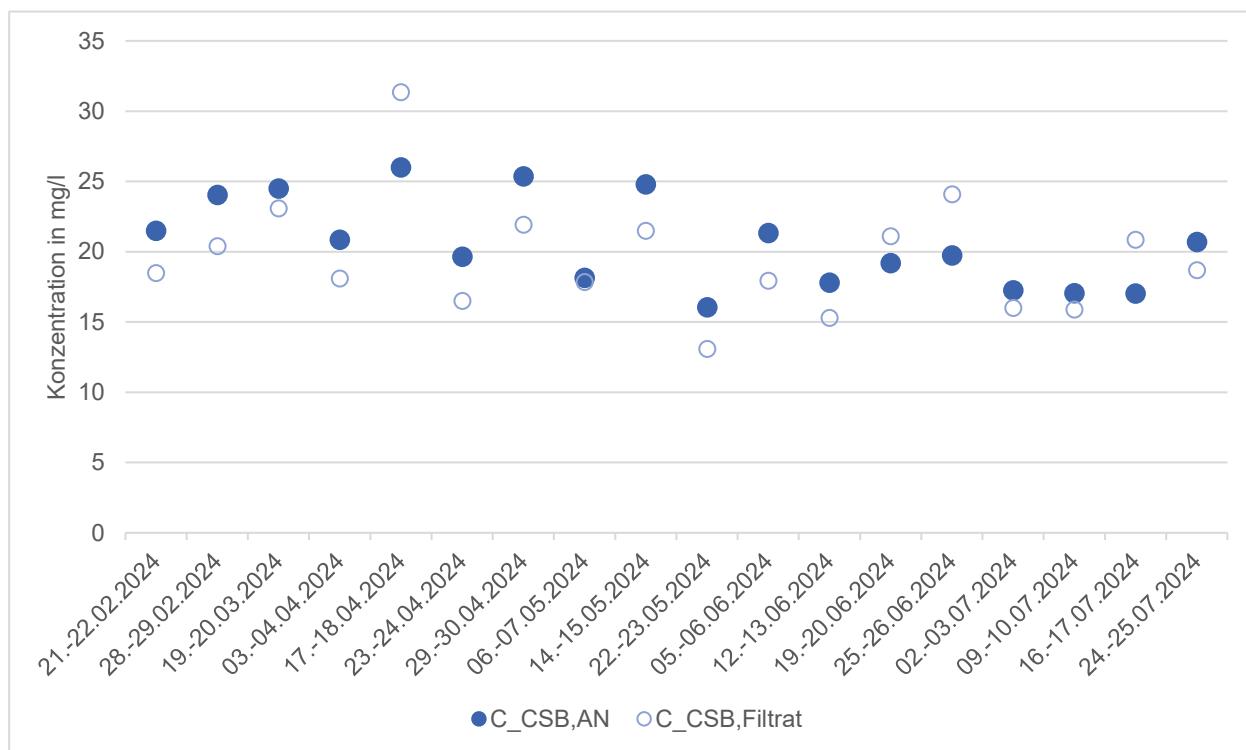


Abbildung 6-14: Zeitlicher Verlauf der C<sub>CSB</sub>-Konzentration über den Versuchszeitraum

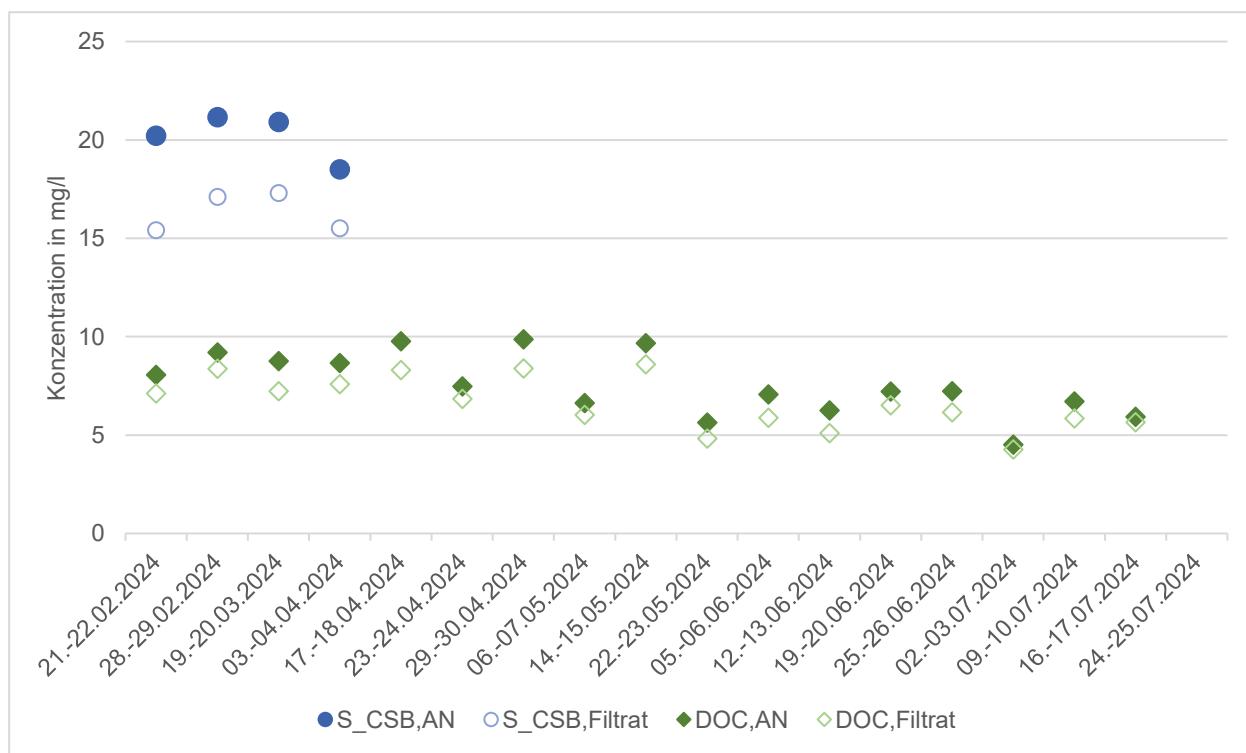


Abbildung 6-15: Zeitlicher Verlauf der S<sub>CSB</sub>- und DOC-Konzentration über den Versuchszeitraum

## Stickstoffparameter

Die gemessene Gesamtstickstoffkonzentration beträgt im Ablauf Nachklärung i. M. 7,85 mg/l, im Filtrat i. M. 8,09 mg/l. Somit wird Stickstoff erwartungsgemäß in der Pilotanlage nicht weiter reduziert (s. Abbildung 6-16). Dies steht im Einklang mit Angaben aus der Literatur, dass die anorganischen Stickstoffparameter nicht an PAK adsorbieren (Wunderlin et al. 2019). Allerdings wurde bei PAK-Stufen mit nachgeschalteter Sandfiltration bei ausreichender Sauerstoffversorgung ein zusätzlicher Stickstoffabbau durch biologische Vorgänge im Sandfilter beobachtet (Wunderlin et al. 2019), was beim Versuchsbetrieb auf der KA Speyer mit nachgeschaltetem Flexbed Filter nicht der Fall war.

Aufgrund der begrenzten Aussagekraft wurden die anorganischen Stickstoffparameter ebenso wie der gelöste CSB in Abstimmung mit Zähnen ab Mitte April nicht mehr analysiert. Stattdessen wurde die ursprünglich nur fünfmal geplante Phosphorfraktionierung bei allen Proben durchgeführt.

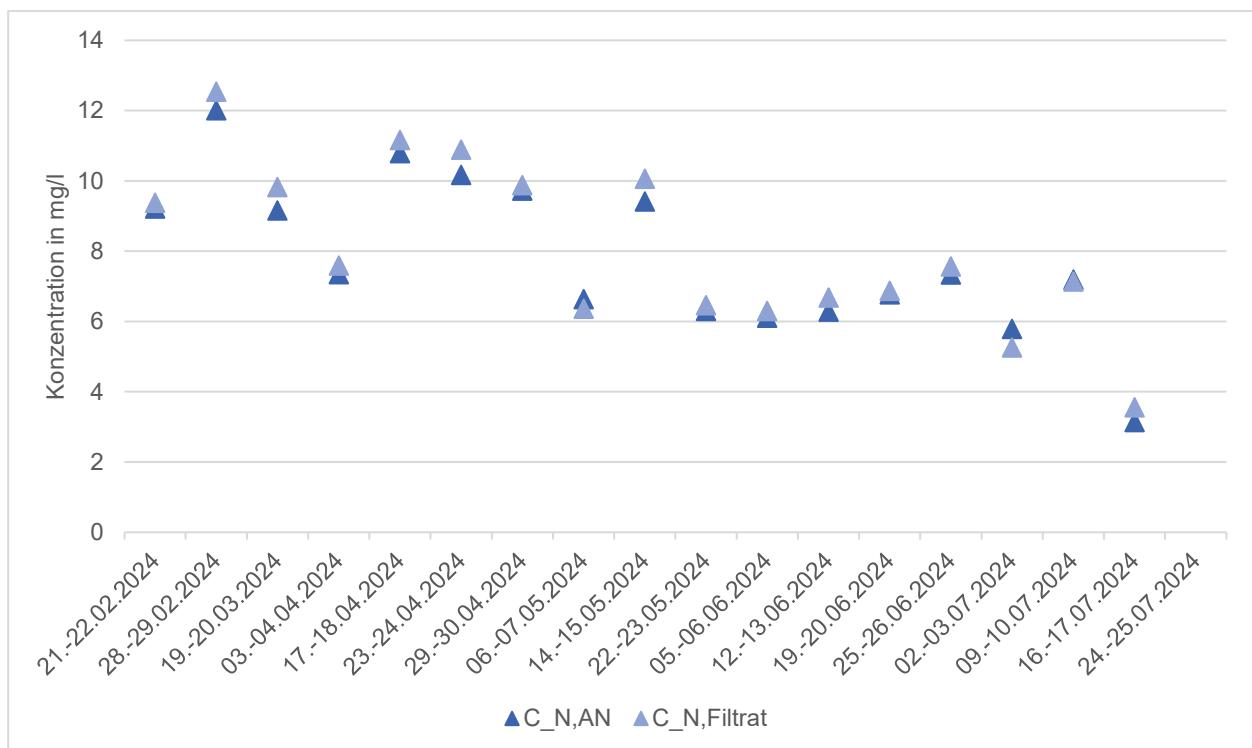


Abbildung 6-16: Zeitlicher Verlauf der  $C_N$ -Konzentration über den Versuchszeitraum

## Phosphorparameter

Mithilfe der Phosphorfraktionierung konnte neben dem Gehalt an Gesamtphosphor und gelöstem Ortho-Phosphat-Phosphor ( $S_{PO4-P}$ , fällbar) auch der Gehalt an partikulärem Phosphor ( $X_P$ , abtrennbar) sowie der Gehalt an gelöstem nicht fällbarem Phosphor ( $S_{nfP}$ ) ermittelt werden. Im Ablauf der Nachklärung der KA Speyer liegt die Gesamtphosphorkonzentration i. M. bei 0,35 mg/l, wobei der Phosphor zum Großteil (i. M. 72 %) gelöst vorliegt. Dieser gelöste Anteil wiederum besteht i. M. zu 56 % aus fällbarem Ortho-Phosphat und zu 44 % aus nicht fällbaren Phosphorverbindungen. Insgesamt sind ca. 2/3 (i. M. 68 %) des Phosphors im Ablauf der Nachklärung eliminierbar (fällbar, abtrennbar), ca. 1/3 ist nicht fällbar.

Die ermittelte  $S_{nfP}$ -Konzentration von i. M. 0,112 mg/l im Ablauf der Nachklärung der KA Speyer ist im Vergleich zu anderen KAn recht hoch. Der Mittelwert der KAn in Rheinland-Pfalz, die am Projekt P-Opt teilgenommen haben, liegt bei 0,06 mg/l, bei nur 10 % der KAn liegt die  $S_{nfP}$ -Konzentration über 0,1 mg/l (Knerr et al. 2025, MKUEM 2024, s. Abbildung 6-17). Die erhöhte  $S_{nfP}$ -Konzentration der KA Speyer deutet auf eine Indirekteinleitung schwer abbaubarer Phosphorverbindungen aus Industrie- oder Gewerbebetrieben im Einzugsgebiet hin.

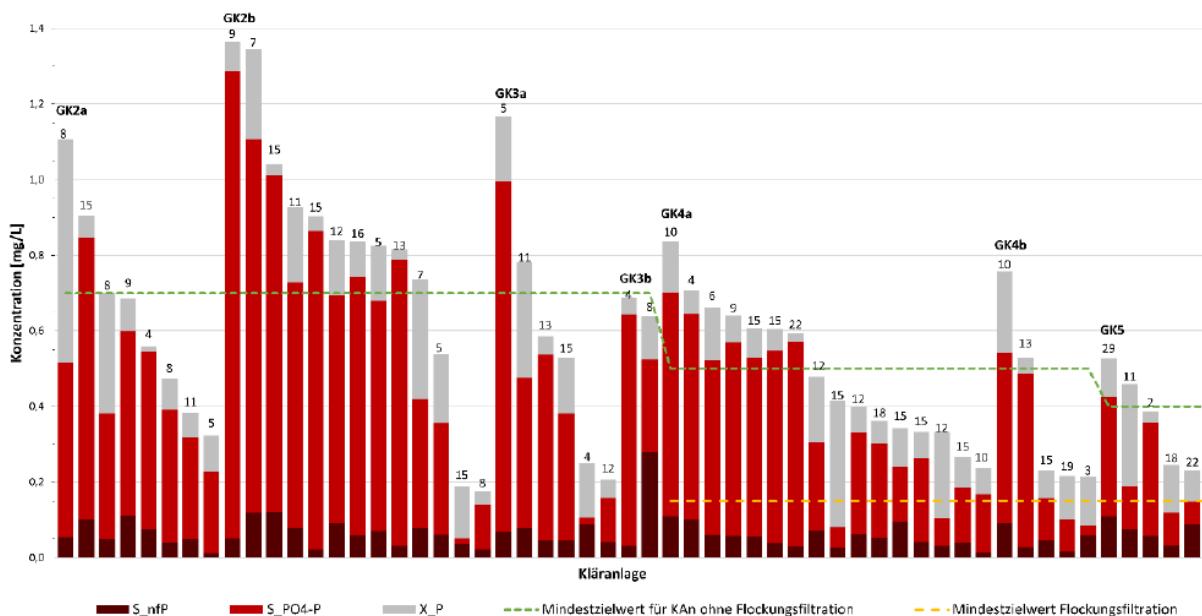


Abbildung 6-17: Phosphorfraktionen im Ablauf rheinland-pfälzischer Kläranlagen (Knerr et al. 2025, MKUEM 2024)

Vergleicht man die im Filtrat gemessenen P-Konzentrationen, zeigt sich, dass Gesamtphosphor bei Betrachtung des gesamten Versuchszeitraums i. M. um 22 % reduziert wird ( $C_P$  i. M. 0,276 mg/l im Filtrat). Eine differenzierte Betrachtung der Betriebszeiträume mit und ohne  $FeCl_3$ -Dosierung zeigt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der  $FeCl_3$ -Dosierung und der  $C_P$ -Reduktion. Bei den ersten drei Probenahmen (Betrieb mit  $FeCl_3$ ) wird  $C_P$  i. M. um 45 % reduziert, im anschließenden Zeitraum (Betrieb ohne  $FeCl_3$ ) um 17 % (s. Abbildung 6-18).

Betrachtet man nicht nur den  $C_P$ , sondern auch die einzelnen P-Fraktionen genauer, wird deutlich, dass der Ortho-Phosphat-Anteil im Zeitraum mit  $FeCl_3$ -Dosierung weitgehend gefällt wird ( $S_{PO4-P}$ -Reduktion i. M. der ersten drei Proben 74 %, s. Abbildung 6-19). Parallel dazu wird auch der partikuläre Phosphor deutlich reduziert (um 59 %). Der Synergieeffekt in Bezug auf die Phosphorreduktion ist somit im Zeitraum mit  $FeCl_3$ -Dosierung sehr hoch und übertrifft beispielsweise die auf der ARA Ergolz 1 erreichte  $S_{PO4-P}$ -Reduktion von 50 % (Löwenberg et al. 2016).

Nach der Außerbetriebnahme der  $FeCl_3$ -Dosierung beruht die Reduktion von  $C_P$  im Wesentlichen auf der Filtration: in diesem Zeitraum wird  $S_{PO4-P}$  i. M. nicht mehr reduziert,  $X_P$  i. M. jedoch noch um 48 %. Der Synergieeffekt bzgl.  $C_P$  konnte somit im Versuchsbetrieb nur bis zur Außerbetriebnahme der  $FeCl_3$ -Dosierung vollständig ausgeschöpft werden.  $S_{nfP}$  wird über den gesamten Versuchszeitraums i. M. um 10 % reduziert, wobei die Reduktion im Zeitraum mit  $FeCl_3$ -Dosierung i. M. bei 20 % liegt. Dies steht im Einklang mit Erkenntnissen aus der Literatur, wonach Phosphonate zur Adsorption an mineralische Adsorbenzien wie Eisenhydroxid tendieren und eine geringere Adsorptionsaffinität gegenüber Aktivkohle haben (Rott et al. 2019).

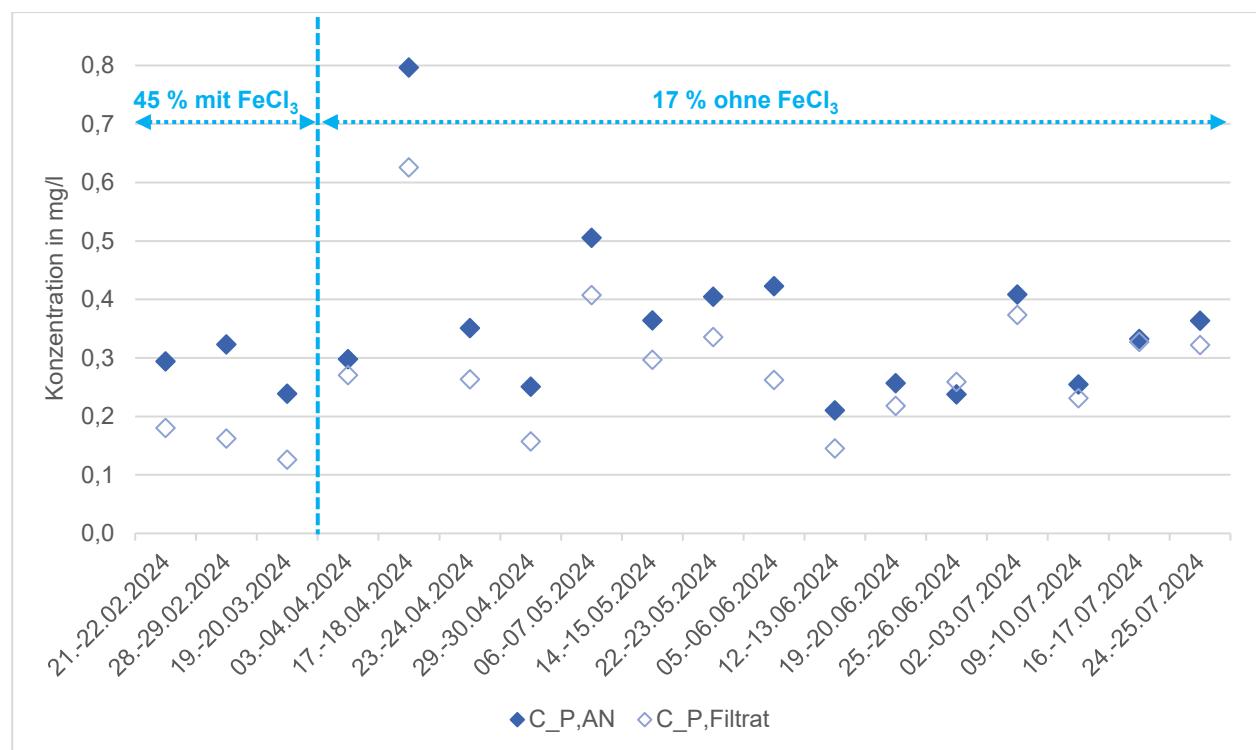


Abbildung 6-18: Zeitlicher Verlauf der  $C_P$ -Konzentration über den Versuchszeitraum

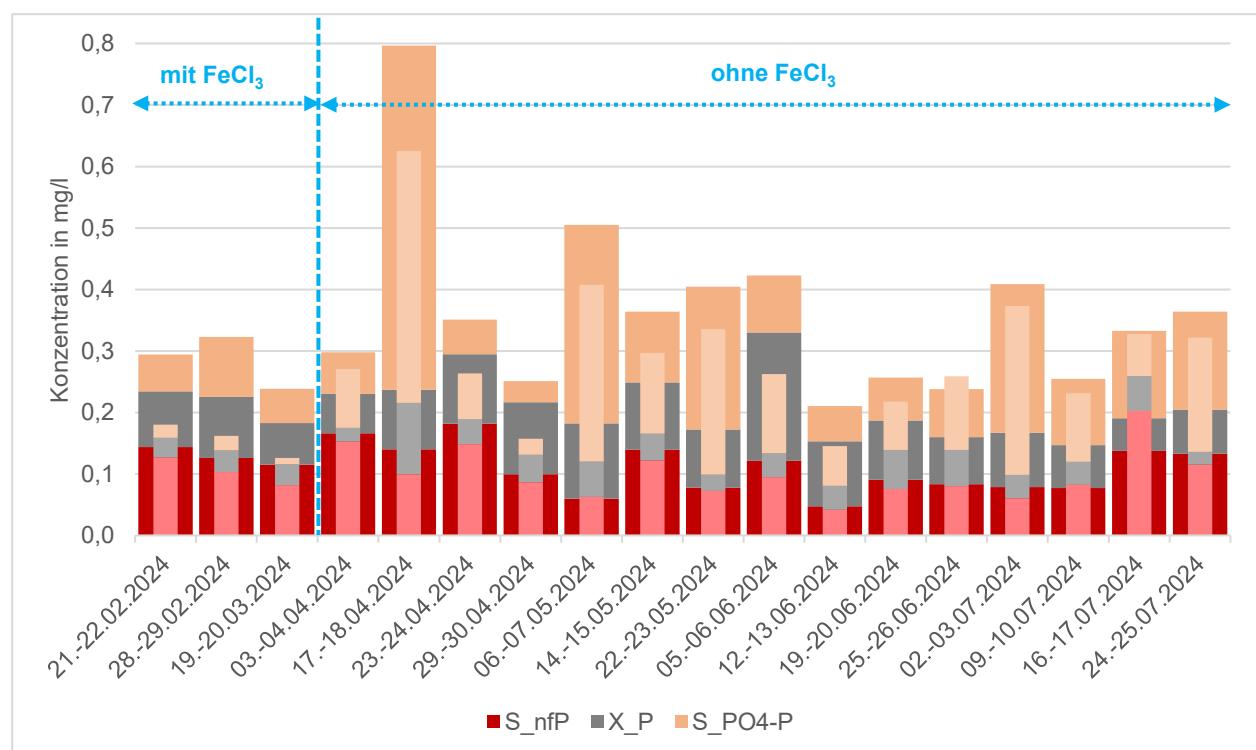


Abbildung 6-19: Zeitlicher Verlauf der Phosphorfraktionen im Ablauf NK (breite Balken) und im Filtrat (schmale Balken) über den Versuchszeitraum

### 6.3.3 Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen

Die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen sind in Tabelle 6-9 dargestellt. In rot hervorgehoben sind die Ergebnisse, die wie in Kap. 6.2.3 beschrieben, aufgrund einer zu niedrigen oberen Bestimmungsgrenze nicht verwertbar sind. In Abbildung 6-20 und Abbildung 6-21 wird deutlich, dass die Keimuntersuchungen kein eindeutiges Bild zeigen: teils zeigt sich eine deutliche Keimreduzierung (grüne Rahmen) vom Ablauf Nachklärung zum Filtrat, teils nehmen die Keimzahlen für *E. coli* und Enterokokken jedoch im Filtrat gegenüber dem Ablauf Nachklärung sogar zu (rote Rahmen).

Tabelle 6-9: Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen

Probenahme-datum	<i>E. coli</i> in KbE/100 ml		Enterokokken in KbE/100 ml	
	Ablauf NK	Filtrat	Ablauf NK	Filtrat
21.–22.02.2024	> 2.400	> 2.400	1.600	600
28.–29.02.2024	> 2.400	> 2.400	3.200	2.000
19.–20.03.2024	> 2.400	> 2.400	1.200	120
23.–24.04.2024	6.000	14.000	> 80	> 80
19.–20.06.2024	17.000	14.000	3.000	1.200
25.–26.06.2024	6.200	12.000	920	1.100
02.–03.07.2024	150.000	19.000	8.500	36.000
09.–10.07.2024	14.000	3.000	2.000	120

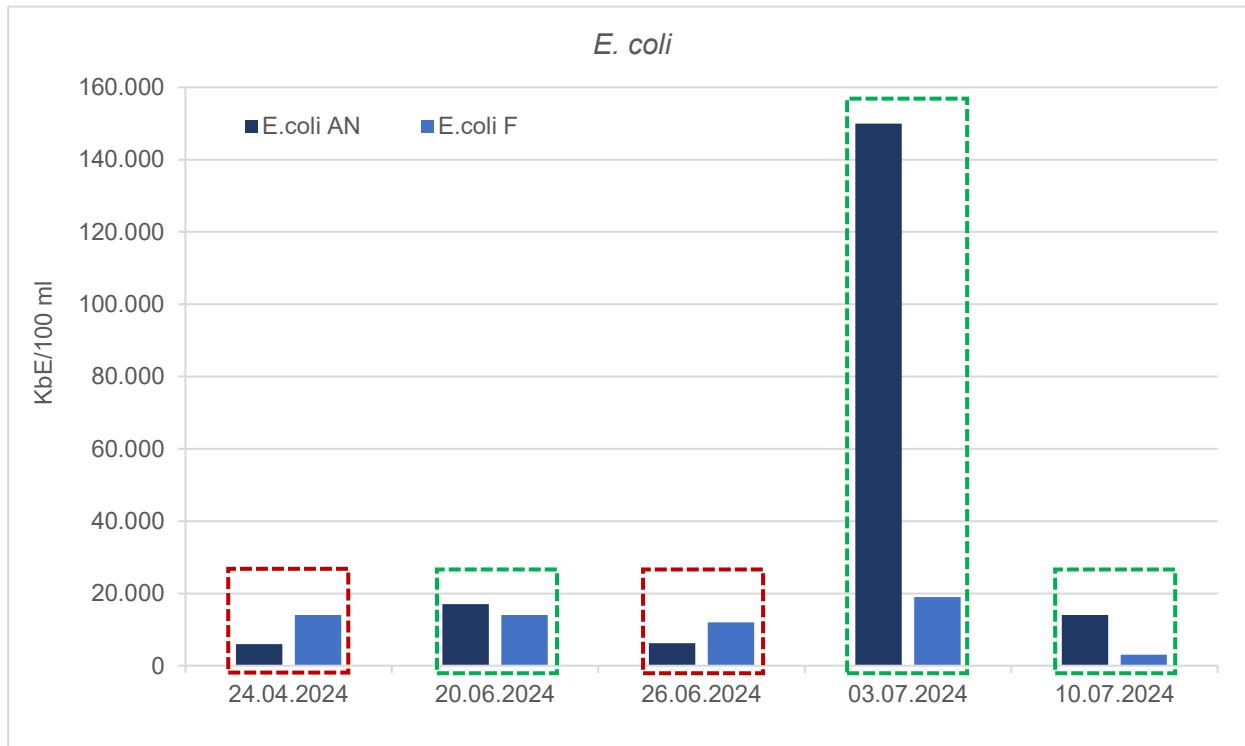


Abbildung 6-20: Keimzahl für *E. coli* im Ablauf Nachklärung und im Filtrat in KbE/100 ml

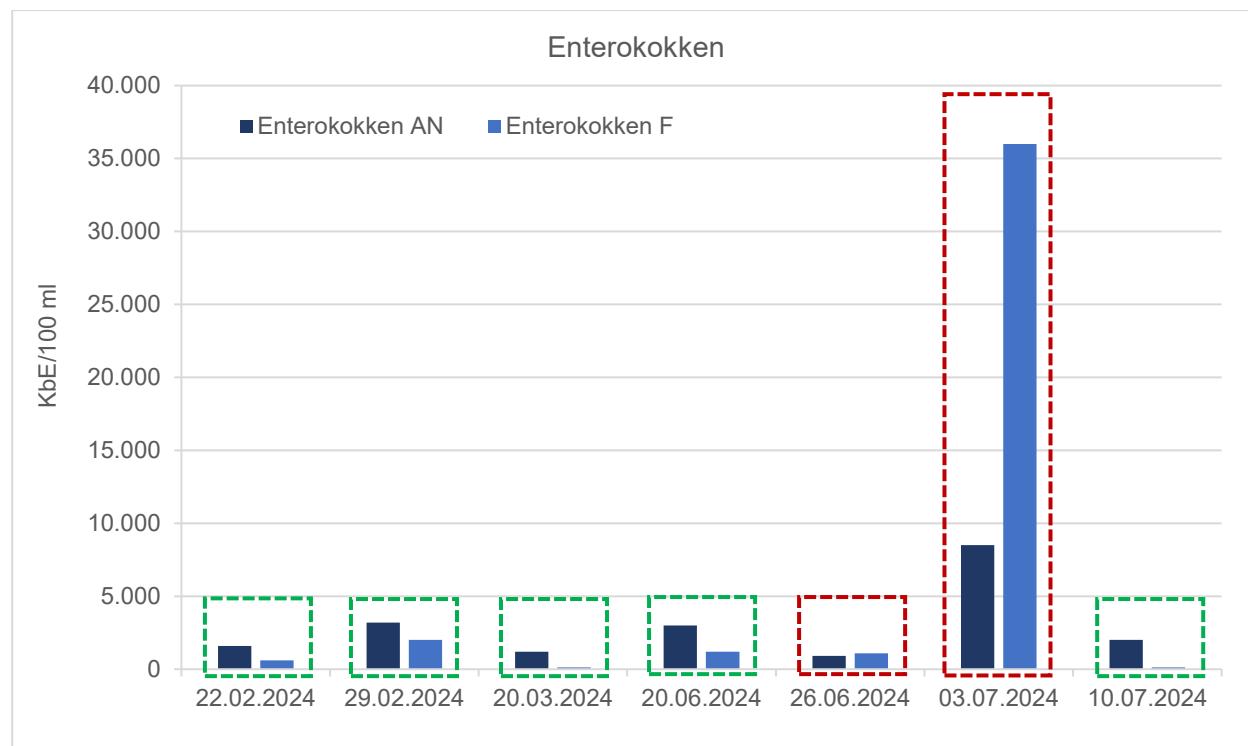


Abbildung 6-21: Keimzahl für Enterokokken im Ablauf Nachklärung und im Filtrat in KbE/100 ml

Der Grenzwert der Badegewässerrichtlinie für eine gute Qualität im Binnengewässer liegt für *E. coli* bei 1.000 KbE/100 ml (im Filtrat durchgehend überschritten), für Enterokokken bei 400 KbE/100 ml (im Filtrat in fünf von sieben Probenahmen überschritten). Damit werden die Anforderungen der Badegewässerrichtlinie im Filtrat nicht erreicht.

Neben der Badegewässerrichtlinie werden auch in der EU-Verordnung zur Wasserwiederverwendung (EU 2020) Qualitätsziele bzgl. *E. coli* formuliert, hier im Sinne von Mindestanforderungen an die Wasserqualität für die landwirtschaftliche Bewässerung. Danach liegt der Grenzwert für *E. coli* für die Bewässerung von Nahrungsmittelpflanzen bei < 1.000/100 ml (Gütekasse C; im Filtrat durchgehend überschritten), für die Bewässerung von Industrie- und Energiepflanzen bei < 10.000/100 ml (Gütekasse D; im Filtrat in 4 von 5 PN überschritten).

In Abbildung 6-22 ist die Elimination der Pilotanlage hinsichtlich der Indikatorbakterien der Badegewässerrichtlinie dargestellt, die für *E. coli* zwischen -133 % und 87 %, für Enterokokken zwischen -394 % und 94 % liegt. Damit ist kein Synergieeffekt bzgl. der Keimelimination ableitbar, allerdings findet in der Pilotanlage auch keine gezielte Desinfektion statt. Dies deckt sich mit Aussagen aus der Literatur, dass eine PAK-Dosierung keinen Einfluss auf die Reduzierung der Keimzahl hat (Wunderlin et al. 2019). Allerdings wurde bei Anlagen mit Ulmer Verfahren eine Reduktion der Keimzahl sowohl durch Sandfilter als auch durch Tuchfilter beobachtet (Wunderlin et al. 2019).

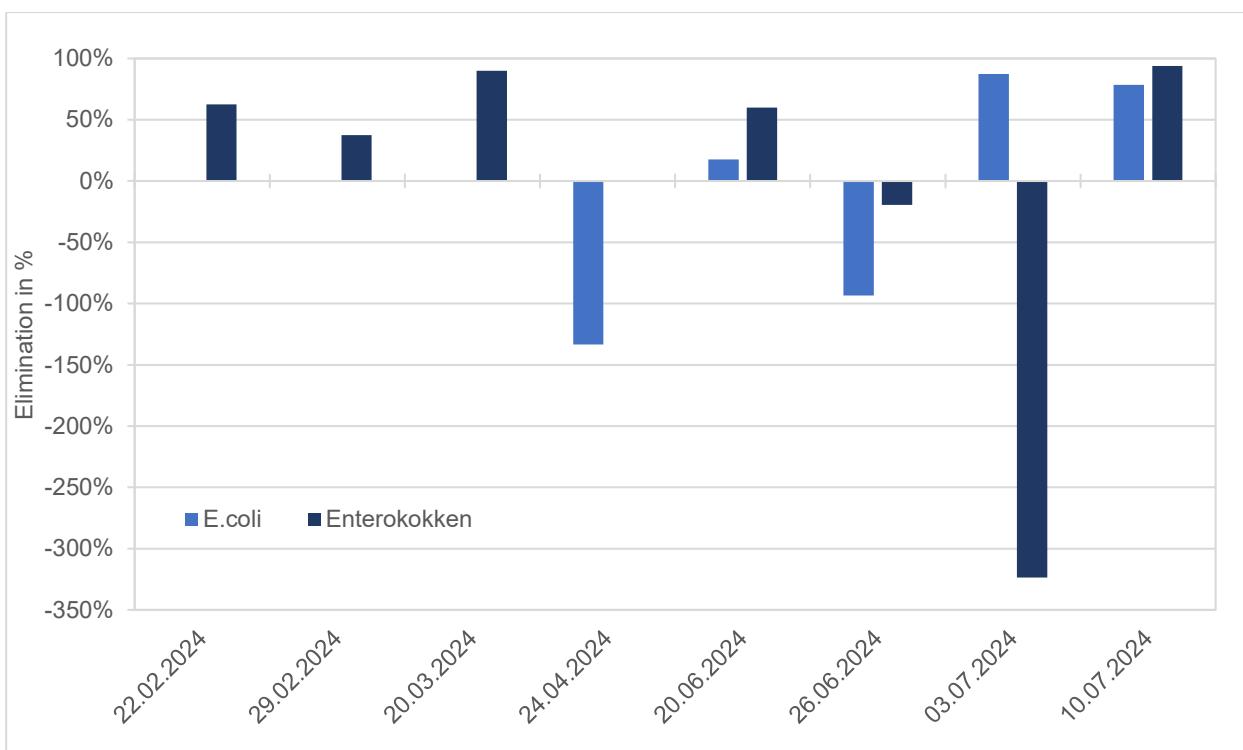


Abbildung 6-22: Prozentuale Elimination der Pilotanlage für *E. coli* und Enterokokken

### 6.3.4 Ergebnisse der Quantifizierung des PAK-Schlupfs

Die Tabelle 6-10 zeigt die Ergebnisse der PAK-Untersuchungen. Teilweise ist die Abweichung der mit unterschiedlichen Methoden aus der gleichen 24h-MP gewonnenen Werte für den PAK-Schlupf sehr hoch. Generell liegt der mittels MIPA<sup>2</sup>C-Methode ermittelte PAK-Schlupf auf einem niedrigeren Niveau als der mittels Gradienten-TOC ermittelte PAK-Schlupf, wobei selbst die niedrigeren Werte verglichen mit der PAK-Konzentration im Ablauf von sechs Schweizer Kläranlagen mit PAK-Dosierung (s. Abbildung 6-23) recht hoch erscheinen. Allerdings muss hierbei, ebenso wie beim Parameter AFS, die fehlende, sonst übliche Fällmitteldosierung berücksichtigt werden. Es ist davon auszugehen, dass dadurch keine ausreichende Bildung stabiler Flocken stattfinden konnte. Vor diesem Hintergrund ist der PAK-Rückhalt des Flexbed Filters durchaus beachtlich.

Die PAK-Dosierung lag in den Zeiträumen der Probenahmen im Tagesmittel zwischen 8,7 mg/l und 18,8 mg/l. Damit ergibt sich ein PAK-Rückhalt von i. M. 96,3 % (nach den Ergebnissen MIPA<sup>2</sup>C) bzw. 92,0 % (nach den Ergebnissen Gradienten-TOC) bezogen auf die dosierte PAK-Konzentration. Laut VSA-Faktenblatt Aktivkohle-Rückhalt sind mit etablierten Verfahren ein PAK-Rückhalt von über 97 % und PAK-Konzentrationen im KA-Ablauf von 0,1 mg/l erreichbar. Empfohlen wird ein PAK-Rückhalt von mindestens 96 % und eine maximale Ablaufkonzentration von 0,4 mg/l im Jahresmittel (VSA 2024).

Tabelle 6-10: Ergebnisse der PAK-Schlupf-Untersuchungen

Probenahme-datum	PAK in mg/l	
	MIPA <sup>2</sup> C, FHNW	Gradienten-TOC, RWTH
11.–12.06.2024	0,37*	-
12.–13.06.2024	-	0,80
19.–20.06.2024	0,98	1,60
25.–26.06.2024	0,40	3,60
02.–03.07.2024	0,48	0,50
09.–10.07.2024	-	< 0,1
16.–17.07.2024	0,34	1,00

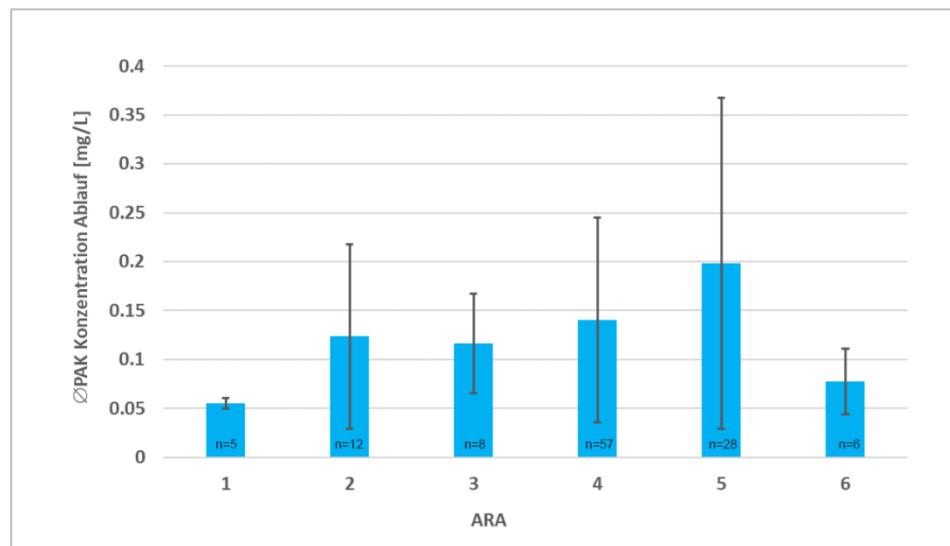


Abbildung 6-23: PAK-Konzentration im Ablauf von sechs verschiedenen KA (Thomann et al. 2024)

## 7 Bewertung des Einsatzpotenzials des Verfahrens

Die Ergebnisse der Spurenstoffanalysen belegen, dass das von Zahren entwickelte Verfahren geeignet ist, die zwölf Spurenstoffe der EU-Kommunalabwasserrichtlinie in hohem Maß aus dem Abwasser zu eliminieren und damit den Anforderungen der EU-Kommunalabwasserrichtlinie zu entsprechen. Darüber hinaus kann man davon ausgehen, dass neben den untersuchten Substanzen ein breites Spektrum weiterer anthropogener Spurenstoffe signifikant reduziert wird, woraus eine deutliche Verbesserung der Belastung im Abwasser aufnehmenden Gewässer resultiert.

Im sechsmonatigen Versuchsbetrieb hat sich gezeigt, dass die Anlage unter realen Bedingungen im praktischen Betrieb auf einer kommunalen Kläranlage mit einer hohen Prozessstabilität eingesetzt werden kann.

Bei der Untersuchung der Synergien in Bezug auf Standardabwasserparameter haben sich zum Teil weniger deutliche Effekte gezeigt als erwartet. Dies beruht vermutlich im Wesentlichen darauf, dass aufgrund von Besonderheiten in der Abwasserzusammensetzung auf der KA Speyer die Dosierung von Fällmittel eingestellt wurde. Insbesondere in Bezug auf die Phosphorparameter deuten die Ergebnisse aus dem Zeitraum mit FeCl<sub>3</sub>-Dosierung jedoch auf ein sehr hohes

Reduktionspotenzial hin. Aber auch bzgl. Feststoff- und Kohlenstoff-Reduktion wären möglicherweise mit Fällmitteldosierung größere Synergieeffekte zu erwarten. Bei den mikrobiologischen Untersuchungen wurde keine Reduzierung der Keimzahl festgestellt. Die Quantifizierung des PAK-Schlupfs zeigte im Vergleich zu bestehenden Anlagen mit Aktivkohledosierung etwas höhere Restkonzentrationen an PAK im Ablauf der Pilotanlage. Auch dies liegt sehr wahrscheinlich in der fehlenden Fällmitteldosierung begründet.

Nach Angaben der Zähnen-Mitarbeiter betrug der wöchentliche Wartungsaufwand an der Pilotanlage durchschnittlich etwa 2 Stunden. Ein Großteil der anfallenden Wartungsarbeiten entfiel auf die PAK-Dosieranlage: hierzu wurde regelmäßig die PAK-Suspension abgelassen, der Suspensionstank gespült, die Füllstandsmessung sowie die PAK-Suspensionsleitung gereinigt und die Entlüftung der Dosierschnecke sowie der Pumpenkopf der PAK-Pumpe geprüft. Alle 2–3 Wochen wurde die PAK-Doserpumpe ausgelitert und der Vortex zur Einmischung der PAK gereinigt. Außerdem wurde die Anlage regelmäßig auf Undichtigkeiten geprüft, bei den Zulaufpumpen wurde der Druck geprüft und ggf. aufgepumpt, alle 2–4 Wochen wurden die SAK- und Trübungs sonden gereinigt und die Spindel des Flexbed Filters wurde alle 4–6 Wochen gefettet. Insgesamt lag der Wartungsaufwand damit in einem vertretbaren Rahmen. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass beim Regelbetrieb einer Anlage ein geringerer Wartungsaufwand zu erwarten ist als bei einem Versuchsbetrieb.

Zur Ermittlung des erforderlichen energetischen Aufwands sowie der verwendeten Hilfsstoffe zum Betrieb der Anlage wurden die im Prozesseleitsystem (PLS) der Anlage aufgezeichneten Betriebsdaten ausgewertet. Im Durchschnitt über die gesamte Versuchslaufzeit (22.01.–25.07.2024) lag die Wirkleistung der Versuchsanlage bei 2,55 kW. Daraus ergibt sich ein Stromverbrauch von rund 9.800 kWh in Summe über die Versuchslaufzeit. In diesem Zeitraum wurden rund 76.000 m<sup>3</sup> Abwasser in der Pilotanlage behandelt. Somit resultiert ein spezifischer Stromverbrauch von 0,13 kWh/m<sup>3</sup>. Gemessen am Stromverbrauch großtechnischer Anlagen zur Spurenstoffelimination mittels PAK, der bei 0,02–0,10 kWh/m<sup>3</sup> liegt (Joller & Hug 2024), erscheint der spezifische Stromverbrauch der Pilotanlage recht hoch. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Verbraucher für eine Pilotanlage nicht auf Effizienz ausgelegt sind, sondern auf eine möglichst große Bandbreite an Möglichkeiten. Insofern ist bei einem Versuchsbetrieb immer eine geringere Energieeffizienz bzw. ein höherer Stromverbrauch als bei einer großtechnischen Umsetzung zu erwarten.

Laut Daten des PLS wurden über die gesamte Versuchslaufzeit (22.01.–25.07.2024) insgesamt ca. 1.063 kg PAK (i. M. 12,7 g PAK/m<sup>3</sup>) und 113,5 l Fällmittel dosiert. Der Fällmittelverbrauch ist allerdings nicht repräsentativ, da die Fällmitteldosierung bereits Ende März 2024 eingestellt wurde. Vorgesehen war eine Dosierung von 0,2 mg Fe<sup>3+</sup>/mg PAK. Im Vergleich dazu lag die Fällmitteldosierung bei den ARA Kloten-Opfikon und Ergolz 1 mit 0,1 mg Fe<sup>3+</sup>/mg PAK (Böhler et al. 2011, Löwenberg et al. 2016) halb so hoch. Laut Kranstöver & Wintgens (2018) zeigt die Auswertung von 27 Anlagen zur Spurenstoffelimination mit PAK im Pilot- und großtechnischen Maßstab allerdings, dass in den meisten Fällen die spezifische Fällmitteldosierung bei 0,1–0,4 mg Metall/mg PAK lag, während bei zwei Studien mit direkter PAK-Dosierung vor einen Filter ohne zusätzliche Sedimentationsstufe die spezifische Fällmitteldosierung mit 0,8 mg Metall/mg PAK sogar noch weitaus höher lag. Insofern liegt eine Dosierung von 0,2 mg Fe<sup>3+</sup>/mg PAK durchaus im in der Literatur beschriebenen Rahmen.

Im Vergleich zu Anlagen mit Abtrennung der PAK und Rückführung ins Kontaktbecken (Ulmer Verfahren) muss bei Anlagen ohne zusätzliche Sedimentation mehr PAK dosiert werden, da die Adsorptionskapazität der PAK nicht vollständig ausgenutzt wird. Im Gegenzug sind aufgrund des eingesparten Sedimentationsbeckens der Platzbedarf sowie die Investitionskosten wesentlich geringer als beim Ulmer Verfahren. Dies macht das auf der KA Speyer erprobte Verfahren insbesondere für Kläranlagen ohne bestehende Filtration interessant und stellt eine empfehlenswerte Alternative zur Elimination von Spurenstoffen dar.

Laut den Angaben des statistischen Landesamtes zur öffentlichen Abwasserentsorgung gibt es in Rheinland-Pfalz unter den insgesamt 660 kommunalen KAn (Stand 2019) 221 Anlagen mit einer Ausbaugröße von 1.000–5.000 E, 72 Anlagen mit einer Ausbaugröße von 5.000–10.000 E und 135 Anlagen mit einer Ausbaugröße von 10.000–50.000 E. Von diesen 428 KAn mit Ausbaugrößen zwischen 1.000 und 50.000 E verfügen nur 9 KAn über eine bestehende Filtration (StLA RLP 2022). Insofern ist das Einsatzpotenzial für das von Zahnen entwickelte Verfahren in Rheinland-Pfalz sehr groß.

Der Vorteil der containerbasierten Bauweise liegt darin, dass die Module leicht zu transportieren sind, sich ohne großen baulichen Aufwand in den Verfahrensablauf einer kommunalen Kläranlage einbinden lassen und die Anlage damit modular erweiterbar ist.

Darüber hinaus ist die Technologie als Systemlösung auch für größere Kläranlagen einsetzbar – dann jedoch in klassischer Bauweise, wobei die Filtermodule aus Edelstahl vorzugsweise in einem Gebäude oder einer Leichtbauhalle untergebracht sind. Berechnungen von Zahnen zufolge würde sich eine Containerbauweise etwa bis 10.000 E, maximal bis 15.000 E rechnen, darüber hinaus ist die klassische Bauweise mit Edelstahlmodulen wirtschaftlicher. Eine derartige Anlage mit einer Ausbaugröße von 46.000 E ist derzeit in Nordrhein-Westfalen im Bau.

Im folgenden Abschnitt ist als Beispiel für die Ausführung der Filter-Anlage in klassischer Bauweise die durch Zahnen berechnete großtechnische Auslegung für die KA Speyer dargestellt (Zahnen 2025b):

Die Auslegung einer Flexbed Filter-Anlage im Rahmen einer 4. Reinigungsstufe für die Kläranlage Speyer, bei der die Variante „Pulveraktivkohledosierung vor einen Filter“ zum Einsatz käme, führt zu zwei verschiedenen Möglichkeiten, je nach Auswahl der Auslegungsdaten:

A)

- Bemessungswassermenge: 256 l/s
- Feststoffkonzentration im Filterzulauf (vorgegeben): 63 mg/l (AFS+PAK)
  - ⇒ 9 Stck. Flexbed Filter Typ 7 (Filterbettfläche je Filter 2m x 2m) zuzüglich 1 Beschickungspumpe je Filter und 3 Stück Gebläse (Rückspülung)
  - ⇒ Notwendige Größe der Filterhalle: 22m x 11m

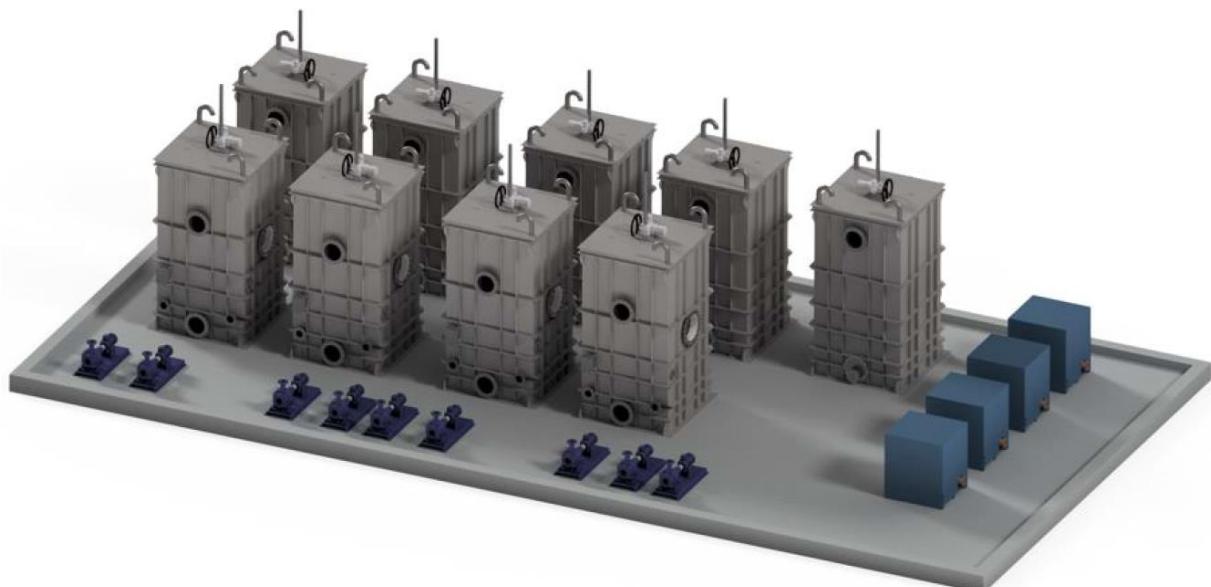


Abbildung 7-1: Flexbed Filter-Anlage bei Auslegung auf eine Feststoffkonzentration von 63 mg/l (Zahnen 2025b)

B)

- Bemessungswassermenge: 256 l/s
- Feststoffkonzentration im Filterzulauf (eigene Daten Fa. Zahnen aus Pilotierung): 25 mg/l (AFS+PAK)
- ⇒ 6 Stck. Flexbed Filter Typ 7 (Filterbettfläche je Filter 2m x 2m) zuzüglich 1 Beschickungspumpe je Filter und 2 Stück Gebläse (Rückspülung)
- ⇒ Notwendige Größe der Filterhalle: 16m x 11m

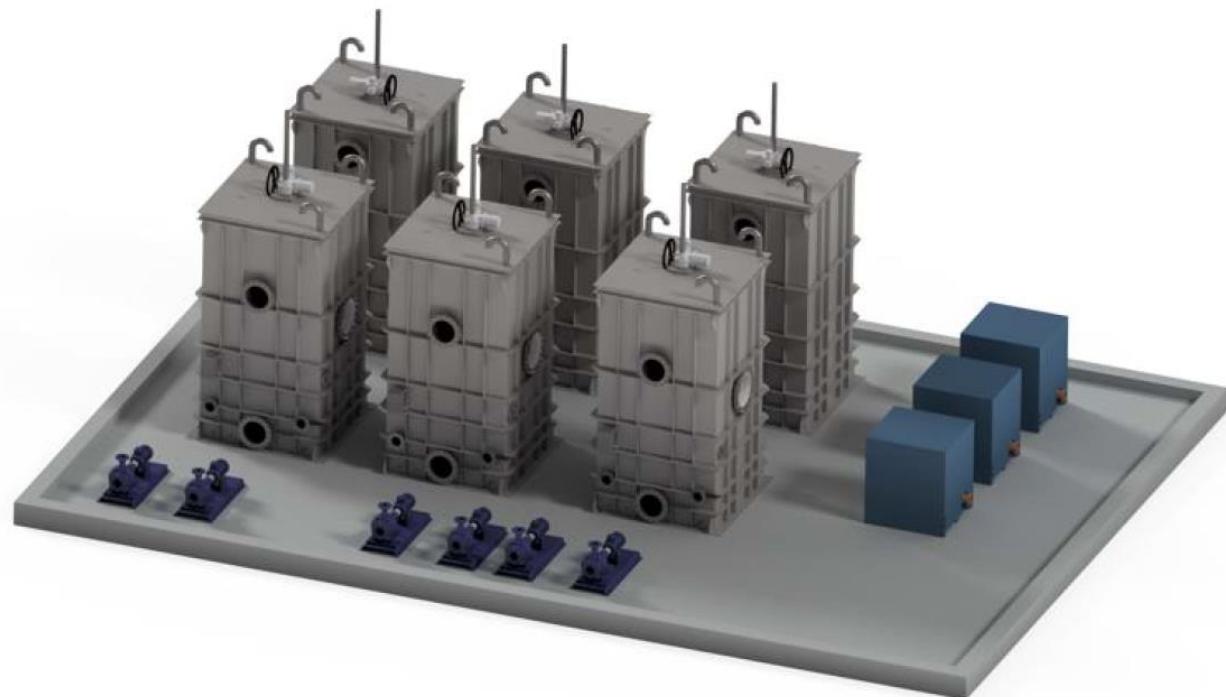


Abbildung 7-2: Flexbed Filter-Anlage bei Auslegung auf eine Feststoffkonzentration von 25 mg/l (Zahnen 2025b)

Die Filterspülabwässer mit der teilbeladenen Pulveraktivkohle werden zurückgeführt in die Biologie. Dort erfolgt die vollständige Beladung und damit Ausnutzung der Adsorptionskapazität der Kohle, bevor diese zusammen mit dem Überschusschlamm aus der Nachklärung entnommen wird.

## 8 Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen eines sechsmontatigen Versuchsbetriebs wurde eine von Zahnen entwickelte, containerbasierte Anlage zur Spurenstoffelimination mit Pulveraktivkohle und nachgeschaltetem Flexbed Filter im Praxisbetrieb auf der KA Speyer erprobt. Die in der Pilotanlage behandelte Wassermenge wurde dabei schrittweise von 4 l/s auf 9 l/s gesteigert, was in Bezug auf den Flexbed Filter hydraulischen Beschickungen zwischen  $26 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  und  $58 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  entspricht. Die PAK-Dosierung betrug i. M. 12,7 g PAK/m<sup>3</sup> und maximal 20 g PAK/m<sup>3</sup>.

Zur Bewertung der Elimination der Pilotanlage wurde ein Messprogramm durchgeführt und bei insgesamt achtzehn Probenahmen der Zulauf der Pilotanlage (= Ablauf der Nachklärung) und der Ablauf der Pilotanlage (= Filtrat) sowohl auf Spurenstoffe als auch auf Standardabwasserparameter und Keime untersucht. Dabei zeigte sich über den gesamten Versuchszeitraum eine relativ stabile Elimination der Anlage mit einer mittleren Reduktion von 76 % über die zwölf Spurenstoffe

der EU-Kommunalabwasserrichtlinie. Die zur Überwachung der Elimination und zur Steuerung der bedarfsgerechten PAK-Dosierung eingesetzte online-Messung der SAK<sub>255</sub>-Abnahme korreliert mit der prozentualen Abnahme der Spurenstoffe. Bei der Auswahl von sechs Spurenstoffen gemäß den Vorgaben der Kommunalabwasserrichtlinie und Abschätzung der Gesamtelimination bezogen auf die Zulaufkonzentrationen zur KA Speyer aus dem analytischen Screening 2023 ergibt sich eine Elimination von 94 % i. M. über den Versuchszeitraum. Damit wird die in der Kommunalabwasserrichtlinie geforderte Mindestelimination von 80 % über den gesamten Versuchszeitraum sicher erreicht. Dabei war der Anlagenbetrieb über den gesamten Zeitraum sehr stabil. Der eingesetzte Flexbed Filter zeigte trotz hoher Filtergeschwindigkeiten und fehlender Fällmitteldosierung durchgehend einen hohen Feststoffrückhalt.

Aus den mikrobiologischen Untersuchungen der Indikatorbakterien der EU-Badegewässerrichtlinie *E. coli* und Intestinale Enterokokken lässt sich kein Synergieeffekt der Pilotanlage bzgl. der Keimelimination ableiten.

Synergieeffekte ergeben sich insbesondere hinsichtlich des Parameters Phosphor. Im Betriebszeitraum mit FeCl<sub>3</sub>-Dosierung beträgt die mittlere Gesamtphosphorelimination 45 %, wobei durch das Fällmittel vor allem der Ortho-Phosphat-Anteil reduziert wird. Daneben wird aber durch die nachgeschaltete Filtration auch der partikuläre Phosphor deutlich reduziert. Da aufgrund von Besonderheiten in der Abwasserzusammensetzung der KA Speyer die FeCl<sub>3</sub>-Dosierung nach den ersten drei Probenahmen außer Betrieb genommen wurde, ergibt sich für den gesamten Versuchszeitraum i. M. eine Reduktion des Gesamtphosphors um 22 %, die im Wesentlichen auf der Filtration beruht.

Die Synergieeffekte hinsichtlich der Kohlenstoffparameter sowie der Feststoffe sind infolge des niedrigen Ausgangsniveaus und der Abwasserzusammensetzung gering; hier sind höhere Potenziale bei anderen, insbesondere kleineren Kläranlagen zu erwarten.

Die Einsatzpotenziale der von Zahlen entwickelten Technologie in Containerbauweise sind bei kleineren Kläranlagen enorm. Bei einer Anlagengröße über 15.000 E ist Berechnungen von Zahlen zufolge eine Betonbauweise wirtschaftlicher. Die Verfahrenstechnik stellt allgemein eine schnell zu realisierende Option zur Verbesserung der Gewässerqualität hinsichtlich der Belastung mit anthropogenen organischen Spurenstoffen und Phosphor dar.

## 9 Literaturverzeichnis

Abegglen, C.; Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214.

Atallah Al-asad, H.; Parniske, V.; Qian, J.; Alex, J.; Ramaswami, S.; Kaetzl, K.; Morck, T. (2022): Development and application of a predictive model for advanced wastewater treatment by adsorption onto powdered activated carbon – Supplementary material. Water Research, Volume 217, 15 June 2022.

Barjenbruch, M.; Firk, W.; Peter-Fröhlich, A. (2014): Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen. In: Korrespondenz Abwasser 61 Nr. 10, S. 861–875.

Böhler, M.; Zwickenplug, B.; Grassi, M.; Behl, M.; Neuenschwander, S.; Siegrist, H.; Dorusch, F.; Hollender, J.; Sinnet, B.; Ternes, T.; Fink, G.; Liebi, C.; Wullschläger, W. (2011): Aktivkohledosierung in den Zulauf zur Sandfiltration Kläranlage Kloten/Opfikon. Abschlussbericht Eawag – Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (Hrsg.), Dübendorf, Schweiz.

Böhler, M.; Philipp, M.; Hernandez, A.; Maccagnan, A.; McArdell, C.S.; Brander, A. (2021): Aktivkohlen biogenen Ursprungs für die Spurenstoffentfernung aus kommunalem Abwasser. Vortrag auf dem 11. KomS Technologieforum Spurenstoffe, online am 01./02.07.2021.

DIN EN 872 (2005): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung suspendierter Stoffe – Verfahren durch Abtrennung mittels Glasfaserfilter.

DIN EN ISO 6878 (2004): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Phosphor – Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat.

DWA (2011): Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. Arbeitsblatt DWA-A 202, Mai 2011.

DWA (2017): Anthropogene Spurenstoffe, Krankheitserreger und Antibiotikaresistenzen im Wasserkreislauf – Relevanz, Monitoring und Eliminierung. DWA-Themen, Hennef.

DWA (2019): Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung – Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte. DWA-Themen T1/2019.

DWA (2020): Entfernung von Spurenstoffen – Handreichung für Betreiber von Kläranlagen. DWA-Landesverband Nord-Ost.

DWA (2021): Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Teil 2: Einsatz von Aktivkohle – Verfahrensgrundsätze und Bemessung. Merkblatt DWA-M 285-2, September 2021.

ECHA – Europäische Chemikalienagentur (2023): <https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/brief-profile/100.043.404>

EU (2006): Richtlinie 2006/7/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Februar 2006 über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung und zur Aufhebung der Richtlinie 76/160/EWG (Badegewässerrichtlinie).

EU (2020): Verordnung (EU) 2020/741 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25. Mai 2020 über Mindestanforderungen für die Wasserwiederverwendung.

EU (2024): Richtlinie (EU) 2024/3019 des europäischen Parlaments und des Rates vom 27. November 2024 über die Behandlung von kommunalem Abwasser (Kommunalabwasserrichtlinie).

Fundneider, T. (2020): Filtration und Aktivkohleabsorption zur weitergehenden Aufbereitung von kommunalem Abwasser – Phosphor- und Spurenstoffentfernung. Dissertation TU Darmstadt.

Google Maps (2025): Luftbild der KA Speyer, <https://www.google.de/maps/>, abgerufen am 15.04.2025.

Gurke, R. (2015): Untersuchung von Arzneimittelrückständen im Abwasser der Stadt Dresden. Dissertation TU Dresden.

Huber, M.; Muntau, M.; Drewes, J.E.; Helmreich, B.; Athanasiadis, K.; Steinle, E. (2018): Analyse einer möglichst weitestgehenden Phosphorelimination bei kommunalen Kläranlagen in Deutschland. In: KA – Korrespondenz Abwasser, Abfall 65 (4), S. 298–310.

Joller, N.; Hug, T. (2024): Auswertung der Energie- und Kostenkennzahlen von Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen in ARA. Studie im Auftrag des VSA, Hunziker Beta-tech AG, Winterthur.

Knerr, H.; Steinmetz, H. (2024): Optimierung der Phosphorelimination mittels P-Fraktionierung bei kommunalen Kläranlagen – P-Opt. Analyseanleitung. Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Energie, Ernährung und Forsten Rheinland-Pfalz.

Knerr, H.; Laumeyer, C.; Gretzschel, O.; Steinmetz, H. (2025): Phosphorfraktionierung – Potenziale und Grenzen der Phosphorelimination in kommunalen Kläranlagen. In: Wintgens, T. (Hrsg.): 58. Essener Tagung für Wasserwirtschaft. 26. bis 28. März 2025 im Eurogress Aachen, 25/1-25/10.

KomS (2018): Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination. Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg.

Kranstöver, T.; Wintgens, T. (2018): Separating powdered activated carbon (PAC) from wastewater – Technical process options and assessment of removal efficiency. Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 5744–5762.

Löwenberg, J.; Zenker, A.; Krahnstöver, T.; Wintgens, T.; Baggenstos, M.; Thomann, M.; Koch, G. (2016): Forschungsprojekt „Aktifilt“ – Elimination von Mikroverunreinigungen mittels PAK-Do-sierung im Zulauf der Raumfiltration. Aqua & Gas 1/2016, S. 36–43.

Malms, S.; Krahnstöver, T.; Montag, D.; Wintgens, T.; Benstöm, F.; Fischer, J.; Segadlo, S.; Schumacher, S., Pinnekamp, J.; Linnemann, V. (2018): Bewertung von Verfahren zum Nachweis von Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf – BePAK. Abschlussbericht zum gleichnamigen For-schungsvorhaben, gefördert vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbrau-cherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

Metzger, S. (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser. Dissertation an der TU Berlin.

Metzger, S. (2016): Technische Entwicklungen in der Abwasserreinigung zur Elimination von Spurenstoffen. Kongress "Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt". DWA Landesverband Baden-Württemberg. Ulm, 13.06.2016.

MKUEM (2024): Phosphorfraktionierung: Ableitung von Optimierungsmaßnahmen zur Phosphorelimination. Handlungsempfehlungen für kommunale Kläranlagen. Herausgegeben vom Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie und Mobilität Rheinland-Pfalz.

OGewV (2020): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV), vom 20.06.2016 (BGBl. I S. 1373), die zuletzt durch Artikel 2 Absatz 4 des Gesetzes vom 09.12.2020 (BGBl. I S. 2873) geändert worden ist.

Rau, W.; Metzger, S. (2017): Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation von Kläranlagen in Baden-Württemberg – Untersuchungsbericht. Kompetenzzentrum Spurenstoffe BW.

Rödel, S. (2019): Entscheidungsunterstützungskonzept zur Bewertung von Verfahren zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen. Dissertation an der Universität der Bundeswehr München.

Rößler, A.; Launay, M. (2019): Durchführung von Vergleichsmessungen zur Spurenstoffelimination beim Ausbau von Kläranlagen um eine 4. Reinigungsstufe. Abschlussbericht UM-Vorhaben-Nr. 367/2014, Juli 2019.

Rott, E.; Armbruster, D.; Happel, O.; Reinhardt, T.; Minke, R. (2019): Verhalten und Verbleib von Phosphonaten als Teil der gelösten organischen Phosphorfraktion. In: 32. Karlsruher Flockungstage (S. 33–44), Karlsruher Institut für Technologie, 26.-27.11.2019.

Schmitt, T.G.; Knerr H., Gretschel O., Kolisch G., Taudien Y. (2016): Relevanz, Möglichkeiten und Kosten einer Elimination von Mikroschadstoffen auf kommunalen Kläranlagen in Rheinland-Pfalz, aufgezeigt am Beispiel der Nahe – Mikro\_N. Studie im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten (MULEWF) des Landes Rheinland-Pfalz, Deutschland.

Schmitt, T.G.; Knerr, H.; Valerius, B.; Kolisch, G.; Taudien, Y. (2019): Stoffflussmodellierung der Gesamtemissionen an Spurenstoffen im Einzugsgebiet der Blies und Übertragung der Ergebnisse auf das Saarland, Studie im Auftrag des Entsorgungsverband Saar (EVS).

Stäheli, M.; Stoll, J.-M.; Durisch, E.; Bajal, F. (2024): Überwachung der Spurenstoffelimination – Untersuchungen zur optimalen Wellenlänge des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK). Aqua & Gas No 4 | 2024.

Steinmetz, H.; Knerr, H.; Wilhelm, J. (2021): Studie über die Erweiterung der Kläranlage Sindlingen zur Entfernung von Mikroschadstoffen unter Berücksichtigung der bestehenden Flockungsfiltration. Studie im Auftrag der Stadtentwässerung Frankfurt a.M. Schlussbericht, August 2021.

Steinmetz, H.; Dittmer, U.; Knerr, H.; Kolisch, G.; Taudien, Y. (2022): Machbarkeitsstudie Spurenstoffelimination KA Flonheim. Studie im Auftrag des Ministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Energie und Mobilität des Landes Rheinland-Pfalz.

Steinmetz, H.; Knerr, H.; Valerius, B. (2024): Analytisches Screening zur Spurenstoffbelastung auf der KA Speyer – Schlussbericht. Kaiserslautern, im Auftrag der Entsorgungsbetriebe Speyer (EBS).

StLA RLP (2022): Statistische Berichte / Q / I. Öffentliche Abwasserentsorgung 2019. Statistisches Landesamt Rheinland-Pfalz, Bad Ems, ISSN: 1430-5194.

Thomann, M.; Pulfer, M.; Obrecht, J.; Lutz, J.; Corvini, N.; Bisang, T.; Rudin, E. (2024): MIPA<sup>2</sup>C zur Bestimmung von PAK in ARA-Abläufen. Vortrag bei der VSA-Tagung Mikroverunreinigungen am 12.03.2024 in Luzern.

UBA (2017): Vorschlag für einen Umweltqualitätsstandard EQS (environmental quality standard) für die Bewertung der Gewässerrelevanz von Amisulprid. EQS-Datenblatt.

UBA (2020): Umweltqualitätsnormen für Binnengewässer – Überprüfung der Gefährlichkeit neuer bzw. prioritärer Substanzen. UBA-Texte 233/2020.

Voigt, A.; Kleffmann, M.; Durth, A. (2013): Verbesserung der Phosphorelimination auf Kläranlagen vor dem Hintergrund steigender Anforderungen. 14. Kölner Kanal und Kläranlagen Kolloquium am 09. und 10.09.2013.

VSA (2017): Konzepte zur Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination – Faktenblatt. Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“, VSA, Februar 2017.

VSA (2018): Erfahrungen mit UV/VIS-Sonden zur Überwachung der Spurenstoffelimination auf Kläranlagen – Faktenblatt. Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“, VSA, Februar 2018.

VSA (2024): Faktenblatt Aktivkohle-Rückhalt. Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“, VSA, Oktober 2024.

Waermer, F.; Finkemeyer, A.; Wiechert, T.; Austermann-Haun, U.; Meier, J.-F.; Gantner, K.; Brandt, B.-J. (2014): Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Barntrup durch Pulver-Aktivkohle und anschließender Abtrennung der Feststoffe unter Einsatz des Fuzzy-Filters. Machbarkeitsstudie, gefördert durch das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

Wunderlin, P.; Meier, A.; Grelot, J. (2019): Pulveraktivkohle: Verfahren und Abtrennstufen. Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“, VSA, Juli 2019.

Wunderlin, P.; Bitterwolf, S. (2025): Spurenstoffelimination auf Schweizer Kläranlagen: Erfahrungen und Entwicklungen. In: Wintgens, T. (Hrsg.): 58. Essener Tagung für Wasserwirtschaft. 26. bis 28. März 2025 im Eurogress Aachen, 28/1-28/15.

Zahnen (2023a): 4. Reinigungsstufe Zahnen Technik GmbH. Pure Water by zahnen<sup>SE</sup> – Intelligentes und modulares Verfahren zur Spurenstoffelimination, Exposé.

Zahnen (2023b): R&I-Schema der Pilotanlage, beigestellt von Dr. Jan Hennigs am 26.20.2023.

Zahnen (2024): Pure Water by zahnen<sup>SE</sup> auf der Kläranlage Speyer. Vorstellung der Pilotierung Januar–Juli 2024. Vortrag von Dr. Jan Hennigs am 17.12.2024.

Zahnen (2025a): Flexbed Filter®. Zur Phosphor-, Spurenstoff- und AFS-Eliminierung. Website <https://zahnen-technik.de/zahnen-welt/flexbed-filter/>, zuletzt abgerufen am 09.04.2025.

Zahnen (2025b): Auslegung einer Flexbed Filter-Anlage im Rahmen einer 4. Reinigungsstufe für die Kläranlage Speyer durch Dr. Kathrin Gantner.