

Weitergehende Phosphor-Elimination mit Hilfe ressourcenschonender bewachsener Bodenfilter als nachgeschaltete Stufe von kleinen und mittleren Kläranlagen

Abschlussbericht

Projektlaufzeit: 01.09.2023 – 30.09.2025 (24 Monate)

gefördert unter dem

AZ 38489/01

von der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)



von

Prof. Dr. Heidrun Steinmetz

Verena Hilgenfeldt

Dr. Katrin Rübner

Dr. Andreas Hahn

Dr. Ingo Bruch

Dr. Andre Kamptner

Karsten Zybell

Januar 2026

Projektbearbeiter:

Rheinland-Pfälzische Technische Universität Kaiserslautern-Landau (RPTU) (Projektleitung)

Prof. Dr.-Ing. H. Steinmetz

Fachgebiet Ressourceneffiziente
Abwasserbehandlung

Verena Hilgenfeldt

Jun. Prof. Dr. Carlo Morandi

Paul-Ehrlich-Straße 14
67663 Kaiserslautern

RPTU



Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Dr. Katrin Rübner

Unter den Eichen 87

BAM

Janis Moye

12205 Berlin

Constanze Müller



Dr. Bruch und Partner

Dr. Ingo Bruch

Brunnenstraße 1

B&P

67822 Schmalfelderhof

Dr. Bruch & Partner

Geowissenschaftler & Ingenieure

ZetA Partikelanalytik GmbH

Dr. Andreas Hahn

Bischheimer Weg 1

ZetA

55129 Mainz



UVR-FIA GmbH

Dr. Andre Kamptner

Chemnitzer Straße 40

UVR-
FIA

Karsten Zyboll

09599 Freiberg



Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VI
Abkürzungsverzeichnis.....	VIII
Zusammenfassung.....	IX
1. Einleitung.....	1
2. Material und Methoden.....	3
2.1. Verwendete Materialien.....	3
2.1.1. Herstellung der Recycling-Filtermaterialien	5
2.1.2. Herstellung der Hydrothermalgranulate	5
2.2. Messverfahren	9
2.2.1. Analytik der Feststoffproben	9
2.2.2. Analytik der wässrigen Proben.....	10
2.3. Kinetik- und Adsorptionsversuche.....	11
2.3.1. Grundlagen zu den Bindungsprozessen von Phosphat.....	11
2.3.2. Versuchsdurchführung der Batchversuche	12
2.3.3. Modellierung der Kinetikversuche und Adsorptionsisothermen	14
2.3.4. Desorption von Phosphor	16
2.4. Versuchsdurchführung der Laborsäulenexperimente	17
2.5. Versuchsdurchführung halbtechnische Säulenversuche	18
2.5.1. Versuchsaufbau.....	18
2.5.2. Hydraulikversuche.....	20
2.5.3. Tracerversuche.....	20
3. Ergebnisse.....	21
3.1. Weiterentwicklung der Hydrothermalgranulate.....	21
3.1.1. Variation der Herstellungsbedingungen.....	21
3.1.2. P-Beladung an runden und gebrochenen Hydrothermalgranulaten.....	23
3.1.3. Zwischenfazit Hydrothermalgranulatherstellung	23
3.2. Batchversuche zu Adsorptionskinetik, Adsorptionsisotherme und Desorption	23
3.2.1. Adsorptionskinetik und Erstellung einer Methodik zur Bestimmung der Kontaktzeit.....	23
3.2.2. Adsorptionsisothermen	26
3.2.3. Desorption mit Schwefelsäure, Ammoniumchlorid und Reinstwasser	29
3.2.4. Zwischenfazit Batchversuche.....	29
3.3. Screening der Filtermaterialien in Laborsäulenversuchen.....	30
3.3.1. Phosphatelimination.....	30
3.3.2. Zwischenfazit Laborsäulenversuche	34
3.4. Halbtechnische Säulenversuche	34
3.4.1. Charakterisierung der Filtermaterialien	34
3.4.2. Phosphorelimination.....	36
3.4.3. Hydraulische Untersuchungen	37
3.4.4. Tracerversuch.....	39
3.4.5. Elimination gelöster organischer Stoffe	40
3.4.6. Verhalten weiterer Parameter	41

3.4.7. Untersuchung der Bodenfiltermaterialien nach der Nutzung.....	43
3.4.8. Zwischenfazit Halbtechnische Säulenversuche.....	44
3.5. Anforderungen an Bodenfiltermaterialien zur P-Elimination.....	44
3.6. Einbindung der Bodenfilter in den Kläranlagenbetrieb	46
3.6.1. Bau und Ressourcenaufwand.....	46
3.6.2. Betrieb und Wartung.....	47
3.6.3. Standzeit und Optimierungspotenzial.....	48
3.6.4. Entsorgung und Recyclingkonzepte	50
4. Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse	52
4.1. Ökologische Bewertung.....	52
4.1.1. Ökologische Bewertung der Ausgangsmaterialien	52
4.1.2. Ökologische Bewertung der Nutzungsphase	53
4.2. Technologische Bewertung.....	53
4.2.1. Umsetzbarkeit der Produktion der Hydrothermalgranulate	53
4.2.2. Umsetzbarkeit des Baus der modifizierten Bodenfilter	54
4.3. Ökonomische Bewertung	54
5. Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse.....	56
6. Fazit.....	57
7. Danksagung.....	57
Literaturverzeichnis	58
Anhangsverzeichnis.....	X
Anhang.....	XI

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Übersicht über das Projekt.....	2
Abbildung 2-1:	Zerkleinerungsprodukt vom Kalksandstein nach Backenbrecher 1 (links); Absiebung Kalksandstein 0,5-2 mm nach Backenbrecher 2 (rechts) (Fotos: UVR-FIA)	5
Abbildung 2-2:	Mauerwerkbruch MW-D (links) und aussortierte Störstoffe (rechts) (Fotos: UVR-FIA)	6
Abbildung 2-3:	Durchlaufkugelmühle (L = 1,0 m, D = 0,72 m) (Foto: UVR-FIA)	6
Abbildung 2-4:	1 L-Eirich-Mischer (links) und Laborautoklav (rechts) (Fotos: BAM)	8
Abbildung 2-5:	Hydraulische Presse (links) und Presstabletten mit verschiedenen Pressdrücken hergestellt (rechts).....	8
Abbildung 2-6:	Handgegossene Formkörper (links) und Extrusionstest (rechts)	9
Abbildung 2-7:	Einordnung der durchgeführten Batchversuche. Eigene Darstellung, nach Hilgenfeldt et al. (2025)	12
Abbildung 2-8:	Schematische Adsorptionsisothermen für Fest-Flüssig-Systeme.	15
Abbildung 2-9:	Versuchsaufbau Laborsäulenversuche (Quelle: Hilgenfeldt)	17
Abbildung 2-10:	Versuchsaufbau halbtechnische Bodenfiltersäulen (Foto: Hilgenfeldt)	18
Abbildung 2-11:	Magnetventile (stromlos geschlossen) am Ablauf der halbtechnischen Säulen, gesteuert mit Zeitschaltuhren.	20
Abbildung 3-1:	Gesamtporosität und Wasseraufnahme verschiedener Hydrothermalgranulate in Abhängigkeit von ihrer Rohdichte.	22
Abbildung 3-2:	Spezifische BET-Oberfläche verschiedener Hydrothermalgranulate in Abhängigkeit von ihrer Rohdichte.....	22
Abbildung 3-3:	Vergleich runder und gebrochener Hydrothermalgranulate bei der Beladung über Zeit.	23
Abbildung 3-4:	Kinetik- und Modellkurven für verschiedene Filtermaterialien. LVI, LVII, ExS, KSS bei 1 mg/L PO ₄ -P, PBB bei 2 mg/L PO ₄ -P und BBSN bei 25 mg/L PO ₄ -P	25
Abbildung 3-5:	Kinetik und Modelle für BBSN und BBSC bei 25 mg/L und für BBSC bei 2 mg/L	26
Abbildung 3-6:	Die Adsorptionsisothermen von Lavasand I (LVI), Kalksandsteinbruch (KSS) und Porenbetonbruch (PBB). Versuchslaufzeit LVI, KSS: 48 h; PBB: 24 h.	27
Abbildung 3-7:	Adsorptionsisothermen der Betonbrechsande BBSC und BBSN bei 25 mg/L (72h) und 2 mg/L (72h und 24h) PO ₄ -P.	28
Abbildung 3-8:	Adsorptionsisothermen der HTG bei 25 mg/L und 1 mg/L.....	28
Abbildung 3-9:	Phosphatelimination verschiedener Filtermaterialien über die Betriebszeit in Laborsäulenversuchen.	30
Abbildung 3-10:	Phosphatelimination und Ablauf-pH der Säulen mit Referenzmaterialien LVI, LVII und QS über die Betriebszeit. LV: Lavasand; QS: Quarzsand. Werte unterhalb der BG werden mit 50 % BG dargestellt.	32
Abbildung 3-11:	Phosphatelimination und Ablauf-pH der Laborsäulen S1 (100 % HTG), S3 (20 % HTG + LVI), S7 (10 % HTG + LVI), S10 (10% HTG-PT + LVI) und S14 (20% HTG + QS) mit verschiedenen HTG-Füllungen über die Betriebszeit.....	32
Abbildung 3-12:	Phosphatelimination und Ablauf-pH in den Betonbrechsandsäulen S8 (20 % BBSC; 80 % LVI) S9 (20 % BBSN; 80 % LVI) und S13 (20 % BBS; 80 % QS).....	33
Abbildung 3-13:	Phosphatkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Säulen über die Betriebszeit der halbtechnischen Versuche.	37

Abbildung 3-14:	Ergebnis der Hydraulikversuche an den halbtechnischen Säulen. Angabe des Mittelwerts aus zwei Bestimmungen.	38
Abbildung 3-15:	pH-Wert des Ablaufs der Säulen in den Hydraulikversuchen an den halbtechnischen Säulen über eine Beschickungsperiode von sechs Stunden. Angabe des Mittelwerts aus zwei Bestimmungen je aufgefangenen Volumen.	38
Abbildung 3-16:	Kumulierte Chloridfracht im Ablauf nach Beginn des Tracerversuchs ($t=0$) über die Zeit in den halbtechnischen Säule HS2 (QS + HTG) und HS4 (QS+BBS).	40
Abbildung 3-17:	SAK-Elimination über die Betriebszeit der halbtechnischen Säulen zwischen Zu- und Ablauf. SAK: Spektraler Absorptionskoeffizient.	40
Abbildung 3-18:	Calciumkonzentration im Ablauf der Säulen und im Zulauf. über die Betriebszeit der halbtechnischen Säulenversuche.	42
Abbildung 3-19:	TIC-Konzentration im Ablauf der Säulen und im Zulauf. über die Betriebszeit der halbtechnischen Säulenversuche.	42
Abbildung 3-20:	Einteilung der Säule für die Probenentnahme für die Analyse.	43
Abbildung 3-21:	Anforderung an Bodenfiltermaterialien und Bedeutung von Materialeigenschaften zur Erfüllung der jeweiligen Anforderungen	46
Abbildung 3-22:	Bodenfilter mit Vorlagebehälter hinter dem Ablauf der Nachklärung.	47
Abbildung 3-23:	Veränderung des pH-Wertes über die Zeit nach Zugabe von Zeolithen zu den Abläufen der halbtechnischen Säulen. Durchführung in Flaschen in einem Batchversuch.	48
Abbildung 3-24:	Abhängigkeit der Phosphatelimination von der kumulierten Phosphatbeladung für alle halbtechnischen Säulen.	49
Abbildung 3-25:	Lineare Annäherung der Phosphatelimination im Ablauf der Säule HS2 (Quarzsand + HTG) zur Abschätzung der Standzeit.	49
Abbildung 3-26:	Langarmbagger mit 17 m Reichweite beim Räumen eines Bodenfilters (Foto: Ingo Bruch).	50
Abbildung 4-1:	Schema des Herstellungsprozesses der Hydrothermalgranulate (MW – Mauerwerkbruch, PA – Papierasche) (Quelle: BAM).	54

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1:	Einteilung verschiedener Bodenfilterarten nach ihrem Zulauf- Abwasserstrom.	1
Tabelle 2-1:	Die im Projekt eingesetzten Filtermaterialien und ihre Eigenschaften. Die grün markierten Materialien wurden in den halbtechnischen Säulenversuchen verwendet.	4
Tabelle 2-2:	Arbeitsbedingungen der zur Granulathärtung eingesetzten Autoklaven	7
Tabelle 2-3:	Vorbereitung der Proben für die verschiedenen Analysen. CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; SAK: Spektraler Absorptionskoeffizient; TIC: Gesamter anorganischer Kohlenstoff	11
Tabelle 2-4:	Versuchsparameter der Kinetikversuche mit gemahlten Materialien.	13
Tabelle 2-5:	Versuchsparameter der Kinetikversuche mit grobem Material.....	13
Tabelle 2-6:	Säulenfüllungen (Angabe in Masseprozent) und Versuchsablauf.....	18
Tabelle 2-7:	Befüllung der halbtechnischen Säulen (AP2.1).....	19
Tabelle 2-8:	Übersicht über die Betriebsphasen der halbtechnischen Säulenversuche	19
Tabelle 3-1:	Aus den Kinetikversuchen resultierende Versuchsdauer für die Ermittlung der Adsorptionsisothermen.	24
Tabelle 3-2:	Desorptionskapazitäten bei der Desorption mit Reinstwasser, Ammoniumchlorid- (1M) und Schwefelsäurelösung (1M) bei den Materialien HTG, LVI und BBSC.	29
Tabelle 3-3:	pH-Werte der Säulen als Mittelwert, Median, Minimal (Min)- und Maximalwert (Max), sowie Standardabweichung (Stabw.N)	31
Tabelle 3-4:	Einteilung der 14 Säulenversuche in Unterkategorien	31
Tabelle 3-5:	Chemische Zusammensetzung (Massenanteile) der für die halbtechnischen Säulenversuche ausgewählten Filtermaterialien (Werte glühverlustfrei).	34
Tabelle 3-6:	Ergebnisse der Umweltanalytik der für die halbtechnischen Säulenversuche ausgewählten Filtermaterialien nach EBV (2021), Feststoffwerte aus Königswasseraufschluss	35
Tabelle 3-7:	Ergebnisse der Umweltanalytik der für die halbtechnischen Säulenversuche ausgewählten Filtermaterialien nach EBV(2021); Eluatwerte aus Schüttel eluat mit Feststoff/Wasser = 1 kg/2 L	36
Tabelle 3-8:	Gemittelter pH-Wert des Säulenablaufes über die Zeit (volumenbezogen), maximaler gemittelter pH-Wert, minimaler gemittelter pH-Wert während der Hydraulikversuche, berechnet aus je zwei Werten bei den halbtechnischen Säulenversuchen.....	39
Tabelle 3-9:	Mittelwerte, Median und Standardabweichung der SAK-Reduktion zwischen Zu- und Ablauf der Säule bei 254 nm und 351 nm.	41
Tabelle 3-10:	Übersicht über die BET-Oberflächen der verschiedenen Schichten der vier Säulen HS1: LVI + HTG; HS2: QS+ HTG; HS3: LVI+BBS; HS4: QS+BBS nach Abschluss der halbtechnischen Versuche im Vergleich zum frischen Material.....	43
Tabelle 3-11:	Charakteristische Kenngrößen aus der Partikelgrößenverteilung des frischen Materials und der verwendeten Materialien aus verschiedenen Höhen der Säulen (HS1: oben links; HS2: oben rechts; HS3: unten links, HS4: unten rechts) nach der Betriebszeit. $d(0,1)$ entspricht der Partikelgröße, unter der 10 % der Partikel liegen, $d(0,5)$ ist der Median (50 % der Partikel sind kleiner), und $d(0,9)$ ist die Größe, unter der 90 % der Partikel liegen.....	44

Tabelle 3-12:	Permeabilitätsmessungen.....	46
Tabelle 3-13:	Standzeit des Filters bei verschiedenen Phosphat-P-Zulaufkonzentrationen, bis die Eliminationsleistung nur noch 20 % entspricht.....	50
Tabelle 3-14:	Auszug aus der Feststoffanalyse der Bodenproben von HS1 o (oben) und u (unten) sowie HS2 o (oben) und u (unten). Blau: Einstufung gemäß BM-0* nach EBV; Gelb: Einstufung nach BM-F1 nach EBV; Rot: Einstufung nach BM-F3 nach EBV.....	51
Tabelle 4-1:	Vergleich des Globalen Erwärmungspotentials (GWP), des Versauerungspotentials (AP), des Eutrophierungs-potentials (EP) und des Potenzials für den abiotischen Abbau fossiler Brennstoffe (ADPF) von Lavakies und Sand (0/2). n.b.: nicht bestimmt.....	52
Tabelle 4-2:	Vergleich der Ausgangsstoffe und des Herstellungsprozesses der Produktion von Kalksandstein und der Hydrothermalgranulaten.....	53
Tabelle 4-3:	Zusammenstellung der Preise (minimal, maximal) für verschiedene Filtermaterialien der Körnung 0-2 mm (nicht gereinigtes, ungewaschenes Material ohne Abtrennung der Feinanteile < 0,5 mm)	55

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AP	Arbeitspaket
B	Betonmehl
BBS	Betonbrechsand
BBSN bzw. BBSC	Betonbrechsand naturell bzw. carbonisiert
BET-Oberfläche	Spezifische Oberfläche nach dem Brunauer-Emmett-Teller- (BET-) Modell
BG	Bestimmungsgrenze
C-A-S-H	Calcium-Aluminosilicat-Hydrat
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
C-S-H	Calciumsilicathydrat
EBV	Ersatzbaustoffverordnung
ExC	Blähton, engl. <i>expanded clay</i>
ExS	Blähsand, engl. <i>expanded sand</i>
GWP	Globales Erwärmungspotenzial
HCl	Salzsäure
HLR	Oberflächenbeschickung, engl. <i>hydraulic loading rate</i> (L/m ² /d)
HTG	Hydrothermalgranulat
IBC	eingefasster Schüttgutbehälter, engl. <i>Intermediate Bulk Container</i>
IC	Ionenchromatograph
IPD	Intrapartikel-Diffusionsmodell
KA	Kläranlage
KH ₂ PO ₄	Kaliumdihydrogenphosphat
KSS	Kalksandstein
LV	Lavasand
m/m	massebezogen
MW	Mauerwerkbruch
n.b.	nicht bestimmt
NaCl	Kochsalz
NaOH	Natronlauge
NH ₄ Cl	Ammoniumchlorid
NG	Nachweisgrenze
P bzw. P-Elimination	Phosphor bzw. Phosphorelimination
PA	Papierasche
PBB	Porenbetonbruch
PFO	Pseudo-First-Order-Modell
PO ₄ -P	Phosphat als Phosphor (P)
PSO	Pseudo-Second-Order-Modell
QS	Quarzsand
RC	Recycling
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient (1/m)
TIC	Gesamter anorganischer Kohlenstoff, engl. <i>total inorganic carbon</i>
V/V	volumenbezogen
Z	Ziegelmehl

Zusammenfassung

Die Phosphorbelastung von Gewässern birgt weiterhin ein großes Risiko für die Umwelt. Naturnahe Verfahren stellen in diesem Zusammenhang eine Alternative zu technischen Verfahren dar, wenn sie mit phosphorsorbierenden Materialien ausgestattet werden. In BoFi+ wurden dreizehn verschiedene Materialien bzw. Materialmischungen in unterschiedlichen Maßstäben auf ihre Eignung zur weitergehenden P-Elimination untersucht, zur Einsparung natürlicher Ressourcen auch Baustoffzyklate wie Betonbrechsand (BBS), leichte Gesteinskörnungen sowie Hydrothermalgranulate (HTG), hergestellt aus Mauerwerkbruch und Papierasche. Aufgrund der alkalischen Eigenschaften vieler der Materialien wurden diese als Zusatzmaterial mit klassischen Bodenfiltermaterialien (Lavsand, LV; Quarzsand, QS) getestet. Bereits in ersten Testversuchen wurden einige der Materialien (Blähton und Blähgranulate) ausgeschlossen, da die P-Eliminationsleistung im Vergleich gering war.

Da eine klare Methodik für die Durchführung von Kinetikversuchen und die Bestimmung der Kontaktzeit für Adsorptionsisothermen in der Literatur fehlte, wurde zunächst eine Methodik entwickelt, nach der die Versuche durchgeführt und bewertet wurden. In Adsorptionsversuchen erreichte einer der LV (LVI) bei niedrigen Konzentrationen (1 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$) eine Adsorptionskapazität von 0,04 mg/g. Im Gegensatz dazu mussten die Versuche für HTG und BBS bei höheren Konzentrationen (25 mg/L) durchgeführt werden, da sie sehr potent in der Phosphatelimination sind. HTG und BBS erreichten so maximale Adsorptionskapazitäten von 17 mg/g bzw. 23 mg/g. In Laborsäulenversuchen (Filterschicht von 40 cm) zeigte sich, dass ein Mischungsverhältnis von 20 % (m/m) HTG mit LVI stabilere Ablaufwerte über einen Zeitraum von ca. vier Wochen erreichte als die Mischung mit 10 % (m/m). Der pH-Wert im Ablauf der Laborsäulen lag unter 8,5.

Nach den Batch- und Laborsäulenversuchen wurden für die halbtechnischen Säulenversuche LVI und QS als Basis- und HTG und BBS als Zusatzmaterial (je 20 % (m/m)) ausgewählt. Daraus ergaben sich folgende Säulenfüllungen: HS1: LV+HTG; HS2: QS+ HTG; HS3: LV+BBS; HS4: QS+BBS. Um hohe Beschickungsraten zu erreichen, und den Feinanteil von LVI zu reduzieren, wurde die Feinfraktion ausgesiebt (LVI: 0,3-2 mm, QS: 0,2-2 mm, HTG & BBS: 0,5-2 mm). Obwohl QS in den Laborsäulen nicht die besten Ergebnisse erzielt hatte, wurde es als Alternative zu LVI mitbetrachtet. Bei den halbtechnischen Säulenversuchen (Betriebszeit: 240 Tage) wurde als höchste hydraulische Beschickungsrate (HLR) 600 L/m²/d mit vier Schwallbeschickungen (< 1 min) erreicht, bevor sich die Reinigungsleistung von über 95 % (HS1) auf Leistungen zwischen 51 % (HS4) und 84 % (HS2) verschlechterte und auch nach Reduzierung auf 300 L/m²/d nicht mehr vollständig erholte. Eine Erhöhung der Aufenthaltszeit durch periodischen Einstau der Säule führte nur kurzfristig zu einer Verbesserung der Ablaufwerte. HS2 wies ab Tag 73 die besten Werte auf, von anfänglich < 0,01 mg/L, über 0,16 mg/L an Tag 73 (89 % Elimination) bis auf 0,55 mg/L, 62 % Elimination) am Versuchsende, die vermutlich mit den größeren pH-Schwankungen im Ablauf nach einer Beschickung zusammenhängen, welche für den Fällungsprozess vorteilhaft sind. BBS unterliegt HTG im langfristigen Versuch. Höhere Temperaturen verbessern die P-Eliminationsleistung.

Die Standzeit eines Polishingfilters mit HTG und QS wird bei einer Zulaufkonzentration von 0,6 mg/L (HLR 300 L/m²/d) auf ca. 8 bis 14 Jahre geschätzt, bis die Reinigungsleistung kleiner als 20 % erreicht. Für genauere Abschätzungen müssten die Untersuchungen über einen längeren Zeitraum fortgesetzt. Die Regeneration mit Ammoniumchlorid zeigt sich für BBS vielversprechend (43 %).

Die Ergebnisse im Projektverlauf zeigen, dass das Vorhandensein von Mesoporen (2-50 nm Porenweite) ein wichtiger Parameter für eine gute Reinigungsleistung ist. Bei der BET-Oberfläche schneidet LV mit 28-39 m²/g besser ab als QS (0,5 m²/g) und BBS (3-5 m²/g). Bei der Weiterentwicklung der HTG wird durch die Zugabe von 2-5 % (m/m) Zitronensäure, 2 % (m/m) Aktivkohle oder 2 % (m/m) C-S-H-Pulver eine Verbesserung der Porosierung der Granulate im Mesoporenbereich erreicht. Die BET-Oberfläche der HTG erhöht sich so von 23 m²/g ohne Additiv auf bis zu 35 m²/g mit den Zusätzen.

1. Einleitung

Um den guten ökologischen Zustand in unseren Binnengewässern zu erreichen, ist eine über das heute übliche Maß hinausgehende Phosphorelimination auch bei kleinen und mittleren Kläranlagen (GK 1 bis 4a) erforderlich, wenn diese in kleine Fließgewässer einleiten. Um mit vertretbarem technischem und wirtschaftlichem Aufwand Phosphor (P) aus dem Kläranlagenablauf weitgehend zu entfernen und zukünftig auf mögliche Fällmittelpässe reagieren zu können, wurde im Projekt Bofi+ eine weitergehende Aufbereitung vom Kläranlagenablauf mittels modifizierter Bodenfilteranlagen erprobt. Bei Nutzung von Filtermedien mit hoher P-Sorptionskapazität aus Recyclingprodukten besteht die Chance, dass sich mit Bodenfiltern als nachgeschaltete Stufe längerfristig ein niedriger Phosphorgrenzwert auf Kläranlagen einhalten lässt und gleichzeitig Baustoffzyklate einer sinnvollen Nutzung zugeführt werden.

Bodenfilter mit sandigen Substraten haben sich als Stand der Technik für die Behandlung unterschiedlichster Abwässer etabliert (Tabelle 1-1):

Tabelle 1-1: Einteilung verschiedener Bodenfilterarten nach ihrem Zulauf-Abwasserstrom.

Abwasserstrom	Art des Bodenfilters
häusliches/kommunales Abwasser	Pflanzenkläranlagen
Verschmutztes Niederschlagswasser oder Mischwasser	Retentionsbodenfilter
Kläranlagenablauf und Mischwasser	Retentionsbodenfilter plus
Industrieabwässer wie z. B. Weinbauabwässer oder Schwimmbadwasser	Spezialbodenfilter
Kläranlagenablauf	Polishing-Filter / 4. Reinigungsstufe

Je höher die hydraulische Belastung, um so hydraulisch durchlässiger sollte der Sand sein. Lavasande weisen dabei insofern eine interessante Anomalie auf, als dass sie hydraulisch leistungsfähiger als fluviale Sande gleicher Korngrößen sind, und dennoch die bessere Reinigungsleistung aufweisen. Die höhere hydraulische Leistungsfähigkeit liegt an der gebrochenen Materialstruktur, die höhere Reinigungsleistung an der großen Oberfläche (bis zu $80 \text{ m}^2/\text{g}$ BET-Oberfläche bei Lavasand, $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ bei fluvialem Sand) und der hohen Kationenaustauschkapazität des Lavasands (Bruch et al. 2011a; Bruch et al. 2011b; Hasselbach und Bruch 2010).

Im Projekt Bofi+ lag der Fokus auf der Herstellung und Testung von Filtermaterialien aus Baustoffzyklaten und aus Hydrothermalgranulaten (HTG). Diese Materialien wurden als Zuschlagsstoff mit klassischen Bodenfiltermaterialien wie fluvialem Sand und Lavasand gemischt. Weiterhin wurden in BoFi+ die konstruktiven Merkmale, die Betriebsstrategien und die hydraulischen Belastungsgrenzen von mit Recyclingmaterialien (RC-Materialien, Baustoffzyklaten) modifizierten Bodenfiltern untersucht und deren Eignung zur weitergehenden P-Elimination aus Abläufen kommunaler Kläranlagen bewertet. Durch das Projekt wurden das Verständnis vor allem der chemisch-physikalischen Prozesse (Adsorption, Fällung, Filtration) der P-Elimination im Bodenfilter bei Einsatz verschiedener Materialien und Materialmischungen verbessert und die Eignung unterschiedlicher Filtermaterialien zur P-Elimination erprobt. Zur Einsparung natürlicher Ressourcen und um ein standardisiertes Produkt herstellen zu können, erfolgte die Untersuchung von geeigneten Baustoffzyklaten, wie z. B. Betonbrechsand (BBS), und verschiedenen leichten Gesteinskörnungen und Hydrothermalgranulaten, die aus Mauerwerkbruch und Papiersasche über einen chemisch-hydrothermalen Stoffwandlungsprozess hergestellt wurden. Dabei wurden für die P-Elimination maßgebende Materialeigenschaften identifiziert, sodass zukünftig solche Filtermaterialien schneller beurteilt und für diesen gezielten Zweck in Bodenfilteranlagen eingesetzt werden können.

Das Projekt war in zwei Phasen aufgeteilt, die sich in der Zielsetzung und im Versuchsmaßstab unterscheiden (Abbildung 1-1):

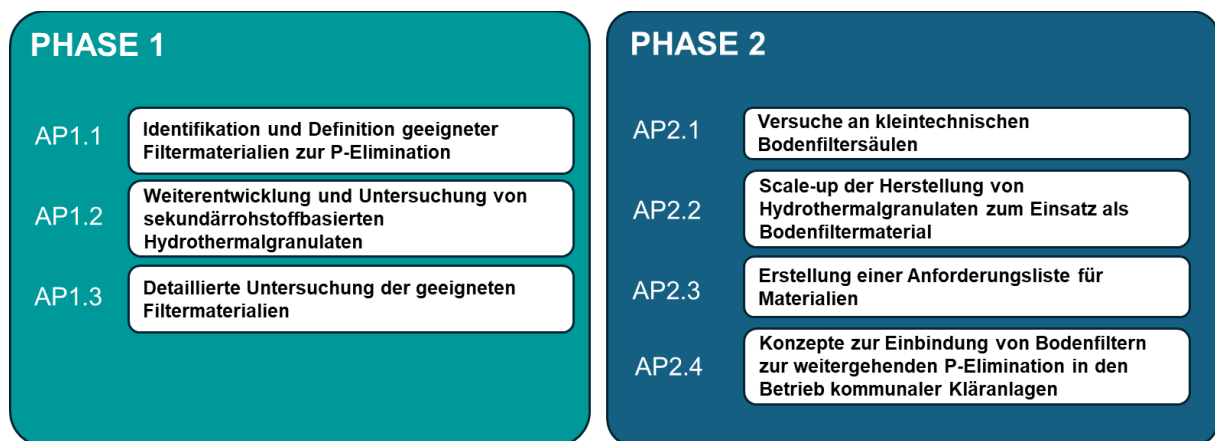


Abbildung 1-1: Übersicht über das Projekt.

In Phase 1 (Oktober 2023 – September 2024) erfolgte die Identifizierung bzw. Definition geeigneter Filtermaterialien zunächst durch Literaturrecherche und Erfahrungswerte (AP1.1). Für ein intensives Screening wurden die Adsorptionskapazitäten und die Beladungsgrenzen verschiedener Filtermaterialien, einschließlich der weiterzuentwickelnden HTG sowie unterschiedlicher Materialmischungen, im Rahmen von Laboruntersuchungen geprüft. Darauf basierend wurden die Materialien in Laborfiltersäulen (Filterbett ca. 0,4 m, Durchmesser ca. 0,05 m) in mehrwöchigen Versuchen mit synthetischer Phosphatlösung auf ihre Adsorptionsfähigkeit von Phosphor untersucht (AP1.3). Ausführliche Materialanalysen (z. B. Korngrößenverteilung, Wasseraufnahme, Rohdichte, Reindichte, Gesamtporosität, BET-Oberfläche) ergänzten diese Untersuchungen. Parallel zu den Laborversuchen wurde am Herstellungsverfahren und der Materialzusammensetzung der HTG geforscht, um die Granulateigenschaften für den Bodenfilterbetrieb zu verbessern (AP1.2). Dabei wurden aus Mischungen von Mauerwerkbruch und Papierasche Grüngranulate geformt, die durch hydrothermale Autoklavierung zu einer künstlichen leichten Gesteinskörnung gehärtet werden. Die unterschiedlichen Prozessschritte wurden modifiziert und optimiert (z. B. Mischungszusammensetzung des Ausgangsmehls, Formgebungsverfahren, Porosierung der Granulate).

In Phase 2 (Oktober 2024 – September 2025) wurden im Scale-up die erprobten Materialien mit den vielversprechendsten Eigenschaften in kleintechnischen Bodenfiltersäulen (Höhe ca. 0,6 m, Durchmesser ca. 0,3 m) über mehrere Monate im Betrieb erprobt (AP2.1). Dabei standen betriebliche Aspekte wie Art, Dauer und Häufigkeit der Beschickung, sowie die Erhöhung der hydraulischen Belastung gegenüber den Vorgaben des bestehenden Regelwerks DWA-A 262 im Vordergrund, um den Flächenverbrauch in der technischen Umsetzung zu reduzieren.

Außerdem erfolgte eine schrittweise, orientierendes Scale-up des Herstellungsverfahrens der Hydrothermalgranulate. In die iterativen Optimierungsschritte flossen die gewonnenen Kenntnisse zu den Filtereigenschaften mit ein (AP2.2)

Die Untersuchungsergebnisse waren Grundlage für die Erarbeitung einer Anforderungsliste für Bodenfiltermaterialien (AP2.3), für Empfehlungen für Bau, Betrieb, Bemessung und Standzeit sowie für die Erstellung von Konzepten zur Einbindung von Bodenfiltern zur weitergehenden P-Elimination in den Betrieb kommunaler Kläranlagen (AP2.4). In diesem Zusammenhang wurden auch mögliche Umweltauswirkungen der Herstellung der HTG, ihrer Regeneration und Entsorgung abgeschätzt.

2. Material und Methoden

2.1. Verwendete Materialien

Als Bodenfiltermaterialien wurden verschiedene natürliche Sande, Blähsand, Blähton und Blähgranulate, verschiedene Baustoffrezyklate und Hydrothermalgranulate untersucht. Je nach Versuchsaufbau wurden die Materialien vor Verwendung gewaschen und gemahlen. Die ausführliche Liste über die verwendeten Materialien und ihren Einsatz in den verschiedenen Versuchen befinden sich in Anhang A. Als natürliche Materialien wurden zwei unterschiedliche Lavasande (LV) und ein Quarzsand (QS) eingesetzt. Lavasand I (LVI) kommt aus einem aktiven Steinbruch in der Vulkaneifel, während Lavasand II (LVII) ein Restbestand eines nun geschlossenen Steinbruchs ebenfalls in der Vulkaneifel ist. Der eingesetzte QS (0,3-2 mm) wurde kommerziell eingekauft. Die Baustoffrezyklate (Betonbrechsand (BBS), Kalksandsteinbruch (KSS), Porenbetonbruch (PBB)) wurden vor der Verwendung zunächst aufbereitet (Kap. 2.1.1). Ein besonderer Fokus lag im Projekt auf der Herstellung von Hydrothermalgranulaten aus gemischtem Mauerwerkbruch und Papierasche, deren Eigenschaftsoptimierung dann im Arbeitspaket AP 1.2 (Kap. 3.1) erfolgte.

Die Materialien wurden nach der Beschaffung und Herstellung von der BAM charakterisiert und die Wasseraufnahme, die Rohdichte, die Reindichte und die Gesamtporosität bestimmt (Methodik vgl. Kapitel 2.2.1). Die Messung der BET-Oberfläche wurde bei ZetA Partikelanalytik durchgeführt (Methodik vgl. Kapitel 2.2.1). Eine Liste der eingesetzten Materialien und der beschriebenen Parameter findet sich in Tabelle 2-1.

Tabelle 2-1: Die im Projekt eingesetzten Filtermaterialien und ihre Eigenschaften. Die grün markierten Materialien wurden in den halbertechnischen Säulenversuchen verwendet.

Name	Kürzel	Korngröße in mm	Rohdichte in kg/m³	Reindichte in kg/m³	Gesamtpo- rosität in %	Wasser- aufnahme in %	BET-Ober- fläche in m²/g
Sande							
Lavasand I	LVI	< 0,1 (gemahlen)		x	x	x	26,85
		0,063-2 (gewaschen)					36,19
		0-2	2110	2860	26,2	12,2	39,07
		0,3-2	2100	2820	25,6	15,0	27,52
Lavasand II	LVII	< 0,1 (gemahlen)		x	x		42,98
		0,063-4 (gewaschen)					68,88
		0-4	2160	2770	22,0	10,9	54,82
Quarzsand	QS	0,2-2	2380	2580	7,7	3,5	0,47
Blähsand, Blähton, Blähgranulate¹							
Blähton (Expanded Clay)	ExC	< 0,1 (gemahlen)		x	x		0,92
		0,5-1	1740	2580	32,6	8,7	0,33
		1-2	1510	2590	41,7	10,3	0,59
Blähsand (Expanded Sand)	ExS	< 0,1 (gemahlen)		x	x		1,07
		0-1	1580	2660	40,6	26,1	0,82
		0-2	1620	2670	39,3	24,1	0,82
Blähgranulat HT2016	HT2016	< 0,1 (gemahlen)		x			1,97
		1-2	1750	2760	36,6	18,6	1,09
Blähgranulat MW1 S3	MW1 S3	< 0,1 (gemahlen)		x			0,56
		0,5-1	1000	2690	62,8	8,8	0,6
		1-2	700	2620	73,3	14,1	0,87
Blähgranulat MWC S3	MWC S3	< 0,1 (gemahlen)		x			0,73
		0,5-1	1610	2750	41,5	14,4	0,51
		1-2	1320*	2740*	51,8*	11,8*	0,44
Baustoffzyklate							
Betonbrechsand	BBS	0,5-2	2240	2570	12,8	10,7	3,38
	BBSN	<0,1		x	x		
		0,5-2	2190	2560	14,4	10,3	4,16
Betonbrechsand carbonisiert	BBSC	<0,1		x	x		
		0,5-2	2180	2580	15,7	8,6	5,16
Kalksandstein- bruch	KSS	< 0,1 (gemahlen)	2200	2610	15,7	13,0	12,4
		0,5-2	2200	2610	15,7	13,0	12,47
Porenbetonbruch	PBB	< 0,1 (gemahlen)		x	x		37,63
		0,5-2 mm	1460	2430	39,9	66,5	48,28
Hydrothermalgranulate							
HTG 2023	HTG	< 0,1 (gemahlen)		x	x		24,26
		0,5-2	1760	2630	33,1	28,4	27,19
HTG 2024-11		0,5-2	1980	2580	23,3	20,9	22,71
HTG 2024-01_EM (Eirich-Mischer)	HTG24_EM	0,5-2	1980	2600	23,9	23,1	29,28
HTG 2024-01_PT (gebrochen aus Presstablette)	HTG24_PT	0,5-2	1950	2610	25,3	20,9	16,17

¹Blähgranulate sind leichte Gesteinskörnungen, die thermisch aus Mauerwerkbruch hergestellt werden (Schnell et al. 2013; Schnell et al. 2017; Rübner et al. 2018)

2.1.1. Herstellung der Recycling-Filtermaterialien

Von UVR-FIA wurden aus verschiedenen Baustoffzyklaten Filtermaterialien in der Fraktion 0,5-2 mm hergestellt. Für die Herstellung der Fraktionen wurden Porenbeton und Kalksandstein als Ausgangsmaterial (siehe Anhang B) eingesetzt. In einem mehrstufigen Prozess wurden die verschiedenen Baustoffe mit zwei Backenbrechern geeigneter Größe zerkleinert und anschließend bei 0,5-2 mm abgesiebt. Der Backenbrecher 1 der ersten Zerkleinerungsstufe wurde mit einer Spaltweite von 50 mm betrieben. Der zweite Zerkleinerungsschritt wurde mit Backenbrecher 2 bei einer Spaltweite von 3-5 mm durchgeführt (Abbildung 2-1). Über diesen Zerkleinerungsprozess konnten je nach Material ca. 40-50 % der Zielfraktion hergestellt werden. Abbildungen der Backenbrecher 1 und 2 befinden sich in Anhang C. Ein weiteres Baustoffzyklat waren Betonbrechsande 0-2 mm, die von einem Recyclingunternehmen bezogen wurden. Für den Einsatz als Filtermaterial wurden die Feianteile $< 0,5$ mm durch Sieben bei UVR-FIA abgetrennt.

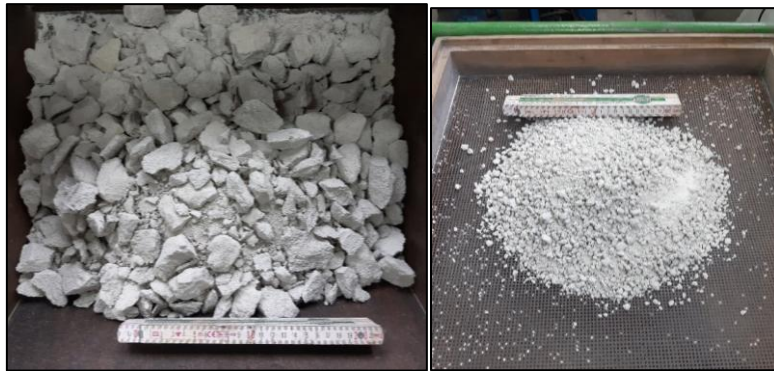


Abbildung 2-1: Zerkleinerungsprodukt vom Kalksandstein nach Backenbrecher 1 (links); Absiebung Kalksandstein 0,5-2 mm nach Backenbrecher 2 (rechts) (Fotos: UVR-FIA)

2.1.2. Herstellung der Hydrothermalgranulate

Um Hydrothermalgranulate herzustellen, wurden Mischungen aus gemahlenem Mauerwerkbruch (MW) und Papierasche (PA) zu Grüngranulaten geformt und anschließend durch hydrothermale Behandlung in einem Autoklav gehärtet. Dabei entwickeln sich Festigkeit und Gefüge der HTG durch die Ausbildung von kristallinen und amorphen Calciumsilicathydrat-Phasen (C-S-H), die sich unter den hydrothermalen Bedingungen durch die Reaktion zwischen Quarzpartikeln und Kalk ausbilden (Seher et al. 2023; Rübner und Schnell 2026, in Vorbereitung). Dieser Herstellungsweg ist prinzipiell aus der Produktion von Kalksandstein bekannt (Eden und Steinmann 2010). Mit Quarzgehalten von 40-50 % (m/m) dienten Mauerwerkbruchmehle als Quarzkomponente bei der hydrothermalen Stoffumwandlung. Als Kalkkomponente wurde Papierasche mit einem Freikalkgehalt von 20-24 % (m/m) genutzt.

Im Projekt diente hauptsächlich Mauerwerkbruch MW C mit 21 % (m/m) Ziegelanteil als Ausgangsmaterial zur HTG-Herstellung für alle Versuche bis zu den halbtechnischen Säulenversuchen. Er wurde bereits auf eine Korngröße < 120 μm aufgemahlen von einem Bauschuttrecycler bezogen. Für das Scale-up der Granulatherstellung auf 1 m^3 Material zum Projektende wurden die zwei Mauerwerkbrüche MW D mit einem Ziegelanteil von 44 % (m/m) und MW E mit 51 % (m/m) Ziegelbestandteilen von einem weiteren Bauschuttrecyclingunternehmen zur Verfügung gestellt.

Die Mauerwerkbrüche MW D (ca. 960 kg) und MW E (ca. 650 kg) mit einer max. Stückgröße von ca. 20-30 cm wurden von UVR-FIA über mehrere Prozessschritte auf eine Korngröße < 120 μm zerkleinert. Im ersten Schritt mussten beide Proben getrocknet werden, da beide Materialien noch eine für die Mahlung ungeeignete Restfeuchte aufwiesen. Die Trocknung wurde bei 150 $^{\circ}\text{C}$ über ca. 12 h in Industrietrockenschränken bis zu einer Restfeuchte von $< 0,5$ % durchgeführt. Für die Beladung der Trockenschränke wurde das Material auf Blechen verteilt. Bei der manuellen Befüllung wurden gleichzeitig enthaltene Störstoffe aussortiert. Enthaltene Störstoffe waren u. a. Holz, Folien, Metallteile (siehe Abbildung 2-2).

Nach ausreichender Trocknung wurde der Mauerwerkbruch im ersten Zerkleinerungsschritt mittels Backenbrecher auf eine Stückgröße von ca. < 15-20 mm zerkleinert. Danach folgte als zweite Zerkleinerungsstufe die Zerkleinerung in einer Hammermühle auf eine Korngröße von ca. < 6 mm. Der eingesetzte Backenbrecher und die Hammermühle sind in Anhang D dargestellt.



Abbildung 2-2: Mauerwerkbruch MW-D (links) und aussortierte Störstoffe (rechts) (Fotos: UVR-FIA)

Um eine für die Herstellung der Hydrothermalgranulate geeignete Korngrößenverteilung zu erreichen, musste der vorzerkleinerte Mauerwerkbruch in einem abschließenden Schritt auf die Zielfeinheit von d_{50} von ca. $11\ \mu\text{m}$ und d_{90} von ca. $54\ \mu\text{m}$ gemahlen werden. Dazu wurde eine Kugelmühle mit einer Länge von 1 m und einem Durchmesser von 0,72 m eingesetzt (siehe Abbildung 2-3). Die Kugelmühle wurde im Durchlauf betrieben. Das Mahlprodukt wurde über eine Schnecke ausgetragen und im Big-Bag abgefüllt. Nach der Mahlung wurde das Mahlprodukt abschließend in einem weiteren Prozessschritt mittels Taumelsiebmaschine bei $500\ \mu\text{m}$ abgesiebt, um grobe Bestandteile, die in der Kugelmühle nicht aufgemahlen wurden, abzutrennen. In Anhang E sind die eingesetzte Siebmaschine und die im Mahlprodukt ohne nachträglich durchgeführte Schutzsiebung enthaltenen nicht zerkleinerbaren Störstoffe dargestellt.



Abbildung 2-3: Durchlaufkugelmühle (L = 1,0 m, D = 0,72 m) (Foto: UVR-FIA)

Die Kalkkomponente Papierasche stammt von einem Altpapierrecyclingunternehmen. Sie fällt als Gemisch aus Kessel- und Flugasche bei der thermischen Verwertung der Papierrecyclingrückstände an. Die Papierasche hat eine breite Partikelgrößenverteilung zwischen $0,1\ \mu\text{m}$ und $100\ \mu\text{m}$. Im Verlauf des Projekts wurden drei jeweils frische Chargen Papierasche eingesetzt, um einen möglichst hohen Freikalkgehalt gewährleisten zu können.

Um die Auswirkungen des Zusatzes verschiedener Additive auf die HTG-Eigenschaften zu untersuchen, wurden folgende Zusatzstoffe verwendet:

- Betonmehl (B) und Ziegelmehl (Z) zur Variation der Mischungszusammensetzung der Granulate. Das Betonmehl wurde aus definierten Laborbetonproben erzeugt. Das Ziegelmehl stammte aus der Abrasionsbehandlung von Ziegelschutt. Beide Zusätze waren ähnlich fein aufgemahlen wie die Mauerwerkbrüche.
- Ammoniumhydrogencarbonat, Zitronensäure und Essigsäure als Chemikalien in Laborqualität zur chemische Porosierung. Durch Gasfreisetzung in der Mischung sollte sich die Porosität der Granulate erhöhen.
- Feines Bentonitpulver (rein mit 30 % Feinanteilen $\leq 63 \mu\text{m}$), Zeolith 3 Å, Aktivkohle, C-S-H-Pulver und Blähsand 0-1 mm als hochporöse Zusätze, um die Porosität der Granulate zu erhöhen.

Zur Herstellung der Hydrothermalgranulate wurde die Zusammensetzung der Standardmischung basierend auf den Erkenntnissen aus dem Projekt HYTEGRA (Seher et al. 2023; Rübner und Schnell 2026, in Vorbereitung) mit 2 Masseanteilen Mauerwerkbruch und 1 Masseanteil Papierasche gewählt. Je nach Zusammensetzung der Ausgangsmischungen wurde mit unterschiedlichen Feuchten gearbeitet.

Zuerst wurden die trocknen, pulverförmigen Rohstoffe homogenisiert, mit Wasser befeuchtet und in einem Eirich-Mischer mit Sternwirbler granuliert (Aufbauagglomeration). Es wurden Mischer mit einem Arbeitsvolumen von 1 L, 10 L und 150 L verwendet, je nach benötigter Granulatmenge für die geplanten Untersuchungen. Die Parameter des Granulierprozesses mussten beim Scale-up der Mischer angepasst werden, um die Granulate in der angezielten Korngröße in möglichst hoher Ausbeute zu erhalten. Nach der Formgebung erfolgte die Härtung der Grüngranulate in einem Autoklav bei 180-200 °C in gesättigter Wasserdampfatmosfera. Drei unterschiedliche Autoklaven kamen zum Einsatz. Die Autoklavregime sind in Tabelle 2-2 zusammengestellt.

Tabelle 2-2: Arbeitsbedingungen der zur Granulathärtung eingesetzten Autoklaven

Autoklavtyp	Laborautoklav BAM	Technikumsautoklav Industrie	Produktionsautoklav Industrie
Volumen	5 L	80 L	ca. 40 m ³
Vorbehandlung	keine	Vakuum 0,7 bar, 30 min	Vakuum 0,7 bar, 30 min
Auffahrzeit	3 h	1,5 h	2 h
Haltezeit- und -bedingungen	6 h, 200 °C, 16,5 bar, Sattdampf	7 h, 180 °C, 12 bar, Heißdampfeinleitung	6 h, 180 °C, 12 bar, Heißdampfeinleitung
Abfahrzeit	12 h	1,5 h	1,0 h

Nach der Autoklavierung wurden die Granulate auf die angezielte Körnung 0,5-2 mm gesiebt. Die Ausbeute an HTG der Körnung 0,5-2 mm lag bei 50-80 %. Einen verwendeten Mischer und den Laborautoklav zeigt Abbildung 2-4.



Abbildung 2-4: 1 L-Eirich-Mischer (links) und Laborautoklav (rechts) (Fotos: BAM)

Von der BAM wurden kleinere Granulatmischungen von jeweils ca. 250 mL hergestellt, um Eigenschaftsänderungen der Hydrothermalgranulate zu untersuchen (siehe Kapitel 2.2). Für die Untersuchungen zur P-Abscheidung im Batchverfahren (Kap. 2.3) und für die Laborsäulenversuche (Kap. 2.4) wurden ca. 5 L HTG je Probe bereitgestellt. Für die halbtechnischen Säulenversuche wurde 100 L HTG hergestellt. Zum Projektende erfolgte ein Scale-up der Herstellung auf etwa 1 m^3 HTG, das in einem Folgeprojekt für einen Pilotversuche mit einem Filtersubstratgemisch unter Praxisbedingungen getestet werden soll.

UVR-FIA erprobte alternative Verfahren der Formgebung. Dazu wurden mit einer hydraulischen Handhebelpresse mit einer 41-mm-Matrize und einem Pressdruck zwischen 40 MPa und 150 MPa Presstabletten hergestellt (Pressagglomeration) (siehe Abbildung 2-5). Bei einem Pressdruck von 40 MPa zeigten sich bereits erste Abplatzungen am Rand. Bei höheren Pressdrücken konnten jedoch Presslinge mit ausreichender Festigkeit und Stabilität erzeugt werden. Für die Pressagglomeration war keine Zugabe eines zusätzlichen Bindemittels notwendig. Des Weiteren wurden kompakte Formkörper per Hand gegossen bzw. die Materialmischung extrudiert (siehe Abbildung 2-6). Bei der Extrusion entstanden keine stabilen Formkörper. Die Presstabletten und Steinproben wurden als Ganzes autoklaviert und anschließend gebrochen und auf die Zielkörnung gesiebt. Dadurch standen neben den runden Granulaten aus der Aufbauagglomeration auch gebrochene Granulate für die Untersuchungen zur Verfügung. Die alternativen Formgebungsverfahren wurden im weiteren Verlauf des Projektes nicht weiterverfolgt, da die besten Ergebnisse mit Granulatherstellung im Eirich-Mischer erzielt wurden.

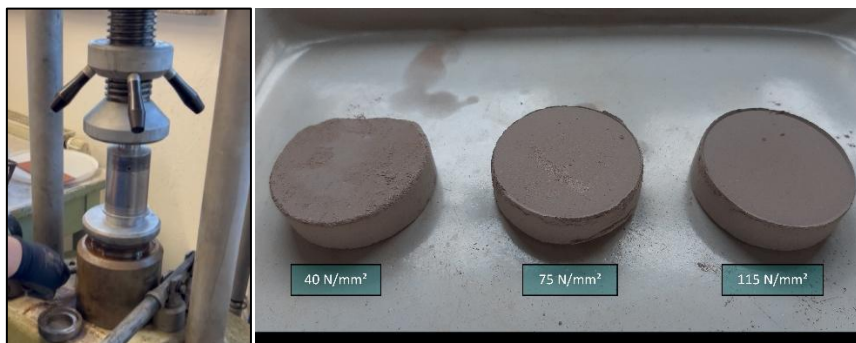


Abbildung 2-5: Hydraulische Presse (links) und Presstabletten mit verschiedenen Pressdrücken hergestellt (rechts)



Abbildung 2-6: Handgegossene Formkörper (links) und Extrusionstest (rechts)

2.2. Messverfahren

2.2.1. Analytik der Feststoffproben

Aus den Filtermaterialien wurden für alle Analysen Messproben über einen Drehteiler oder durch Vierteln in Anlehnung an DIN EN 932-2 (1999) hergestellt. Wenn nicht anders beschrieben, beziehen sich die ermittelten Messwerte jeweils auf die Trockenmasse der Messproben, die durch Trocknung bei 105 °C bis zur Massekonstanz in Anlehnung an DIN EN 1097-5 (2008) ermittelt wurde.

Die Bestimmung der Wasseraufnahme erfolgte mit dem Nutschenverfahren in Anlehnung an DIN EN 13055 (2016), Anhang D. Die Nutsche (Büchnertrichter) wird für Herstellung einer wassergesättigten oberflächentrockenen Probe genutzt. Die Einweichzeit, d. h. die Zeit des Wassersaugens betrug einheitlich jeweils 10 min. Die Wasseraufnahme w_a wurde nach Gleichung (1) berechnet. Mit den wassergesättigten oberflächentrockenen Messproben wurde die Rohdichte der Filtermaterialien in Anlehnung an das BVK-Verfahren bestimmt (BVK 2016). Dabei wurde das Probenvolumen der wassergesättigten oberflächentrockenen Probe mit Hilfe eines wassergefüllten Messzylinders bestimmt. Die Rohdichte ρ_R wurde nach Gleichung (2) berechnet.

Die Messproben wurden anschließend erneut bei 105 °C getrocknet. Dann wurden die Proben analysenfein bis zu einer Körnung < 100 µm aufgemahlen. An den Pulverproben wurde die Reindichte (auch als Feststoffdichte bezeichnet) mit Hilfe eines automatischen Gaspyknometers mit Helium nach DIN 66137-1 (2019) gemessen. Entsprechend Gleichung (3) nach DIN 66137-1 (2019) wurde aus der Rohdichte und der Reindichte die Gesamtporosität P_{ges} des Materials berechnet.

$$w_a = \frac{m_{sat} - m_{tr}}{m_{tr}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

w_a = Wasseraufnahme (%)

m_{sat} = Masse der wassergesättigten oberflächentrockenen Probe

m_{tr} = Masse der getrockneten Probe

$$\rho_R = \frac{m_{tr}}{V_{sat}} \quad (2)$$

ρ_R = Rohdichte der Probe

m_{tr} = Masse der getrockneten Probe

V_{sat} = Volumen der wassergesättigten oberflächentrockenen Probe

$$P_{ges} = \left(1 - \frac{\rho_R}{\rho_F}\right) \cdot 100 \quad (3)$$

P_{ges} = Gesamtporosität

ρ_R = Rohdichte der Probe

ρ_F = Reindichte oder Feststoffdichte der Probe

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Filtermaterialien, einschließlich des Phosphatgehalts, diente die Röntgenfluoreszenzanalyse in Anlehnung an DIN EN 196-2 (2013). Die Messproben wurden getrocknet und analysenfein auf Partikelgrößen < 100 µm aufgemahlen. Um mit höchster Genauigkeit analysieren zu können, wurden aus den Messproben Schmelztabletten mit Lithumborat hergestellt. Zur Analyse diente ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer (WDRFA). Dabei wurde die Konzentration der Ionen aller aufgeschlossenen Verbindungen (Oxide, Salze, Carbonate, Sulfate, Silicate o. Ä.) bestimmt. Gemäß der gängigen Konvention zur Darstellung der Ergebnisse für die Hauptbestandteile anorganischer Materialien wurde der Masseanteil eines Elements jeweils in Form seines stabilsten Oxids angegeben. Der Glühverlust der Proben wurde an separaten Messproben gravimetrisch nach dem Glühen bei 1000 °C im Muffelofen in Anlehnung an DIN EN 196-2 (2013) ermittelt. Für alle Messungen erfolgte jeweils eine Doppelbestimmung mit separater Einwaage. Der Mittelwert der Messergebnisse wurde dann glühverlustfrei gerechnet. Denn da der in die Gesamtmasse eingehende Anteil von Wasser und Carbonat zeitlich variabel ist, ermöglichte die glühverlustfreie Angabe der Werte einen konsistenten Vergleich der Zusammensetzung der Proben.

Eine qualitative Analyse der Mineralphasen der Filtermaterialien erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) mit CuKα-Strahlung. Die Beugungsmuster wurden in $\theta/2\theta$ -Geometrie (Bragg-Brentano) über einen 2θ -Bereich von 5–65° mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Messgeschwindigkeit von 0,5°/min aufgenommen. Die Röntgenröhre wurde bei 40 kV und 40 mA betrieben. Für die Analysen wurde bisher ungetrocknetes Probenmaterial bei 40 °C getrocknet und anschließend in einer Vibrationsscheibenmühle gemahlen. Zur Auswertung der Röntgenreflexe wurde die Software MATCH! verwendet.

Die Bewertung der Umweltverträglichkeit der Filtermaterialien erfolgte nach den Vorgaben der Ersatzbaustoffverordnung (EBV 2021). Zur Analyse der Feststoffwerte wurde ein Königswasseraufschluss in Anlehnung an DIN EN 13657 (2003) durchgeführt. Für die Eluatwerte wurde ein Schüttteleluat mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L/kg in Überkopfschüttlern nach DIN 19529 (2015) hergestellt. Die Aufschlusslösungen bzw. Eluate wurden mittels ICP-OES (optische Emissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) analysiert.

Die BET-Oberfläche wurde mittels der N₂-Gasadsorptionsmethode nach DIN ISO 9277 (2014) bestimmt. Um die Proben zu schonen, wurden sie vor der Messung für mindestens 18 Stunden im Vakuum bei Raumtemperatur ausgegast, um eventuelle Verunreinigungen oder Feuchtigkeit zu entfernen. Anschließend wurde die gesamte Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N₂ bei einer Temperatur von 77,3 K gemessen, um die BET-Oberfläche zu bestimmen.

Die Partikelgrößenverteilung der Materialien wurde mittels Lasergranulometrie nach ISO 13320 (2020) bestimmt.

2.2.2. Analytik der wässrigen Proben

An wässrigen Proben wurden der pH-Wert mit einer Zweipunktkalibrierung (pH 4 und pH 7) und die Leitfähigkeit bestimmt. Die Analysen mittels Küvettentest fanden in Doppelbestimmung nach Anleitung des Herstellers statt.

Zur Bestimmung gelöster Anionen und Kationen wurde Ionenchromatographie verwendet. Vor der Messung wurden die Proben im Wasserbad auf 20 °C temperiert und anschließend entsprechend des jeweiligen Analyseverfahrens auf einen pH-Wert zwischen 2,5 und 3,5 eingestellt. Für die Anionenanalyse erfolgte die Ansäuerung durch Zugabe von 0,5 M Schwefelsäure (H₂SO₄), für die Kationenanalyse mit 1 M Salpetersäure (HNO₃). Die Proben wurden anschließend geschüttelt, in IC-Vials überführt und in zwei Ionenchromatographen (IC) in Doppelbestimmung analysiert. Die Kationenbestimmung wurde nach DIN EN ISO 14911 (1999) und die Anionenbestimmung nach DIN EN ISO 10304-1 (2009) durchgeführt.

Für die Bestimmung von TIC nach DIN EN 1484 (1997) wurden die Proben vor der Messung im Wasserbad auf 20 °C temperiert. Die Probe wurde direkt im Gerät mit Phosphorsäure (H₃PO₄) angesäuert. Zur Durchmischung wurden während der Messung Rührfische verwendet.

Als summarische Bestimmung von gelösten organischen Wasserinhaltsstoffen wurde im Projekt zusätzlich der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) nach DIN 38404-3 (2005) im Photometer bei 254 nm bestimmt. Aufgrund von aktuellen Forschungsergebnissen wurde auch der SAK bei 351 nm bestimmt, der neben dem SAK_{254nm} zur Überwachung von Anlagen zur Spurenstoffentfernung vorgeschlagen wird (Stäheli et al. 2024).

Für die Analysen wurden die Proben wie in Tabelle 2-3 dargestellt vorbereitet:

Tabelle 2-3: Vorbereitung der Proben für die verschiedenen Analysen. CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; SAK: Spektraler Absorptionskoeffizient; TIC: Gesamter anorganischer Kohlenstoff

Methode/ Gerät	Stoff	Probenvorbereitung
Küvettest LCK349/LCS349	Orthophosphat	filtriert (0,45 µm), pH 3-10
	P _{gesamt}	homogenisiert, pH 3-10
	P _{gelöst}	homogenisiert, pH 3-10
Küvettest LCK301	Aluminium, gelöst	filtriert (0,45 µm), pH 2,5-3,5
Küvettest LCK521	Eisen Spur, gelöst	filtriert (0,45 µm), pH 3-10
Küvettest LCK1414	Gesamt-CSB	homogenisiert
Küvettest LCK153	Sulfat, gelöst	filtriert (0,45 µm), pH 3-10
Ionenchromatograph Anionen	PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Cl ⁻	filtriert (0,45 µm), angesäuert, pH 3-3,5 (H ₂ SO ₄)
		angesäuert, pH 3-3,5 (HNO ₃)
Ionenchromatograph Kationen	Ca ²⁺	filtriert, angesäuert, pH 2,5-3,5 (HNO ₃)
	TIC	-
Photometer bei 254 nm	SAK _{254nm}	filtriert
Photometer bei 351 nm	SAK _{351nm}	filtriert

2.3. Kinetik- und Adsorptionsversuche

2.3.1. Grundlagen zu den Bindungsprozessen von Phosphat

Phosphat wird in der Regel über die Adsorption an Eisen- und Aluminium(hydr)oxid-Mineralien oder die Fällung von Eisen-, Aluminium- oder Calciumphosphatmineralien aus Lösungen entfernt, oftmals liegen Mischformen vor (Qin et al. 2018).

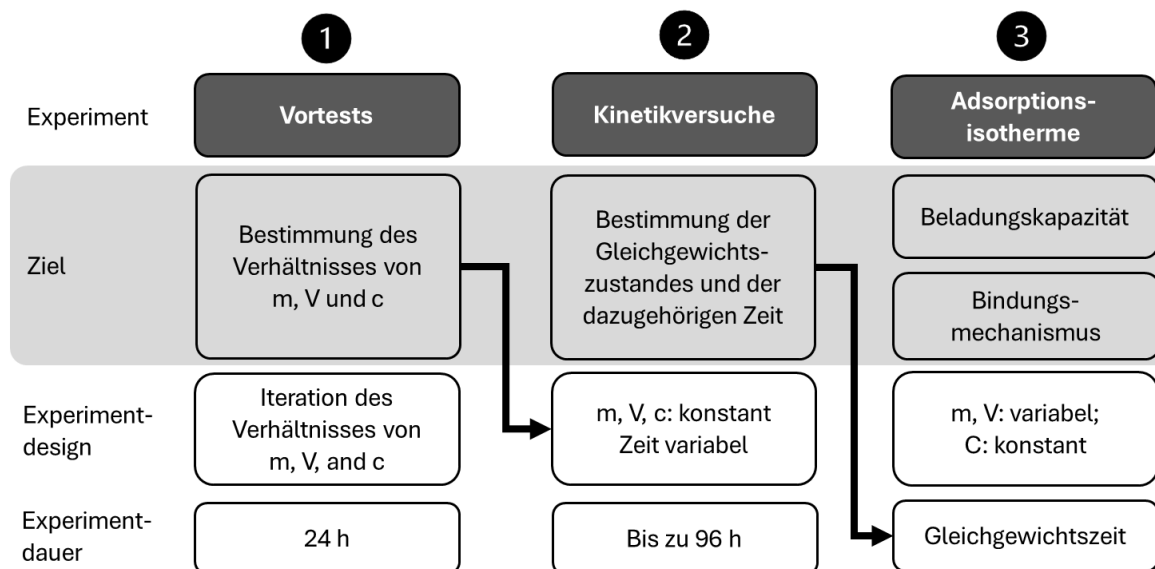
Während die Fällung als „reaktive Kristallisation“ (Demopoulos 2009) die Überführung gelöster Ionen in eine neue, schwerlösliche Festphase beschreibt, erfolgt Adsorption stets an der Oberfläche bereits vorhandener Feststoffe. Hierbei gilt es, zwischen einer physischen Adsorption (Physisorption) und einer chemischen Adsorption (Chemisorption) zu unterscheiden, auch wenn die Übergänge zwischen den beiden Formen in manchen Fällen nicht scharf zu trennen sind (Worch 2021, S. 3). Während bei der Physisorption van-der-Waals-Kräfte wirken, die relativ schwach sind (Adsorptionseenthalpie < 50 kJ/mol), werden bei der Chemisorption chemische Bindungen eingegangen, was zu Bindungseenthalpien von i. d. R. > 50 kJ/mol führt (Worch 2021, S. 3).

Die Fällung von Phosphatverbindungen mit Eisen-, Aluminium- und Calciumionen in Böden ist stark pH-Wert abhängig. Eisen- und Aluminiumphosphate haben niedrigere Löslichkeiten im sauren Milieu, bei Eisenphosphat im pH-Bereich 5,0 bis 5,5 und bei Aluminiumphosphat im pH-Bereich 6,0 bis 7,0 (DWA-A 202 2011). Bei höheren pH-Werten und einer hohen Calciumkonzentration wird im Gegenzug die Bildung von Calciumphosphaten (z. B. Hydroxylapatit) aus Phosphat in der Lösung oder im Porenwasser begünstigt (Boyd 2020). Steigt der pH-Wert jedoch über 9,5, werden auch Calciumcarbonate ausgefällt (DWA-A 202 2011).

Über die Art der Bindungsprozesse können Kinetikversuche (Beladung über die Zeit) und Versuche zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen (Beladung in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration) Aufschluss geben. Die empirisch bestimmten Werte können mithilfe von Modellen überprüft werden.

2.3.2. Versuchsdurchführung der Batchversuche

Im Projekt wurden verschiedene Batchversuche durchgeführt, die aufeinander aufbauen, wie in Abbildung 2-7 beschrieben. In Vortests wurden die Materialien gescreent und die Versuchsparameter bestimmt, die für die Kinetikversuche nötig sind. Daran anschließend wurden Kinetikversuche durchgeführt, die unter anderem dazu dienen, die Zeitspanne zu bestimmen, in der sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Die daraus resultierende Gleichgewichtszeit wird anschließend als Versuchszeit für die Adsorptionsisothermen verwendet. Aus der Auswertung der Adsorptionsisothermen lassen sich dann Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten sowie die Adsorptionskapazität des Systems ziehen.



m : Materialmasse in g; V : Volumen in L; c : Konzentration in mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$

Abbildung 2-7: Einordnung der durchgeführten Batchversuche. Eigene Darstellung, nach Hilgenfeldt et al. (2025)

Ein solcher schrittweiser Prozess war wichtig, da das Vorgehen bei Kinetikversuchen und Adsorptionsisothermen in der Literatur nicht konsistent beschrieben ist. Die Versuchsbedingungen variieren stark zwischen den Studien hinsichtlich Partikelgröße, Phosphat-Konzentrationen, Dauer der Versuche etc. (Hilgenfeldt et al. 2025). Die Vorgehensweise für die Methodik zur Bestimmung der Kontaktzeit und der Durchführung der Kinetikversuche wurde im Rahmen des Projektes entwickelt und in der Veröffentlichung Hilgenfeldt et al. (2025) beschrieben.

Alle drei Versuchsarten wurden als Batchversuche in einem drehenden Überkopfschüttler durchgeführt, in den die Probenflaschen (Mischung aus zu testendem Bodenfiltermaterial und Phosphatlösung) über

die jeweilige Versuchslaufzeit eingespannt wurden. Als Phosphatquelle wurde Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) verwendet, um zunächst Stammlösungen herzustellen, die dann mit Reinstwasser auf die nötige Konzentration verdünnt wurden. Alle Versuche wurden aufgrund der schnelleren Reaktionszeit und Vergleichbarkeit mit gemahlenen Materialien durchgeführt (Partikelgröße < 0,1 mm). HTG und PBB wurden zusätzlich mit grobem Material in Kinetikversuchen getestet (Tabelle 2-5). Die Phosphatkonzentrationen beim Start des Versuches variierten je nach Versuchsaufbau. Nach Versuchsende wurden die Proben mit Spritzenvorsatzfiltern (0,45 μm) filtriert und die Restkonzentration an Phosphat in der Lösung bestimmt. Somit lässt sich die Beladung q_t über die folgende Gleichung (4) bestimmen:

$$q_t = (c_0 - c_t) * \frac{V}{m} \quad (4)$$

q_t = Beladung in mg/g zum Zeitpunkt t

c_0 = Anfangskonzentration an Phosphat in mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$

c_t = Konzentration an Phosphat in mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ zum Zeitpunkt t

m = Masse an Bodenfiltermaterial in g

In den ersten Testversuchen wurde die generelle Eignung der Materialien zur P- Adsorption in einfachen Batchversuchen untersucht. Hierfür wurde eine geringe Menge Material mit einer 1-2 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ -Lösung gemischt und 24 Stunden geschüttelt. Das Vorgehen diente der Ermittlung der richtigen Verhältnisse für den Kinetikversuch (vgl. Hilgenfeldt et al. (2025)). Außerdem konnte somit ein erster Vergleich zwischen den Materialien durchgeführt und ungeeignete Materialien identifiziert werden; im Projekt wurden daraufhin die Blähgranulate und der Blähton (ExC) ausgeschlossen.

Bei den Kinetikversuchen wird das Verhalten über die Zeit untersucht. Hierzu wurde die Phosphatkonzentration nach verschiedenen Zeitschritten (z. B. 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h, 72 h) gemessen. Für jeden Zeitschritt wurde eine eigene Flasche verwendet. Die Versuchsparameter der verschiedenen Kinetikversuche wurden mit den Versuchsparametern aus Tabelle 2-4 bzw. Tabelle 2-5 durchgeführt. Jeder Messpunkt wurde bei den Versuchen im doppelten Ansatz durchgeführt.

Tabelle 2-4: Versuchsparameter der Kinetikversuche mit gemahlenen Materialien. LV: Lavasand; ExS: Blähsand, ExC: Blähton; PBB: Porenbetonbruch; HTG: Hydrothermalgranulat, KSS: Kalksandstein; BBSN: Betonbrechsand normal; BBSC: Betonbrechsand carbonisiert.

	Materialmenge in g	Volumen in L	c_0 in mg/L	Versuchsdauer in Stunden
LVI	1,00	0,05	1	72
LVII	0,50	0,05	1	72
ExS	0,30	0,05	1	72
PBB	0,15	0,50	2	72
HTG	0,15	0,25	1	72
	0,15	0,25	25	96
KSS	0,20	0,10	1	72
BBSN	0,05	0,25	25	96
BBSC	0,15	0,50	2	72
	0,10	0,25	25	96

Tabelle 2-5: Versuchsparameter der Kinetikversuche mit grobem Material. HTG: Hydrothermalgranulat, PBB: Porenbetonbruch

	Materialmenge in g	Volumen in L	c_0 in mg/L	Versuchsdauer
HTG (0,5-2mm)	0,5	0,5	1	168 h
PBB (0,5-2mm)	0,3	0,5	1	216 h

Das Hauptergebnis der Kinetikversuche ist die Kontaktzeit für die Adsorptionsisothermen. Wie in Hilgenfeldt et al. (2025) beschrieben, wurde die Kontaktzeit als Zeit bestimmt, bei der die Verbindung zwischen den Messpunkten die geringste Steigung zeigte, da manche Materialien kein Gleichgewicht erreichen. Die Übersicht über die Bestimmung der Kontaktzeit findet sich in Anhang F.

Die Adsorptionsisothermen wurden ebenfalls im Doppelansatz bestimmt. In verschiedenen Flaschen wurde das gleiche Volumen der Phosphatlösung mit der gleichen Phosphatkonzentration mit variierenden Materialmengen vermischt. Der Versuch wurde zu der in den Kontaktzeitversuchen bestimmten Zeit beendet. Eine Übersicht hierzu befindet sich in Tabelle 3-1. Die Beladung wurde daraufhin nach Gleichung (4) berechnet und abhängig von der Gleichgewichtskonzentration in Diagrammen aufgetragen. Anschließend wurden die Daten nach gängigen Modellen modelliert.

Aufgrund der Notwendigkeit einer schnellen Analysemethode, wurde Phosphat bei den Testversuchen mithilfe von Küvettenschnelltests bestimmt. Die Analysen der Phosphatkonzentration und der Kationenkonzentrationen der Kinetikversuche und der Adsorptionsisothermen wurden in der Regel im Ionenchromatographen für Anionen und Kationen durchgeführt. Außerdem wurde bei den Proben pH und Leitfähigkeit gemessen. Mehr Informationen zu den Analysemethoden befinden sich in Kap. 2.2.2.

2.3.3. Modellierung der Kinetikversuche und Adsorptionsisothermen

Die mit Gleichung (4) bestimmten Adsorptionskapazitäten q_t der Kinetikversuche wurden mit bekannten kinetischen Adsorptionsmodellen modelliert. Die hier genannten Modelle sind in Hilgenfeldt et al. (2025) ausführlicher beschrieben.

Im **Pseudo-First-Order-Modell (PFO)** (Lagergren 1898) wird die Adsorptionsrate durch die Diffusion des Adsorbats über die Adsorptionsmitteloberfläche bestimmt. Das Modell sagt die Gleichgewichtsadsorptionskapazität q_e voraus, während der Parameter k_1 häufig verwendet wird, um die Geschwindigkeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts zu beschreiben (Wang und Guo 2020). Die nichtlineare Form des PFO-Modells wird in (5) dargestellt.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

q_e = Gleichgewichtsadsorptionskapazität (mg/g);

k_1 = PFO-Geschwindigkeitskonstante (g/mg/h).

Das **Pseudo-Second-Order-Modell (PSO)** sagt ebenfalls eine Gleichgewichtsadsorptionskapazität q_e und eine Geschwindigkeitskonstante k_2 voraus (siehe Gleichung (6), (Wang und Guo 2020)).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

q_e = Gleichgewichtsadsorptionskapazität (mg/g);

k_2 = PSO-Geschwindigkeitskonstante (g/mg/h).

Das von Weber und Morris (1963) entwickelte **Intrapartikel-Diffusionsmodell (IPD)** beschreibt einen internen Diffusionsprozess und wird häufig eingesetzt, um den Einfluss der Intrapartikel-Diffusion auf den gesamten Adsorptionsmechanismus zu beurteilen, wie in Gleichung (7) dargestellt. Mithilfe dieses Modells lässt sich bestimmen, ob die Intrapartikel-Diffusion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt oder lediglich einer von mehreren kontrollierenden Prozessen ist. Ist $C = 0$, deutet dies darauf hin, dass die Intrapartikeldiffusion der kontrollierende Prozess ist. Wenn $C > 0$ ist, tragen zusätzlich auch andere Mechanismen, beispielsweise Filmdiffusion oder Oberflächenadsorption, zum Gesamtvorgang bei. (Wang und Guo 2020)

$$q_t = k_{diff} \sqrt{t} + C \quad (7)$$

k_{diff} = Intrapartikulärer Diffusionskoeffizient (mg/g/ $\sqrt{h}$),

C = IPD-Konstante (mg/g)

Das **Elovich-Modell** (Elovich und Larionov 1962; Wang und Guo 2020) (Gleichung (8)) basiert auf der Annahme, dass die Aktivierungsenergie im Verlauf der Adsorptionszeit allmählich ansteigt und die Adsorption auf einer heterogenen Oberfläche erfolgt (Wang und Guo 2020). Häufig wird dieses Modell mit Chemisorption in Verbindung gebracht (Brandani 2021), doch die Mechanismen sind nicht immer klar (Wang und Guo 2020).

$$q_t = \frac{1}{B} * (\ln(1 + ABt)) \quad (8)$$

A = anfängliche Adsorptionsrate (mg/g/h),

B = Desorptionsgeschwindigkeitskonstante (mg/g/h).

Die Form der Adsorptionsisothermen kann Aufschluss darüber geben, welche Bindungsmechanismen bei den untersuchten Materialien vorherrschen. So wurde von Giles et al. (1960) (zitiert nach Bonilla-Petriciolet et al. (2017)) ein System beschrieben, in das die verschiedenen Isothermentypen auf Basis ihrer Form (Abbildung 2-8) klassifiziert werden. Die Hauptklassen sind S-Kurven, L-Kurven oder Langmuir-Isothermen, H-Kurven (Isothermen mit hoher Affinität) und C-Kurven (konstante Partitionsisothermen).

Als S-Kurven werden Kurven bezeichnet, die zunächst linear verlaufen, aber aufgrund einer Veränderung der Ausrichtung der Oberfläche (Vertikalstellung) einen Anstieg der Adsorptionsgeschwindigkeit aufweisen, bevor sich dann einem Plateau ausbildet. Die L-Kurve ist die klassische Langmuirisotherme, die am häufigsten in wässrigen Systemen zu finden ist. Diese Kurve ist ein Zeichen für schwache Bindungskräfte. H-Isothermen sind hingegen ein Zeichen für eine Chemisorption und elektrostatische Verbindungen, da die Beladungskapazitäten auch bei niedrigen Konzentrationen relativ hoch sind und nicht im Ursprung starten. Bei C-Kurven verläuft die Anfangskonzentration zunächst linear mit der Beladung bis eine maximale Kapazität erreicht wird. (Bonilla-Petriciolet et al. 2017, S. 26–29)

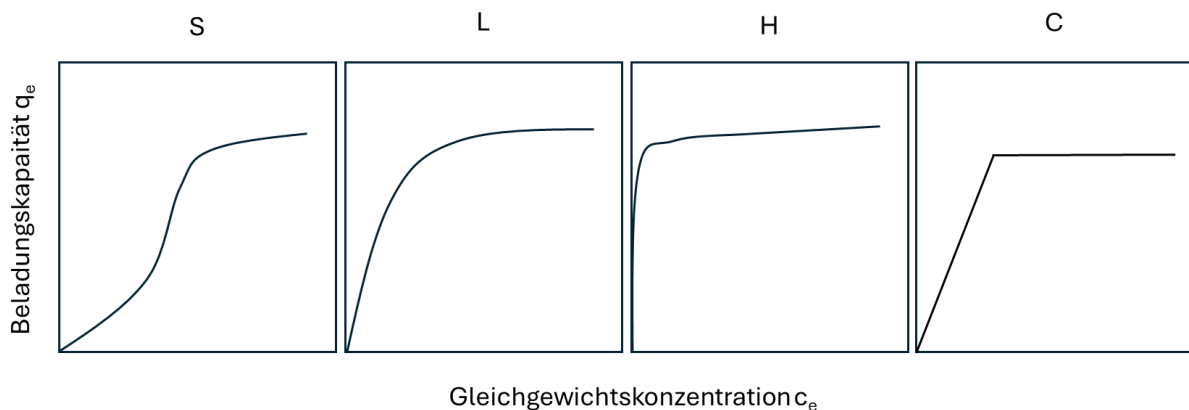


Abbildung 2-8: Schematische Adsorptionsisothermen für Fest-Flüssig-Systeme. S: erst linear, dann Anstieg Adsorptionsgeschwindigkeit bevor Plateau; L: Langmuirisotherme; H: Sehr schnelle Plateaubildung; C: lineare Steigung mit plötzlicher Plateaubildung. Eigene Darstellung nach Giles (1960) aus Bonilla-Petriciolet et al. (2017, S. 27).

Die Ergebnisse der empirisch ermittelten Adsorptionsisothermen wurden im Projekt mit den folgenden Modellen modelliert:

Für die **Langmuir**-Isotherme (Langmuir 1918) (Gleichung (9), (Worch 2021) wird angenommen, dass es sich um eine Monolayer-Adsorption handelt, die aktiven Zentren alle äquivalent sind und es keine intermolekularen Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle gibt (Grünert et al. 2023).

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (9)$$

q_e = Gleichgewichtsadsorptionskapazität (mg/g);

c_e = Gleichgewichtskonzentration (mg/L);

q_m = Maximale Adsorptionskapazität des Adsorbens (mg/g);

K_L = Gleichgewichtskonstante für Adsorption und Desorption in (L/mg)

Im Gegensatz dazu stellt die **Freundlich**-Isotherme (Freundlich 1907) eine Multilayer-Adsorption auf heterogenen Oberflächen dar (Gleichung (10)). Der Adsorptionskoeffizient k_F ist ein Faktor für die Stärke der Adsorption. Je höher k_F ist, desto höher ist die erreichbare Adsorptionskapazität. (Worch 2021)

$$q_e = k_F c_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (10)$$

q_e = Gleichgewichtsadsorptionskapazität (mg/g);
 c_e = Gleichgewichtskonzentration (mg/L);
 k_F = Freundlich-Koeffizient in $L^{1/n_F} \cdot mg^{1-1/n_F}/g$;
 n_F = Freundlich-Exponent;

2.3.4. Desorption von Phosphor

In Batchversuchen wurde die Desorptionsfähigkeit von Phosphor (P) an drei Materialien mit drei verschiedenen Desorptionsmitteln getestet. Hierfür wurden die Materialien Lavasand (LVI), HTG und BBSC und die Desorptionsmittel Reinstwasser, Ammoniumchlorid- (1M) und Schwefelsäurelösung (1M) auf Basis der Literatur ausgewählt (Hartikainen (1979), zitiert nach Asuman Korkusuz et al. (2007)). Hier wird beschrieben, dass H_2SO_4 für die Desorption von calciumgebundenem P und NH_4Cl für die Desorption von leicht gebundenem P verwendet werden kann (Hartikainen (1979), zitiert nach Asuman Korkusuz et al. (2007)). Da sehr schwache Bindungen auch mit Reinstwasser aufgelöst werden können, wurde auch das untersucht.

Für den Versuch wurde grobes Material verwendet. LVI hatte die Korngröße 0,036-2 mm, während HTG und BBSC bei 0,5-2 mm lagen. In einem ersten Schritt wurden die groben Materialien (je ca. 20 g) mit Phosphat in Flaschen im Überkopfschüttler geschüttelt (BBSC: 72 h, $c_0=2,4$ mg/L PO_4 -P; HTG: 72 h, $c_0=2,4$ mg/L PO_4 -P; LVI: 144 h, $c_0=25$ mg/L PO_4 -P), nach der Versuchslaufzeit der Überstand filtriert und die Phosphatkonzentration darin mittels IC bestimmt. Im Anschluss wurden die Materialien gespült und bei 40°C getrocknet.

In einem zweiten Schritt wurden 2,5 g dieser Materialien mit 100 mL der Desorptionsmittel vermischt und eine Stunde lang geschüttelt. Nach Ablauf wurde der Überstand filtriert und die Phosphatkonzentration bestimmt. Für eine Nullprobe wurden auch unbeladene Materialien desorbiert und auf Phosphat untersucht. Für das Desorptionsmittel H_2O konnte der IC verwendet werden, während für die Desorptionsmittel H_2SO_4 und NH_4Cl die photometrische Methode nach DIN EN ISO 6878 (2004) verwendet wurde.

Im Anschluss wurden die spezifischen Adsorptions- und Desorptionskapazitäten berechnet. Die Berechnung der Beladung q erfolgt nach Gleichung (4). Die spezifische Phosphatdesorption der Nullprobe und der beladenen Probe berechnet sich wie in Gleichung (11).

$$d_{DM} = c_t * \frac{V_{DM}}{m_q} \text{ bzw. } d_{DM,0} = c_t * \frac{V_{DM}}{m_0} \quad (11)$$

d_{DM} : Phosphat-Desorption mit Desorptionsmittel DM und beladenem Material (mg/g)

$d_{DM,0}$: Phosphat-Desorption der Nullprobe mit Desorptionsmittel DM und unbeladenem Material (mg/g)

c_t : Phosphatkonzentration nach der Desorption (mg/L)

m_q : Masse Material beladen (g)

m_0 : Masse Material unbeladen (g)

Die Berechnung der prozentualen Desorption erfolgte nach Gleichung (12).

$$(PO_4 - P) - \text{Desorption} = \frac{d_{DM} - d_{DM,0}}{q} * 100 \quad (12)$$

d_{DM} : Phosphat-Desorption mit dem Desorptionsmittel DM und beladenem Material (mg/g)

$d_{DM,0}$: Phosphat-Desorption mit dem Desorptionsmittel DM und unbeladenem Material (mg/g)

q : Beladung (mg/g)

2.4. Versuchsdurchführung der Laborsäulenexperimente

In Laborsäulenexperimenten wurde die generelle Eignung der Materialien im Betrieb getestet. Sie bilden damit einen wesentlich realitätsnäheren Zustand ab als die zuvor beschriebenen Batchexperimente. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2-9 zu sehen. Die Säulen haben einen Durchmesser von 5,4 cm und wurden mit einer hydraulischen Beschickungsrate von 300 L/m²/d viermal täglich in Schwallbeschickungen beschickt. Für die Beschickung wurde Wasser aus dem Ablauf einer Kläranlage mit N- und P-Elimination verwendet, welches mit einer Stammlösung aus KH₂PO₄ auf 1,5 mg/L PO₄-P aufgestockt wurde.

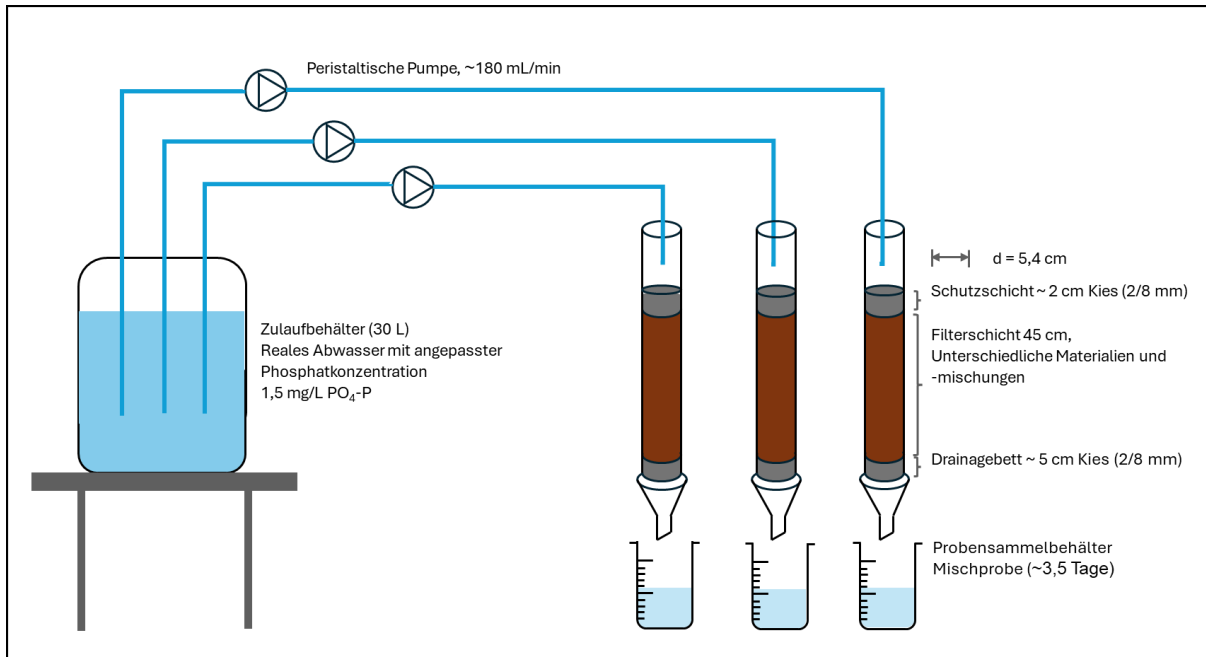


Abbildung 2-9: Versuchsaufbau Laborsäulenversuche (Quelle: Hilgenfeldt)

Der Kanister mit Kläranlagenablauf (Zulauf Laborsäule) wurde einmal pro Woche mit neuem Kläranlagenablauf gefüllt und gespiket. Die Probenahmen im Ablauf der Bodenfilter erfolgten zweimal wöchentlich. Es wurden 100 % des Bodenfilterablaufs aufgefangen, sodass in etwa 3,5-Tage-Mischproben genommen wurden. Ein-bis zweimal pro Woche wurden Phosphat (IC Anionen) und Kationen (IC Kationen) in Zu- und Ablauf bestimmt. Außerdem wurde das Ablaufvolumen gemessen und pH und Leitfähigkeit bestimmt.

Die Füllungen der Säulen sind in Tabelle 2-6 aufgeführt. Neben vier Referenzsäulen, die zu 100 % aus HTG, LVI, LVII und QS bestanden, wurde bei den übrigen Säulen eine Mischung aus Basismaterial (LVI, QS) und Zusatzmaterial (HTG rund und gebrochen, ExS, KSS, PBB, BBSC, BBSN) gewählt. Die Mischungsverhältnisse orientierten sich an Literatur (z. B. Rozari et al. (2016); Martín et al. (2013)). Bei den Säulen S2 und S3 zeigte sich, dass LVI viel Feinanteil besaß, der auch nach 63 Tagen Betriebszeit noch zu einer erhöhten Trübung im Ablauf führte. Aus diesem Grund wurde für die folgenden Säulen LVI und LVII für die Mischungen auf einem 0,032 µm Sieb mit VE-Wasser gewaschen.

Um den Einfluss einer anderen Beschickungsstrategie als der Schwallbeschickung zu untersuchen, wurde an der Säulen S7 (10 % HTG + 80 % LVI) und S8 (20 % BBSC + 80 % LVI) eine Alternative geprüft. Von Tag 0-42 wurden die Säulen wie alle anderen mit einer Schwallbeschickung betrieben, mit der viermal täglich ca. 180 mL gespiktes Abwasser auf die Säulen gebracht wurde. In einer zweiten Phase nach einer kurzen Pause von drei Tagen begann an Tag 47 eine Hybridlösung aus Schwallbeschickung und Tröpfchenbeschickung. Das Volumen einer Beschickung wurde statt in einer Minute in zwanzig Minuten auf die Säulen gegeben. Diese Phase endete an Tag 70.

Tabelle 2-6: Säulenfüllungen (Angabe in Masseprozent) und Versuchsablauf. HTG: rundes HTG; HTG24_PT: gebrochenes HTG aus Presstabletten; LVI: Lavasand I; LVII: Lavasand II; KSS: Kalksandstein; ExS. Blähsand; BBSC: Betonbrechsand carbonisiert; BBSN: Betonbrechsand naturell; PBB: Porenbetonbruch; Quarzsand (QS)

Säule	Säulenfüllung	Beschickungsplan	
S1	100 % HTG (2023)	Tag 0- 42: Schwallbeschickung 1,5 mg/L (4x täglich, 1 min) Tag 42 – 63: Schwallbeschickung 10 mg/L (4x täglich, 1 min)	
S2	100 % LVI		
S3	20 % HTG (2023) + 80 % LVI		
S4	100 % LVII	Tag 0-35: Schwallbeschickung 1,5 mg/L (4x täglich, 1 min)	
S5	20 % KSS + 80 % LVI		
S6	50 % ExS + 50 % LVI		
S7	10 % HTG24_EM +90 % LVI	Tag 0-42: Schwallbeschi- ckung 1,5 mg/L (4x täglich, 1 min)	Tag 46-70: Intervall- Tröpfchenbeschickung (4x täglich, 20 min)
S8	20 % BBSC + 80 % LVI		
S9	20 % BBSN + 80 % LVI		
S10	10 % HTG24_PT + 90 % LVI		
S11	20 % PBB + 80 % LVI		
S12	100 % QS	Tag 0-43: Schwallbeschi- ckung 1,5 mg/L (4x täglich, 1 min)	
S13	20 % BBSN + 80 % QS		
S14	20 % HTG (2024-11) + 80 % QS		

2.5. Versuchsdurchführung halbtechnische Säulenversuche

2.5.1. Versuchsaufbau

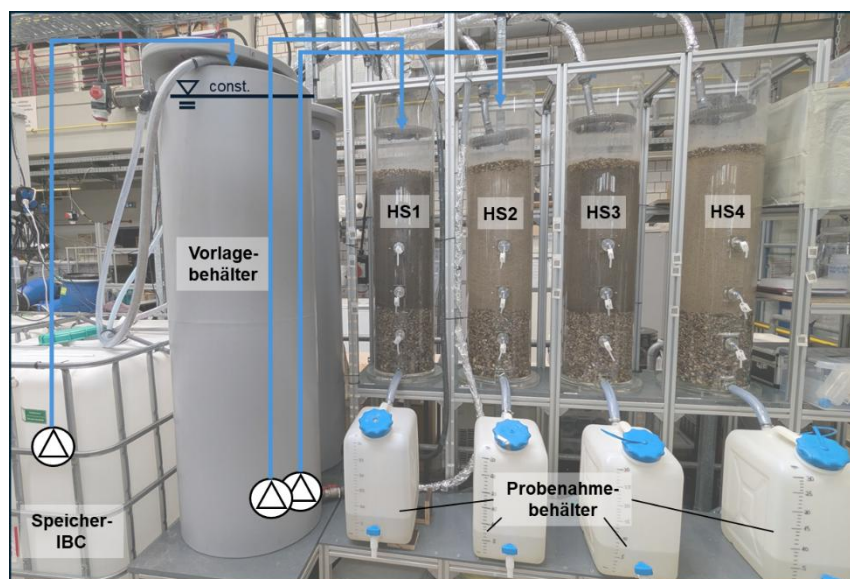


Abbildung 2-10: Versuchsaufbau halbtechnische Bodenfiltersäulen (Foto: Hilgenfeldt)

Basierend auf den Ergebnissen der Laborsäulenversuche wurden für die Befüllung der vier halbtechnischen Säulen in der Versuchshalle als Basismaterialien LVI oder QS gewählt, die jeweils mit einem Zusatzmaterial (HTG oder BBS) gemischt wurden. Die vier Säulen mit einem Durchmesser von 0,29 m wurden mit einer Drainageschicht aus Kies und einer Filterschicht (0,6 m) gefüllt. Eine weitere Schicht Kies schützt die Filterschicht vor Ausspülungen

(siehe Abbildung 2-10). Die Mischungsverhältnisse betrugen in allen Fällen 20 % (m/m). Da alle Materialien unterschiedliche Schüttdichten aufweisen, wurden in den Säulen die in Tabelle 2-7 zusammengestellten Materialmengen verbaut.

Tabelle 2-7: Befüllung der halbtechnischen Säulen (AP2.1)

	Basis- material	Zusatz- material	Masseanteil Zusatzmaterial in % (m/m)	Volumenanteil Zusatzmaterial in % (V/V)	Masse Zusatzmaterial (trocken) in kg	Gesamtmasse (trocken) in kg
HS1	Lavasand	HTG	20	28	8,1	40,3
HS2	Quarzsand	HTG	20	31	9,9	49,7
HS3	Lavasand	BBS	20	20	8,4	41,9
HS4	Quarzsand	BBS	20	23	10,4	52,2

Die Bodenfiltersäulen wurden mit realem Kläranlagenablauf aus zwei Vorlagebehältern (je ca. 300 L) mit je zwei Pumpen und Zeitschaltuhren beschickt. Für die vier Pumpen wurde vor Betriebsbeginn die Zeit bestimmt, in der das benötigte Beschickungsvolumen (ca. 5 L) befördert wird, um damit die Zeitschaltuhren einzustellen. Bei Auffälligkeiten im Ablaufvolumen wurde dieser Vorgang wiederholt und die Pumpzeit angepasst. Nach jeder Beschickung wurden die Vorlagebehälter mittels zweier weiterer Pumpen im Speicher-IBC (Schüttgutbehälter, engl. *Intermediate Bulk Container*) wieder auf das Maximalvolumen befüllt, um die Pumpleistung konstant zu halten. Einmal wöchentlich wurde ein Kubikmeter frischer Kläranlagenablauf beschafft und mit dem notwendigen Volumen des Wassers aus der vorherigen Woche vermischt. So stand genug Wasser für die wöchentlichen Beschickungen zur Verfügung und die Vorlagebehälter wurden gleichzeitig komplett gefüllt. Der Phosphatgehalt des Wassers wurde auf 1,5 mg/L PO₄-P angehoben, indem nach einer Konzentrationsbestimmung mit einem Schnelltest (LCK349) die Differenz mit einer KH₂PO₄-Stammlösung (10 g/L) aufgestockt wurde. Das Betriebsregime der Säulen wurde im Laufe des Versuches (240 Tage) angepasst. Eine Übersicht über die gewählten Betriebsphasen ist in Tabelle 2-8 zu finden.

Tabelle 2-8: Übersicht über die Betriebsphasen der halbtechnischen Säulenversuche

		Betriebs- tage	Dauer der Phase in Tagen	Anzahl Beschickun- gen pro Tag	HLR L/m ² / d	Ablauf
Phase I	28.01.25- 11.03.25	0-42	42	4	300	drucklos geöffnet
Phase II	11.03.25- 25.04.25	42-87	45	8	600	drucklos geöffnet
Phase III	25.04.25- 18.07.25	87-171	84	4	300	drucklos geöffnet
Phase IV	18.07.25- 08.08.25	171-192	21	4	300	Ablaufhahn zum gedrosselten Ablauf
Phase V	08.08.25- 17.09.25	192-232	40	4	300	Magnetventil, Ablauf geschlos- sen für zwei Beschickungen
Phase VI	17.09.25- 25.09.25	232-240	8	4	300	drucklos geöffnet
Tracer- versuch	25.09.25- 02.10.25	240-247	7	4	300	Nur HS2 und HS4: Eine Beschickung wurde mit NaCl gespiked

HLR: Oberflächenbeschickung (*hydraulic loading rate*)



Abbildung 2-11: Magnetventile (stromlos geschlossen) am Ablauf der halbertechnischen Säulen, gesteuert mit Zeitschaltuhren.

Im Laufe des Projektes wurden verschiedene Betriebsstrategien getestet, die die Kontaktzeit in der Säule erhöhen sollten. Zunächst wurde mittels eines Messingwasserhahnes die Ablaufgeschwindigkeit reduziert. In einem nächsten Schritt wurden Magnetventile am Ablauf eingebaut (Abbildung 2-11), die zwischen zwei Beschickungen geschlossen waren und sich dann eine Stunde öffneten, um die Säule zu entleeren. Damit war die Säule ca. 5 Stunden bis maximal 70 cm (Gesamthöhe) eingestaut.

Um in der letzten Phase des Projektes Tracerversuche mit den Säulen HS2 und HS4 durchführen zu können, wurden die Magnetventile und die Hähne entfernt und die Säulen ab dem 17.09.2025 wieder wie in Phase I bzw. III betrieben. Am 25.09.2025 wurden die Säulen HS1 und HS3 abgeschaltet (Betriebstag 240). HS2 wurde am 29.09.2025 außer Betrieb genommen (Betriebstag 244) und HS4 am 02.10.2025 (Betriebstag 247).

Die Proben wurden in 30 L-Behältern gesammelt, die (an)geschlossen wurden, wenn Probenahmen stattfanden. Zu allen anderen Zeitpunkten waren die Behälter geöffnet bzw. nicht angeschlossen, sodass der Ablauf direkt abgeführt werden konnte. Aufgrund des Beschickungsvolumens konnten bei Regimen mit $300 \text{ L/m}^2/\text{d}$ 24-h-Mischproben (entspricht 4 Beschickungen) und bei $600 \text{ L/m}^2/\text{d}$ 8-h-Mischproben (entspricht 3 Beschickungen) genommen werden.

Bei jeder Probenahme wurden Orthophosphat (Schnelltest), pH, Leitfähigkeit und SAK des Zu- und Ablaufs gemessen. TIC wurde zunächst einmal monatlich, dann aber wöchentlich gemessen. Ab Betriebstag 21 wurde Calcium regelmäßig mitbestimmt. In unregelmäßigen Abständen wurden auch freies Aluminium, freies Eisen, Sulfat und der gesamte chemische Sauerstoffbedarf (CSB) zur Kontrolle bestimmt.

2.5.2. Hydraulikversuche

Um zu bestimmen, wieviel Wasser wann die Säule verlässt, wurden Hydraulikversuche durchgeführt. Hierbei wurde nach einer Beschickung der Ablauf der Säulen in verschiedenen Zeitabschnitten aufgefangen und das Volumen in einem 5-L-Messbecher gemessen. Außerdem wurden der pH-Wert und die Leitfähigkeit der einzelnen aufgefangenen Volumina gemessen und Proben für die Bestimmung der Anionen- und Kationenkonzentrationen genommen.

2.5.3. Tracerversuche

Um die Aufenthaltszeit des Wassers in der Säule zu bestimmen, wurde ein Tracerversuch mit Kochsalz (NaCl) bei den Betriebsbedingungen $300 \text{ L/m}^2/\text{d}$ und vier Beschickungen pro Tag an den Säulen HS2 und HS4 nach Tag 247 durchgeführt. Hierfür wurde eine Beschickung händisch ausgeführt, bei der das Abwasser mit 4,1 g NaCl auf 5 L gespiked (entspricht ca. 500 mg/L Cl^-) war. Die Leitfähigkeit und der pH-Wert im Ablauf der Säulen wurde mittels einem Multimeter kontinuierlich alle fünf Minuten gemessen, gespeichert und später ausgelesen. Mit einer Kalibriergeraden wurde über die Leitfähigkeit die Chloridkonzentration bestimmt. Daraus konnte dann mithilfe eines Modells für das Ablaufvolumen auf Basis der Hydraulikversuche der Zeitpunkt bestimmt werden, an dem 80 % der Chloridfracht die Säule wieder verlassen hatten.

3. Ergebnisse

3.1. Weiterentwicklung der Hydrothermalgranulate

3.1.1. Variation der Herstellungsbedingungen

Optimierungsziel bei der Herstellung der Hydrothermalgranulate war es, formstabile Granulate der Korngröße 0,5-2 mm in möglichst hoher Ausbeute zu erzeugen. Des Weiteren sollen die Hydrothermalgranulate leichte Körnungen mit einer Rohdichte $< 2000 \text{ kg/m}^3$ sein und dadurch eine möglichst hohe Porosität aufweisen. Deshalb wurden die Herstellungsbedingungen für die HTG aus der in 2.1.2 beschriebenen Standardmischung aus 2 Masseanteilen MW und 1 Masseanteil PA variiert. Folgende Prozessparameter wurden untersucht:

- Art der Formgebung: Aufbauagglomeration direkt zu vorwiegend runden Granulaten sowie Pressagglomeration und Formkörpergießen zu Grundkörpern, aus denen nach der hydrothermalen Behandlung gebrochene Granulate erzeugt wurden
- Zugabe chemischer Porosierungsmittel zur MW-PA-Mischung (Ammoniumhydrogencarbonat, Zitronensäure, Essigsäure)
- Zugabe hochporöser Feststoffe (Aktivkohle, Bentonit, C-S-H-Pulver, Blähsand 0/1 und Zeolith)
- Zusammensetzung des Mauerwerkbruchs (Verhältnis Betonbruch zu Ziegelbruch)

Die Charakterisierung der HTG erfolgte über die Rohdichte, die Reindichte, die Gesamtporosität, die kapillare Wasseraufnahme und die BET-Oberfläche. Die Ergebnisse der Parametervariation sind in Anhang G zusammengestellt. Im Einzelnen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen.

Die Rohdichte der verschiedenen HTG liegt zwischen 1710 kg/m^3 und 2024 kg/m^3 . Dabei sind die Granulate aus der ersten Herstellungsphase im 1-L-Eirich-Mischer (HTG 2023) und die aus Formkörpern gebrochenen Granulate (HTG 2024_St8 und _St9, vgl. Anhang G) mit Rohdichten $< 1800 \text{ kg/m}^3$ besonders leicht. Die Reindichte, die das Stoffgerüst der Granulate beschreibt, liegt meist mit etwa 2600 kg/m^3 in der gleichen Größenordnung. Dementsprechend nimmt auch die Gesamtporosität der Granulate mit zunehmender Rohdichte ab, wie in Abbildung 3-1 zu sehen ist. Es werden Gesamtporositäten zwischen 20 % und 35 % erreicht. Eine Ausnahme ist das Granulat mit Aktivkohlezusatz (HTG 2024_A) mit einer geringeren Reindichte von 2380 kg/m^3 und damit auch einer für seine Rohdichte geringeren Gesamtporosität von nur 21 %.

Es fällt unabhängig von der Parametervariation auf, dass die Gesamtporosität sehr sensitiv auf zu niedrig gewählte Granulierfeuchten reagiert. D. h. geringe Feuchten, wie bei den Proben MWPA24_15, _16 und _18 mit einem Essigsäurezusatz zwischen 0,5 % (m/m) und 10 % (m/m) reduzieren die Gesamtporosität der Granulate. Vermutlich führt ein kleineres und möglicherweise nicht ausreichendes Wasserangebot bei der Formgebung zu einer schlechteren und verringerten Ausbildung der HTG-typischen C-S-H-Phasen.

Die kapillare Wasseraufnahme der HTG, die ebenfalls in Abbildung 3-1 aufgetragen ist, bewegt sich für Rohdichten $> 1800 \text{ kg/m}^3$ jeweils um 20 %. Die leichteren Granulate HTG 2023 und die gebrochenen Granulate HTG 2024_St8 und _St9 haben eine deutlich höhere Wasseraufnahme zwischen 30 % und 40 %.

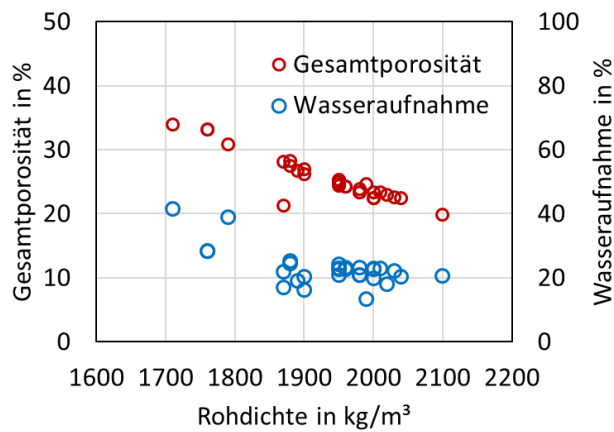


Abbildung 3-1: Gesamtporosität und Wasseraufnahme verschiedener Hydrothermalgranulate in Abhängigkeit von ihrer Rohdichte.

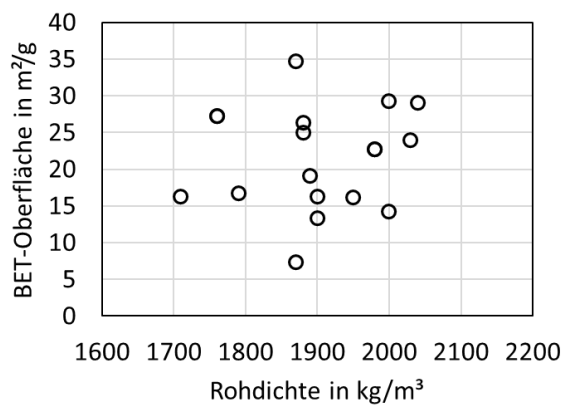


Abbildung 3-2: Spezifische BET-Oberfläche verschiedener Hydrothermalgranulate in Abhängigkeit von ihrer Rohdichte.

Die Ergebnisdiskussionen im Projektverlauf zeigten, dass die Gesamtporosität, ein Summenparameter über alle Meso-, Makro- und Grobporen des Materials, nicht das wichtigste Kriterium für seine Filtereigenschaften ist. Entscheidend ist vielmehr das Vorhandensein von Mesoporen mit Porenweiten zwischen 2 und 50 nm (IUPAC 2019), was über die Größe der BET-Oberfläche beschrieben werden kann (vgl. Kap.3.5). Dieser Aspekt ist wesentlich, um die Granulatqualität im Hinblick auf die Filtereigenschaften angemessen einzuschätzen. In Abbildung 3-1 ist die BET-Oberfläche der HTG über ihrer Rohdichte aufgetragen. Hierbei ergibt sich keine eindeutige Korrelation zwischen Rohdichte (und damit auch der Gesamtporosität) und der BET-Oberfläche. Besonders große Oberflächen mit $> 20 \text{ m}^2/\text{g}$ werden für die im Eirich-Mischer aus den Standardmischungen hergestellten Hydrothermalgranulate HTG 2023, HTG 2024-01_EM und HTG 2024-11 erzielt. Durch die Zugabe von 2-5 % (m/m) Zitronensäure, 2 % (m/m) Aktivkohle oder 2 % (m/m) C-S-H-Pulver gelingt eine Porosierung der Granulate im Mesoporenbereich. Die spezifischen Oberflächen erhöhen sich auf Werte von $23 \text{ m}^2/\text{g}$ bis zu $35 \text{ m}^2/\text{g}$. Die weiteren Parametervariationen,

wie die Herstellung gebrochener Granulate und die Zugabe anderer Porosierungsmittel, zeigt keinen oberflächenvergrößernden Effekt.

3.1.2. P-Beladung an runden und gebrochenen Hydrothermalgranulaten

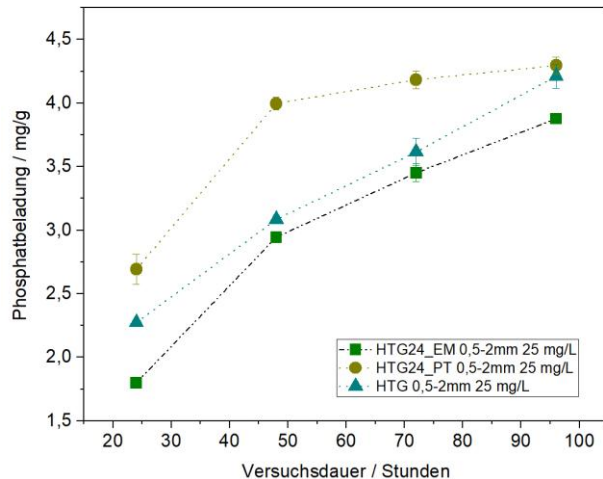


Abbildung 3-3: Vergleich runder und gebrochener Hydrothermalgranulate bei der Beladung über Zeit. EM = Eirich-Mischer, PT = Presstablette

Es wurden runde und gebrochene HTG in Kinetikversuchen untersucht. Die HTG wurden alle aus der gleichen MW-PA-Mischung hergestellt: Zwei runde Granulate im 1-L-Eirich-Mischer bei unterschiedlichen Herstellern (HTG 2023 (BAM) und HTG-2024-01_EM (UVR-FIA)) sowie ein aus Presstabletten gebrochenes Granulat (HTG-2024-01_PT). Die Eigenschaften dieser HTG enthalten die Tabelle 2.1 und in Anhang G.

Wie sich in Abbildung 3-3 erkennen lässt, verhalten sich die drei verschiedenen HTG ähnlich. Das gebrochene Material zeigt einen „schnelleren“ Verlauf bis zum Abflachen der Kurve. Die beiden runden HTG, die im Eirich-Mischer granuliert wurden, zeigen eine gleichmäßigere Beladung über die Zeit.

Die BET-Oberflächen der runden und gebrochenen HTG unterscheiden sich deutlich (HTG 2023: $27,2 \text{ m}^2/\text{g}$; HTG 2024-01_EM: $29,3 \text{ m}^2/\text{g}$; HTG 2024-01_PT: $16,2 \text{ m}^2/\text{g}$). Die aus Presstabletten gebrochenen HTG haben eine niedrigere BET-Oberfläche und scheinen entsprechend bei geringerer Beladung in die Sättigung zu gehen, was aber bei der kurzen Versuchslaufzeit nicht eindeutig belegbar ist. Die bei verschiedenen Herstellern granulierten runden HTG zeigen sehr ähnliche Eigenschaften.

3.1.3. Zwischenfazit Hydrothermalgranulatherstellung

- Bei den Parametervariationen konnten poröse HTG mit Korngrößen von 0,5-2 mm und Rohdichten $< 2000 \text{ kg/m}^3$ hergestellt werden.
- Die Gesamtporosität nimmt mit steigender Rohdichte ab, hängt jedoch stark von der Granulierfeuchte ab, da sie die Bildung der C-S-H-Phasen steuert.
- Sehr leichte und gebrochene Granulate zeigen eine erhöhte Wasseraufnahme, was den Stofftransport im Porensystem fördert.
- Hohe BET-Oberflächen, die ebenfalls für die Filtereigenschaften entscheidend sind, werden bei der HTG-Standardherstellung und durch Zusätze von Zitronensäure, Aktivkohle oder C-S-H-Pulver erreicht.
- Aufbauend auf diesen Ergebnissen sind grundlegende Untersuchungen zu den chemisch-mineralogischen Umwandlungen notwendig, um die HTG-Eigenschaften gezielt weiterzuentwickeln.

3.2. Batchversuche zu Adsorptionskinetik, Adsorptionsisotherme und Desorption

Im Folgenden werden Adsorptionskinetik und Adsorptionsisothermen betrachtet. Diese stellen die fachlich etablierten Begriffe für die beschriebenen Beladungsversuche dar und werden daher im weiteren Verlauf verwendet. Zusätzlich spielen bei natürlichen Materialien je nach Randbedingungen neben der Adsorption auch Fällungs- und Kristallisationsprozesse eine Rolle, die in der hier verwendeten Terminologie nicht getrennt betrachtet werden.

3.2.1. Adsorptionskinetik und Erstellung einer Methodik zur Bestimmung der Kontaktzeit

Für die Untersuchung der Adsorptionskinetik wurde eine Methodik entwickelt, die in Hilgenfeldt et al. (2025) ausführlich beschrieben ist. Die Laborergebnisse der Kinetikversuche inklusive der vier

angewendeten Modelle sind für verschiedene Materialien in Abbildung 3-4 und Abbildung 3-5 zu sehen. Die berechneten Adsorptionskapazitäten der Modelle PFO und PSO, sowie die korrigierten R^2 der modellierten Kinetikversuche mittels PFO, PSO, Elovich und IPD befinden sich im Anhang H.

Auffällig ist, dass die Sande LVI, LVII und ExS eine im Vergleich zu den anderen Materialien niedrige Beladungskapazität und eine niedrige Beladungsgeschwindigkeit (Steigung zwischen den Punkten) zeigen. Die Materialien HTG (1 mg/L) und KSS zeigen nach einem ersten Rückgang der Steigung einen Kurvenverlauf ohne Absättigung mit einer nahezu linearen Steigung, während die Materialien PBB, BBSC (2 mg/L & 25 mg/L) und BBSN eine gespiegelte S-Kurve aufweisen, die bei 48 Stunden (PBB, BBSC 2 mg/L) bzw. 72 Stunden (BBSN, BBSC 25 mg/L) wieder ansteigt. Dieser Verlauf kann durch die Modelle nicht dargestellt werden. Deshalb entsprechen die im Modell berechneten Beladungskapazitäten nicht denen der tatsächlich beobachteten Kapazitäten. Gerade bei HTG (1 mg/L), PBB und BBSC (2 mg/L) wird die Beladungskapazität unterschätzt (vgl. Anhang H).

Aus den Kinetikversuchen resultiert die Versuchslaufzeit für die Adsorptionsisothermen (Tabelle 3-1). Wie die Versuchslaufzeit gewählt wurde, ist in Kap. 2.3.2 und ausführlicher in Hilgenfeldt et al. (2025) beschrieben. In der Regel wird die Startzeit des Intervalls als Versuchslaufzeit gewählt. Bei BBSC und BBSN bei 25 mg/L PO_4 -P wird jedoch das Ende des Intervalls gewählt, um höhere Adsorptionskapazitäten zu erreichen. Um den Einfluss der Versuchsdauer vergleichen zu können, werden bei BBSC 2 mg/L und BBSN 2 mg/L Überstandsproben nach 24 Stunden und nach 72 Stunden aus den gleichen Flaschen gezogen.

Tabelle 3-1: Aus den Kinetikversuchen resultierende Versuchsdauer für die Ermittlung der Adsorptionsisothermen. LV: Lava-sand; ExS: Blähsand; PBB: Porenbetonbruch; HTG: Hydrothermalgranulat, KSS: Kalksandstein; BBSN: Betonbrechsand normal; BBSC: Betonbrechsand carbonisiert.

Materialien	Zeitintervall mit niedrigster Steigung zwischen Datenpunkten in Stunden	Gewählte Versuchslaufzeit der Adsorptionsisotherme in Stunden
LVI – 1 mg/L	48-72	48
LVII – 1 mg/L	48-72	Nicht durchgeführt
ExS – 1 mg/L	24-48	Nicht durchgeführt
PBB – 2 mg/L	24-48	24
KSS – 1 mg/L	48-72	48
HTG – 1 mg/L	48-72	48
HTG – 25 mg/L	48-72	48h
BBSC – 2 mg /L	24-48	24 & 72
BBSC – 25 mg/L	48-72	72
BBSN – 2 mg /L	Nicht durchgeführt	24 & 72
BBSN – 25 mg/L	48-72	72

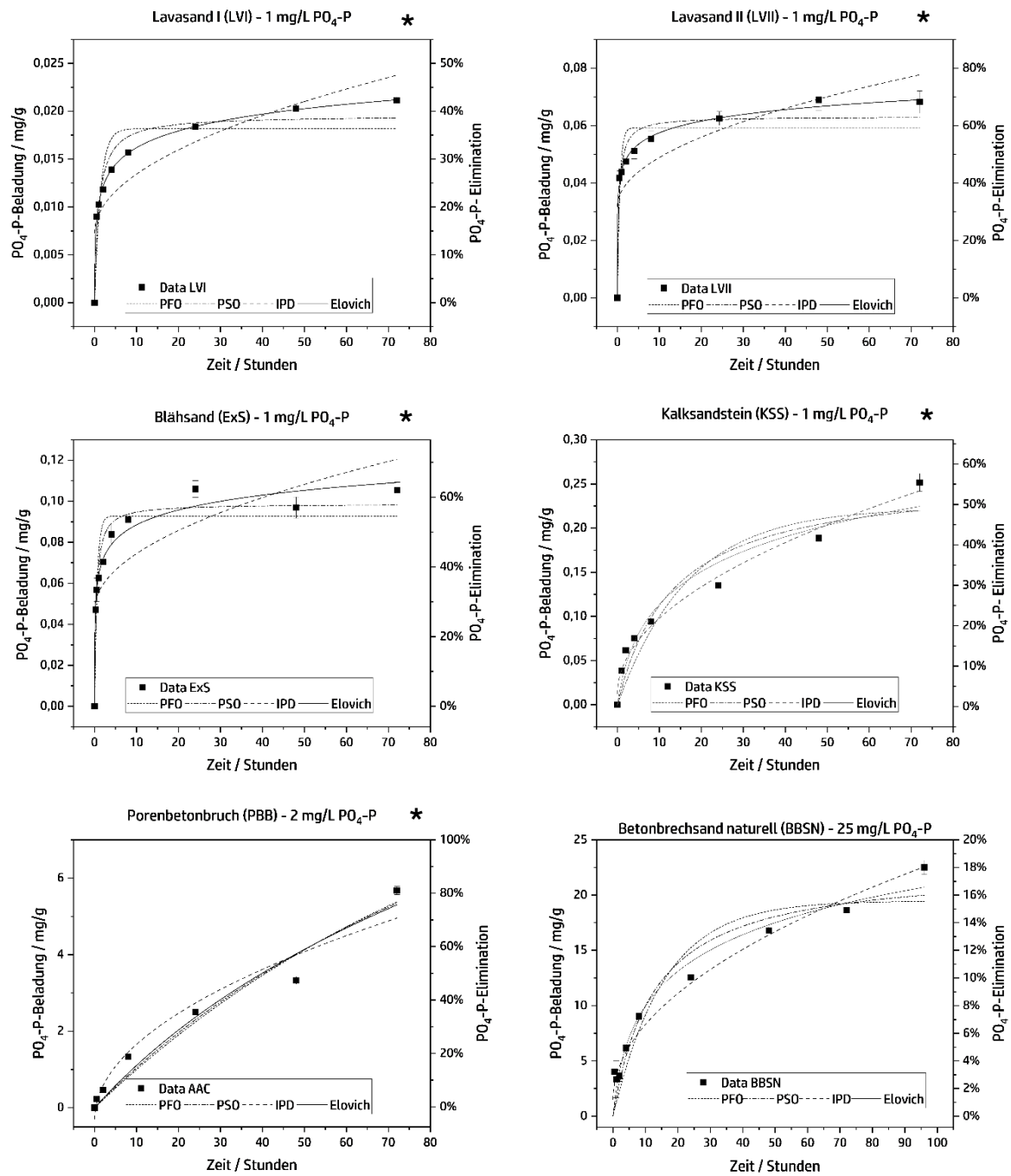


Abbildung 3-4: Kinetik- und Modellkurven für verschiedene Filtermaterialien. LVI, LVII, ExS, KSS bei 1 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$, PBB bei 2 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ und BBSN bei 25 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$. LV: Lavasand; ExS: Blähsand; PBB: Porenbetonbruch; KSS: Kalksandstein; (*LVI, LVII, ExS, KSS, PBB sind auch in Hilgenfeldt et al. (2025) beschrieben.)

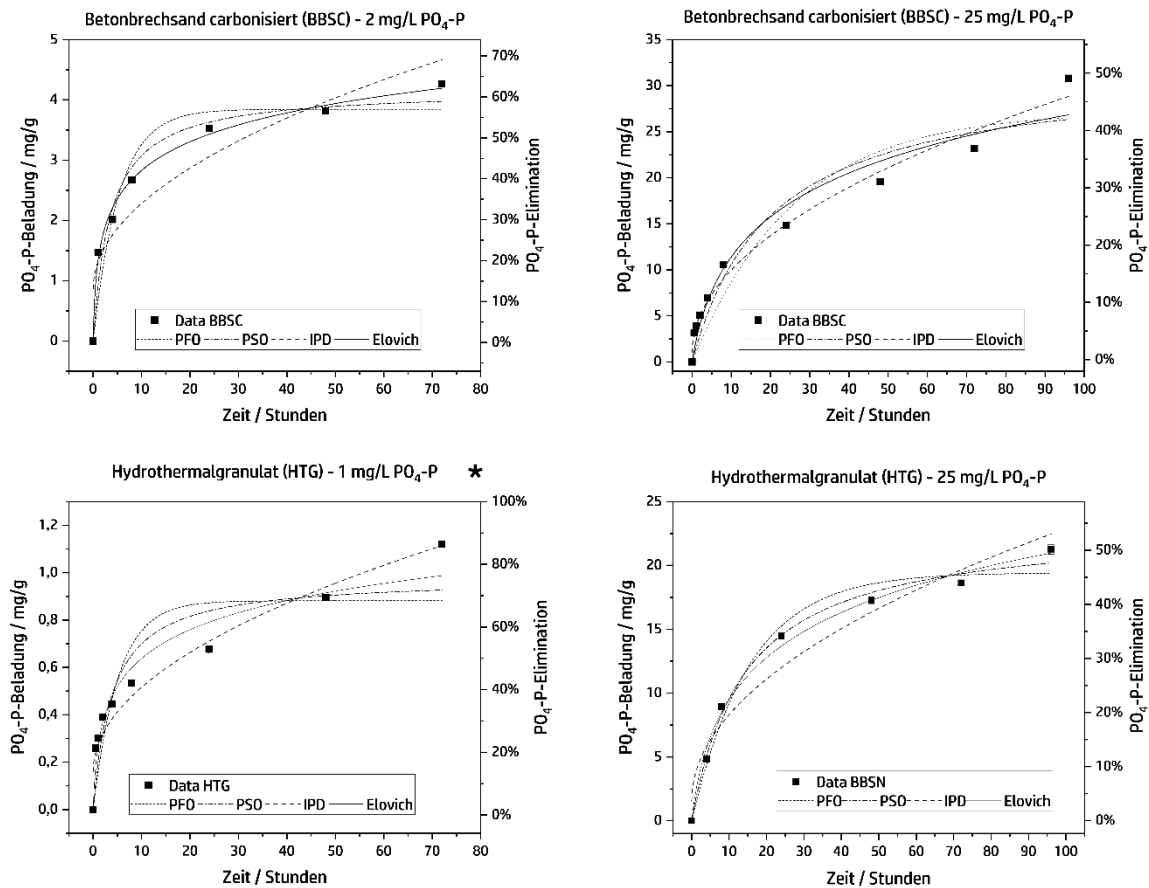


Abbildung 3-5: Kinetik und Modelle für BBSN und BBSC bei 25 mg/L und für BBSC bei 2 mg/L. HTG: Hydrothermalgranulat, BBSN: Betonbrechsand normal; BBSC: Betonbrechsand carbonisiert. (*HTG-1 mg/L ist auch in Hilgenfeldt et al. (2025) beschrieben.)

3.2.2. Adsorptionsisothermen

Für die Adsorptionsisothermen wurden für die Materialien die in Tabelle 3-1 (letzte Spalte) ermittelten Versuchszeiten gewählt.

Die Adsorptionsisothermen sind in Abbildung 3-6, Abbildung 3-7 und Abbildung 3-9 zu sehen. Während die Isotherme von LVI auf eine Multilayeradsorption hinweist, sättigt die von KSS bei etwa 0,4 mg/g ab, was typisch für Monolayer ist. Bei PBB liegt die höchste erreichbare Beladung bei 1,6 mg/g. Die Werte sinken danach wieder ab. Ob der leicht niedrigere pH-Wert durch ein geringeres Material-zu-Volumen-Verhältnis dabei eine Rolle spielt, konnte nicht abschließend geklärt werden

Das gleiche Phänomen zeigt sich auch in Abbildung 3-7 beim BBS. Hier wurde die Adsorptionsisotherme sowohl bei einer hohen Konzentration (25 mg/L) als auch bei 2 mg/L bestimmt. Bei $c_0 = 25$ mg/L und der Versuchslaufzeit von 72 Stunden liegt für BBSN die höchste erreichbare Beladungskapazität bei $22,6 \pm 0,8$ mg/g, während BBSC $16,4 \pm 0,8$ mg/g erreicht. Die Adsorptionsisotherme liegt bei den geringeren Konzentrationen deutlich niedriger. Hier erreichen die beiden Materialien bei 24 Stunden Versuchslaufzeit $2,8 \pm 0,03$ mg/g (BBSC) bzw. $4,9 \pm 0,3$ mg/g (BBSN) und nach 72 Stunden $3,1 \pm 0,03$ mg/g (BBSC) $6,4 \pm 1,3$ mg/g (BBSN). Der carbonisierte Betonbrechsand (BBSC) weist einen niedrigeren pH-Wert auf als BBSN. Bei BBSN ist der pH-Sturz von 9,5 auf 7,2 größer.

Bei HTG ergibt die Adsorptionsisotherme bei 25 mg/L (ohne pH-Anhebung der Ursprungslösung) eine S-Kurve, bevor die Beladung ein Plateau erreicht und dann wieder sinkt. Damit erreicht HTG beim höchsten Punkt eine Beladungskapazität von $16,0 \pm 0,1$ mg/g. Ein Absinken der Beladung bei hoher

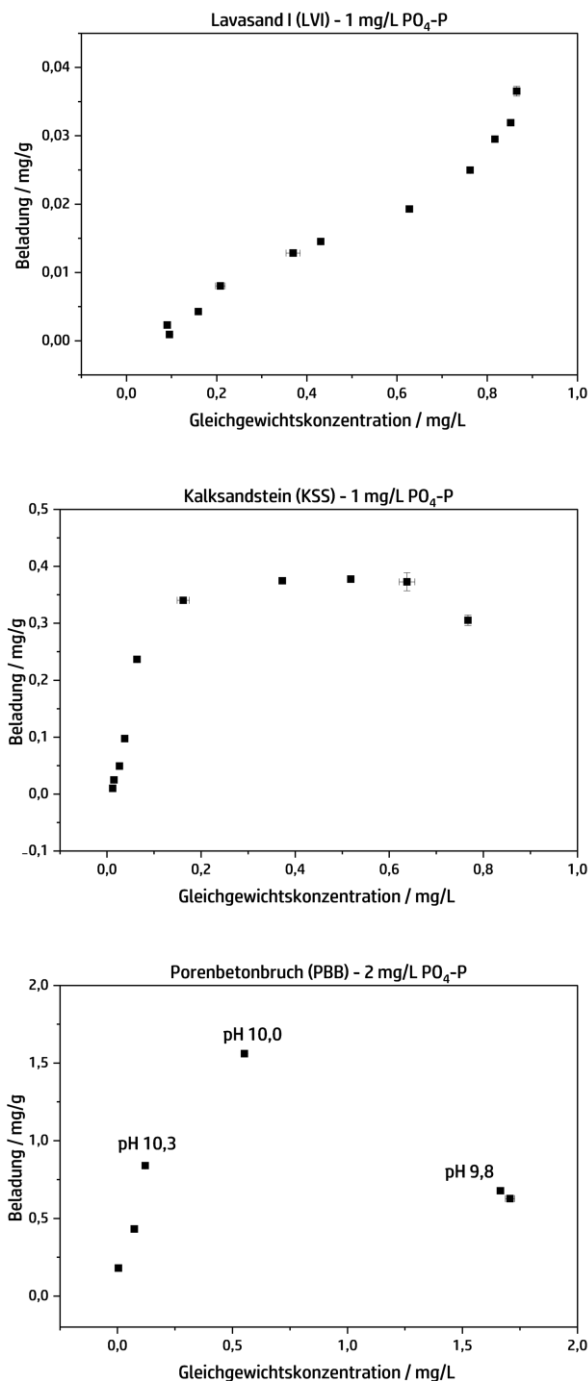


Abbildung 3-6: Adsorptionsisothermen von Lavasand I (LVI), Kalksandsteinbruch (KSS) und Porenbetonbruch (PBB). Versuchslaufzeit LVI, KSS: 48 h; PBB: 24 h.

Gleichgewichtskonzentration ist auch bei dem Ansatz HTG 25 mg/L, mit Neutralisation zu Versuchsbeginn, feststellbar. In beiden Fällen liegt der pH-Wert bei den abnehmenden Beladungen ca. 0,4 bis 0,5 unter dem bei maximaler Beladung. Dies deutet daraufhin, dass das System vom pH-Wert wesentlich beeinflusst wird. Auch bei 1 mg/L sinkt die Beladung bei hoher Gleichgewichtskonzentration wieder ab, wobei es hier im Versuch zu starken Unterschieden zwischen den zwei Ansätzen kam, was die großen Fehlerbalken in Abbildung 3-8 (rechts) zeigen. Der Versuch wurde zweimal wiederholt und zeigt beide Male starke Schwankungen. Ursache kann eine inhomogene Materialzusammensetzung sein. Trotzdem ist auch hier die S-Form der Kurve zu erkennen. Dies wird vermutlich durch die Porosität der HTG bedingt. Das HTG erreicht für den Versuch mit niedriger Startkonzentration Beladungen von $1,9 \pm 0,6$ mg/g.

Die Modelle Langmuir und Freundlich wurden auf die verwertbaren Laborergebnisse angewendet. „Verwertbar“ bedeutet, dass bei den Materialien mit C-S-H-Phasen die Werte ausgeschlossen wurden, die einen abfallenden Kurvenverlauf zeigen, da dies nicht von den Modellen abgebildet wird. Die aussagekräftigsten Modellabbildungen sind in Anhang I zu finden.

Die Materialien können auf Basis der Isothermenform qualitativ bewertet werden. LVI zeigt eine nicht absättigende Kurve, die vermuten lässt, dass es sich dabei um den Anfang einer in Kapitel 2.3.1 beschriebenen S-Kurve handelt. Die Kurve wird mit der Freundlich-Isotherme zu 85 % R^2 (korrigiert) ($R^2_{\text{korrr.}}$) beschrieben. Dies deutet auf Physisorption hin. KSS und PBB zeigen eine eher abgeflachte Steigung mit einer Plateaubildung, das insbesondere bei KSS deutlich ausgeprägt ist. Dies deutet auf eine L-Kurve hin. Das wird durch das Modell bestätigt, das ein $R^2_{\text{korrr.}}$ von 93 % für das Langmuir-Isotherme vor-

weist. Bei PBB ist der Vergleich zwischen Langmuir- und Freundlich-Isotherme nicht eindeutig, was an der Menge der Datenpunkte ($n=4$) liegen kann, da die letzten zwei Datenpunkte wie oben beschrieben bei der Modellbildung nicht berücksichtigt wurden. BBSC und BBSN zeigen bei hohen Startkonzentrationen H-Kurven, was ein starker Hinweis auf Chemisorption durch das Abscheiden von Calciumphosphaten (ggf. auch durch Ausfällung) ist. Dies wird auch durch die dazugehörigen Modelle gestützt, bei denen die Langmuir-Isotherme bei beiden Stoffen besser abschneidet als die Freundlich-Isotherme. Bei

BBSC weist die Langmuir-Isotherme 100 % $R^2_{\text{kor.}}$, bei BBSN 83 % $R^2_{\text{kor.}}$ auf. Die Kurven von BBSN und BBSC bei niedrigeren Startkonzentrationen sind weniger steil und ähneln der Kurve von PBB.

HTG ergibt sowohl bei der hohen als auch bei der niedrigen Konzentration eine Mischung aus L- und S-Kurve mit zwei Plateaus. Eine solche Kurve wird als LS-Kurve bezeichnet (Zhu und Gu 1991). Die Langmuir-Isotherme schneidet mit 96 % $R^2_{\text{kor.}}$ leicht besser ab als die Freundlich-Isotherme, was aber ebenfalls an der niedrigen Datenmenge liegen kann ($n=5$). Möglich ist, dass sich die hohe Porosität des HTG auf die LS-Kurve auswirkt.

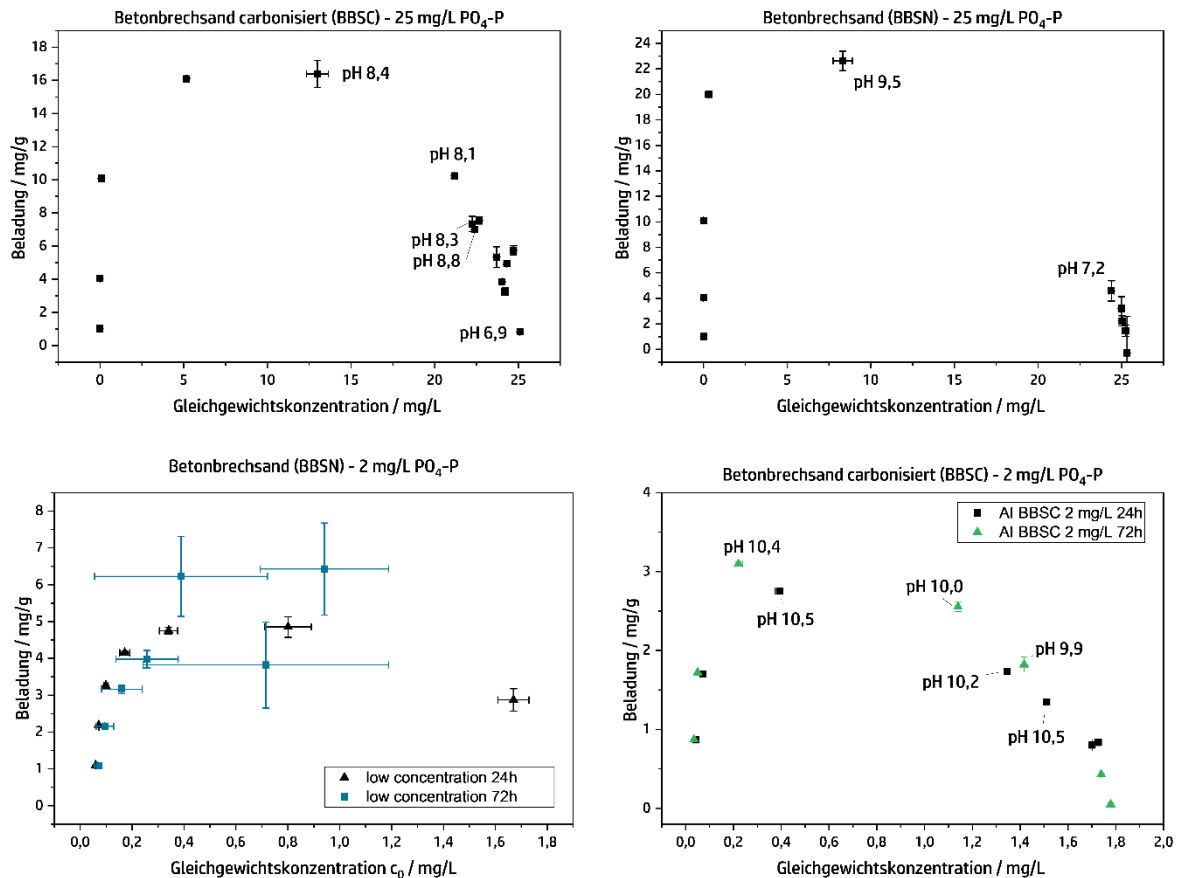


Abbildung 3-7: Adsorptionsisothermen der Betonbrechsande BBSC und BBSN bei 25 mg/L (72h) und 2 mg/L (72h und 24h) $\text{PO}_4\text{-P}$.

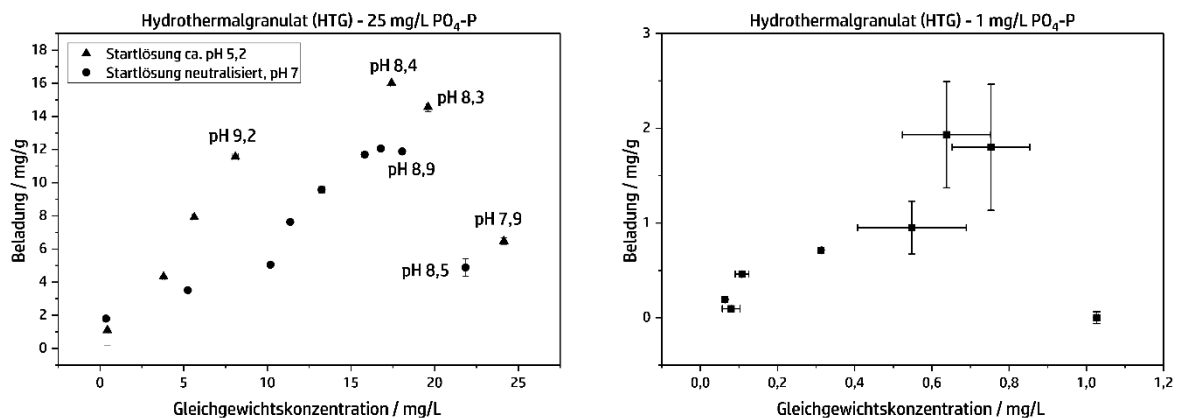


Abbildung 3-8: Adsorptionsisothermen der HTG bei 25 mg/L und 1 mg/L.

3.2.3. Desorption mit Schwefelsäure, Ammoniumchlorid und Reinstwasser

Die Ergebnisse der Desorptionsversuche sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Bei der Desorption mit Wasser wird bei allen Materialien wenig des zuvor adsorbierten Phosphats desorbiert. Die Desorptionskapazitäten liegen zwischen 2 % (HTG) und 7 % (LVI). Die Desorption mit Ammoniumchloridlösung ist für HTG und LVI mit 9 % und 4 % Rücklösung, wohingegen bei BBSC ca. 40 % P desorbiert werden. Bei der Desorption mit Schwefelsäurelösung löste der sehr niedrige pH von 0,3 die beiden Materialien auf, weshalb die Lösungen nach dem Versuch eine Suspension waren. Bei HTG und BBSC wurden nahezu 100 % des Phosphats zurückgelöst. Allerdings war die Materialstruktur danach zerstört. Der Lavasand ist als Gestein stabiler, wird aber ebenfalls angeätzt. Da die Ergebnisse von LVI und Schwefelsäure jedoch unplausibel sind, sind die Werte für LVI in Tabelle 3-2 ausgegraut. Die negative Desorptionsrate bedeutet, dass die Phosphatkonzentrationen der Nullprobe (unbeladener LVI mit Schwefelsäure) höher waren als bei der Desorption der beladenen Probe.

Tabelle 3-2: Desorptionskapazitäten bei der Desorption mit Reinstwasser, Ammoniumchlorid- (1M) und Schwefelsäurelösung (1M) bei den Materialien HTG, LVI und BBSC. Die Ergebnisse von LVI-H₂SO₄ sind unplausibel und daher ausgegraut. HTG: Hydrothermalgranulat; LVI: Lavasand I; BBSC: Betonbrechsand carbonisiert.

		Desorptionskapazitäten bei Desorption mit ...		
		H ₂ O	NH ₄ Cl	H ₂ SO ₄
HTG	Mittelwert	2%	9%	96%
	Stabw.N	0%	2%	8%
LVI	Mittelwert	5%	4%	-221%
	Stabw.N	1%	0%	26%
BBSC	Mittelwert	7%	43%	93%
	Stabw.N	0%	1%	8%

In der Praxis ist eine Rücklösung mit Schwefelsäure in einen Bodenfilter aus Sicherheits- und Umweltaspekten keine Option. Die Lösung, die nach einer Desorption mit Ammoniumchlorid anfällt, könnte dosiert dem Zulauf der Kläranlage zugegeben werden, wobei mögliche Auswirkungen auf die Stickstoffelimination beachtet werden müssen. Eine Ammoniumphosphatlösung kann dagegen zu Düngemittel aufbereitet werden.

3.2.4. Zwischenfazit Batchversuche

- In den Kinetikversuchen sättigen LVI, LVII und ExS auf einem niedrigen Plateau ab. HTG, BBSC, BBSN, KSS und PBB zeigen hingegen keine Absättigung.
- Zur Abschätzung der Zeit für die folgenden Adsorptionsisothermenversuche wurde daher zunächst eine Methode zur Erstellung von Kinetikversuchen und zur Ermittlung der Kontaktzeit entwickelt und veröffentlicht.
- Die Adsorptionsisotherme von LVI korreliert besser mit einer Freundlich- als mit Langmuir-Isotherme, was für Physisorption spricht.
- Für HTG, PBB, KSS, BBSC und BBSN erreichen die Adsorptionsisothermen bei niedrigen PO₄-P-Startkonzentrationen (1-2 mg/L) ein Plateau, was auf Chemisorption hindeutet. Die maximal erreichten Adsorptionskapazitäten sind BBSN: 6,4 ± 1,3 mg/g; BBSC: 3,1 ± 0,03 mg/g; HTG: 1,9 ± 0,6 mg/g; PBB: 1,6 ± 0 mg/g; KSS: 0,4 ± 0 mg/g.
- Für HTG, BBSC und BBSN wurde die Adsorptionsisotherme auch bei 25 mg/L durchgeführt. Hier liegen die Adsorptionskapazitäten bei BBSN: 22,6 ± 0,8 mg/g; BBSC: 16,4 ± 0,8 mg/g; HTG: 16,0 ± 0,1 mg/g.

- Mit Ammoniumchlorid können 9 ± 2 % des gebundenen P vom HTG rückgewonnen werden. Bei BBSC sind es 43 ± 1 %. LVI zeigt ähnliche Rückgewinnungsraten bei der Desorption mit Reinstwasser (5 ± 1 %) und Ammoniumchlorid (4 ± 0 %). Schwefelsäure beschädigte die Materialstruktur aller Materialien.

3.3. Screening der Filtermaterialien in Laborsäulenversuchen

3.3.1. Phosphatelimination

In den Laborsäulenversuchen wurden 14 verschiedene Säulenmischungen getestet. Die Ergebnisse der Phosphatelimination über die Betriebslaufzeit mit vier Schwallbeschickungen pro Tag mit ca. $300 \text{ L/m}^2/\text{d}$ sind in Abbildung 3-9 dargestellt. Die pH-Werte über den Versuchszeitraum aller Säulenabläufe sind in Anhang J zu finden. Ein Überblick über die pH-Werte der Säulen ist zusammenfassend auch in Tabelle 3-3 angegeben. Zur besseren Übersicht werden die Säulen in Unterkategorien unterteilt (Tabelle 3-4).

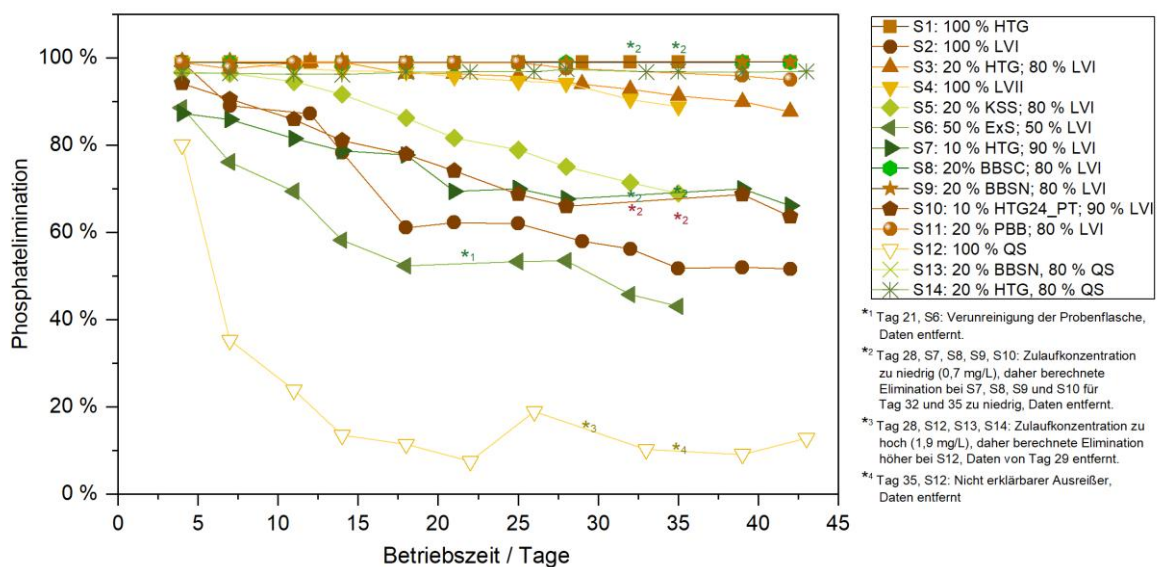


Abbildung 3-9: Phosphatelimination verschiedener Filtermaterialien über die Betriebszeit in Laborsäulenversuchen. Werte unterhalb der BG werden mit 50 % BG dargestellt. LVI: Lavasand I; LVII: Lavasand II, HTG: Hydrothermalgranulat; KSS: Kalksandsteinbruch; ExS: Blähsand; BBSC: Betonbrechsand carbonisiert; BBSN: Betonbrechsand natürlich; PBB: Porenbetonbruch; HTG24_PT: Hydrothermalgranulat gebrochen aus presstabletten; QS: Quarzsand; BG: Bestimmungsgrenze

Tabelle 3-3: pH-Werte der Säulen als Mittelwert, Median, Minimal (Min)- und Maximalwert (Max), sowie Standardabweichung (Stabw.N)

	Säulenfüllung	Mittelwert	Median	pH Min	Max	Stabw.N
S1	100 % HTG	9,1	9,1	8,8	9,4	0,2
S2	100 % LVI	8,2	8,3	7,5	8,5	0,2
S3	20 % HTG; 80 % LVI	8,2	8,2	7,2	8,5	0,3
S4	100 % LVII	7,8	7,8	7,5	8,0	0,1
S5	20 % KSS; 80 % LVI	8,5	8,4	8,4	8,8	0,1
S6	50 % ExS; 50 % LVI	8,2	8,2	8,0	8,5	0,1
S7	10 % HTG; 90 % LVI	7,9	7,9	7,6	8,4	0,2
S8	20 % BBSC; 80 % LVI	8,7	8,8	8,1	9,0	0,3
S9	20 % BBSN; 80 % LVI	9,2	9,2	8,9	9,4	0,1
S10	10 % HTG24-PT; 90 % LVI	8,4	8,4	8,2	8,5	0,1
S11	20 % PBB; 80 % LVI	8,8	8,8	8,5	9,0	0,1
S12	100 % QS	7,8	7,8	7,6	8,0	0,1
S13	20 % BBSN; 80 % QS	9,5	9,4	8,8	10,6	0,5
S14	20 % HTG; 80 % QS	8,1	8,1	8,0	8,3	0,1

Tabelle 3-4: Einteilung der 14 Säulenversuche in Unterkategorien

Referenzsäulen	Hydrothermalgranulat	Betonbrechsand	Sonstige
S2: 100 % LVI	S1: 100 % HTG	S8: 20 % BBSC, 80 % LVI	S5: 20 % KSS, 80 % LVI
S4: 100 % LVII	S3: 20 % HTG, 80 % LVI	S9: 20 % BBSN, 80 % LVI	S6: 50 % ExS, 50 % LVI
S12: 100 % QS	S7: 10 % HTG, 90 % LVI	S13: 20 % BBSN, 80 % QS	S11: 20 % PBB, 80 % LVI
	S10: 10 % HTG-PT, 90 % LVI		
	S14: 20 % HTG, 80 % QS		

Die Ergebnisse der Phosphatelimination der Referenzsäulen mit 100 % QS oder LV sind in Abbildung 3-10 dargestellt. LVII zeigt in S3 die deutlich bessere und über den Versuchszeitraum stabilere Phosphorelimination als LVI. Allerdings ist LVII (S2), nicht mehr verfügbar. Die zwei LV unterscheiden vor allem in der BET-Oberfläche, die bei LVII mit 55 m²/g deutlich größer ist als die von LVI mit 39 m²/g. Mit QS (S12) wird wenig P eliminiert.

Für die Säulen mit HTG zeigt sich, dass S1 mit 100 % HTG nahezu 100 % eliminiert (< Bestimmungsgrenze (BG) 0,3 mg/L), während die Säulen mit 10 % HTG recht schnell an Eliminationsleistung verlieren. Ob es sich dabei um runde oder aus Presstabletten gebrochene HTG handelt, macht bei diesen kurzen Säulenversuchen keinen Unterschied. Im Vergleich von S3 und S14 (je 20 % HTG gemischt mit LV oder QS) zeigt sich bereits ab ca. Tag 12, dass die Säule mit der QS-Mischung (S14) leicht besser eliminiert als die Lavasandsäule (S3). Hierbei befindet sich S14 über den gesamten Verlauf des Versuches unterhalb der BG von 0,1 mg/L, während S3 ab Tag 32 über 0,1 mg/L liegt und dann bis auf 0,19 mg/L an Tag 42 ansteigt.

Für die Säulen mit HTG zeigte sich, dass S1 mit 100 % HTG nahezu 100 % Phosphor eliminierte (Ablaufkonzentrationen kleiner Nachweisgrenze (NG) von 0,01 mg/L), während die Säulen mit 10 % HTG schnell an Eliminationsleistung verloren haben, egal ob es sich um runde (S7) oder aus Presstabletten gebrochene HTG (S10) handelte. Im Vergleich von S3 und S14 (je 20 % HTG gemischt mit LV oder QS) zeigte sich, dass die Säule mit der Quarzsandmischung (S14) leicht besser eliminiert als die Lavasandsäule (S3). Hierbei liegt die Phosphatkonzentration im Ablauf von S14 über den gesamten Verlauf

des Versuches unterhalb der BG von 0,1 mg/L, während S3 ab Tag 32 diesen Wert überschreitet und dann bis auf 0,19 mg/L an Tag 42 ansteigt ¹.

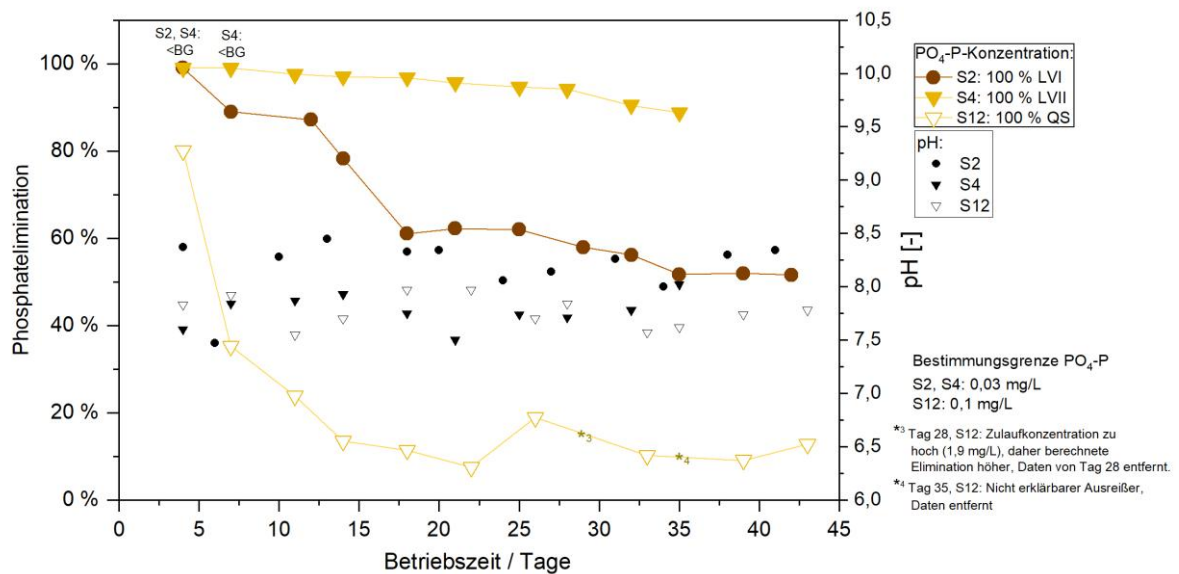


Abbildung 3-10: Phosphatelimination und Ablauf-pH der Säulen mit Referenzmaterialien LVI, LVII und QS über die Betriebszeit. LV: Lavasand; QS: Quarzsand. Werte unterhalb der BG werden mit 50 % BG dargestellt.

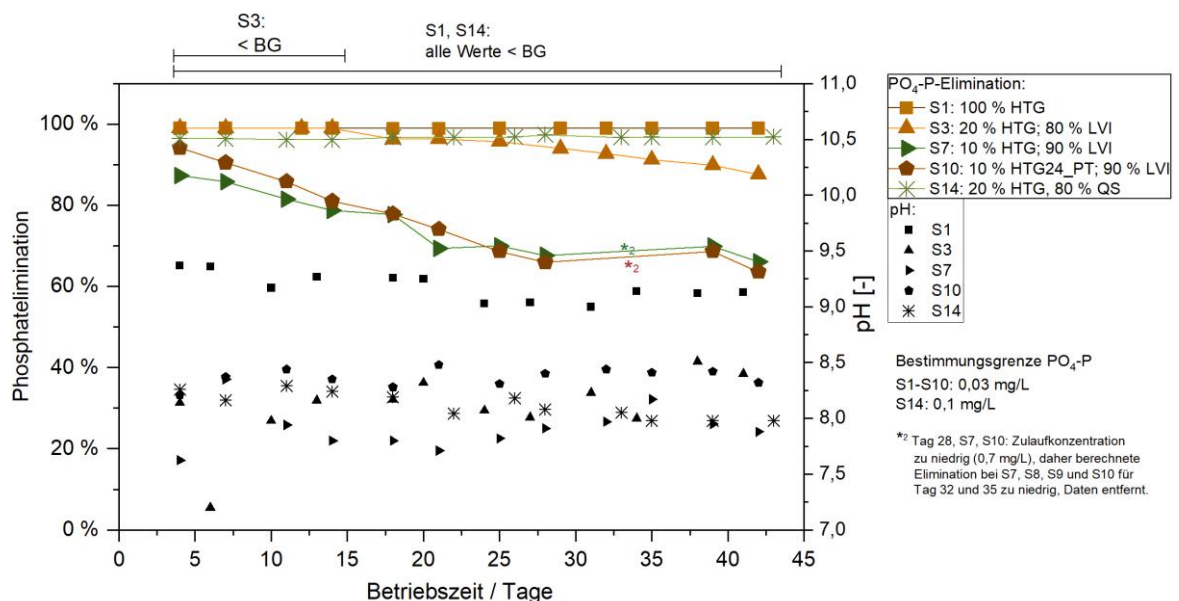


Abbildung 3-11: Phosphatelimination und Ablauf-pH der Laborsäulen S1 (100 % HTG), S3 (20 % HTG + LVI), S7 (10 % HTG + LVI), S10 (10% HTG-PT + LVI) und S14 (20 % HTG + QS) mit verschiedenen HTG-Füllungen über die Betriebszeit. LV: Lavasand; QS: Quarzsand; HTG: Hydrothermalgranulat; PT: gebrochen aus Presstabletten. Werte unterhalb der BG werden mit 50 % BG dargestellt.

Da die Referenz-QS-Säule (S12) deutlich schlechter eliminiert als die Referenz-LVI-Säule (S2), muss dieser optimierte Effekt bei S14 im Vergleich zu S3 einem komplexeren Zusammenhang unterliegen. Aufgrund der Mischproben konnten die Proben nicht in kleineren Zeitschritten untersucht werden, um ein

¹ Während der Versuche gab es aus labortechnischen Gründen unterschiedliche Bestimmungs- und Nachweisgrenzen. Für die Säulen S14 und S1 lagen die Werte stets unter den jeweiligen BG, die bei 0,1 mg/L und 0,03 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ lagen. Bei S3 lagen die ersten vier Werte < BG (0,1 mg/L).

besseres Verständnis zu erlangen. Genauer wurde an den halbtechnischen Säulenversuchen untersucht (vgl. Kap. 3.4.3).

Werden die pH-Werte der Abläufe der HTG-Säulen (Abbildung 3-11) betrachtet, ist zu erkennen, dass nur die 100 % HTG-Säule (S1) den aus Gewässersicht erforderlichen maximalen pH-Wert von 8,5 mit Werten zwischen pH 9 und 9,4 deutlich überschreitet, gleichzeitig aber die beste Elimination aufweist. Die Abläufe der anderen Säulen liegen maximal bei pH 8,5, zum Teil deutlich darunter. Werden S3 (LVI und HTG) und S14 (QS und HTG) verglichen, so liegt der pH von S14 bei den letzten 2 Messungen am Ende der Versuchsdauer ca. 0,4 bis 0,5 unter dem von S3, dennoch werden die besseren Eliminationsleistungen bei S14 erzielt. Auch der Vergleich der Säulen mit 10 % gebrochenen HTG24_PT+ LVI (S10) und liegt über dem der Säule mit 10 % des runden HTG +LVI (S7) zeigt, dass der Einfluss des pH-Wertes zumindest unterhalb von pH 8,5 nicht dominierend ist. Obwohl der pH-Wert im Ablauf der Säule S10 über den gesamten Versuchszeitraum im Mittel mit ca. 0,5 deutlich über dem vom Ablauf aus S7 liegt (vgl. Tabelle 3-3), ist die Phosphatelimination in beiden Säulen fast gleich. Daraus wird ersichtlich, dass der pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 8,5 keinen Einfluss auf die Eliminationsleistung der HTG-Materialien hat.

Alle Säulen mit BBS eliminieren Phosphat in der Versuchslaufzeit nahezu zu 100 % (Abbildung 3-12). Dabei liegt der pH-Wert meist über 8,5. Der pH-Wert ist bis etwa zur Hälfte der Versuchszeit bei der Säule mit QS (S13) mit Werten von 10,5 bis 9,5 am höchsten, sinkt aber kontinuierlich. Auswaschungen von leicht löslichen Calciumverbindungen können hier eine Erklärung sein. Der Carbonatisierungsgrad des Betonbrechsandes hat ebenfalls einen Einfluss auf den pH-Wert. S8 mit BBSC + LVI weist im Ablauf einen niedrigeren pH-Wert von im Mittel 8,7 auf als S9 mit BBSN + LVI mit: 9,2 (vgl. Tabelle 3-3), da die Carbonate bei ihrer Auflösung als Säure-Base-Puffer wirken und somit den pH-Wert reduzieren. Während dies in den Batchversuchen zu einer niedrigeren Beladungskapazität des BBSC führte, lässt sich dieser Effekt innerhalb der kurzen Betriebszeit der Säulen nicht erkennen.

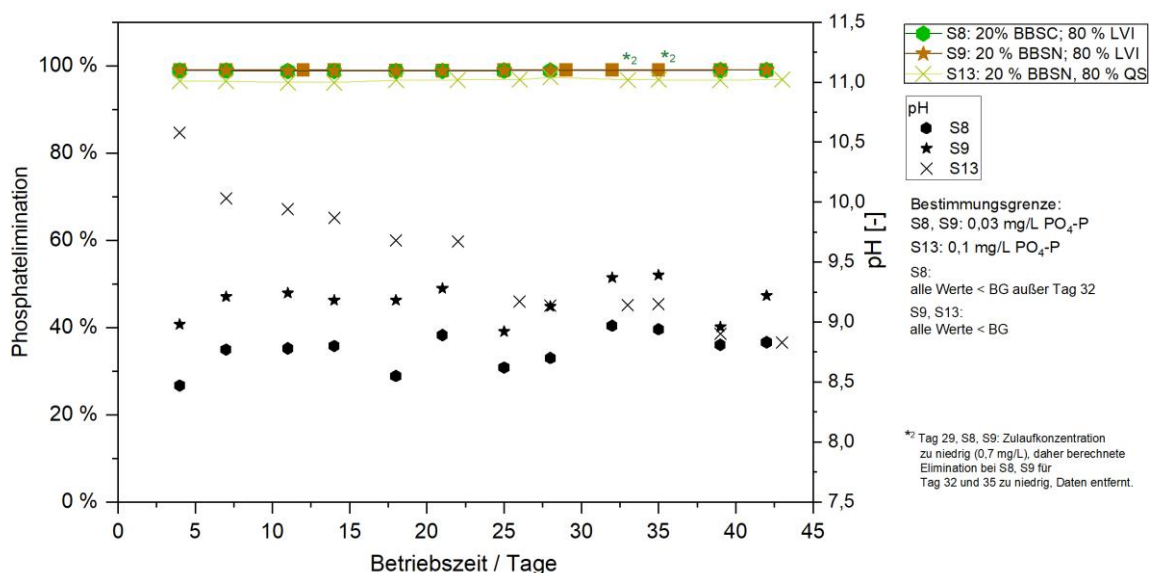


Abbildung 3-12: Phosphatelimination und Ablauf-pH in den Betonbrechsandsäulen S8 (20 % BBSC; 80 % LVI) S9 (20 % BBSN; 80 % LVI) und S13 (20 % BBS; 80 % QS). LV: Lavasand; QS: Quarzsand; BBSC: Betonbrechsand carbonisiert; BBSN: Betonbrechsand naturell; BBS: Betonbrechsand für die halbtechnischen Säulen. Werte unterhalb der BG werden mit 50 % BG dargestellt.

Die Mischung mit Blähsand (ExS) zeigt eine schlechtere Eliminationsleistung als die Referenzsäule S2. ExS wurde LVI zu 50 % mit der Korngröße 0,5-2 mm hinzugefügt. Durch die Veränderung des Mischungs-

verhältnisses verändert sich aber auch das Durchflussverhalten bzw. die Korngrößenverteilung. Das verändert die Aufenthaltszeit in der Säule und führt zu der schlechteren Performance.

3.3.2. Zwischenfazit Laborsäulenversuche

- Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass BBSN und HTG mit 20 % (m/m) Anteil in der Mischung mit QS bzw. LVI über die gesamte Versuchslaufzeit hinweg eine Eliminationsleistung von über 80 % aufweisen.
- Die Säule mit 20 % (m/m) HTG in LVI unterschreitet den maximal zulässigen pH-Wert von 8,5, was eine wichtige Voraussetzung für den realen Einsatz solcher Filter ist. Es zeigte sich außerdem, dass HTG in Kombination mit QS besser abschneidet als mit LVI.
- Es konnte über die kurze Laufzeit kein Unterschied zwischen runden und gebrochenen HTG im Säulenbetrieb festgestellt werden. Die Kornform der HTG scheint über diesen kurzen Versuchszeitraum keinen signifikanten Einfluss auf die Leistung des Filters.
- Von dem Verhalten der Referenzsäulen kann nicht direkt auf das Verhalten der Mischung geschlossen werden.

3.4. Halbtechnische Säulenversuche

3.4.1. Charakterisierung der Filtermaterialien

Die in den halbtechnischen Säulenversuchen eingesetzten Filtermaterialien QS, LVI, BBS und HTG 2024-11, wurden umfassend charakterisiert. Die physikalisch-bautechnischen Eigenschaften der Materialien sind in Tabelle 2-1 enthalten (grün markierte Zeilen). Die chemische Zusammensetzung der Filtermaterialien, einschließlich ihres Phosphatgehalts, ist in Tabelle 3-5 zusammengestellt.

Tabelle 3-5: Chemische Zusammensetzung (Massenanteile) der für die halbtechnischen Säulenversuche ausgewählten Filtermaterialien (Werte glühverlustfrei).

Bestandteil	Anteil in %(m/m)			
	Quarzsand 0,2-2 mm (QS)	Lavasand I 0,3-2 mm (LVI)	Betonbrechsand 0,5-2 mm (BBS)	Hydrothermalgranulat 0,5-2 mm (HTG 2024-11)
Glühverlust	0,18	7,65	6,25	18,08
SiO ₂	99,16	42,19	78,24	48,83
Al ₂ O ₃	0,09	13,68	5,27	9,95
Fe ₂ O ₃	0,17	11,20	1,69	3,07
TiO ₂	0,03	2,96	0,20	0,52
CaO	0,15	15,75	10,30	31,03
MgO	< 0,01	7,77	0,74	2,15
Na ₂ O	0,04	2,17	0,94	1,06
K ₂ O	0,01	2,60	1,48	2,09
SO ₃	< 0,01	0,17	0,53	0,97
P ₂ O ₅	0,03	0,63	0,11	0,20
als PO ₄ ³⁻	0,04	0,84	0,15	0,27
als P	0,01	0,27	0,05	0,09
Mn ₂ O ₃	< 0,01	0,24	0,043	0,104
Rest	0,32	0,64	0,46	0,03

Wie zu erwarten, besteht QS zu 99 % aus Siliciumdioxid in Form von Quarz (SiO₂). Die chemische Zusammensetzung von LVI ist typisch für Vulkangesteine aus der Eifel (Gluhak 2010). Mineralogisch besteht LVI überwiegend aus Schicht- und Kettensilikaten, wie Biotit (K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), Diopsid

(CaMgSi₂O₆) und Augit Ca(Mg,Fe)Si₂O₆), sowie dem Feldspat calciumreicher Plagioklas ((Na,Ca)(Al,Si)₄O₈). Olivin ((Mg,Fe)₂SiO₄), Magnetit (Fe₃O₄) und der Zeolith Chabasit-Ca (Ca₂Al₄Si₈O₂₄·12H₂O) treten als untergeordnete Phasen auf. Außerdem wird ein signifikanter Anteil an amorphen, vermutlich glasigen, Phasen identifiziert. Die Hauptmineralphasen des BBS sind Quarz (SiO₂), Calcit (CaCO₃), Portlandit (Ca(OH)₂) sowie Calcium-Aluminosilicat-Hydrate (C-A-S-H). Des Weiteren liegen amorphe C-S-H und C-A-S-H-Phasen vor. Die HTG zeigen qualitativ ähnliche Bestandteile mit Quarz (SiO₂), Calcit (CaCO₃) und C-A-S-H als kristalline Mineralphasen sowie amorphe C-S-H und C-A-S-H. Außerdem wird Tobermorit (Ca₅Si₆O₁₈·4H₂O), eine kristalline C-S-H-Phase, die typischerweise nach hydrothormaler Synthese von SiO₂- und CaO-haltigen Ausgangsstoffen auftritt, nachgewiesen.

Die Ergebnisse der umweltanalytischen Bewertung auf Grundlage der Ersatzbaustoffverordnung (2021; Geändert durch Art. 1 V v. 2023 I Nr. 186) sind in Tabelle 3-6 und Tabelle 3-7 enthalten. Messwerte, die die jeweiligen Grenzwerte überschreiten, sind dort fett hervorgehoben. Die Hydrothermalgranulate weisen in den Feststoffwerten geringfügig erhöhte Gehalte an Chrom (Cr) und Kupfer (Cu) auf. Beim Betonbrechsand wurde ein erhöhten Chromgehalt festgestellt. Die ermittelten Cr-Werte liegen jedoch in derselben Größenordnung wie jene der natürlichen Sande. Gemäß EBV sind bei solchen Grenzwertüberschreitungen Eluatuntersuchungen zwingend erforderlich. Die Eluatanalysen zeigen keine Auffälligkeiten. Beide Materialien können daher der günstigsten Einbauklasse RC-1 zugeordnet werden, wobei die erhöhte Leitfähigkeit kein Ausschlusskriterium darstellt. Auffällig ist zwar ein nicht grenzwertüberschreitender, jedoch vergleichsweise hoher Sulfatgehalt im-Eluat des HTG. Zur Vorbeugung zukünftiger Grenzwertüberschreitungen erscheint es sinnvoll, vorab den Sulfatgehalt des für die HTG-Herstellung eingesetzten Mauerwerkbruchs zu untersuchen, da insbesondere gipshaltige Bestandteile im Bauschutt erhöhte Sulfatgehalte verursachen können.

Tabelle 3-6: Ergebnisse der Umweltanalytik der für die halbtechnischen Säulenversuche ausgewählten Filtermaterialien nach EBV (2021), Feststoffwerte aus Königswasseraufschluss (TM: Trockenmasse, n.b.: nicht bestimmt).

		Überwachungs- werte RC-Baustoffe (EBV)	Quarzsand 0,2-2 mm (QS)	Lavasand I 0,3-2 mm (LVI)	Betonbrech- sand 0,5-2 mm (BBS)	Hydrothermal- granulat 0,5-2mm (HTG 2024-11)
Cadmium (Cd)	mg/kg TM	2	< 0,01	0,83	0,22	1,27
Chrom (Cr)	mg/kg TM	120	281,4	165,25	167,67	142,73
Kupfer (Cu)	mg/kg TM	80	5,98	82,60	47,24	324,37
Nickel (Ni)	mg/kg TM	100	0,39	83,45	17,82	51,26
Blei (Pb)	mg/kg TM	140	< 0,01	< 0,01	21,65	112,23
Zink (Zn)	mg/kg TM	300	3,46	79,82	76,43	275,44
Arsen (As)	mg/kg TM	40	< 0,01	< 0,01	3,47	3,34
Thallium (Tl)	mg/kg TM	2	< 0,01	< 0,01	n.b.	n.b.

Tabelle 3-7: Ergebnisse der Umweltanalytik der für die halbtechnischen Säulenversuche ausgewählten Filtermaterialien nach EBV(2021); Eluatwerte aus Schütteluat mit Feststoff/Wasser = 1 kg/2 L

Bestandteil	Einheit	Obergrenze EBV			Quarzsand 0,2-2 mm (QS)	Lavasand I 0,3-2 mm (LVI)	Betonbrech- sand 0,5-2 mm (BBS)	Hydrother- mal-granulat 0,5-2mm (HTG 2024- 11)
		RC-1	RC-2	RC-3				
Chrom, gesamt (Cr _{ges})	µg/L	150	440	900	< 0,01	11,1	11,9	24,2
Kupfer (Cu)	µg/L	110	250	500	< 0,01	11,7	16,6	6,9
Vanadium (V)	µg/L	120	700	1350	< 0,01	< 0,01	8,9	< 0,01
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	mg/L	600	1000	3500	0,7	1,9	15,2	482,2
pH-Wert	--	6-13	6-13	6-13	7,6	8,7	12,6	11,3
Leitfähigkeit	µS/cm	2500	3200	10000	34	281	6880	3575

3.4.2. Phosphorelimination

Die Zulauf- und Ablaufkonzentrationen der vier verschiedenen Bodenfiltersäulen sind über die Betriebszeit von 240 Tagen in Abbildung 3-13 dargestellt.

Die Säulenversuche starteten mit einer hydraulischen Beschickungsrate von 300 L/m²/d und vier Schwallberschickungen (< 1 Minute) pro Tag. In der ersten Phase lagen die Ablaufwerte der Säulen unter 0,1 mg/L abgesehen von der ersten Probenahme kurz nach Inbetriebnahme, was durch anfängliches Leaching aus dem Material verursacht sein kann. Nach gut 40 Tagen wurde mit Start der Phase II die Beschickung verdoppelt. Die Phosphorkonzentration stieg im Ablauf bei allen Materialien stetig an und erreichte an Tag 87 je nach Material zwischen 0,24 mg/L (HS2) und 0,7 mg/L (HS4). Da gemäß den Ergebnissen der Beladungsexperimente ein beginnender Filterdurchbruch nicht zu erwarten war, wurde die Beschickungsmenge wieder reduziert (Phase III). In Abbildung 3-13 ist zu erkennen, dass danach die Ablaufwerte von HS2 bis Tag 147 zunächst wieder leicht sanken und sich bei ca. 0,2 mg/L stabilisierten; bei den anderen Säulen stabilisierten sich die Werte zunächst auf einem höheren Niveau bevor sie über die restliche Versuchszeit steigen. Die Ablaufwerte erreichen in keinem Fall wieder die anfänglich niedrigen Ablaufkonzentrationen der Phase I. Die teilweise Stabilisierung der Ablaufwerte in Phase III belegt jedoch, dass es sich in Phase II nicht um einen beginnenden Filterdurchbruch handelt, sondern dass Kontaktzeit einen großen Einfluss hat. Ursachen können außerdem Störungen des Filterbettauflbaus sein, die Kurzschlussströmungen erzeugen oder dass durch die erhöhte tägliche Fracht die Eliminationskapazität der Materialien verringert wurde, indem die kleinen besonders reaktiven Kristallisationskeime der Zusatzmaterialien entweder ausgewaschen wurden oder abreagiert sind.

Durch Hydraulikversuche (Kap. 3.4.3) zeigte sich, dass das Ablaufvolumen der Säulen ungleichmäßig über die sechs Stunden zwischen zwei Beschickungen verteilt ist und in den ersten dreißig Minuten von sechs Stunden einer Beschickungsperiode bereits 80 % des Beschickungsvolumens die Säule verlasen. Um die Kontaktzeit zu erhöhen, wurde zunächst ein Ablaufhahn als Drossel (Phase IV) und dann ein Magnetventil (Phase V) installiert, um die Säule periodisch einzustauen. Die Phosphatablaufkonzentrationen aller Säulen sanken in den ersten zwei Wochen der Phase V um ca. 0,1-0,2 mg/L ab (Abbildung 3-13). Nach drei Wochen stieg die Konzentration bei allen Säulen wieder kontinuierlich bis zum Ende des Betriebs der halbtechnischen Säulenversuche (240 Tage) an. Dabei fiel auf, dass sich die P-Konzentrationen im Ablauf in Phase V gegenläufig zu der Zulauftemperatur verhalten. Vor allem bei den Säulen mit BBS erkennt man stärkere Spitzen in der Ablaufkonzentration bei Temperaturspitzen. Mittels statistischer Methoden wurde der Zusammenhang zwischen Temperatur und Elimination (vgl. Abbildung 3-13) untersucht, um den Einfluss der Temperatur auf die Eliminationsleistung zu bewerten. Die Auswertung zeigte, dass bei den Säulen HS3 und HS4 ein statistisch signifikanter Zusammenhang zwischen

einer Veränderung in der Temperatur und einer Veränderung der Phosphatelimination besteht (Fehlerwahrscheinlichkeit 5 %).

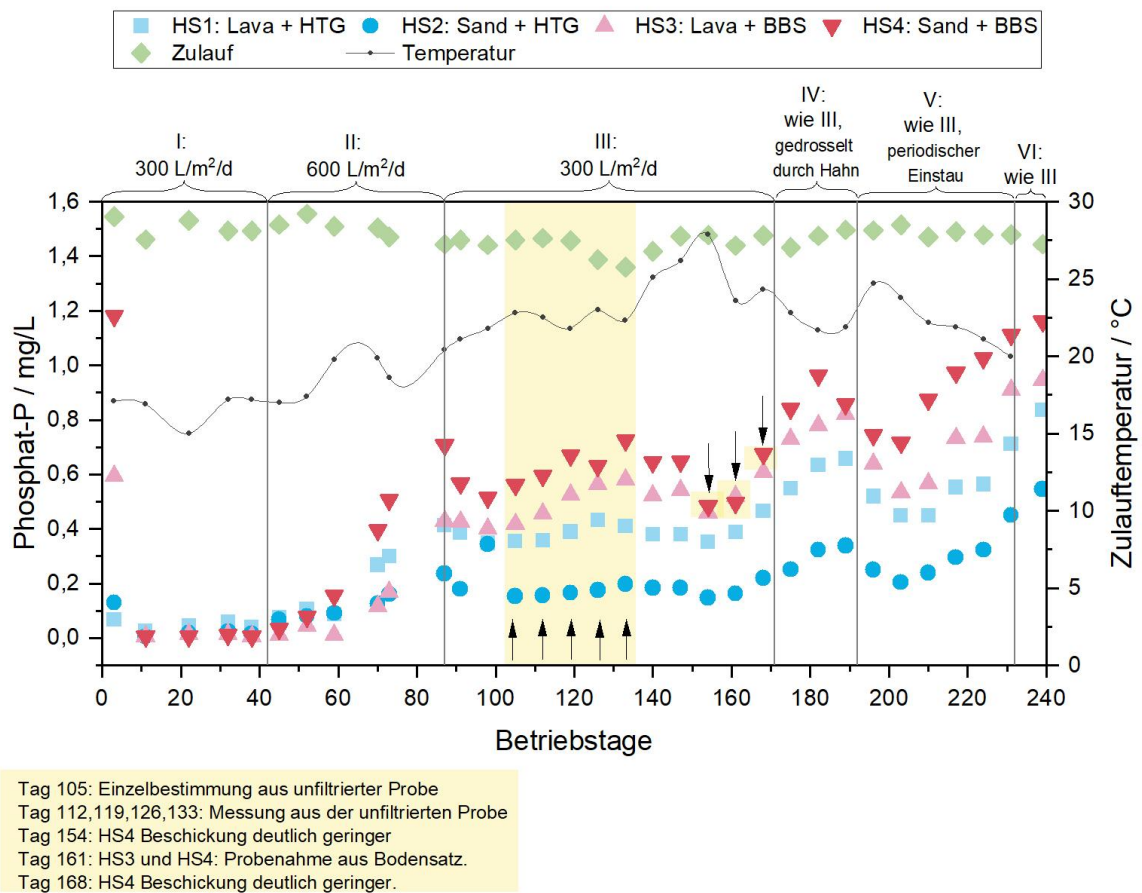


Abbildung 3-13: Phosphatkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Säulen über die Betriebszeit der halbtechnischen Versuche.

Ab der Mitte von Phase II weist die Säule HS4 mit dem Zusatzmaterial BBS eine schlechtere Eliminationsleistung auf als die anderen Säulen. Die Phasen III bis V verdeutlichen, dass mit den HTG geringere Ablaufwerte erzielt werden als mit BBS, wobei die Mischung QS und HTG in HS2 dauerhaft die niedrigsten Ablaufwerte aufweist. Dieses Verhalten zeigte sich auch bereits in den Laborsäulenversuchen (Kap. 3.3.1). In den Ansätzen mit BBS werden die vergleichsweise besseren Ablaufwerte dagegen LV (HS3) gegenüber QS und BBS (HS4) erreicht. Dies belegt, dass die Interaktion zwischen Basismaterial und Zusatzmaterial bedeutsam ist und nicht von den Leistungen der einzelnen Materialien auf die Mischung geschlossen werden kann.

3.4.3. Hydraulische Untersuchungen

Während Phase III (Oberflächenbeschickung 300 L/m²/d) wurden Hydraulikversuche zur detaillierten Untersuchung zum Volumenabfluss nach der Beschickung durchgeführt, um mehr über die Aufenthaltszeit des Wassers bei der Schwallbeschickung zu erfahren. Dabei wurde unter anderem der pH-Wert zu einzelnen Zeitpunkten über eine Beschickungsperiode (Phase zwischen zwei Beschickungen) hinweg gemessen. Da in Phase III vier Beschickungen täglich erfolgten, betrug der Zeitraum zwischen zwei Schwallbeschickungen sechs Stunden. Die Ergebnisse der Volumenmessung der Hydraulikversuche sind in Abbildung 3-14 abgebildet.

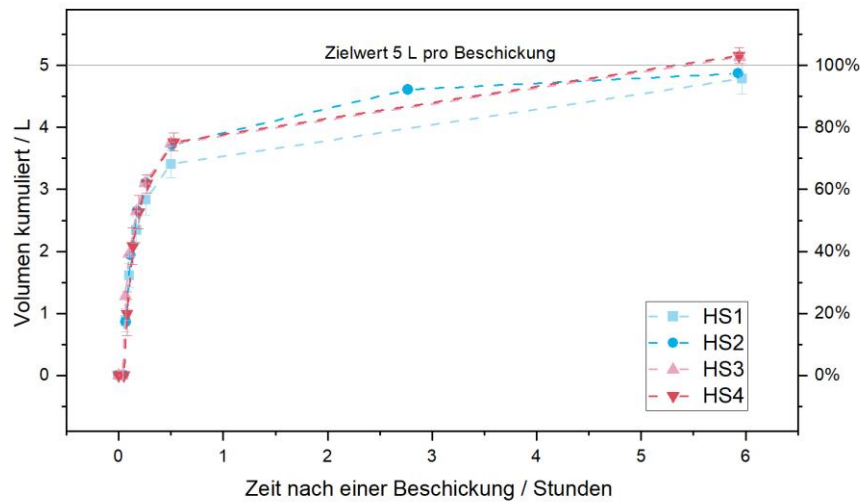


Abbildung 3-14: Ergebnis der Hydraulikversuche an den halbtechnischen Säulen. Angabe des Mittelwerts aus zwei Bestimmungen.

Der Ablauf beginnt ca. 2 bis 3 Minuten nach Beschickung, bevor dann 30 Minuten nach der Beschickung bei allen Säulen etwa 70-80 % des Beschickungsvolumens die Säule verlassen hat. Um zu klären, ob es sich hierbei um das aufgegebenes Wasser oder das Kapillarwasser der vorherigen Beschickung handelt, wurden am Ende der gesamten Versucheslaufzeit Tracerversuche in den Säulen HS2 und HS4 durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.4). Der Hydraulikversuch in Phase III zeigte, dass sich der pH-Wert des Ablaufes in allen Säulen stets über 8,5 liegt, je nach Säule um 0,3 (HS1, HS3, HS7) bis 0,6 pH-Einheiten (HS2) schwankt (s. Tabelle 3-8) über die Zeit verändert. Wie in Abbildung 3-15 zu erkennen, schwankt der pH-Wert der Säule HS2 besonders stark und ist über den gesamten Zeitraum am höchsten, gleichzeitig weist die Säule die höchste Eliminationsleistung auf.

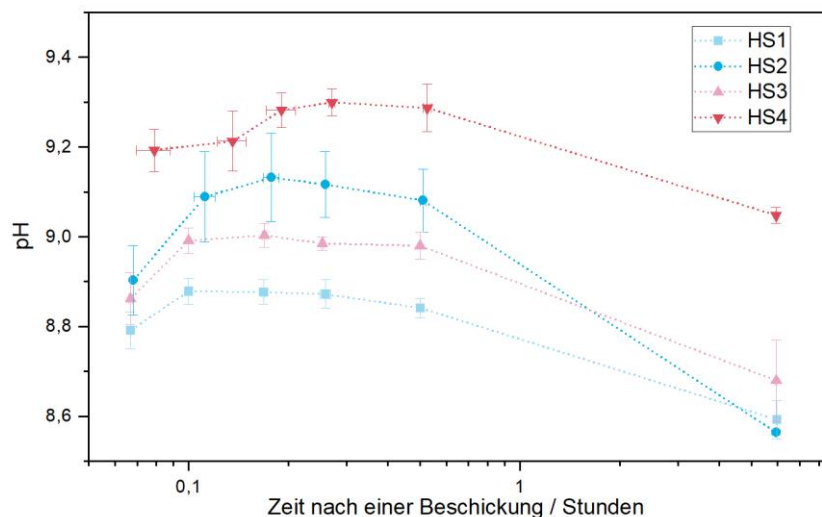


Abbildung 3-15: pH-Wert des Ablaufs der Säulen in den Hydraulikversuchen an den halbtechnischen Säulen über eine Beschickungsperiode von sechs Stunden. Angabe des Mittelwerts aus zwei Bestimmungen je aufgefangenen Volumen.

Ein Grund für die geringere Schwankung des pH-Werts bei der HTG-Säule HS1 (Säule mit LVI und HTG) gegenüber HS2 (Säule mit QS und HTG) kann der natürliche Zeolithgehalt des Lavasands sein, der eine stärkere Pufferwirkung besitzt als QS. Für die Phosphatelimination ist jedoch der pH-Wert ausschlaggebend, weshalb die Kombination mit QS in der Materialkombination mit HTG derjenigen mit LVI überlegen

ist (vgl. Kap. 3.4.2). Bei den BBS-Säulen HS3 und HS4 ist der Unterschied zwischen den beiden im Mittel gleich.

Tabelle 3-8: Gemittelter pH-Wert des Säulenablaufes über die Zeit (volumenbezogen), maximaler gemittelter pH-Wert, minimaler gemittelter pH-Wert während der Hydraulikversuche, berechnet aus je zwei Werten bei den halbtechnischen Säulenversuchen.

	HS1	HS2	HS3	HS4
Mittelwert, bezogen aufs Volumen	8,8	8,9	8,9	9,2
Max pH	8,9	9,1	9,0	9,3
Min pH	8,6	8,6	8,7	9,0
Differenz	0,3	0,6	0,3	0,3

Die Ergebnisse der Hydraulikversuche zeigen, dass das Abwasser die Säule sehr schnell verlässt, was auf die fehlende Feinfraktion zurückgeführt werden kann. Um die Aufenthaltszeit in den Säulen zu verlängern, wurde in Phase IV ein Wasserhahn als Drossel installiert. Dies verzögerte den Ablauf nur innerhalb der ersten halben Stunde etwas (Abfluss von ca. 60-70% in der ersten halben Stunde), danach nahm die Ablaufkurve den gleichen Verlauf (vgl. Abbildung in Anhang K). Aus diesem Grund wurden für Phase V Magnetventile an den Abläufen installiert (vgl. Kap. 2.5.1). Diese sorgten dafür, dass sich das Wasser in der Säule über zwei Beschickungen aufstauen und die Kontaktzeit somit deutlich erhöht wurde (vgl. Anhang K).

3.4.4. Tracerversuch

Im Tracerversuch mit NaCl-Lösung wurden die Säulen HS2 als „beste“ und HS4 als „schlechteste“ Säule untersucht. Für die Berechnung der Chloridfracht wurde der Volumenverlauf aus den untersuchten Hydraulikversuchen (vgl. Kapitel 3.4.3) modelliert und als Funktion der Zeit nach der Beschickung ausgegeben. Wie in Abbildung 3-16 zu erkennen ist, wird Chlorid in beiden Säulen bei der ersten Beschickungsperiode zu ca. 10 % ausgetragen. Bei der nächsten regulären Beschickungsperiode nach sechs Stunden werden weitere 50 % des Chlorids ausgetragen. Die 80-Prozent-Marke wird bei den beiden Säulen bereits in der dritten Beschickungsperiode erreicht, wobei sich die Zeitpunkte mit 14 Stunden für HS4 und 17,4 Stunden für HS2 leicht unterscheiden (interpoliert berechnet). Der Tracerversuch zeigt, dass nicht das komplette Wasser einer Beschickung die Säule verlässt, sondern sich mit Porenwasser vermischt und dann erst mit den nächsten zwei Beschickungen zu 80 % die Säule verlässt. Da sich aber bereits mit der ersten Beschickung ein Anstieg der Chloridkonzentration zeigt, passiert ein Teil des Wassers bereits nach der ersten Beschickung die Säule bis zum Ablauf.

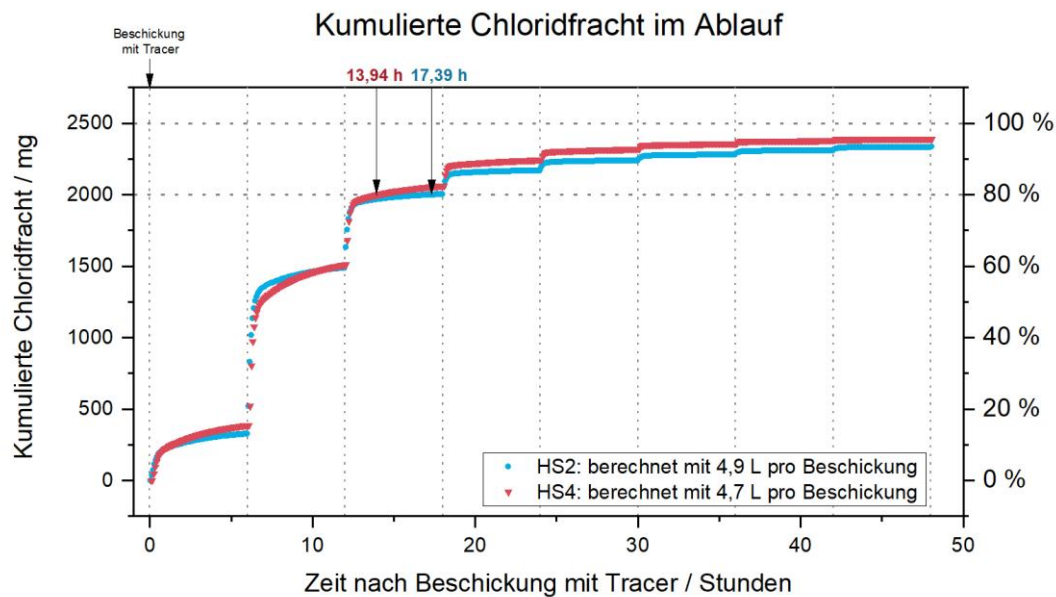


Abbildung 3-16: Kumulierte Chloridfracht im Ablauf nach Beginn des Tracerversuchs ($t=0$) über die Zeit in den halbtechnischen Säule HS2 (QS + HTG) und HS4 (QS+BBS).

3.4.5. Elimination gelöster organischer Stoffe

Als Maß für die Reduktion von organischen Stoffen wurde die Veränderung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei 254 nm und 351 nm bestimmt. Der Verlauf ist in Abbildung 3-17 dargestellt und verdeutlicht, dass die SAK-Reduktion für beide untersuchten Wellenlängenbereiche ähnlich ist. Es zeigt sich, dass außer in HS4 (QS+BBS) gelöste organische Stoffe in geringem Umfang entfernt werden, wobei die SAK-Reduktion in den meisten Fällen deutlich unter 30 % und im Mittel bei 9 % bis 14 % liegt (siehe Tabelle 3-8). In HS4 nimmt der SAK entweder nur geringfügig (i.d.R. unter 10 %, im Mittel für SAK_{254nm} mit 3 %) ab oder steigt an vielen Messtagen um bis zu 20 % (im Mittel für SAK_{351nm} um 2 %) an, was ein Auswaschen organischer Verbindungen anzeigt.

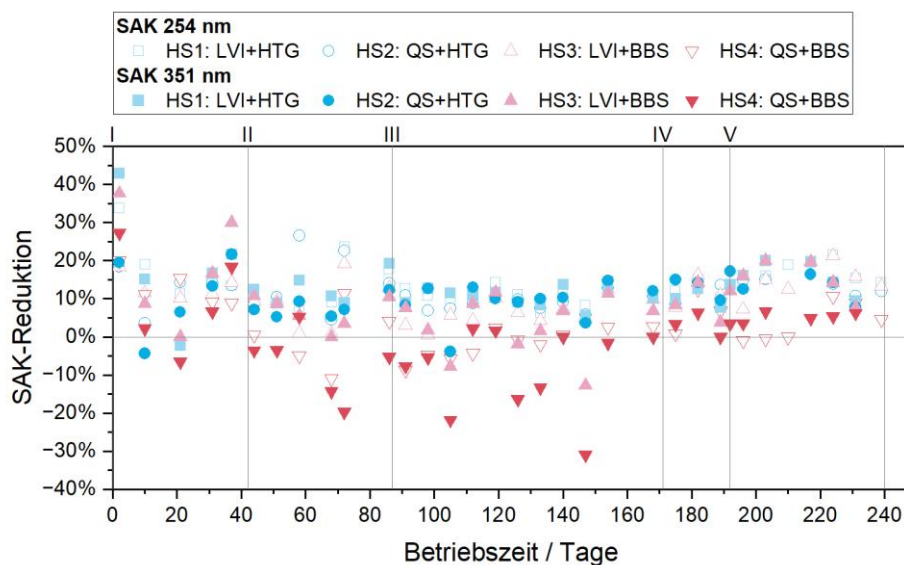


Abbildung 3-17: SAK-Elimination über die Betriebszeit der halbtechnischen Säulen zwischen Zu- und Ablauf. SAK: Spektraler Absorptionskoeffizient.

Wie in Tabelle 3-9 ersichtlich, ändern sich die Werte über die Versuchsphasen. In Phase I vermindern noch alle Säulen mit über 10 %. Der SAK_{351nm} wird in dieser Phase in den LVI-Säulen (HS1 und HS3) mit

19 % deutlich besser reduziert als in den QS-Säulen (HS2 und HS4) mit 11% bzw. 10%. Durch die erhöhte Beschickung in Phase II sinkt die Reduktionsleistung von HS4 sehr stark und es ergibt sich sogar eine Zunahme des SAK (negative Reduktion). Auch die Wiederherstellung des ursprünglichen Beschickungsregimes führte zu keinen nennenswerten Verbesserungen. In Phase IV mit gedrosseltem Ablauf verbessert sich die Eliminationsleistung in allen Säulen leicht, auf Mittelwerte beim SAK_{254nm} zwischen 3% und 13% (7% und 12% beim SAK_{254nm}). Bemerkenswert ist, dass in HS4 nach einer Zunahme des SAK in Phase III dieser in Phase IV wieder abnimmt.

Tabelle 3-9: Mittelwerte, Median und Standardabweichung der SAK-Reduktion zwischen Zu- und Ablauf der Säule bei 254 nm und 351 nm.

	SAK _{254nm}				SAK _{351nm}			
	HS1	HS2	HS3	HS4	HS1	HS2	HS3	HS4
Mittelwert	14%	12%	10%	3%	13%	10%	9%	-2%
Median	13%	11%	10%	1%	13%	10%	9%	0%
Standardabweichung	5%	5%	5%	7%	7%	6%	10%	11%
Anzahl	31	30	31	31	31	30	31	31
Mittelwert Phase 1 n=5	19%	13%	13%	13%	19%	11%	19%	10%
Mittelwert Phase 2 n=6	13%	14%	9%	-1%	13%	8%	7%	-7%
Mittelwert Phase 3 n=12	11%	9%	6%	-2%	11%	9%	3%	-8%
Mittelwert Phase 4 n=3	12%	12%	12%	7%	10%	13%	9%	3%
Mittelwert Phase 5 n=6	17%	13% (n=5)	14%	4%	16%	14% (n=5)	15%	5%

Da der Bodenfilter mit gereinigtem Abwasser aus der biologischen Stufe beschickt wurde, liegen kaum noch abbaubare organische Kohlenstoffverbindungen vor. Untersuchungen von Stäheli et al. (2024) haben gezeigt, dass für bereits biologisch gereinigtes und ozoniertes Abwasser die Abnahme des SAK_{254nm} bzw. SAK_{351nm} mit der Entfernung von organischen Spurenstoffen korrelieren kann. Eine Eliminationsleistung von 80 % für zwölf in der Schweiz ausgewählte Spurenstoffe (nur in der nachgeschalteten Stufe) wird bei einer SAK-Reduktion von ca. 30 bis 40 % erzielt. Diese Größenordnung wird mit keinem der hier verwendeten Materialien erreicht.

3.4.6. Verhalten weiterer Parameter

Im Projekt wurden weitere Parameter im Rahmen der halbtechnischen Säulenversuche untersucht, die, wichtig für das Prozessverständnis sind. Hierunter fallen Messungen der Calcium- und TIC-Konzentration, Analysen zu gelösten Aluminium-, Eisen- und Sulfatkonzentrationen, sowie CSB-Bestimmungen (homogenisiert).

Bei den Calciumkonzentrationen (vgl. Abbildung 3-18) lässt sich über die Zeit beobachten, dass in der ersten Phase die HTG-Säulen HS1 und HS2 im Ablauf niedrigere Konzentrationen aufweisen als der Zulauf, während die Betonbrechsandsäulen zunächst höhere Konzentrationen zeigen, die sich aber kontinuierlich reduzieren. Vor allem HS4 weist zu Beginn der Versuche noch viele gelöste Calcium (Ca)-Ionen im Ablauf der Säule auf, die Konzentration sinkt aber innerhalb von 40 bis 50 Tagen stark in Richtung des Konzentrationsniveaus der anderen Säulen ab. In Phase II liegen die Ca-Ablaufkonzentrationen näher zusammen, weiterhin haben die BBS-Säulen aber höhere Konzentrationen als die HTG-Säulen. Bis zu Phase IV liegt die Ca-Konzentration von HS2 in den meisten Fällen unter der Ca-Zulaufkonzentration, danach Ab Phase IV schwanken die Werte und liegen entweder im gleichen Konzentrationsbereich oder über der Zulaufkonzentration. Die Reihenfolge der Säulen bei den Ca-Konzentrationen entspricht ab

Mitte der Phase II bis Phase IV der der Phosphatkonzentrationen (vgl. Abbildung 3-13) mit HS4 mit den höchsten und HS2 mit den niedrigsten Konzentrationen.

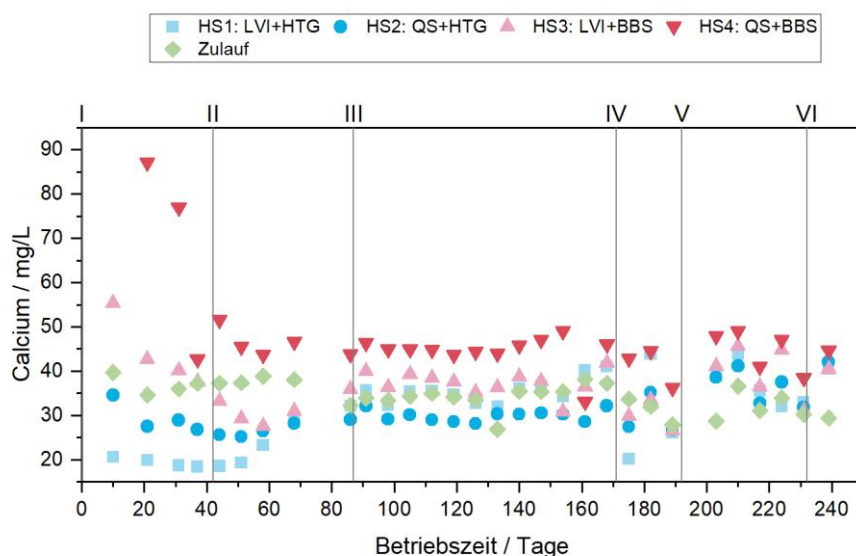


Abbildung 3-18: Calciumkonzentration im Ablauf der Säulen und im Zulauf. über die Betriebszeit der halbtechnischen Säulenversuche. LVI: Lavasand I, HTG: Hydrothermalgranulat; QS: Quarzsand; BBS: Betonbrechsand.

Die TIC-Konzentrationen der Abläufe aller Säulen liegen in Phase I deutlich unter denen im Zulauf, steigen dann aber in den Säulen HS1, HS3 und HS4 bis zum Ende der Phase II fast bis auf die Ausgangskonzentration im Zulauf an und bleiben bis zum Ende der Versuche in ähnlicher Größenordnung (Abbildung 3-19). Nur im Ablauf von HS2 liegen die Konzentrationen während Phase III unter den anderen Säulenabläufen und dem Zulauf, bis diese sich in Phase V auch an die Zulaufkonzentrationen anpassen. Auch bei TIC hat HS2 als in der Phosphatelimination am besten abschneidende Säule die niedrigsten Konzentrationen.

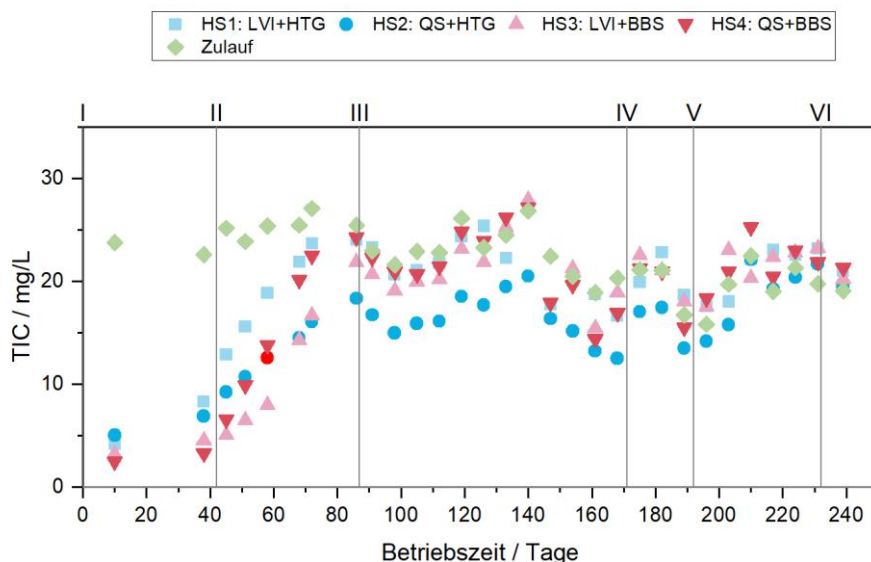


Abbildung 3-19: TIC-Konzentration im Ablauf der Säulen und im Zulauf. über die Betriebszeit der halbtechnischen Säulenversuche. LVI: Lavasand I, HTG: Hydrothermalgranulat; QS: Quarzsand; BBS: Betonbrechsand.

Die Parameter Aluminium, Eisen, Sulfat und CSB wurden als Kontrollparameter in unregelmäßigen Abständen mitbestimmt.

Bei Aluminium (Anhang L) zeigt sich über den Versuchsverlauf, dass die Werte alle höher als der Zulauf, aber ebenfalls relativ gering sind. Während die freien Aluminiumkonzentrationen bei den HTG-Säulen HS1 und HS2 relativ konstant bei im Mittel 0,08 mg/L bzw. 0,19 mg/L (n=4) lagen, zeigen die BBS-Säulen HS3 und HS4 einen abfallenden Trend von ca. 0,3 mg/L (HS3) bzw. 1,1 mg/L (HS4) auf Werte kleiner 0,03 mg/L. Gelöstes Eisen spielt in keiner der Säulen eine Rolle mit Ablaufwerten kleiner 0,1 mg/L, und zumeist kleiner BG von 0,01 mg/L (siehe Anhang M). Die Sulfat-Ablaufkonzentration (Anhang N) erhöht sich zunächst bei allen Säulen relativ zur Zulaufkonzentration, das Auswaschen reduziert sich aber bis Tag 68 bei allen Säulen. Vor allem HS2 und HS3 zeigen nur noch leicht erhöhte Sulfatkonzentration. Die CSB-Konzentration der Säulen liegt im Mittel (n=5) zwischen 11,5 ± 0,8 mg/L (HS1) bis 12,4 ± 1,5 mg/L (HS4). Bis auf einen Wert erreichen die QS-Säulen ca. 20 % Elimination und die LV-Säulen ca. 30 % Elimination. Die Werte befinden sich in Anhang O.

3.4.7. Untersuchung der Bodenfiltermaterialien nach der Nutzung

Die Bodenfiltermaterialien wurden nach der Nutzung aus drei unterschiedlichen Höhen (oben ca. 90 cm, Mitte ca. 60 cm, unten ca. 40 cm, vgl. Abbildung 3-20) aus den Säulen entnommen. An den Proben wurden die BET-Oberfläche und die Korngrößenverteilung bestimmt.

Über den Höhenverlauf waren deutliche Unterschiede zwischen den Materialschichten erkennbar (vgl. Tabelle 3-10). Vor allem bei den zwei QS-Säulen HS2 und HS4 findet man eine deutliche Zunahme der BET-Oberfläche in allen Schichten im Vergleich zum frischen Material. Dies ist als Zunahme der Oberflächenrauigkeit zu bewerten – entweder durch zusätzliche feste Ablagerungen z. B. präzipitierte, amorphe oder kristalline Phasen oder Partikelcluster) oder die An- oder Auflösung von Partikeln an der Oberfläche. Bei HS2 ist dieser Effekt stärker im oberen und mittleren Teil der Säule ausgeprägt, während dies bei HS4 am stärksten im unteren Teil der Säule zu beobachten ist.

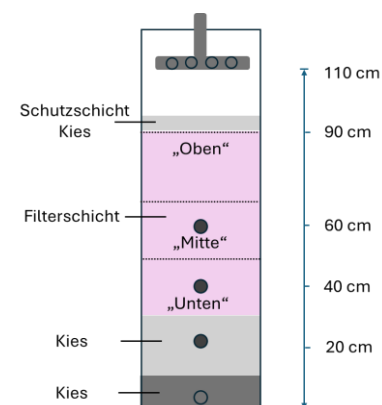


Abbildung 3-20: Einteilung der Säule für die Probenentnahme für die Analyse.

Tabelle 3-10: Übersicht über die BET-Oberflächen der verschiedenen Schichten der vier Säulen HS1: LVI + HTG; HS2: QS+ HTG; HS3: LVI+BBS; HS4: QS+BBS nach Abschluss der halbertechnischen Versuche im Vergleich zum frischen Material

		Spez. BET-Oberfläche in m ² /g			
Entnahme-		HS1	HS2	HS3	HS4
stelle					
frisch		22,1	2,0	24,4	0,7
oben		19,6	5,0	23,6	1,9
mitte		20,0	5,9	21,1	2,4
unten		28,0	3,8	22,3	3,6

Auffällig war bei der Betrachtung der BET-Oberflächen auch, dass die Oberflächen des frischen Materials von HS1 kleiner als die von HS3 sind, obwohl in HS1 die porösen HTG verbaut sind. Möglich ist, dass der lehmige Anteil des LVI beim Mischen der zwei Materialien in die Poren gelangt war, und somit die BET-Oberfläche reduziert. Tonminerale können negativ geladen sein, und somit an Calcium binden (Hilberg 2022).

Die charakteristischen Kennwerte d_{10} , d_{50} und d_{90} der Partikelgrößenverteilung (Tabelle 3-11) zeigen, dass bei HS1, HS2 und HS4 das Ursprungsmaterial feiner ist als das Material in der Säule nach der Betriebszeit. Das spricht dafür, dass im Verlauf der Nutzung entweder feine Partikel ausgetragen werden oder sich daraus durch Abscheidung von Präzipitaten größere Agglomerate bilden. In den Säulen HS1 und HS2 befinden sich unten mehr kleinere Partikel als oben, während sich in HS3 unten größere

Partikel befinden. Nur bei HS3 ist das Ursprungsmaterial leicht gröber als in der Säule und über die Säulenhöhe gibt es kaum eine Veränderung der Partikelgröße.

Tabelle 3-11: Charakteristische Kenngrößen aus der Partikelgrößenverteilung des frischen Materials und der verwendeten Materialien aus verschiedenen Höhen der Säulen (HS1: oben links; HS2: oben rechts; HS3: unten links, HS4: unten rechts) nach der Betriebszeit. $d(0,1)$ entspricht der Partikelgröße, unter der 10 % der Partikel liegen, $d(0,5)$ ist der Median (50 % der Partikel sind kleiner), und $d(0,9)$ ist die Größe, unter der 90 % der Partikel liegen.

HS1- Kenngrößen in μm				HS2 - Kenngrößen in μm			
Entnahme- stelle	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Entnahme- stelle	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$
frisch	249	713	1377	frisch	512	879	1464
oben	436	855	1480	oben	595	993	1531
mitte	404	812	1431	mitte	560	948	1524
unten	389	808	1444	unten	529	900	1474
HS3 - Kenngrößen in μm				HS4 - Kenngrößen in μm			
Entnahme- stelle	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Entnahme- stelle	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$
frisch	545	938	1513	frisch	520	835	1351
oben	493	901	1510	oben	552	914	1470
mitte	476	901	1510	mitte	588	960	1503
unten	505	910	1488	unten	612	1009	1555

3.4.8. Zwischenfazit Halbtechnische Säulenversuche

- Die Säulenmischung HS2 mit QS und HTG zeigt durchweg die besten Ergebnisse.
- Nach Phase I mit sehr niedrigen $\text{PO}_4\text{-P}$ -Ablaufkonzentrationen $< 0,1 \text{ mg/L}$, führt die Verdopplung der HLR auf $600 \text{ L/m}^2/\text{d}$ in einem Zeitraum von 45 Tagen zu einem Abfall der Reinigungsleistung von über 90 % auf Werte zwischen 51 % (HS4) und 84 % (HS2), die sich auch nach Reduzierung auf $300 \text{ L/m}^2/\text{d}$ nicht mehr vollständig erholen.
- Eine Erhöhung der Aufenthaltszeit durch periodischen Einstau der Säule führte nur kurzfristig zu einer Verbesserung der Ablaufwerte.
- Die P- Elimination wird im für Abwasser üblichen Temperaturbereich von der Temperatur beeinflusst.
- Das aufgegebene Wasser passiert die Säule bereits in der gleichen Beschickungsperiode zu etwa 10 %, weitere 50-60 % werden in der nächsten Beschickungsperiode ausgetragen.
- Es konnten keine umweltschädlichen Konzentrationen an Aluminium oder Sulfat nachgewiesen werden.
- Bei HS1, HS2 und HS4 konnte gezeigt werden, dass im Verlauf der Nutzung entweder feine Partikel ausgetragen werden oder sich daraus durch Abscheidung von Präzipitaten größere Agglomerate bilden.
- Vor allem bei HS4 kann man eine starke Erhöhung der Oberflächenrauigkeit über das Höhenprofil der Säule von oben nach unten erkennen, was für vermehrte Ablagerungen im unteren Bereich spricht.

3.5. Anforderungen an Bodenfiltermaterialien zur P-Elimination

Die Anforderungen an Bodenfiltermaterialien hängen wesentlich von der Zusammensetzung des zu behandelnden Abwassers (z. B. Zulauf der Kläranlage oder weitergehende Behandlung von biologisch gereinigtem Abwasser) und den Anforderungen an die Reinigungsleistung bzw. dem angestrebten Behandlungsziel ab.

Im Projekt wurden zwei Lavasande für die weitergehende Behandlung biologisch gereinigten Abwassers verglichen, von denen LVII aus Restbeständen einer inzwischen geschlossenen Abbaugrube kam. Dieser wies mit $55 \text{ m}^2/\text{g}$ eine deutlich höhere BET-Oberfläche auf als LVI mit $39 \text{ m}^2/\text{g}$ und zeigte in den Kontaktzeitversuchen eine fast doppelt so hohe Adsorptionskapazität. Bezogen auf die spezifische Oberfläche korreliert die Adsorptionskapazität am besten mit dem Wert der „external surface area“ - also dem Anteil der spezifischen Oberfläche, der durch die Mesoporen (Porenweite $2 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$) erzeugt wird und damit außerhalb der Mikroporen (Porenweite $< 2 \text{ nm}$) liegt. Bestimmt wird dieser Wert durch Subtraktion der BET-Oberfläche mit dem mittels t-Plot-Methode ermittelten Wert der Mikroporenoberfläche. Während bei LVII die gesamte gemessene spezifische Oberfläche dem Bereich der Mesoporen zuzuordnen ist, liegen bei LVI nur ca. $22 \text{ m}^2/\text{g}$ (entsprechend 44 %) in diesem Bereich.

Die übrigen in den Adsorptionsisothermen untersuchten Materialien (PBB; KSS; HTG, BBS) binden Phosphat hauptsächlich chemisorbierend (vgl. Adsorptionsisothermen, Kap. 3.2.2), vermutlich aufgrund des pH-Wertes hauptsächlich durch die Ausbildung von Calcium- und ggf. auch Aluminiumphasen, sowie durch Fällung in der Lösung. Hierbei scheint die spezifische Oberfläche keinen maßgeblichen Einfluss auf die Adsorptionskapazität zu haben. So ist BBS mit einer spezifischen Oberfläche von $4\text{-}5 \text{ m}^2/\text{g}$ weniger porös, hat aber eine bessere Adsorptionskapazität als Porenbetonbruch mit einem Wert von ca. $40 \text{ m}^2/\text{g}$ oder HTG mit $24 \text{ m}^2/\text{g}$. Auch der Vergleich der runden und gebrochenen HTG zeigte keinen wesentlichen Unterschied trotz der stark unterschiedlichen BET-Oberflächen. Bei diesen Materialien sind die Zusammensetzung der Materialien und der pH-Wert, der sich bei Kontakt mit Wasser einstellt, deutlich entscheidender für die im Batch untersuchte Adsorptionskapazität. Dennoch zeigt sich, dass Säulen mit dem künstlich hergestellten HTG im längeren Betrieb, bessere Leistungen erzielen als Säulen mit BBS. Ob dies an der Porosität oder an der chemischen Zusammensetzung der beiden Materialien liegt, ist nicht abschließend geklärt.

Neben der zentralen Funktion, Phosphat zu eliminieren, müssen die eingesetzten Materialien grundlegende regulatorische Vorgaben erfüllen, insbesondere im Hinblick auf die Einhaltung von Ablauf-pH-Werten unterhalb von 8,5. In diesem Zusammenhang zeigte sich, dass HTG vermutlich aufgrund der geringeren Löslichkeit der C-S-H-Phasen weniger OH^- -Ionen freisetzt als beispielsweise Betonbrechsande, die noch leichter lösliches Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) enthalten. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass hydrothermal gehärtete Materialien für den Bodenfiltereinsatz besser geeignet sind als Produkte der Zementhydratation.

Der pH-Wert des Ablaufs kann darüber hinaus durch die Auslegung der Filtersäule beeinflusst werden. Dabei ist insbesondere der Massenanteil bzw. die Dichte des Materials in der Mischung von Bedeutung, was anhand der Laborsäulenversuche mit HTG deutlich wurde. Ein Anteil von 20 % (m/m) HTG erwies sich sowohl in einer 40 cm (Laborsäulen) als auch in einer 60 cm (halbtechnische Säulen) hohen Filterschicht als ausreichend, um zu Beginn eine weitestgehende Phosphatelimination ($< 0,05 \text{ mg/L}$) zu erzielen. Unterschiede zeigten sich jedoch im pH-Wert des Ablaufs. Während dieser bei einer Filterschichthöhe von 40 cm unterhalb von pH 8,5 lag, überschritt er bei 60 cm diesen Grenzwert.

Eine weitere im Projekt identifizierte Anforderung war die Erhöhung der hydraulischen Flächenbelastung zur Reduktion des Flächenbedarfs. Eine erhöhte hydraulische Belastung ist jedoch zwangsläufig mit einer verkürzten Kontaktzeit zwischen Wasser und Filtermaterial verbunden und kann somit auch einen Einfluss auf die P-Elimination haben. Die Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen mit den Filtermaterialien für die halbtechnischen Versuche zeigen deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Materialien. Säulen, die mit QS befüllt waren, wiesen eine sehr hohe Permeabilität auf, während die LVI-Säulen das Wasser deutlich stärker zurückhielten (vgl. Tabelle 3-12). Bemerkenswert ist dabei, dass die Korngröße von QS kleiner ist als jene von LVI, die Permeabilität jedoch um etwa zwei Größenordnungen höher liegt, was auf die höhere Wasseraufnahme von LVI zurückzuführen sein könnte (vgl. Tabelle 2-1). Die Kombination aus LVI und HTG zeigte die geringste Permeabilität, gefolgt von der Mischung aus LVI

und BBS. Beim Vergleich der Quarzsandmischungen erwies sich die Säule mit HTG als leicht permeabler als jene mit BBS. Diese Umkehr der Permeabilitätsverhältnisse ist auch in den Ergebnissen zur Phosphatelimination wiederzufinden. Die Ursachen hierfür konnten noch nicht final geklärt werden, könnten aber mit der Blockierung der Poreneingänge der HTG-Partikel, wie in Kap. 3.4.7 diskutiert, erklärt werden.

Tabelle 3-12: Permeabilitätsmessungen

Probe	LVI 0,3-2mm	QS 0,2-2mm	Mix HS1 LVI + HTG	Mix HS2 QS + HTG	Mix HS3 LVI + BBS	Mix HS4 QS + BBS
Permeabilität / Darcy	0,011	14,60	0,072	11,85	0,64	11,54

Bei hoher hydraulischer Flächenbelastung mit Schwallbeschickung müssen die Filtermaterialien entweder sehr kurze Reaktionszeiten aufweisen (z. B. durch Fällungsreaktionen) oder über eine hohe Wasseraufnahmekapazität verfügen, die eine Rückhaltung des Wassers am Korn und damit eine Verlängerung der effektiven Kontaktzeit ermöglichen. Auf Grundlage der vorliegenden Daten konnte dieser Einfluss jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden.

In Abbildung 3-21 sind die beschriebenen Anforderungen zusammengefasst.

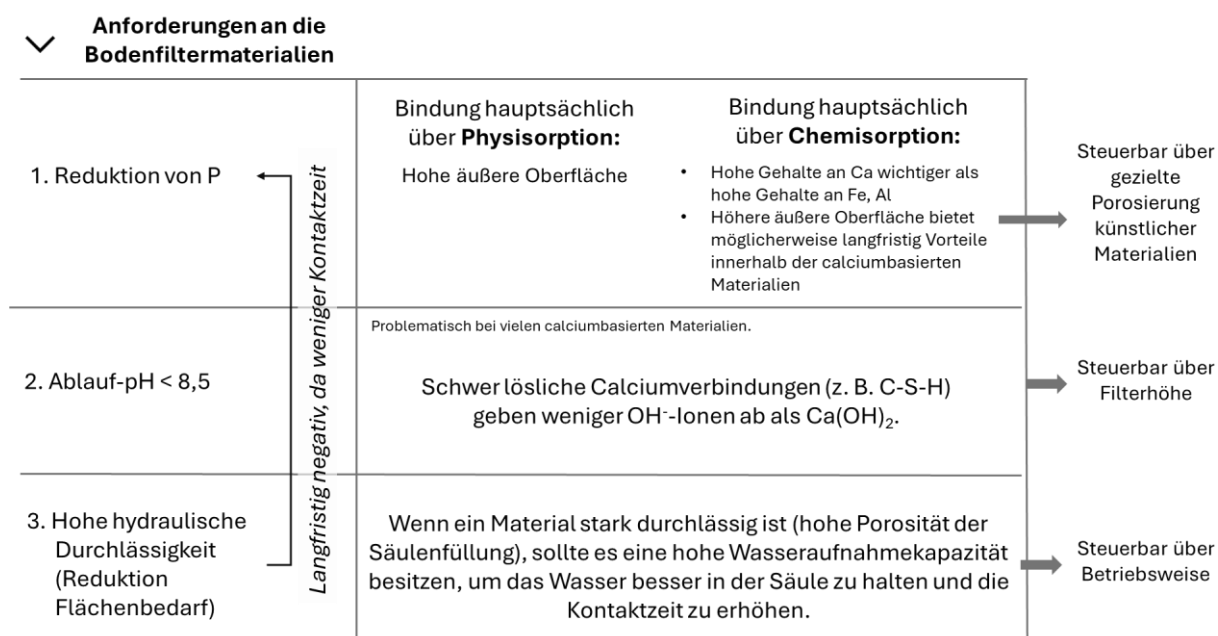


Abbildung 3-21: Anforderung an Bodenfiltermaterialien und Bedeutung von Materialeigenschaften zur Erfüllung der jeweiligen Anforderungen

3.6. Einbindung der Bodenfilter in den Kläranlagenbetrieb

3.6.1. Bau und Ressourcenaufwand

Die Bodenfilter sollen als nachgelagerte Polishing-Stufe hinter die bestehende konventionelle Kläranlage geschaltet werden, um Phosphor weitergehend zu entfernen (Abbildung 3-22). Dadurch ist – bei entsprechender Flächenverfügbarkeit – eine Integration in den bestehenden Anlagenbetrieb einfach zu realisieren. In den meisten Fällen wird ein zusätzliches Pumpwerk und einer Zwischenspeicherung für die im Rahmen des Projektes und nach Regelwerk vorgesehene diskontinuierliche Beschickung der Bodenfilter erforderlich sein. Das Volumen des Speichers hängt von der Anzahl der verwendeten Bodenfilterkompartimente, die unabhängig voneinander beschickt werden können, und der Beschickungsdauer ab.

Im Rahmen der beschriebenen Versuche wurden die Filtersäulen bis zu achtmal pro Tag mit einer Beschickungsdauer von weniger als 1 Minute beschickt. Aufgrund der kurzen Projektdauer konnten Strategien zu häufigeren Beschickungsintervallen und ggf. deutlich längeren Beschickungsdauern der Bodenfilter nicht getestet werden. Da bei der Nutzung der Bodenfilter als Polishingstufe zur P-Elimination aerobe mikrobiologische Prozesse von untergeordneter Bedeutung sind, würde eine Verlängerung der Beschickungsdauer und eine Erhöhung der Anzahl der Beschickungen zu einer Verringerung des erforderlichen Speichervolumens führen (siehe Kap. 3.6.2).

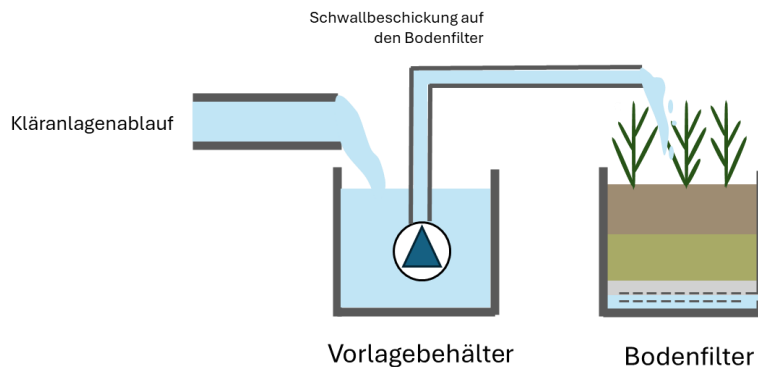


Abbildung 3-22: Bodenfilter mit Vorlagebehälter hinter dem Ablauf der Nachklärung

Im Rahmen dieses Projekts wurde das phosphatadsorbierende Zusatzmaterial (HTG, BBS) in das Basismaterial (QS oder LVI) gemischt. Das hat den Vorteil, dass Verblockungen entgegengewirkt wird und ein einfacher Einbau möglich ist. Jedoch lassen sich die Materialien später kaum voneinander trennen z. B. zum Austausch der Zusatzmaterialien. Um eine spätere Trennung grundsätzlich zu ermöglichen, kann das Adsorbens als separate Schicht auf den Filter gebracht werden. Dieser Ansatz würde zwar den Ausbau des Materials erleichtern, aber auch einige Nachteile mit sich bringen. So könnte die Schicht durch Ausfällungen verblockt oder bei Schlammabtrieb ihre Wirkung verlieren, da die Oberfläche zugesetzt wird. Bei bepflanzten Bodenfiltern müsste zudem die Pflanzenschicht entfernt werden.

3.6.2. Betrieb und Wartung

Die im Projekt getestete Schwallbeschickung ohne gedrosselten Ablauf (vgl. wie in Kap. 3.6.1) wird so auch bei klassischen Pflanzenkläranlagen (PKA) umgesetzt. Im Fall der PKA ist der Schwall nötig, um eine gute Flächenverteilung des Abwassers zu erreichen, sowie um durch eine Sogwirkung Sauerstoff in den Filter einzubringen und aerobe Prozesse wie Nitrifikation und Kohlenstoffabbau zu fördern. Allerdings spielen Kohlenstoffabbau und Nitrifikation bei der weitergehenden Behandlung von biologisch gereinigtem Abwasser aus dem Ablauf der Nachklärung eine untergeordnete Rolle.

Um Kontaktzeiten zu verlängern und Speichervolumina vor dem Bodenfilter zu verringern, könnte in weiteren Projekten eine kontinuierliche oder semikontinuierliche Beschickung (Beschickungen über einen längeren Zeitraum von mehr als 5 Minuten) erprobt werden. Durch die kontinuierliche oder semikontinuierliche Beschickung könnte der Filter besser an die kontinuierliche Betriebsweise der konventionellen Kläranlage angepasst werden. Bei einer Beschickung ohne Schwall ist die Verteilung des Abwassers über den kompletten Filter, der auch mehrere hundert Quadratmeter umfassen kann, die größte Herausforderung, die einer technischen Lösung bedarf.

Im Laborbetrieb erzielten die Mischungen 20 % HTG und 80 % Basismaterial einen pH-Wert < 8,5. Daher wurde die Mischung im halbtechnischen Betrieb gewählt. Dort lag der pH-Wert allerdings über 8,5, was auf die höhere Filterschicht von 0,6 m zurückzuführen sein könnte. Hier müssen vor einer praktischen Umsetzung die Gründe für die Unterschiede in den Labor- und halbtechnischen Säulen ermittelt und Lösungen zur Stabilisierung des pH-Wertes auf unter pH = 8,5 gefunden werden. Möglich wäre eine pH-

Wert-Absenkung durch Einbau einer Zeolithschicht in der Drainage, wie ein orientierender Batchversuch mit den Abläufen der Säulen gezeigt hat. Dort wurde für den Ablauf der Säulen HS1 und HS2 mit den HTG bereits nach wenigen Minuten Kontaktzeit eine Reduktion des pH-Wertes von 9,4 bzw. 9,6 auf weniger als 8,5 festgestellt, bis die Abwasserproben nach 180 Minuten pH 7,4 erreichten. Bei dem Ablauf der mit BBS gefüllten Säulen HS3 und HS4 stellte sich dieser Effekt deutlich langsamer ein und erreichte pH-Werte knapp unter 8,5.

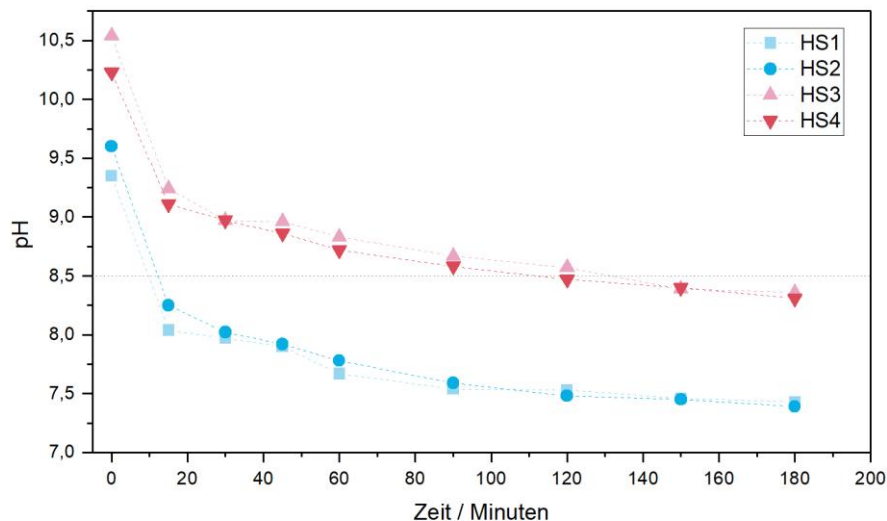


Abbildung 3-23: Veränderung des pH-Wertes über die Zeit nach Zugabe von Zeolithen zu den Abläufen der halbtechnischen Säulen. Durchführung in Flaschen in einem Batchversuch.

3.6.3. Standzeit und Optimierungspotenzial

Die Standzeit der Filter ist stark von der Zulaufkonzentration und der Betriebsweise abhängig. Während im Projekt eine kontinuierliche Zulaufkonzentration von 1,5 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ verwendet wurde, wird im Folgenden die Standzeit auch für Konzentrationen abgeschätzt, die darunter liegen, da im Betrieb vieler Kläranlagen der GK 2 bis 4 niedrigere Werte im Ablauf der Nachklärung erzielt werden. In Abbildung 3-24 wurde daher die Eliminationsleistung abhängig von der kumulierten Phosphatbeladung (berechnet aus den Konzentrationen und den Beschickungsvolumina aus der Volumenbestimmung, vgl. Kap. 2.5.1) bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Säulenmaterials dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Säule HS1 (LVI+ HTG) bezogen auf ihr Gesamtgewicht am meisten Phosphat aufgenommen hat, da aber HS2 (QS+ HTG) die besten Ablaufsergebnisse über die Zeit aufwies, wurden diese Ergebnisse verwendet, um die Standzeit abzuschätzen.

Für die Standzeitberechnung des Polishingfilters wurden zwei verschiedene Annäherungen verwendet. Beide Annäherungen gehen davon aus, dass die Eliminationsleistung des Filters über die gesamte Standzeit konstant abnimmt. Die optimistische Variante basiert auf einer linearen Annäherung, die mit allen Datenpunkten modelliert wurde (Abbildung 3-25, y_1). Die maximal erreichbare Beladung ist 0,65 mg/g. Im Gegensatz dazu wurden für die pessimistische Variante nur der höchste und der niedrigste Wert zu einer Gerade verbunden, um die Standzeit zu berechnen (Abbildung 3-25, y_2). Hier liegt die maximal erreichbare Beladung bei nur 0,39 mg/g.

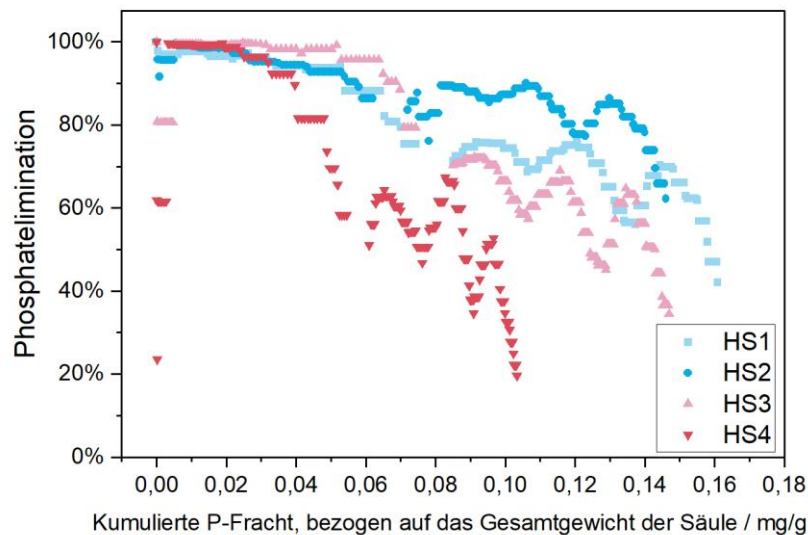


Abbildung 3-24: Abhängigkeit der Phosphatelimination von der kumulierten Phosphatbeladung für alle halbertechnischen Säulen.

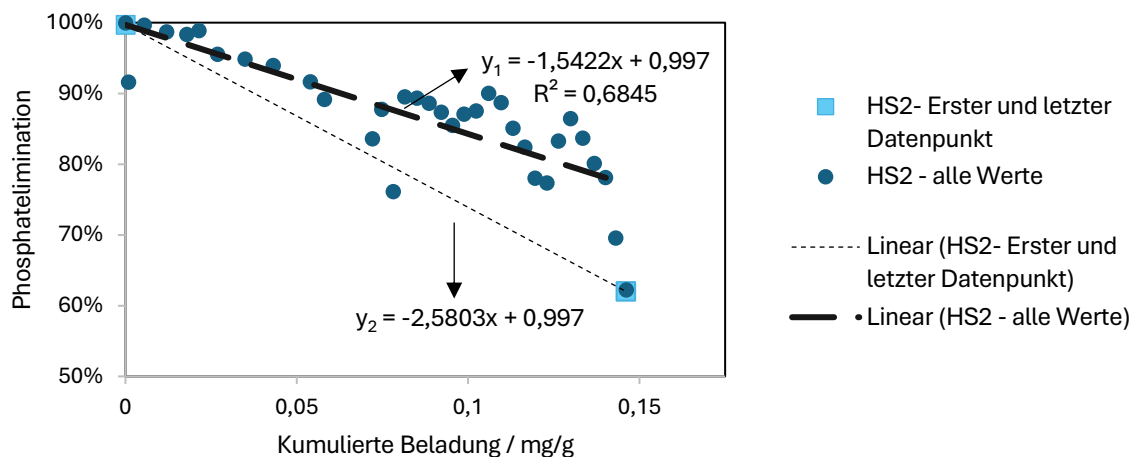


Abbildung 3-25: Lineare Annäherung der Phosphatelimination im Ablauf der Säule HS2 (Quarzsand + HTG) zur Abschätzung der Standzeit.

Die Standzeitberechnung selbst erfolgte iterativ, indem für jeden Tag die Beladung, die neue Eliminationsrate, die neue Ablaufkonzentration und die Beladung für den nächsten Tag berechnet werden. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass die mit der Zeit abnehmende Elimination berücksichtigt wird. Gegen Ende der Standzeit wird die Beladung pro Zeiteinheit immer weniger, was wiederum zu einer Erhöhung der Ablaufkonzentration führt. In Tabelle 3-13 sind die Standzeiten für verschiedene Szenarien mit beiden Abschätzungsmethoden dargestellt, ab denen die Eliminationsleistung unter 20 % fällt.

Die Ergebnisse der Standzeitberechnung zeigen, dass die Standzeit des Polishingfilters mit Hydrothermalgranulat und Quarzsand bei einer mittleren Ablaufkonzentration von 0,6 mg/L und einer hydraulischen Beschickung von 300 L/m²/d auf ca. 7 Jahre (pessimistisch) bis 12 Jahre (optimistisch) geschätzt wird. Wird eine Kläranlage mit Ablaufkonzentrationen von 1,5 mg/L PO₄-P betrachtet, reduzieren sich die Standzeiten auf 3 bis 5 Jahre.

Tabelle 3-13: Standzeit des Filters bei verschiedenen Phosphat-P-Zulaufkonzentrationen, bis die Eliminationsleistung nur noch 20 % entspricht.

Zulauf- konzentration in Polishing-Stufe in mg/L PO ₄ -P	Standzeit Pessimistisch in Jahren	Standzeit Optimistisch in Jahren
0,6	7,2	12,0
1,1	3,9	6,5
1,5	2,9	4,8

Es gilt zu betonen, dass die hier für die Berechnungen herangezogene maximale Adsorptionskapazität von 0,65 mg/g bzw. 0,39 mg/g deutlich unter den Werten aus dem Batchversuch (siehe Kapitel 3.2.1 und 3.2.2) liegt. Es wird daher davon ausgegangen, dass bei einer Anpassung des Betriebes, z. B. durch die Veränderung der Beschickungsstrategie, die Adsorptionskapazität und damit die Standzeit der Anlage erhöht werden können (vgl. Kapitel 3.4).

3.6.4. Entsorgung und Recyclingkonzepte

Der Ausbau des Filtermaterials nach Erreichen der Standzeit sollte aus Kostengründen größtenteils maschinell erfolgen. I. d. R. werden hierzu Bagger eingesetzt. Reicht die Reichweite des Arms nicht aus, können Langarmbagger (Abbildung 3-26) eingesetzt werden. Nach Erreichen der Standzeit muss der Betreiber der Bodenfilteranlage das Filtersubstrat entsorgen. Damit fällt es unter den Geltungsbereich von Abfällen. Sofern der Filter als bewachsener Bodenfilter betrieben wurde, entstehen organische und mineralische Abfälle, bei unbepflanzt betriebenen nur mineralische. Diese unterliegen der Ersatzbaustoffverordnung (EBV 2021). Es ist damit zu rechnen, dass keine uneingeschränkte Wiederverwendung als Bodenmaterial (BM) oder Recyclingbaustoff (RC) möglich ist, da sich durch die Perkolation von Abwasser im Filtersubstrat Schwermetalle und organische Schadstoffe anreichern können.



Abbildung 3-26: Langarmbagger mit 17 m Reichweite beim Räumen eines Bodenfilters (Foto: Ingo Bruch)

So wurde bereits nach einem Jahr Betrieb im unteren Bereich der Säule HS2 (QS+HTG) der Grenzwert von 80 mg/kg Kupfer überschritten; bei der zweiten untersuchten Säule HS2 (LVI+HTG) wurde dieser Grenzwert in beiden Schichten oben und unten fast erreicht. Die Analytik der eingesetzten Ausgangsmaterialien (siehe Tabelle 3-5) zeigt aber bereits, dass der Kupfergrenzwert im Feststoff schon vom HTG-Ausgangsmaterial überschritten wird. Zur

weiteren Beurteilung von Recyclingmaterialien sind lt. EBV Eluatuntersuchungen gefordert. Dabei werden die Grenzwerte für ein Recyclingmaterial RC-1 eingehalten (siehe Abschnitt 3-5). Trotzdem muss das Material von HS2 der Feststoffanalyse zufolge BM-F3 zugeordnet werden, wenn für die Beurteilung der ausgebauten Filtersubstrate die Materialwerte für Bodenmaterial herangezogen werden. Neben einer Deponierung könnte das Material mit dieser Einstufung entsprechend der Festlegungen in der EBV eingeschränkt wiederverwendet werden, z. B. als Tragschicht mit hydraulischen Bindemitteln unter gebundenen Deckschichten oder als Bettung, Frostschutz- oder Tragschicht unter Pflaster mit wasserundurchlässigen Fugen. Ein weiterer Weg des Recyclings wäre die Wiederverwendung als

Bodenfiltermaterial. Hierzu müsste der Phosphor aus dem Substrat gelöst und am besten recycelt werden. Erfahrungen dazu gibt es nicht.

Tabelle 3-14: Auszug aus der Feststoffanalyse der Bodenproben von HS1 o (oben) und u (unten) sowie HS2 o (oben) und u (unten). Blau: Einstufung gemäß BM-0* nach EBV; Gelb: Einstufung nach BM-F1 nach EBV; Rot: Einstufung nach BM-F3 nach EBV.

Parameter	Einheit	HS1 o	HS1 u	HS2 o	HS2 u
Arsen	mg/kg	3,68	3,91	1,68	1,78
Blei	mg/kg	18,8	22,6	20,8	17,5
Cadmium	mg/kg	0,18	0,22	0,18	0,16
Chrom (gesamt)	mg/kg	58,2	52	10,3	10,1
Kupfer	mg/kg	71,7	77,4	36,5	90,9
Nickel	mg/kg	47	43	5,82	6,26
Quecksilber	mg/kg	<0,066	<0,066	<0,066	<0,066
Thallium	mg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zink	mg/kg	111	108	58,5	49
EOC	mg/kg	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Kohlenwasserstoffe	mg/kg	< 50 (<50)	< 50 (<50)	< 50 (<50)	< 50 (<50)
PAK (EBV) PAK (BBodSchV)	mg/kg	<1,0 / < 1,0	<1,0 / < 1,0	<1,0 / < 1,0	<1,0 / < 1,0
Naphthalin	mg/kg	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo-(a)-Pyren	mg/kg	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
PCB ₇ (BBodSchV) PCB ₇ (EBV)	mg/kg	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01
Lipophile Stoffe	Masse-%	-	-	-	-
TOC	Masse-%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PAK ₁₅ (EBV) / PAK ₁₅ (BBodSchV)	µg/L	0,46 / 0,45	<0,05 / <0,05	<0,05 / <0,05	<0,05 / <0,05
Einstufung gemäß EBV		BM-F1	BM-0	BM-0	BM-F3

Um die Standzeit des Bodenfilters zu verlängern, sollte die Regeneration der Filtersubstrate weiter untersucht werden, da die Aufarbeitung mit H₂SO₄ zwar Desorptionsraten von im Mittel etwa 90 % PO₄-P für BBSC und HTG brachte, aber auch die Materialstruktur stark veränderte oder sogar zerstörte (vgl. Kapitel 3.2.3). Die schonendere Desorption mittels NH₄Cl-Lösung zeigte vor allem beim Betonbrechsand Wirkung, bei dem über 40 % PO₄-P rückgelöst werden konnten.

Eine Desorption im laufenden Betrieb kann durch Einstau des Filters und anschließenden Ablass der Desorptionlösung erfolgen. Aus der P-reichen Lösung sollte P zurückgewonnen werden. Der verbleibende Überstand muss geeignet sein, um in den Hauptreinigungsprozess der Kläranlage rückgeführt werden zu können. Auswirkungen auf den Kläranlagenbetrieb sind rechtzeitig zu ermitteln.

Alternativ kann ausgenutzt werden, dass die Rohdichte des Hydrothermalgranulats geringer ist als die des Basismaterials wie Quarzsand. Dadurch ließe sich das Material nach einer Exkavation relativ einfach mithilfe eines Zyklons oder ähnlicher Trennverfahren separieren. Darauf folgend könnte das Hydrothermalgranulat auf Schadstoffe getestet und ggf. wie das Produkt des P-Roc-Verfahrens (Ehbrecht et al. 2016) direkt in der Landwirtschaft verwendet werden.

4. Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse

4.1. Ökologische Bewertung

4.1.1. Ökologische Bewertung der Ausgangsmaterialien

Für die Abschätzung der Umweltauswirkungen der Herstellung der Bodenfiltermaterialien wird zunächst die Ökobaumat-Datenbank (siehe Ökobaumat) herangezogen. In Figl et al. (2017) werden für die Herstellungsphase drei Unterkategorien aufgestellt: A1: Rohstoffbereitstellung, A2: Transport, A3: Herstellung.

In BoFi+ wurde die Performance von normalen Sanden im Vergleich zu den Lavasanden betrachtet, da lokale Lavasande als Ressource knapper sind als Sand. Vor allem im Globalen Erwärmungspotenzial (GWP) liegt Lavasand mit 3,8 kg CO₂e/t 30 % über dem GWP von Sand (vgl. Tabelle 4-1). Ein Ersatz von Lavasand durch fluviatile Sande ist daher wegen des ökologischen Fußabdruckes wünschenswert. Außerdem können fluviatile Sande ggf. nach ihrer Lebenszeit im Bodenfilter wieder in verschiedenen Anwendungen weiterverwendet werden.

Tabelle 4-1: Vergleich des Globalen Erwärmungspotentials (GWP), des Versauerungspotentials (AP), des Eutrophierungspotentials (EP) und des Potenzials für den abiotischen Abbau fossiler Brennstoffe (ADPF) von Lavakies und Sand (0/2). n.b.: nicht bestimmt.

			Lavakies	Sand 0/2	Betonbrech-sand	HTG
Quelle →			Ökobaumat (2019b)	Ökobaumat (2018)	Berechnet entsprechend Betonrezyklat ECRA (2015)	Geschätzt nach Anhang P
Indikator		Einheit ↓	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3
Globales Erwärmungspotenzial	GWP	kg CO ₂ e/t	3,8	2,9	17,1	58,6
Versauerungspotential	AP	kg SO ₂ e/t	0,030	0,007	0,033	n.b.
Eutrophierungspotential	EP	kg PO ₄ ³⁻ e/t	0,008	0,001	0,007	0,01
Potenzial für den abiotischen Abbau fossiler Brennstoffe	ADPF	MJ/t	52	35	190	664

Zu den Umweltwirkungen von Betonbrechsand (Korngröße < 2 mm) oder auch Betonrezyklaten (Korngröße > 2 mm) sind keine Daten in der Ökobaumat verfügbar. Daten zu Betonrezyklaten wurden in einem technischen Bericht der European Cement Research Academy recherchiert (ECRA 2015). Da Betonbrechsand und größere Betonrezyklate beim Recycling von Bau- und Abbruchabfällen mit hohem Altbetongehalt im selben Arbeitsschritt anfallen, werden die Daten der Betonrezyklate auch für den Betonbrechsand herangezogen (vgl. Tabelle 4-1). Nach ECRA (2015) haben Betonrezyklate und damit auch Betonbrechsande gegenüber gebrochenen Natursteinen einen günstigeren Fußabdruck. Im Vergleich zu den direkt abbaubaren fluviatilen Sanden und Lavasanden, die in Bodenfiltern verwendet werden, schneiden sie mit einem GWP von 17 kg CO₂e/t und insgesamt höheren Umweltwirkungen aber schlechter ab.

Die Umweltwirkungen für die Herstellung der HTG müssen grob abgeschätzt werden. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Produktion von HTG der Produktion von Kalksandstein entspricht. Die Ausgangsstoffe und die Herstellungsverfahren von Kalksandstein und HTG werden in Tabelle 4-2 im Detail verglichen. In der Datenbank Ökobaumat wird zwischen den drei Herstellungsphasen nicht unterschieden, weshalb die Rohstoffbereitstellung und der Transport für die Herstellung der Hydrothermalgranulate herausgerechnet wurde. Die Einzelheiten der Abschätzung und eine ausführliche Tabelle mit den Auszügen aus Ökobaumat sind in Anhang P zusammengestellt.

Das globale Erwärmungspotential für die Hydrothermalgranulate beträgt nach der Abschätzung 58 kg CO₂e/t. Es liegt damit deutlich über dem GWP von Quarz-, Lava- oder Betonbrechsand. Wird es

jedoch mit Blähtongranulaten mit einem GWP von 369 kg CO₂e./t (Ökobaudat 2023), die ebenfalls als granulares Bauprodukt in Bodenfiltern eingesetzt werden (Mlih et al. 2020; Venditti et al. 2022) verglichen, dann schneiden die HTG aufgrund der niedrigeren Herstellungstemperatur deutlich günstiger ab. Eine deutliche Verbesserung der Performance des Bodenfilters durch den Einsatz bzw. die Zugabe von Betonbrechsand oder HTG zu den Natursanden würde ihren Einsatz aus ökologischer Sicht noch besser machen.

Tabelle 4-2: Vergleich der Ausgangsstoffe und des Herstellungsprozesses der Produktion von Kalksandstein und der Hydrothermalgranulaten

	Kalksandstein	Ökologische Bewertung	Hydrothermalgranulat	Ökologische Bewertung
Ausgangsstoffe	Kies + Sand	Keine weitere Vorbehandlung Primärrohstoff	Gemischter Mauerwerkbruch	Brechen + Mahlen auf < 120 µm erforderlich Keine Entnahme Primärrohstoffe
	Brantkalk	CO ₂ -Freisetzung durch Entsäuerung von Kalkstein bei Herstellung. Primärrohstoff: Kalkstein	Papierasche (enthält 15-20 % (w/w) Freikalk)	Abfall aus thermischer Verwertung, keine gesonderte Herstellung Keine Entnahme Primärrohstoffe
	Wasser		Wasser	
Herstellung	Mischen und Befeuchten der Sande und Mehle	← vergleichbar →	Mischen und Befeuchten der Mehle	
	Formgebung: Hydraulisches Pressen zu Steinrohlingen	← vergleichbar →	Formgebung: Granulieren zu Grüngranulaten	
	Hydrothermale Autoklavierung: 160-220 °C, 4-8 h, 16 bar Heißdampf	← vergleichbar →	Hydrothermale Autoklavierung: 180 °C, 6 h, 16 bar Heißdampf	
	Steine gebrauchsfertig	Zusatzschritt →	Sieben der Granulate	

4.1.2. Ökologische Bewertung der Nutzungsphase

Die Adsorptionskapazität der verwendeten Materialien hat einen direkten Einfluss auf das Eutrophierungspotenzial. Je höher die Fähigkeit der Materialien ist, Nährstoffe wie Phosphat zu adsorbieren, desto stärker wird das Eutrophierungspotenzial reduziert. Eine verbesserte Adsorptionskapazität trägt somit wesentlich zur Verringerung der Nährstoffbelastung und zur Verbesserung der Gewässerqualität bei.

4.2. Technologische Bewertung

4.2.1. Umsetzbarkeit der Produktion der Hydrothermalgranulate

Die Herstellung der Hydrothermalgranulate basiert auf einer Abfolge von Prozessschritten, die in der Verfahrenstechnik etabliert und industriell bewährt sind. Zu diesen zählen das Brechen und Mahlen der Ausgangsstoffe (z. B. Mauerwerkbruch) zu feinkörnigen Ausgangsmehlen, deren Homogenisierung sowie die Granulation zu sogenannten Grüngranulaten. Anschließend erfolgt die hydrothermale Behandlung in einem Autoklav, durch die die Hydrothermalgranulate ausgebildet werden. Abschließend werden die Produkte mittels Sieb- und Sichtprozessen in definierte Korngrößenfraktionen klassiert. Das grundsätzliche Prozessschema ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Zentrales Element des Herstellungsprozesses ist die hydrothermale Behandlung. Diese wurde im Rahmen des Projekts erfolgreich in einem Industrieautoklaven durchgeführt, sodass die technische Machbarkeit des Verfahrens unter praxisnahen Bedingungen nachgewiesen werden konnte.



Abbildung 4-1: Schema des Herstellungsprozesses der Hydrothermalgranulate (MW – Mauerwerkbruch, PA – Papierasche) (Quelle: BAM)

Für die technische Umsetzung einer industriellen HTG-Produktion ist die Errichtung einer entsprechenden Produktionslinie durch einen Investor erforderlich. Aus wirtschaftlicher Sicht erscheint insbesondere die Einbindung des Verfahrens in bestehende industrielle Strukturen sinnvoll. So wäre beispielsweise der Aufbau der Granulatpräparation vorgelagert zu vorhandenen Autoklaven in Kalksandstein- oder Porenbetonwerken denkbar, sofern dort freie Autoklavkapazitäten zur Verfügung stehen. Die Nutzung vorhandener Infrastruktur könnte Investitionskosten reduzieren und die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses verbessern.

4.2.2. Umsetzbarkeit des Baus der modifizierten Bodenfilter

Die Mischung des Grundsubstrates – z. B. gewaschener fluviatiler Sand – mit dem Zuschlagssubstrat – z. B. HTG – könnte im großtechnischen Maßstab über Schaufelseparatoren laufen. Dies ist eine übliche Technik, z. B. bei der Bodenverbesserung mit Kalk. Der Einbau in den Bodenfilter erfolgt dann mittels Bagger im Vor-Kopf-Einbau, ohne dass der Filter befahren wird.

Aufgrund der Ergebnisse der halbtechnischen Säulenversuche wird im Abtrennen der Feinfraktion kein Vorteil gesehen. Bei den untersuchten Filtersäulen zum Einsatz als Polishing-Stufe kommt der Lavasand in Kombination mit den Zusatzmaterialien offenbar an die Grenzen seines Vorteils. Das Gemisch aus fluviatilem Sand und HTG zeigte die beste Performance bei der Phosphatelimination. Dies ist positiv zu bewerten, da fluviatile Sande flächendeckend in Europa verfügbar sind. Daher besteht aus technologischer Sicht keine Notwendigkeit, Lavasand aus den wenigen Abbaugebieten Deutschlands bzw. Europas über weite Strecken zu transportieren. In einem nächsten Schritt muss nun die hydraulische Grenze ($> 300 \text{ L/m}^2/\text{d}$) der Filtersubstratmischung untersucht werden, um zu bestimmen, bis zu welchen Zulaufmengen bestimmte Anforderungen an die P-Elimination dauerhaft eingehalten werden und welche Betriebsweise die besten Ergebnisse liefert.

4.3. Ökonomische Bewertung

Um die Filtermaterialien aus ökonomischer Sicht betrachten zu können, wurden die Marktpreise der fluviatilen Sande und des Lavasands durch die Einholung von Angeboten möglicher Lieferanten im Umfeld von Pflanzenkläranlagen ermittelt. Für den Betonbrechsand wurden übliche Marktkosten im Internet recherchiert. Die Hydrothermalgranulate sind bisher noch nicht am Markt verfügbar. Da wie in Kapitel 4.1.1 dargestellt, die Herstellung der Hydrothermalgranulate dem Prozess der Kalksandsteinherstellung entspricht, wurden für die Granulate Kosten vom Kalksandstein zu Grunde gelegt. Auch wenn bei dieser Abschätzung die Kosten für die jeweils unterschiedlichen Ausgangsmaterialien (Quarzsand und Kalk vs. Mauerwerkbruch und Papierasche) zusätzlich berücksichtigt werden, ergeben sich ähnliche Kosten wie bei der vereinfachenden Gleichsetzung. Die Ergebnisse der Kostenabschätzung sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Um die Kosten miteinander vergleichbar zu halten, beziehen sich alle Preisangaben so weit wie möglich auf jeweils nicht gereinigtes, ungewaschenes, Feinanteil enthaltendes Material der Körnung 0-2 mm.

Es zeigt sich, dass fluviatiler Sand (Rheinsand) keinen Kostenvorteil ab Werk gegenüber Lavasand ab Werk hat. Gleiche Transportkosten vorausgesetzt sind die Sande ebenfalls gleichwertig bis zu einer bestimmten Entfernung. Aber Rheinsand bzw. andere fluviatile Sande haben den Vorteil der regionalen Verfügbarkeit, wodurch die Kosten eine bestimmte Schwelle (ca. 35-40 €/t) nicht überschreiten werden.

Das heißt, je weiter das Bodenfilterprojekt von den Lava-Abbaustätten entfernt liegt, je mehr kehrt sich der leichte Kostenvorteil der Lavasande in einen Nachteil um.

Betonbrechsand stammt aus einer physikalisch-mechanisch Aufbereitung von betonhaltigen Bau- und Abbruchabfällen. Dadurch können diese Abfälle laut Genehmigung nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (BimschG 2025) recycelt werden. Die recherchierten Kosten für Betonbrechsande liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die der natürlichen Sande. Ein großer Kostenfaktor ist die Transportentfernung. Für Reichweiten größer 20 km werden oft keine Lieferungen ab Werk mehr angeboten. Aufbereitete Betonbrechsande werden derzeit als Recycling-Frostschutz, Recycling-Tragschicht und recycelte Gesteinskörnung verkauft. Allerdings ist die Nachfrage nicht groß genug, so dass hier ein Entsorgungsproblem besteht, das durch einen weiteren Anwendungspfad in Bodenfiltern reduziert werden könnte.

Die HTG sind ein neues Bauprodukt, das durch rohstofflich-chemisches Recycling, also eine chemische Stoffumwandlung, aus Abfallstoffen (Mauerwerkbruch und Papierasche) hergestellt wird. Es entsteht ein neues Bauprodukt mit neuen Eigenschaften. Durch die Verwendung von Abfällen als Ausgangsmaterial werden hierbei natürliche Rohstoffe eingespart. Der Herstellungsprozess selbst, der im Wesentlichen dem der Kalksandsteinherstellung gleicht, verursacht höhere Kosten als eine mechanisch-physikalische Reststoffaufbereitung bzw. als der Abbau von Primärsanden. Eine deutliche Verbesserung der Filtereigenschaften durch die Hydrothermalgranulate könnte ihre Nutzung aber auch aus ökonomischer Sicht attraktiv machen.

Tabelle 4-3: Zusammenstellung der Preise (minimal, maximal) für verschiedene Filtermaterialien der Körnung 0-2 mm (nicht gereinigtes, ungewaschenes Material ohne Abtrennung der Feinanteile < 0,5 mm)

Filtermaterial	Min. Preis in €/t	Max. Preis in €/t	Erläuterung	Quelle
Fluviatiler Sand	31,35	46,40	abhängig von Transportweg 18 km / 100 km	Angebote Kieswerke
Lavasand	38,00	47,00	abhängig von Transportweg 100 km / 260 km	Angebot Lavasteinbruch
Betonbrechsand	7,90*	22,61**	Ohne Transportkosten (ca. 12,50 €/t bei 15 km Entfernung)	Scherer+Kohl (2025); Bernhard Peters GmbH
Hydrothermalgranulat (Annahme auf Basis Kalksandstein)	300,00	345,00	Werden in m ³ gehandelt, Umrechnung in t unter Annahme einer Rohdichte 1500 kg/m ³ Geschätzt aus Verkaufspreis 310,00 €/m ³	Bundesverband Kalksandstein Industrie e.V.

*gewaschenes Material; **0-8 mm

Wird die Nutzungsphase des Filters ökonomisch betrachtet, besteht der große Vorteil eines Bodenfilters in seiner niedrigen Wartungsintensität und in geringeren laufenden Kosten. Aus diesem Grunde sollte ein modifizierter Polishing-Bodenfilter weiterhin vor allem eine lange Standzeit über mehrere Jahre gewährleisten, damit Investitions- und Wartungskosten niedrig und der Vorteil gegenüber einem technischen System einer Kläranlage bestehen bleibt. Ebenso entscheidend sind kontinuierlich stabile Ablaufqualitäten, da nur konstante Reinigungsleistungen Betriebssicherheit und planbare Kosten ermöglichen. Im Betrieb der halbertechnischen Säulen nahm die Reinigungszeit mit der Zeit (240 Tage) ab. Wie in Kap. 3.4.2 diskutiert, kommen dafür unterschiedliche Gründe in Frage, wie z. B. die Bildung von Kanälen durch die Erhöhung der Flächenbeschickung auf 600 L/m²/d bei Stoßbeschickung. Die folgenden Versuchsphasen haben aber gezeigt, dass danach zeitweise wieder eine Verbesserung der Elimination erfolgte. Es bedarf daher weiterer Versuche, in denen die Beschickung über einen längeren Zeitraum des jeweiligen Beschickungsintervalls erfolgt, bis hin zu einer kontinuierlichen Beschickung. Auch haben die Versuche ergeben, dass die Feinfraktion im Substrat belassen werden sollte. Weiterhin sollten diese Folgeversuche in größeren Bodenfiltern durchgeführt werden, um die Auswirkungen partieller Störungen im Bodenfiltergefüge zu verringern.

Polishing-Bodenfilter müssten deutlich kleiner gebaut werden als konventionelle Bodenfilter zur Reinigung von Schmutzwasser mit 80 L/m²/d, um mit kompakten technischen Systemen konkurrieren zu können. Mit der im Projekt getesteten Oberflächenbeschickung (HLR) von 300 L/m²/d kann der Flächenbedarf bereits stark verringert werden. Aber bei einer HLR von 600 L/m²/d zeigte sich im Projekt eine Abnahme der Reinigungsleistung, die vermutlich auf die Beschickungsart (Schwallbeschickung) und die fehlende Feinfraktion im Bodenfilter zurückzuführen ist. Bei einem Filter mit den gleichen Materialien einschließlich der Feinfraktion und anderen Beschickungsstrategien, könnte die Aufenthaltszeit im Filter erhöht und damit die Reinigungsleistung ggf. verbessert werden.

Können die oben genannten Bedingungen nicht oder nur teilweise eingehalten werden, müssen die Filtermaterialien zumindest regenerierbar sein. Eine chemische Regeneration führt allerdings zu höheren Betriebskosten, die der Exkavation und der Entsorgung gegengerechnet werden müssen.

5. Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Bereits vor Projektende sind wissenschaftliche Publikationen, Vorträge und Poster aus dem Projekt hervorgegangen:

- Hilgenfeldt, Verena; Rübner, Katrin; Hahn, Andreas; Steinmetz, Heidrun (2025): Methodology for Assessing Phosphorus Adsorption Kinetics in Novel Constructed Wetland Materials. In: Purification 1 (2), S. 7. DOI: 10.3390/purification1020007.
- Hilgenfeldt, V.; Steinmetz, H. (2025): Novel recycling materials from paper ash and construction waste for further phosphorus removal in polishing vertical flow constructed wetlands at high hydraulic loading rates. International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL). Gdańsk University of Technology. Gdańsk, Poland, 08.09.2025.
- A. Rannefeld, J. Moye, K. Rübner, Recycling-Filtermaterialien, Poster, Themenfeldtag Infrastruktur, BAM, Berlin, 04.03.2025,
- A. Rannefeld, J. Moye, K. Rübner, Recycling-Filtermaterialien, Poster, Themenfeldtag Umwelt, BAM, Berlin, 17.03.2025,
- J. Moye, K. Rübner, V. Hilgenfeldt, H. Steinmetz, K. Zybelle, A. Hahn, I. Bruch, Recycling-Filtermaterial - Bodenfilter zur P-Elimination aus Kläranlagenablauf Poster, Kuratoriumssitzung, BAM, Berlin, 25.06.2025

Weitere Publikationen sind geplant. Die Ergebnisse werden weiterhin in eine Dissertation berücksichtigt und stehen so der Fachöffentlichkeit ebenfalls zur Verfügung.

Die Projektergebnisse fließen auch in die Lehre mit ein, so dass angehende IngenieurInnen frühzeitig in der Thematik ausgebildet werden. An der RPTU wird dies in den Vorlesungen der Studiengänge Bauingenieurwesen; Infrastruktur Wasser und Mobilität sowie Umweltingenieurwesen erfolgen. Weiterhin wurden mehrfach Studierendengruppen und nationale wie internationale Besuchergruppen der RPTU zu den Versuchssäulen geführt. Im Rahmen einer Lehrveranstaltung an der FH Birkenfeld wurde eine Exkursion mit einer Studentengruppe zur Besichtigung der Versuchsanlage durchgeführt, organisiert durch Dr. Ingo Bruch. Durch die Verbreitung der Informationen zum Projekt und der Erkenntnisse aus dem Projekt wird gerade bei den jungen Ingenieuren und Ingenieurinnen, die die Zukunft der Siedlungswasserwirtschaft in ihrem Beruf gestalten werden, ein Verständnis für die Anforderungen an eine weitestgehende P-Elimination sowie für Lösungsstrategien geschaffen.

6. Fazit

Der Einsatz der Recyclingmaterialien Betonbrechsand (BBS) und Hydrothermalgranulat (HTG) in Bodenfiltern aus Quarz- oder Lavasand führt erfolgreich zur Phosphatentfernung aus dem Ablauf der Nachklärung. HTG ist dabei ein neues Produkt, dass durch eine chemisch-hydrothermale Stoffumwandlung aus einem Mauerwerkbruch-Papierasche-Gemisch hergestellt wird. HTG erweist sich im halbtechnischen Betrieb als stabiler und umweltfreundlicher als BBS. HTG erzielt in Kombination mit fluviatitem Sand bessere Ergebnisse als mit Lavasand, der darüberhinaus nur sehr lokal verfügbar ist. Bei beiden Zusatzmaterialien sind die hohen pH-Werte von über 8,5 im Ablauf zu hoch für eine Einleitung ins Gewässer. Basierend auf den vorliegenden Versuchsergebnissen kann der Ablauf-pH-Wert durch die Dicke der Filterschicht beeinflusst werden, die bei einer Verringerung aber mit einer Verkürzung der Laufzeit einhergeht. Deshalb könnte in zukünftigen Versuchen die Kombination mit einer Zeolithschicht erforscht werden, um die Einleitbedingungen für den pH-Wert auch bei höheren Filterschichten sicher zu erreichen.

Weiterer Forschungsbedarf besteht zur Betriebsstrategie des Bodenfilters, da diese vermutlich einen entscheidenden Einfluss auf seinen dauerhaften Einsatz hat. Positiv hervorzuheben ist, dass das Scale-up der HTG-Produktion im Projekt erfolgreich war. Eine spätere technologische Umsetzung wird als umsetzbar eingeschätzt. Da es sich bei den Bindungsmechanismen um chemische Reaktionen handelt, deren Kinetik mit laufender Beladung abnimmt, nehmen auch die Phosphatkonzentrationen aus dem Filter kontinuierlich zu, starten aber bei sehr niedrigen Ablaufwerten von $< 0,1 \text{ mg/L PO}_4\text{-P}$.

Da die Phosphate im HTG hauptsächlich chemisch sorbiert werden, ist eine Desorption innerhalb des Bodenfilters aufwändig. Vor diesem Hintergrund sollte geprüft werden, HTG als eigenständigen Filterschritt einzusetzen. Dies könnte sowohl Kosteneinsparungen ermöglichen als auch die Rückgewinnung von Phosphor und die Regeneration des Filtermaterials erleichtern.

Des Weiteren schließt die im Projekt entwickelte Methodik zur Durchführung von Kinetikversuchen und der Bestimmung der Kontaktzeit für Adsorptionsisothermen eine wichtige Lücke in der Konzeption und Durchführung von Adsorptionsversuchen und stellt damit einen wertvollen Beitrag für zukünftige Untersuchungen dar.

7. Danksagung

Das vorliegende Projekt wurde durch die Unterstützung verschiedener Personen und Institutionen ermöglicht. Ein besonderer Dank gilt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für die Förderung und die damit verbundene Möglichkeit der Umsetzung.

Ebenfalls danken möchten wir William Ly für die Unterstützung bei der Durchführung von Laborsäulen- und Batchversuchen im Rahmen seiner Masterarbeit „Bewertung von Recycling-Bodenfiltermaterialien zur P-Elimination im Ablauf von Kläranlagen“ sowie Hanae Zouhri für die Unterstützung bei der Durchführung weiterer Laborsäulenversuche im Rahmen ihrer Bachelorarbeit „Mischungen mit Recyclingmaterialien als Bodenfiltermaterialien zur P-Elimination im Ablauf von Kläranlagen“.

Literaturverzeichnis

Asuman Korkusuz, E.; Beklioğlu, M.; Demirer, G. N. (2007): Use of blast furnace granulated slag as a substrate in vertical flow reed beds: field application. In: *Bioresource technology* 98 (11), S. 2089–2101. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.08.027.

Bernhard Peters GmbH: Brechsand aus Betonrecycling. Online verfügbar unter <https://peters-fuhrbetrieb.de/produkt/brechsand-aus-betonrecycling-geliefert>, zuletzt geprüft am 16.12.25.

BimschG (2025): Bundes-Immissionsschutzgesetz. Bundes-Immissionsschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl. I S. 1274; 2021 I S. 123), das zuletzt durch Artikel 2 des Gesetzes vom 22. Dezember 2025 (BGBl. 2025 I Nr. 348) geändert worden ist.

Bonilla-Petriciolet, Adrián; Mendoza-Castillo, Didilia Ileana; Reynel-Ávila, Hilda Elizabeth (2017): Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Cham, Springer International Publishing.

Boyd, Claude E. (2020): Water Quality. Cham, Springer International Publishing.

Bruch, I.; Alewell, U.; Hasselbach, R. (2011a): Forschungsprojekt „Reinigungsprozesse in Lavasand-Bodenfiltern in der Mischwasser-Behandlung“. Abschlussbericht der 2. Stufe des Projekts. unveröffentlicht. Saarbrücken.

Bruch, I.; Fritsche, J.; Bänninger, D.; Alewell, U.; Sendelov, M.; Hürlimann, H. et al. (2011b): Improving the treatment efficiency of constructed wetlands with zeolite-containing filter sands. In: *Bioresource technology* 102 (2), S. 937–941. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.09.041.

Bundesverband Kalksandstein Industrie e.V.: Kalksandstein – Günstige Baukosten. Online verfügbar unter <https://www.kalksandstein.de/produkte-daten-und-fakten/nachhaltigkeit-dank-natuerlicher-eigenschaften/wirtschaftlichkeit/kalksandstein-guenstige-baukosten/>, zuletzt geprüft am 12.12.2025.

BVK (2016): Merkblatt. BVK-Prüfverfahren für Leichtzuschläge. Düsseldorf, WIN Wirtschaftsverband Mineralische Nebenprodukte e.V.

Demopoulos, G. P. (2009): Aqueous precipitation and crystallization for the production of particulate solids with desired properties. In: *Hydrometallurgy* 96 (3), S. 199–214. DOI: 10.1016/j.hydro-met.2008.10.004.

DIN 19529 (2015): Elution von Feststoffen. Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg. Berlin, Beuth-Verlag GmbH.

DIN 38404-3 (2005): Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C). Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C 3). Berlin, Beuth Verlag GmbH.

DIN 66137-1 (2019): Bestimmung der Dichte fester Stoffe. Teil 1: Grundlagen. Berlin, Beuth-Verlag GmbH.

DIN EN 1097-5 (2008): Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Teil 5: Bestimmung des Wassergehaltes durch Ofentrocknung. Berlin, Beuth-Verlag GmbH.

DIN EN 13055 (2016): Leichte Gesteinskörnungen. Anhang D: Bestimmung der Wasseraufnahme von feiner leichter Gesteinskörnung. Berlin, Beuth-Verlag GmbH.

DIN EN 13657 (2003): Charakterisierung von Abfällen. Aufschluss zur anschließenden Bestimmung des in Königswasser löslichen Anteils an Elementen in Abfällen. Berlin, Beuth-Verlag GmbH.

DIN EN 1484 (1997): Wasseranalytik. Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC). Berlin, DIN Media GmbH.

- DIN EN 932-2 (1999): Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Teil 2: Verfahren zum Einengen von Laboratoriumsproben. Berlin, Beuth-Verlag GmbH.
- DIN EN ISO 10304-1 (2009): Wasserbeschaffenheit_ - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie. Teil_1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat. Berlin, DIN Media GmbH.
- DIN EN ISO 14911 (1999): Wasserbeschaffenheit_ - Bestimmung der gelösten Kationen Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺ mittels Ionenchromatographie. Verfahren für Wasser und Abwasser. Berlin, DIN Media GmbH.
- DIN EN ISO 6878 (2004): Wasserbeschaffenheit. Bestimmung von Phosphor - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat. Berlin, DIN Media GmbH.
- DIN ISO 9277 (2014): Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption. BET-Verfahren. Berlin, DIN Media GmbH.
- DWA-A 202 (2011): Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. Hennef, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall (DWA-Regelwerk, A 202).
- EBV (2021): ErsatzbaustoffV – Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technische Bauwerke. Teil I Nr. 43; Geändert durch Art. 1 V v. 13.7.2023 I Nr. 186. Bonn.
- ECRA (2015): Closing the loop. What type of concrete re-use is the most sustainable option? Unter Mitarbeit von Christoph Müller, Jochen Reiners und Sebastian Palm (Technical Report A-2015/1860). Online verfügbar unter https://www.theconcreteinitiative.eu/images/Newsroom/Publications/2016-01-16_ECRA_TechnicalReport_ConcreteReuse.pdf?utm_source=chatgpt.com-16_ECRA_TechnicalReport_ConcreteReuse.pdf, zuletzt geprüft am 14.01.2026.
- Eden, W.; Steinmann, W.-D. (2010): Reduzierung des Energieverbrauchs und der produktionstechnisch bedingten CO₂-Emissionen bei der Kalksandstein-Herstellung durch energietechnische Optimierungsmaßnahmen. Hg. v. DBU und Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V. Hannover (DBU-Forschungsbericht Nr. 112, Az.: 26378-24/2).
- Ehbrecht, A.; Ritter, H.-J.; Schmidt, S.-O.; Schönauer, S.; Schuhmann, R.; Weber, N. (2016): Entwicklung eines kombinierten Kristallisationsverfahrens zur Gewinnung von Phosphatdünger aus dem Abwasserreinigungsprozess mit vollständiger Verwertung der Restphasen in der Zementindustrie. Unter Mitarbeit von Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V. und Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (Abschlussbericht, AiF-Nr. 17899 N). Online verfügbar unter https://fg-kalk-moertel.de/files/02_2016_Forschungsbericht_Phosphatrecycling.pdf, zuletzt geprüft am 05.09.2024.
- Figl, H.; Brockmann, T.; Kerz, N.; Kusche, O.; Rössig, S. (2017): ÖKOBAUDAT. Grundlage für die Gebäudeökobilanzierung. Zukunft Bauen. Hg. v. Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) (Forschung für die Praxis, Band 09).
- Freundlich, H. (1907): Über die Adsorption in Lösungen 57U (1). DOI: 10.1515/zpch-1907-5723.
- Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D. (1960): 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. In: *J. Chem. Soc.*, S. 3973. DOI: 10.1039/JR9600003973.
- Gluhak, T. M. (2010): Petrologisch-geochemische Charakterisierung quartärer Laven der Eifel als Grundlage zur archäometrischen Herkunftsbestimmung römischer Mühlsteine. Dissertation. Universität Mainz, Mainz.
- Grünert, Wolfgang; Kleist, Wolfgang; Muhler, Martin (2023): Catalysis at Surfaces, De Gruyter.

- Hartikainen, H. (1979): Phosphorus and its reactions in terrestrial soils and lake sediments. Online verfügbar unter <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/19801954127>.
- Hasselbach, R.; Bruch, I. (2010): Lavasand als Filtersubstrat: Lavasand: ein Naturmaterial mit interessanten Eigenschaften und sehr guten Reinigungsergebnissen. In: *Wasserwirtschaft Wassertechnik (wwt)*.
- Hilberg, Sylke (2022): Umweltgeologie. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.
- Hilgenfeldt, V.; Rübner, K.; Hahn, A.; Steinmetz, H. (2025): Methodology for Assessing Phosphorus Adsorption Kinetics in Novel Constructed Wetland Materials. In: *Purification 1* (2), S. 7. DOI: 10.3390/purification1020007.
- ISO 13320 (2020): Partikelgrößenanalyse. Laserbeugungsverfahren. Berlin, DIN Media GmbH.
- IUPAC (2019): Mesopore. In: Victor Gold (Hg.): The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).
- Lagergren, S. (1898): About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. In: *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* (24), S. 1–39.
- Langmuir, I. (1918): The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. In: *J. Am. Chem. Soc.* 40 (9), S. 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
- Martín, M.; Gargallo, S.; Hernández-Crespo, C.; Oliver, N. (2013): Phosphorus and nitrogen removal from tertiary treated urban wastewaters by a vertical flow constructed wetland. In: *Ecological Engineering* 61, S. 34–42. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2013.09.046.
- Mlih, R.; Bydalek, F.; Klumpp, E.; Yaghi, N.; Bol, R.; Wenk, J. (2020): Light-expanded clay aggregate (LECA) as a substrate in constructed wetlands – A review. In: *Ecological Engineering* 148, S. 105783. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2020.105783.
- Ökobaumat: Informationsportal Nachhaltiges Bauen. Online verfügbar unter <https://www.oekobaumat.de/>.
- Ökobaumat (2016): Prozess-Datensatz: Kalksandstein. Hg. v. Bundesverband Kalksandsteinindustrie e.V. Online verfügbar unter <https://www.oekobaumat.de/OEKOBAU.DAT/datasetdetail/process.xhtml?lang=de&uuid=f7235d64-16e5-42d0-94c8-797a3cd6cd37>, zuletzt geprüft am 28.10.2025.
- Ökobaumat (2018): Prozess-Datensatz: Sand 0/2. Hg. v. thinkstep. Online verfügbar unter <https://oekobaumat.de/OEKOBAU.DAT/datasetdetail/process.xhtml?lang=de&uuid=61655387-edd4-4800-ba3e-67bc15f2f096&version=20.19.120>, zuletzt aktualisiert am 2019, zuletzt geprüft am 28.10.2025.
- Ökobaumat (2019a): Prozess-Datensatz: Kalk Feinkalk (gemahlen). Hg. v. thinkstep. Online verfügbar unter <https://www.oekobaumat.de/OEKOBAU.DAT/datasetdetail/process.xhtml?lang=de&uuid=d1d6f54d-9709-4302-8276-fdb7d06801fd&version=20.19.120>, zuletzt geprüft am 02.12.2025.
- Ökobaumat (2019b): Prozess-Datensatz: Lava Körnung. Hg. v. thinkstep. Online verfügbar unter <https://oekobaumat.de/OEKOBAU.DAT/datasetdetail/process.xhtml?uuid=f8d6bd85-55e0-42d3-982b-b814387b7f58&lang=de>, zuletzt geprüft am 28.10.2025.
- Ökobaumat (2023): Prozess-Datensatz: Blähton Granulat. Hg. v. Sphera Solutions GmbH. Online verfügbar unter <https://www.oekobaumat.de/OEKOBAU.DAT/datasetdetail/process.xhtml?uuid=67c9d57a-872a-4614-8be8-37ecaf9952e4&version=20.24.070>, zuletzt geprüft am 28.10.2025.

- Ökobaudat (2024): Prozess-Datensatz: Brechsand 0/2 (getrocknet). Hg. v. Sphera Solutions GmbH, zuletzt geprüft am 28.10.2025.
- Qin, Z.; Shober, A. L.; Scheckel, K. G.; Penn, C. J.; Turner, K. C. (2018): Mechanisms of Phosphorus Removal by Phosphorus Sorbing Materials. In: *Journal of environmental quality* 47 (5), S. 1232–1241. DOI: 10.2134/jeq2018.02.0064.
- Rozari, P. de; Greenway, M.; El Hanandeh, A. (2016): Phosphorus removal from secondary sewage and septage using sand media amended with biochar in constructed wetland mesocosms. In: *The Science of the total environment* 569-570, S. 123–133. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.096.
- Rübner, K.; Schnell, A. (2026, in Vorbereitung): Hydrothermally processed masonry rubble as artificial lightweight aggregates. In: *Const. Build. Mat.*
- Rübner, K.; Schnell, A.; Ihlenfeldt, T.; Vöge, M. (2018): Lightweight concrete with recycling aggregates made from masonry rubble and rubble-clay mixtures. In: *RILEM Proceedings of IV International Conference Progress of Recycling in the Built Environment in Lisbon, Portugal*, S. 323–331.
- Scherer+Kohl (2025): Preisliste Baustoffrecycling. Online verfügbar unter <https://scherer-kohl.de/index.php/service/preisliste/>, zuletzt geprüft am 16.12.2025.
- Schnell, A.; Müller, A.; Rübner, K. (2013): Entwicklung von Leichtgranulaten aus Mauerwerkbruch für die Betonherstellung. In: *Innovative Technologien für Ressourceneffizienz in rohstoffintensiven Produktionsprozessen*, S. 300–316.
- Schnell, A.; Rübner, K.; Vöge, M.; Ludwig, H. M. (2017): Halbtechnische Herstellung von Recycling-Granulaten aus Mauerwerkbruch-Ton-Mischungen und ihre Anwendung in Leichtbeton, S. 329–342.
- Seher, J.; Rübner, K.; Schnell, A.; Hahn, A.; Bruch, I.; Alewell, U. et al. (2023): Hydrothermalgranulate - Verwertungsmöglichkeit für Mauerwerkbruch. In: *Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät der Wissenschaften zu Berlin* (158), S. 79–94.
- Stäheli, M.; Stoll, J.-M.; Durisch, E.; Bajal, F. (2024): Überwachung der Spurenstoffelimination. Untersuchungen zur optimalen Wellenlänge des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK). In: *Aqua & Gas* (4), S. 40–44.
- Venditti, S.; Kiesch, A.; Brunhoferova, H.; Schlienz, M.; Knerr, H.; Dittmer, U.; Hansen, J. (2022): Assessing the impact of micropollutant mitigation measures using vertical flow constructed wetlands for municipal wastewater catchments in the greater region: a reference case for rural areas. In: *Water Science and Technology* 86 (1), S. 128–141. DOI: 10.2166/wst.2022.191.
- Wang, J.; Guo, X. (2020): Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. In: *Journal of hazardous materials* 390, S. 122156. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- Weber, W. J.; Morris, J. H. (1963): Kinetics of adsorption on carbon from solution. In: *J Sanit Eng Div* 89, S. 31–59.
- Worch, Eckhard (Hg.) (2021): Adsorption Technology in Water Treatment, De Gruyter.

Anhangsverzeichnis

Anhang A:	Tabelle der in den verschiedenen Versuchen eingesetzten Materialien.....	XI
Anhang B:	Kalksandstein (Ausgangsmaterial und Zielfraktion) (Foto: UVR-FIA)	XIII
Anhang C:	Fotos der eingesetzten Backenbrecher.....	XIII
Anhang D:	Backenbrecher (links) und Hammermühle (rechts) (Fotos: UVR-FIA)	XIII
Anhang E:	Taumelsiebmaschine (links) sowie störende Bestandteile im Mahlprodukt und Mahlprodukt (rechts) (Fotos: UVR-FIA).....	XIV
Anhang F:	Beladungsgeschwindigkeiten bei den Kinetikversuchen. Blau markiert sind die niedrigsten Beladungsgeschwindigkeiten, die nach der Methodik (vgl Hilgenfeldt et al. (2025)) gewählt wurde.	XV
Anhang G:	Parametervariation bei der Herstellung der Hydrothermalgranulate	XVI
Anhang H:	Informationen zu den Kinetikmodellen PFO, PSO, IPD und Elovich für die verschiedenen Materialien.	XVIII
Anhang I:	Modellabbildungen der Adsorptionsisothermen mit den verwertbaren Datenpunkten. ..	XIX
Anhang J:	pH-Werte der Laborsäulenversuche über die Versuchslaufzeit	XX
Anhang K:	Abgeschätztes Wasserstandsprofil der halbtechnischen Säulen in Phase V.	XX
Anhang L:	Analyseergebnisse für Aluminiumkonzentrationen der Zu- und Ablaufproben der halbtechnischen Säulenversuche	XXI
Anhang M:	Analyseergebnisse für Eisenkonzentrationen der Zu- und Ablaufproben der halbtechnischen Säulenversuche	XXI
Anhang N:	Analyseergebnisse für Sulfatkonzentrationen der Zu- und Ablaufproben der halbtechnischen Säulenversuche	XXI
Anhang O:	Analyseergebnisse für CSB-Konzentrationen der Zu- und Ablaufproben der halbtechnischen Säulenversuche	XXI
Anhang P:	Ressourceneinsatz bei der Herstellung verschiedener Bodenfiltermaterialien.	XXII

Anhang

Anhang A: Tabelle der in den verschiedenen Versuchen eingesetzten Materialien.

Name	Kürzel	Korngröße	Test- versuch	Kinetikver- such	Adsorptions- isotherme	Labor- säulen	Halb- technische Säulen
Sande							
Lavasand I	LVI	< 0,1 mm (gemahlen)	x	x	x		
		0,063-2 mm (gewaschen)				x	
		0-2 mm				x	
		0,3-2 mm					x
Lavasand II	LVII	< 0,1 mm (gemahlen)	x	x			
		0,063-4 mm (gewaschen)					
		0-4 mm				x	
Quarzsand	QS	0,2-2 mm				x	x
Blähsand, Blähton, Blähgranulat¹							
Blähton (Expanded Clay)	ExC	< 0,1 mm (gemahlen)	x	x			
		0,5-1 mm					
		1-2 mm					
Blähsand (Expanded Sand)	ExS	< 0,1 mm (gemahlen)	x	x			
		0-1 mm					
		0-2 mm				x (0,5-2 mm)	
Blähgranulat* HT2016	HT2016	< 0,1 mm (gemahlen)	x				
		1-2 mm					
Blähgranulat* MW1 S3	MW1 S3	< 0,1 mm (gemahlen)	x				
		0,5-1 mm					
		1-2 mm					
Blähgranulat* MWC S3	MWC S3	< 0,1 mm (gemahlen)	x				
		0,5-1 mm					
		1-2 mm					

¹Blähgranulate sind leichte Gesteinskörnungen, die thermisch aus Mauerwerkbruch hergestellt werden (Schnell et al. 2013; Schnell et al. 2017; Rübner et al. 2018)

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Anhang A

Fortsetzung

Name	Kürzel	Korngröße	Test- versuch	Kinetikver- such	Adsorptions- isotherme	Labor- säulen	Halb- technische Säulen
Baustofffrezyklate							
Betonbrechsand	BBS	0,5-2 mm					x
	BBSN	<0,1 mm	x	x	x		
		0,5-2 mm				x	
Betonbrechsand carbonisiert	BBSC	<0,1 mm	x	x	x		
		0,5-2 mm				x	
Kalksandsteinbruch	KSS	< 0,1 mm (gemahlen)	x	x	x		
		0,5-2 mm				x	
Porenbetonbruch	PBB	< 0,1 mm (gemahlen)	x	x	x		
		0,5-2 mm		x		x	
Hydrothermalgranulat							
HTG 2023	HTG	< 0,1 mm (gemahlen)	x	x	x		
		0,5-2 mm		x		x	
HTG 2024-11		0,5-2 mm					x
HTG 2024-01_EM (Eirich-Mischer)	HTG24_EM	0,5-2 mm		x		x	
HTG 2024-01_PT (gebrochen aus Presstablette)	HTG24_PT	0,5-2 mm		x		x	

Anhang B: Kalksandstein (Ausgangsmaterial und Zielfraktion) (Foto: UVR-FIA)



Anhang C: Fotos der eingesetzten Backenbrecher.



Anhang D: Backenbrecher (links) und Hammermühle (rechts) (Fotos: UVR-FIA)



Anhang E: Taumelsiebmaschine (links) sowie störende Bestandteile im Mahlprodukt und Mahlprodukt (rechts) (Fotos: UVR-FIA)



Anhang F: Beladungsgeschwindigkeiten bei den Kinetikversuchen. Blau markiert sind die niedrigsten Beladungsgeschwindigkeiten, die nach der Methodik (vgl Hilgenfeldt et al. (2025)) gewählt wurde.

ExS: Blähsand; LVI und LVII: Lavasande unterschiedlicher Herkunft; PBB: Porenbetonbruch; KSS: Kalksandstein; HTG: Hydrothermalgranulat; BBSN: Betonbrechsand normal; BBSC: Betonbrechsand carbonisiert;

	ExS 1 mg/L PO ₄ -P		LVI 1 mg/L PO ₄ -P		LVII 1 mg/L PO ₄ -P		PBB 2 mg/L PO ₄ -P		KSS 1 mg/L PO ₄ -P		Re-sultierende Kontaktzeit
	Beladungsge- schwindigkeit	Relative Bela- dungsge- schwindigkeit	Beladungsge- schwindigkeit	Relative Bela- dungsge- schwindigkeit	Beladungs- geschwin- digkeit	Relative Bela- dungsge- schwindigkeit	Beladungsge- schwindigkeit	Relative Bela- dungsge- schwindigkeit	Beladungsge- schwindigkeit	Relative Bela- dungsge- schwindigkeit	
Zeitslot in Stunden	x 10 ⁽⁻³⁾ mg/g/min	%	x 10 ⁽⁻³⁾ mg/g/min	%	x 10 ⁽⁻³⁾ mg/g/min	%	x 10 ⁽⁻³⁾ mg/g/min	%	x 10 ⁽⁻³⁾ mg/g/min	%	Stunden
0-0,5	1,89	100,0	0,30	100,0	1,39	100,0	7,72	100,0	2,61	100,0	0,5
0,5-1	0,19	10,2	0,04	14,3	0,07	5,0	0,00		0,94	36,0	
1-2	0,13	7,0	0,03	8,7	0,06	4,3	2,58	33,5	0,64	24,7	
2-4	0,11	5,9	0,02	5,8	0,03	2,2	0,00		0,43	16,6	2
4-8	0,03	1,6	0,01	2,5	0,02	1,3	2,42	31,3	0,40	15,3	4
8-24	0,02	0,8	0,00	0,9	0,01	0,5	1,22	15,8	0,28	10,8	8
24-48	-0,01	-0,3	0,00	0,4	0,00	0,3	0,57	7,4	0,09	3,4	24
48-72	0,01	0,3	0,00	0,2	0,00	0,0	1,63	21,1	0,08	3,2	48
72-96											72

	HTG 1 mg/L PO ₄ -P		HTG 25 mg/L PO ₄ -P		BBSN 25 mg/L PO ₄ -P		BBSC 25 mg/L PO ₄ -P		BBSC 2 mg/L PO ₄ -P		Re-sultierende Kontaktzeit
	Beladungsge- schwindigkeit	Relative Bela- dungsge- schwindigkeit	Beladungsge- schwindigkeit	Relative Bela- dungsge- schwindigkeit	Beladungs- geschwin- digkeit	Relative Bela- dungsge- schwindigkeit	Beladungsge- schwindigkeit	Relative Bela- dungsge- schwindigkeit	Beladungsge- schwindigkeit	Relative Bela- dungsge- schwindigkeit	
Zeitslot in Stunden	x 10 ⁽⁻³⁾ mg/g/min	%	x 10 ⁽⁻³⁾ mg/g/min	%	x 10 ⁽⁻³⁾ mg/g/min	%	x 10 ⁽⁻³⁾ mg/g/min	%	x 10 ⁽⁻³⁾ mg/g/min	%	Stunden
0-0,5	7,61				134,40	100	105,97	100			0,5
0,5-1	1,66	21,9			-23,40	-17	25,90	24	24,46	100	
1-2	1,47	19,3			5,22	4	18,70	18			
2-4	0,50	6,6	19,72	100	21,01	16	15,64	15	3,05	12	2
4-8	0,35	4,6	17,58	89	12,03	9	15,03	14	2,72	11	4
8-24	0,15	2,0	5,62	29	3,64	3	4,45	4	0,89	4	8
24-48	0,15	2,0	1,84	9	2,96	2	3,30	3	0,20	1	24
48-72	0,16	2,0	1,03	5	1,28	1	2,49	2	0,31	1	48
72-96			1,66	8	2,68	2	5,29	5			72

Anhang G: Parametervariation bei der Herstellung der Hydrothermalgranulate

Versuchsserie	Hydrothermalgranulat	Variierter Parameter	Formgebungsfeuchte in % (m/m)	Kornroh-dichte in kg/m ³	Reindichte in kg/m ³	Gesamtporosität in %	Wasseraufnahme in %	Spez. BET-Oberfläche in m ² /g
Bulkmaterial- versuche/ Mischergröße	HTG 2023	Mischung aus 1-L-Eirich	23,5	1760	2630	33,1	28,4	27,19
	HTG 2024-11	Mischung aus 10-L-Eirich	22,4	1980	2580	23,3	20,9	22,71
Formgebung/ runde vs. gebrochene Granulate	HTG 2023	rundes Granulat, 1-L-Eirich BAM	23,5	1760	2630	33,1	28,4	27,19
	HTG-2024-01_EM	rundes Granulat, 1-L-Eirich UVR-FIA	20,0	2000	2610	23,4	23,0	29,28
	HTG-2024-01_PT	Presstablette → gebrochenes Granulat UVR-FIA	0,0	1950	2610	25,3	20,9	16,17
Formgebung II/ runde vs. gebrochene Granulate	HTG 2024-11	rundes Granulat, 10-L-Eirich BAM	22,4	1980	2580	23,3	20,9	22,71
	HTG 2024_St8	Formkörper → gebrochenes Granulat UVR-FIA	23,1	1790	2590	30,9	39,0	16,75
	HTG 2024_St9	Formkörper → gebrochenes Granulat UVR-FIA	24,8	1710	2590	34,0	41,4	16,26
Zusammensetzung MW (Verhältnis B/Z)	BZPA_1	B: 240 Z: 60	22,4	1960	2590	24,3	22,6	n.b.
	BZPA_2	B: 210 Z: 90	22,4	1950	2600	25,0	24,2	n.b.
	BZPA_3	B: 180 Z: 120	22,4	1950	2590	24,7	22,6	n.b.
	BZPA_4	B: 150 Z: 150	22,4	1950	2580	24,4	22,9	n.b.
	BZPA_5	B: 120 Z: 180	22,4	2000	2580	22,5	22,7	n.b.
	BZPA_6	B: 90 Z: 210	22,4	1960	2590	24,3	23,1	n.b.

Versuchsserie	Hydrothermal- granulat	Variierter Parameter	Formge- bungsfeuchte in % (m/m)	Kornroh- dichte in kg/m ³	Reindichte in kg/m ³	Gesamtporo- sität in %	Wasserauf- nahme in %	Spez. BET- Oberfläche in m ² /g
Chemische Porosierung	MWPA24_06	ohne Zusatz	19,6	1980	2600	23,8	23,1	n.b.
	MWPA24_09	1,75 % (m/m) NH ₄ HCO ₃	19,6	2010	2620	23,3	23,0	n.b.
	MWPA24_10	0,36 % (m/m) NH ₄ HCO ₃	19,6	1950	2610	25,3	23,0	n.b.
	MWPA24_11	0,88 % (m/m) NH ₄ HCO ₃	19,6	2020	2620	22,9	18,0	n.b.
	MWPA24_12	2 % (m/m) Zitronensäure	19,6	2040	2630	22,4	20,3	29,10
	MWPA24_13	3 % (m/m) Zitronensäure	19,6	2030	2620	22,5	22,1	24,00
	MWPA24_14	5 % (m/m) Zitronensäure	19,6	1880	2620	28,2	24,5	25,00
	MWPA24_15	0,54 % (m/m) Essigsäure	19,6	1900	2600	26,9	16,2	13,34
	MWPA24_16	1,08 % (m/m) Essigsäure	19,7	1870	2600	28,1	17,0	7,34
	MWPA24_17	5,40 % (m/m) Essigsäure	19,7	2100	2620	19,8	20,5	11,34
	MWPA24_18	10,80 % (m/m) Essigsäure	19,7	1990	2640	24,6	13,4	n.b.
Porosierung durch Additive	HTG 2024_A	2 % (m/m) Aktivkohle	23,3	1870	2380	21,3	22,0	34,69
	HTG 2024_B	2 % (m/m) Bentonit	22,5	2000	2580	22,5	19,9	14,18
	HTG 2024_C-S-H	2 % (m/m) C-S-H-Pulver	25,1	1880	2590	27,5	25,2	26,28
	HTG 2024_BS_0/1	10 % (m/m) Blähsand 0-1 mm	23,3	1890	2580	26,7	19,1	19,13
	HTG 2024_Z	2 % (m/m) Zeolith	23,0	1900	2570	26,2	20,4	16,24

MW – Mauerwerkbruch, B – Betonmehl, Z – Ziegelmehl, n.b. nicht bestimmt

Anhang H: Informationen zu den Kinetikmodellen PFO, PSO, IPD und Elovich für die verschiedenen Materialien.

Gleichgewichtsbeladung der Kinetikversuche, berechnet mit den Modellen PFO und PSO verglichen mit dem Laborwert nach 72 Stunden.

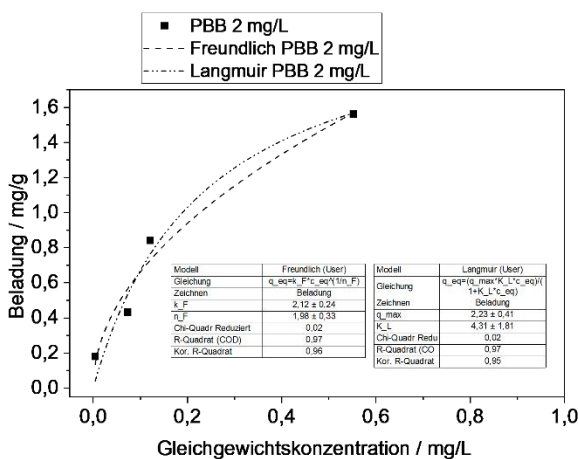
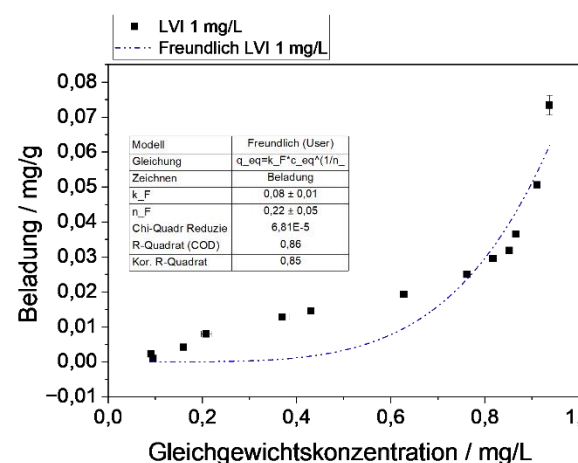
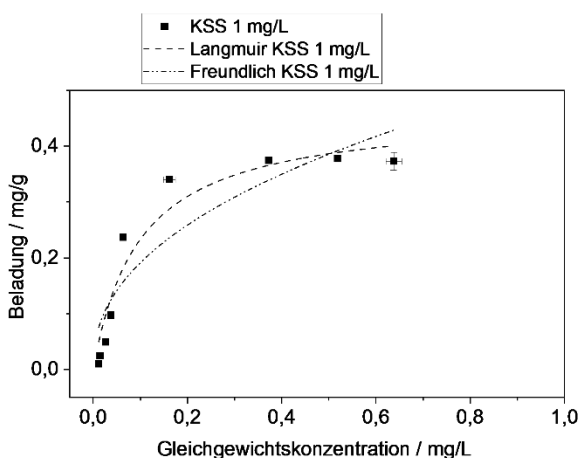
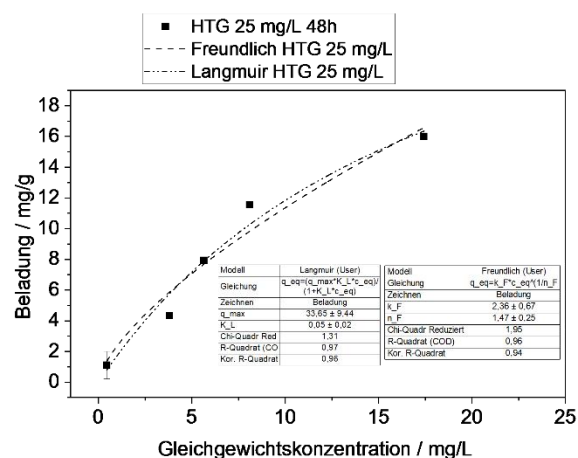
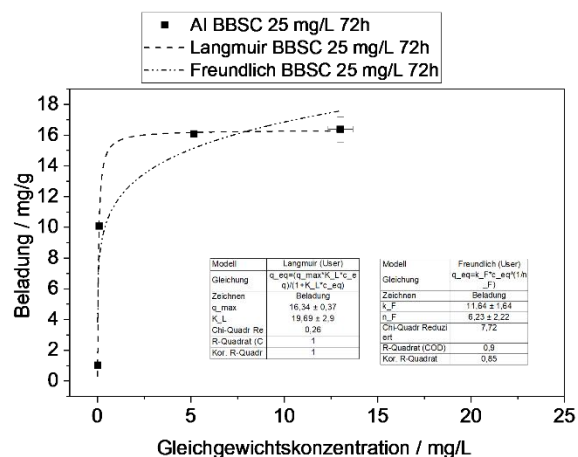
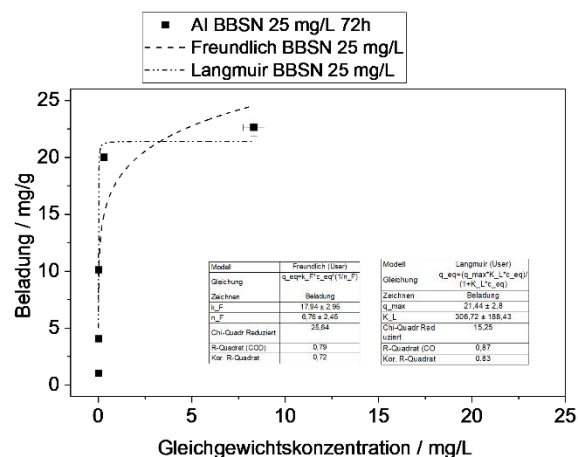
	Labor	PFO		PSO	
	q _{72h} mg/g	q _e mg/g	Standardfehler mg/g	q _e mg/g	Standardfehler mg/g
LVI	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
LVII	0,07	0,06	0,00	0,06	0,00
ExS	0,11	0,09	0,01	0,10	0,00
PBB	5,68	10,42	6,64	15,85	10,07
KSS	0,25	0,22	0,03	0,26	0,03
HTG – 1 mg/L	1,12	0,88	0,09	0,98	0,10
HTG – 25 mg/L	18,64	19,43	0,82	23,18	0,83
BBSC – 2 mg/L	4,26	3,84	0,27	4,17	0,25
BBSC – 25 mg/L	23,18	27,19	3,12	31,84	3,94
BBSN – 25 mg/L	18,65	19,48	1,65	22,65	2,06

Korrigiertes Bestimmtheitsmaß im Vergleich

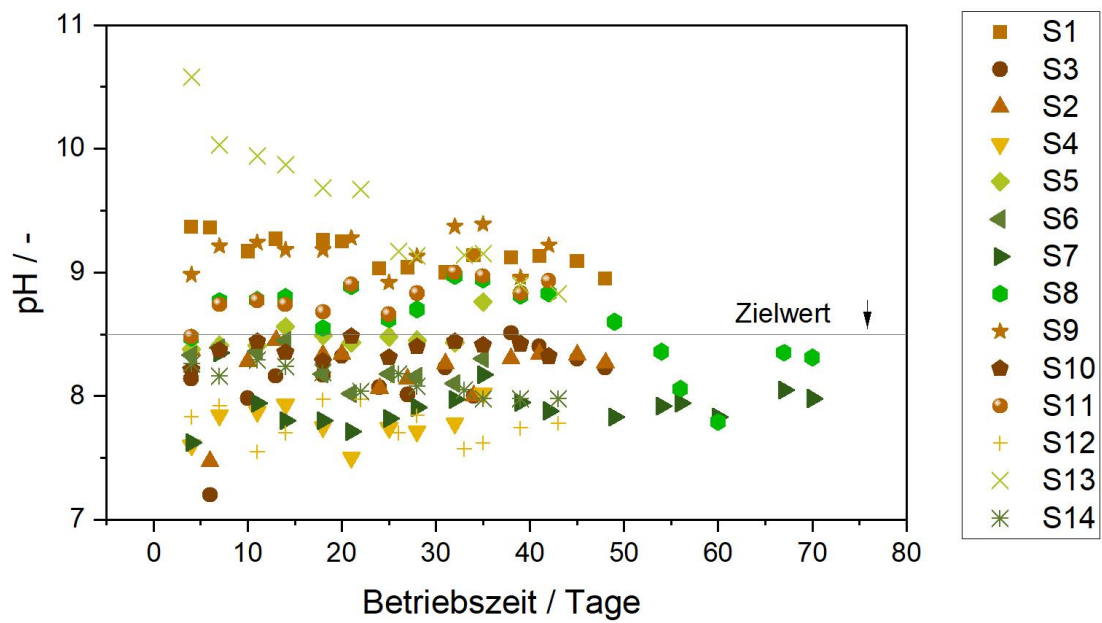
- LVI, LVII, und ExS werden am besten mit dem Elovich-Modell beschrieben ($R^2_{\text{kor.}} > 98\%$).
- Für PBB liefern das Elovich-Modell und das PSO-Modell gleich gute Ergebnisse ($R^2_{\text{kor.}} 96\%$).
- Für KSS ist das IPD-Modell am besten ($R^2_{\text{kor.}} > 98\%$).
- Bei HTG liefern IPD und Elovich mit 95% $R^2_{\text{kor.}}$ gute Ergebnisse.
- Wird BBSC bei niedrigen Konzentrationen geprüft, ist hier auch Elovich mit 99% am besten.
- Die hohen Konzentrationen werden am besten von IPD abgebildet.

R ² _{kor.}	PFO	PSO	IPD	Elovich
LVI	85%	94%	73%	100%
LVII	85%	93%	54%	100%
ExS	86%	95%	55%	98%
PBB	95%	96%	95%	96%
KSS	86%	91%	98%	95%
HTG	78%	86%	95%	95%
BBSC – 2 mg/L	91%	96%	86%	99%
BBSC – 25 mg/L	90%	93%	98%	96%
BBSN – 25 mg/L	88%	93%	99%	96%

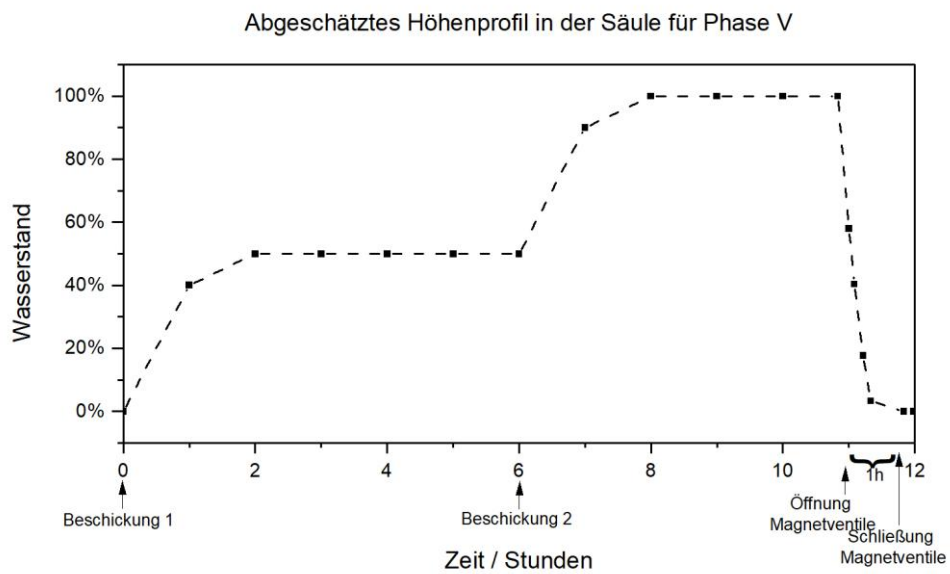
Anhang I: Modellabbildungen der Adsorptionsisothermen mit den verwertbaren Datenpunkten.



Anhang J: pH-Werte der Laborsäulenversuche über die Versuchslaufzeit



Anhang K: Abgeschätztes Wasserstandsprofil der halbtechnischen Säulen in Phase V.



Anhang L: Analyseergebnisse für Aluminiumkonzentrationen der Zu- und Ablaufproben der halbtechnischen Säulenversuche

		Aluminium (BG: 0,02 mg/L)									
		HZS		HS1		HS2		HS3		HS4	
Betriebs- tag		MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N
10		0,02	0,00	0,07	0,00	0,25	0,02	0,26	0,00	1,09	0,02
37		0,03	0,00	0,07	0,00	0,09	0,00	0,39	0,00	0,58	0,00
68		0,04	0,00	0,11	0,00	0,19	0,00	0,12	0,00	0,09	0,00
202		0,03	0,00	0,07	0,00	0,22	0,00	0,03	0,00	<BG	-

Anhang M: Analyseergebnisse für Eisenkonzentrationen der Zu- und Ablaufproben der halbtechnischen Säulenversuche

		Eisen (BG: 0,01 mg/L)									
		HZS		HS1		HS2		HS3		HS4	
Betriebs- tag		MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N
10		0,01	0,00	0,11	0,00	0,06	0,01	0,05	0,00	<0,001	-
37		0,02	0,00	<BG	-	<BG	-	<BG	-	<BG	-
68		0,01	0,00	<BG	-	<BG	-	<BG	-	<BG	-
202		0,01	0,00	<BG	-	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00

Anhang N: Analyseergebnisse für Sulfatkonzentrationen der Zu- und Ablaufproben der halbtechnischen Säulenversuche

		Sulfat (BG: 40 mg/L)									
		HZS		HS1		HS2		HS3		HS4	
Betriebs- tag		MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N
10		41,90	0,20	52,70	0,10	60,25	1,55	52,85	0,15	70,15	1,65
37		<BG	<BG	50,65	1,05	50,30	0,00	51,70	0,30	67,45	0,45
68		45,85	1,05	53,15	0,25	50,20	0,80	46,90	1,30	52,85	0,35

Anhang O: Analyseergebnisse für CSB-Konzentrationen der Zu- und Ablaufproben der halbtechnischen Säulenversuche

		CSB (BG: 5 mg/L)									
		HZS		HS1		HS2		HS3		HS4	
Betriebs- tag		MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N	MW	Stabw.N
10		10,00	0,11	11,30	0,10	11,00	0,20	10,65	0,15	10,45	0,25
37		16,25	0,05	12,05	0,05	12,70	0,30	12,15	0,25	12,85	0,05
68		16,65	0,15	12,40	0,00	13,70	0,20	13,05	0,35	14,25	0,25
118		16,60	0,40	11,90	0,30	13,35	0,05	12,40	0,00	13,60	0,00
239		14,80	0,30	10,05	0,05	10,95	0,05	9,35	0,07	11,05	0,05

Anhang P: Ressourceneinsatz bei der Herstellung verschiedener Bodenfiltermaterialien.

Die Annahme ist, dass die Produktion von HTG der Produktion von Kalksandstein entspricht. Zunächst wird die Zusammensetzung von Kalksandstein aus der Ökobaudat-Datenbank entnommen: Kalksandstein besteht laut Ökobaudat zu 65 - 85 % (m/m) aus Sand, 0 - 45 % (m/m) aus Kies, 0 – 10 % (m/m) aus Brechsand, 5 - 12 % (m/m) aus Branntkalk und 0 - 2 % (m/m) aus Gesteinsmehl (Ökobaudat 2016). Da es sich um eine Grobabschätzung handelt, wird der Einfachheit halber ein Kalksandstein mit 10% Brechsand, 65 % Sand 20 % Kies und 5 % Branntkalk angenommen. Bei der exemplarischen Zusammensetzung von Kalksandstein, können die Emissionen der Ausgangsstoffe abgezogen werden, um die Emissionen von HTG besser abschätzen zu können. In Tabelle A- 1 sind die Resultate der Abschätzung zusammengestellt. In Tabelle A-2 befindet sich die ausführliche Übersicht Ressourceneinsatz von der Herstellung von Lavasand, Sand, Kalksandstein und Blähton-Granulat nach Ökobaudat-Datenbank. In dieser Abschätzung fehlen die Einflüsse der Ausgangsstoffe der Hydrothermalgranulate, Mauerwerkbruch (ca. 67 % von HTG) und Papierasche (ca. 33 % von HTG). Diese beiden Recyclingmaterialien fallen beim Recycling von Bau- und Abbruchabfällen bzw. als Rückstand der energetischen Verwertung der Recyclingrückstände von Altpapier an. Bei der HTG-Herstellung werden diese Recycling (RC)-Materialien chemisch-hydrothermal zu einem neuen Bauprodukt umgewandelt. Da es sich bei den RC-Materialien um Sekundärrohstoffe handelt, die Primärrohstoffe ersetzen, wird ihr Einfluss auf die Umweltfaktoren im Rahmen dieser groben Abschätzung nicht berücksichtigt, da diese Umweltwirkungen bereits in den Recyclingprozessen einfließen.

Während Papierasche in ihrer anfallenden Form direkt im HTG-Prozess verarbeitet werden kann, muss Mauerwerkbruch jedoch für die HTG-Herstellung zu Mauerwerkbruchmehl (< 120 µm) weiterverarbeitet werden. Dieser Schritt wird in die Berechnung nicht miteinbezogen. Der in Tabelle A- 1 geschätzte Wert des GWP für HTG könnte daher aufgrund des nicht berücksichtigten Aufbereitungsschrittes leicht höher sein. Während der Formgebungsschritt bei der Kalksandsteinproduktion aus dem Zusammenpressen der befeuchteten Ausgangsmehle unter Druck besteht, wird die Formgebung bei den HTG durch Granulieren erreicht. Es wird angenommen, dass die Prozesse eine ähnliche Auswirkung auf die Umweltfaktoren in Tabelle A- 1 haben. Dieser Energieaufwand ist verglichen mit der hydrothermalen Autoklavierung der Materialien gering. Das Aussieben der HTG nach dem Härtingsprozess auf die richtige Korngröße verbraucht ebenfalls Strom, der aber als vernachlässigbar eingestuft wird.

Tabelle A- 1: Abschätzung des globalen Erwärmungspotentials, des Eutrophierungspotentials und des Potenzials für den abiotischen Abbau fossiler Brennstoffe für die Hydrothermalgranulate. Es wird angenommen, dass das Herstellungsverfahren von HTG dem von Kalksandstein (KSS) entspricht, die Ausgangsstoffe von KSS aber abgezogen werden können, da die Ausgangsstoffe von HTG die Recyclingmaterialien Mauerwerkbruch und Papierasche sind.

Indikator	Einheit	KSS (Ökobaudat 2016)	Brechsand (Ökobaudat 2024)	Sand (Ökobaudat 2018)	Kies (Ökobaudat 2019b)	Branntkalk (Ökobaudat 2019a)	HTG Geschätzt, ohne Ausgangsstoffe
		Anteil in %	10	65	20	5	
		Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3
Globales Erwärmungspotenzial (GWP)	kg CO ₂ e/t	136	2,9	1,9	0,6	72	58,6
Eutrophierungspotential (EP)	kg Phosphat-Äquiv./t	0,017	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Potenzial für den abiotischen Abbau fossiler Brennstoffe (ADPF)	MJ/t	943	43	23	6,9	207	664

Fortsetzung zu Ressourceneinsatz bei der Herstellung verschiedener Bodenfiltermaterialien.

Tabelle A- 2: Übersicht Ressourceneinsatz von der Herstellung von Lavasand, Sand, Kalksandstein und Blähton-Granulat nach Ökobaudat-Datenbank

				Lava	Brechsand	Sand	Kalksand- stein	Blähton- Granulat	Branntkalk
				Ökobaudat (2019b)	(Ökobaudat 2024)	Ökobaudat (2018)	Ökobaudat (2016)	Ökobaudat (2023)	(Ökobaudat 2019a)
Indikator			Einheit	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3	Herstellung A1-A3
Energie- input	Erneuerbare Primärenergie als Energieträger (PERE)	Input	MJ/ton	3,0	71,5	12,1	175	1407	577
	Erneuerbare Primärenergie zur stofflichen Nutzung (PERM)	Input	MJ/ton	0,0	0,0	0	0	0	0
	Total erneuerbare Primärenergie (PERT)	Input	MJ/ton	3,0	71,5	12,1	175	1407	577
	Nicht-erneuerbare Primärenergie als Energieträger (PENRE)	Input	MJ/ton	52,1	432	38,1	997	4746	4340
	Nicht-erneuerbare Primärenergie zur stofflichen Nutzung (PENRM)	Input	MJ/ton	0,0	0,0	0	0	0	0
	Total nicht-erneuerbare Primärenergie (PENRT)	Input	MJ/ton	52,1	432	38,1	997	4746	4340
Sekundär- stoffe	Einsatz von Sekundärstoffen (SM)	Input	kg/ton	0,00	0,00	0,00	4,76	0,00	0,00
	Erneuerbare Sekundärbrennstoffe (SF)	Input	MJ/ton	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Nicht erneuerbare Sekundärbrennstoffe (NRSF)	Input	MJ/ton	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Wasser	Nettoeinsatz von Süßwasserressourcen (FW)	Input	m³/ton	0,00	0,08	0,01	0,31	0,86	0,51
Abfall	Gefährlicher Abfall zur Deponie (HWD)	Output	kg/ton	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Entsorgter nicht gefährlicher Abfall (NHWD)	Output	kg/ton	0,009	0,171	22,92	11,70	8,89	2,03
	Entsorgter radioaktiver Abfall (RWD)	Output	kg/ton	0,000	0,004	0,001	0,022	0,058	0,082
	Komponenten für die Wiederverwendung (CRU)	Output	kg/ton	0,00	0,00	0,00	ND	0,00	0,00
Recycling	Stoffe zum Recycling (MFR)	Output	kg/ton	0,00	0,00	0,00	ND	0,00	0,00
Energie- output	Stoffe für die Energierückgewinnung (MER)	Output	kg/ton	0,00	0,00	0,00	ND	0,00	0,00
	Exportierte elektrische Energie (EEE)	Output	MJ/ton	0,00	0,00	0,00	ND	0,00	0,00
	Exportierte thermische Energie (EET)	Output	MJ/ton	0,00	0,00	0,00	ND	0,00	0,00