

Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich
Abwasser zum Themenschwerpunkt

**Elimination von Arzneimitteln und organischen
Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und
innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren**

Vergabenummer 08-058/1

Abschlussbericht zur zweiten Phase des

Einzelauftrag Nr. 7

AZ IV-7-042 600 001G

**(„Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz
der Membrantechnik“)**

MIKROMEM

gerichtet an das

Ministerium für Klimaschutz, Umwelt,
Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen



Aachen, den 30.06.2017

Bevollmächtigter Vertreter
der Arbeitsgemeinschaft:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp
Direktor des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft
der RWTH Aachen

Aachen, den 30.06.2017

Projektleiter:

Prof. Dr.-Ing. M. Wessling
Lehrstuhlinhaber des Lehrstuhls für Chemische
Verfahrenstechnik an der RWTH Aachen

Projektpartner

Projektleiter		
	<p>Aachener Verfahrenstechnik - Chemische Verfahrenstechnik (CVT) RWTH Aachen University Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin Forckenbeckstr. 51 52074 Aachen Tel.: 0241 80 9 54 70 Fax: 0241 80 9 22 52 Email: secretary.cvt@avt.rwth-aachen.de www.avt.rwth-aachen.de</p>	<p>Dr.-Ing. S. Yüce Dipl.-Ing. J. Herr Dr.-Ing. C. Martí</p>
Partner		Bearbeiter
	<p>Institut für Siedlungswasser- wirtschaft der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen Tel.: 0241 80 25207 Fax: 0241 80 22285 Email: isa@isa.rwth-aachen.de www.isa.rwth-aachen.de</p>	<p>Dipl.-Ing. S. Malms Dr.-Ing. D. Montag</p>
	<p>Fachhochschule Nordwestschweiz Hochschule für Life Sciences Institut für Ecopreneurship Prof. Dr.-Ing. Thomas Wintgens Gruppenleiter Umwelttechnologie Gründenstrasse 40 CH-4132 Muttenz Tel.: +41 61 467 44 59 Fax: +41 61 467 42 90 Email: thomas.wintgens@fhnw.ch www.fhnw.ch</p>	<p>Dipl.-Biol. R. Hochstrat Dr. B. Kolvenbach</p>

	<p>IWW Zentrum Wasser, Bereich Wassertechnologie Dr.-Ing. Stefan Panglich Moritzstr. 26 45476 Mülheim Tel.: 0208 40 30 3 321 Fax: 0208 40 30 3 82 Email: s.panglich@iww- online.de www.iww-online.de</p>	<p>M.Sc. B. Zimmermann</p>
	<p>Aggerverband Vorstand: Prof. Dr. Lothar Scheuer Sonnenstraße 40 51645 Gummersbach Tel.: 02261360 Fax: 02261368000 E-Mail: info@aggerverband.de www.aggerverband.de</p>	<p>Dipl.-Ing. M. Weber</p>
	<p>Erftverband Vorstand: Bauass. Dipl.-Ing. Norbert Engelhardt Am Erftverband 6 50126 Bergheim Tel.: 02271 88 0 Fax: 02271 88 1210 Email: info@erftverband.de www.erftverband.de</p>	<p>Dipl.-Ing. K. Drensla Dipl.-Ing. A. Janot</p>
	<p>Linksniederrheinische Entwässerungs-Genossenschaft Vorstand K.-H. Brandt, Dr.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing. W. Kühn Friedrich-Heinrich-Allee 64 47575 Kamp-Lintfort Tel.: 02842 960 101, 02842 960 100 Fax: 02842 960 499 Email: kuehn.w@lineg.de www.lineg.de</p>	<p>Dr.-Ing. Dipl.- Wirtsch.-Ing. W. Kühn</p>

Inhaltsverzeichnis

Projektpartner	I
Inhaltsverzeichnis	III
Verzeichnis der Bilder.....	VII
Verzeichnis der Tabellen	X
Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole	XIII
Kurzfassung	1
1 Veranlassung	5
2 Erkenntnisse aus der ersten Projektphase des Forschungsvorhabens	8
2.1 Arbeitspaket 1: Dichte Membranverfahren.....	8
2.2 Arbeitspaket 2: Biologischer Abbau im MBR.....	9
2.3 Arbeitspaket 3: Poröse Membranen und Adsorbentien.....	9
3 Untersuchungsziele der zweiten Projektphase	11
3.1 Zielsetzung des Arbeitspakets 1 „Nanofiltration zur Ablaufnachbehandlung“	12
3.2 Zielsetzung des Arbeitspakets 2 „Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen“	13
3.3 Zielsetzung des Arbeitspakets 3 „Kombination Adsorption und poröse Membranen“	14
4 Stand der Technik:	16
4.1 MBR-NF	16
4.2 Bioaugmentation	21
4.3 PAK-MBR.....	23
4.3.1 Betriebliche Aspekte	23
4.3.2 Spurenstoffelimination	27
4.4 MBR-GAK	29
5 Beschreibung der Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung.....	30
5.1 Nanofiltration zur Ablaufbehandlung.....	30
5.1.1 Nanofiltration.....	32

5.1.2	Aktivkohlefiltration für die Konzentratbehandlung.....	34
5.1.3	Ozonung für die Konzentratbehandlung.....	36
5.1.4	Versuchsdurchführung.....	37
5.1.5	Analysemethoden	38
5.2	Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen mittels Prozessoptimierung	40
5.2.1	Probenahme und Analytik.....	41
5.2.2	Versuchsprogramm.....	41
5.2.3	Versuchsdurchführung.....	42
5.3	Optimierter Abbau von Bisphenol A in MBR-Anlagen mittels Bioaugmentation.....	43
5.3.1	Anlagenbeschreibung und -betrieb	43
5.3.2	Kultivierung <i>Sphingomonas</i> sp. strain TTNP3.....	46
5.3.3	Versuchsdurchführung.....	49
5.4	Kombination Adsorption und poröse Membranen als PAK-MBR.....	51
5.4.1	Probenahme und Messtechnik.....	52
5.4.2	Versuchsdurchführung.....	53
5.4.3	PAK-Dosierung	54
5.4.4	PAK-Einbindung in den belebten Schlamm (TEC-Bestimmung)	57
5.5	Kombination Adsorption und poröse Membranen als MBR-GAK	58
5.5.1	Aktivkohlefilter.....	59
5.5.2	Versuchsdurchführung.....	60
5.5.3	Analytik.....	61
6	Ergebnisse der Untersuchungen	62
6.1	Ergebnisse der Versuche zur Nanofiltration zur Ablaufbehandlung	62
6.1.1	Ergebnisse der Nanofiltration	62
6.1.2	Ergebnisse der Aktivkohlefiltration für die Konzentratbehandlung	65
6.1.3	Ergebnisse der Ozonung für die Konzentratbehandlung	68
6.1.4	Betriebserfahrungen	73

6.2	Ergebnisse der Versuche zum optimierten Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen mittels Prozessoptimierung.....	74
6.2.1	Versuchsbedingungen in den Versuchszeiträumen 2 und 3.....	74
6.2.2	Spurenstoffanalysen	75
6.2.3	Stickstoffbelastungen in den Versuchszeiträumen 2 und 3	79
6.2.4	Sorption an den belebten Schlamm	80
6.3	Ergebnisse der Versuche zum optimierten Abbau von Bisphenol A in MBR-Anlagen mittels Bioaugmentation	83
6.3.1	MBR Betriebsverhalten	83
6.3.2	Spurenstoffelimination	83
6.4	Ergebnisse der Versuche zur Kombination Adsorption und poröse Membranen als PAK-MBR.....	87
6.4.1	Versuchsbedingungen	87
6.4.2	Membranspezifische Leistungsparameter	88
6.4.3	DOC-Elimination	94
6.4.4	Spurenstoffelimination	95
6.4.5	Stickstoffelimination	102
6.4.6	Ergebnisse der TEC-Bestimmung zur Ermittlung der PAK-Einbindung in den belebten Schlamm	104
6.5	Ergebnisse der Versuche zur Kombination Adsorption und poröse Membranen als MBR-GAK	107
6.5.1	Betriebserfahrungen	107
6.5.2	Elimination von Organik.....	107
6.5.3	Spurenstoffelimination	108
7	Zusammenfassende Betrachtung der Verfahren	113
7.1	Spurenstoffelimination	113
7.2	Kosten.....	120
7.2.1	Sensitivitätsanalyse	124
7.3	Praxistauglichkeit	127
8	Fazit und Zusammenfassung.....	128

9	Literaturverzeichnis	132
10	Autorenverzeichnis	144
Anhang I:	Analysemethoden	145
AVT	146
Parameter:	Pharmaka (Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol) und Korrosionsschutzmittel (Benzotriazol)	146
ISA	148
Parameter:	Pharmaka (Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol) und Korrosionsschutzmittel (Benzotriazol)	148
Parameter:	Phosphororganische Verbindungen (TCPP)	149
Parameter:	EDC (Bisphenol A).....	150
Schlammanalytik	150
FHNW	152
Parameter:	EDC (Bisphenol A).....	152
Anhang II:	Eigenschaften des Membranmoduls NF90-4040 (ALTURKI et al., 2010, DOW, Jahr unbekannt)	154
Anhang III:	Kostenberechnung GAK-Filtration nach HINTZSCHE (2013), beispielhaft am GWK Nordkanal.....	155
Anhang IV:	Kostenberechnung Nanofiltration nach HINTZSCHE (2013), beispielhaft am GWK Nordkanal.....	156

Verzeichnis der Bilder

Bild 4-1:	Anordnungsmöglichkeiten von NF-MBR-Konzepten: (a) MBR mit getauchtem NF-Modul, (b) MBR mit externem NF-Modul, und (c) Konventioneller MBR mit getauchtem MF-Modul und externem NF-Modul.....	17
Bild 4-2:	Schema von einem konventionellen MBR mit externer NF-Einheit und Konzentratbehandlung	19
Bild 5-1:	Fließbild der Versuchsanlage für Nanofiltrationsversuche inklusive Konzentratbehandlung in Kaarst-Nordkanal, NF-O ₃ - und NF-GAK-Versuche sind in der jeweiligen Dreierkombination (NF-O ₃ -GAK bzw. NF-GAK-O ₃) enthalten.....	31
Bild 5-2:	Fließbild der Versuchsanlage für Bioaugmentationsversuche in Kaarst-Nordkanal; ÜSS: Überschussschlamm.....	44
Bild 5-3:	Schematische Darstellung des Ablaufs der Kultivierung, Verarbeitung und Verabreichung von <i>Sphingomonas</i> sp. TTNP3 Biomasse für Bioaugmentation	46
Bild 5-4:	Schematische Darstellung des Reaktionsgefäßes zur Aktivitätsbestimmung mit CO ₂ -Falle	48
Bild 5-5:	Fließbild der KA Xanten-Vynen mit PAK-Dosierung	52
Bild 5-6:	Probenahmestellen der PAK-MBR-Versuche	53
Bild 5-7:	Theoretischer Verlauf der PAK-Konzentration im belebten Schlamm ohne manuelle Einstellung der Gleichgewichtskonzentration für eine mengenproportionale Zudosierung von 10 mg _{PAK} /l _{ZU}	55
Bild 5-8:	Verfahrenschema MBR-GAK.....	58
Bild 6-1:	Spurenstoffrückhalte in Abhängigkeit von der Permeatausbeute.....	65
Bild 6-2:	Flächenspezifischer Permeatfluss in Abhängigkeit von der Permeat-ausbeute	65
Bild 6-3:	Adsorptive Elimination für organische Parameter bei Aktivkohlefiltration des NF-Konzentrats	65
Bild 6-4:	Adsorptive Elimination für Spurenstoffe bei Aktivkohlefiltration des NF-Konzentrats	66
Bild 6-5 :	SMX-Ablauf- über Zulaufkonzentration NF-Konzentrat-GAK	66
Bild 6-6:	BTA-Gesamtelimination NF-GAK-O ₃ und NF-O ₃ -GAK.....	70

Bild 6-7:	DCF-Gesamtelimination NF-GAK-O ₃ und NF-O ₃ -GAK	70
Bild 6-8:	CBZ-Gesamtelimination NF-GAK-O ₃ und NF-O ₃ -GAK.....	71
Bild 6-9:	SMX-Gesamtelimination NF-GAK-O ₃ und NF-O ₃ -GAK.....	71
Bild 6-10:	Analyseergebnisse der Versuchszeiträume 2, n = 2	76
Bild 6-11:	Analyseergebnisse des Versuchszeitraums 3, n = 2.....	78
Bild 6-12:	Gesamtentfernung von BPA in einem mit Sphingomonas sp. TTNP3 bioaugmentierten MBR und einem nicht bioaugmentierten (basierend auf Ergebnissen von Svojitka et al., 2013).....	85
Bild 6-13:	Permeabilitätsverlauf der Membranen während des Versuchszeitraums	86
Bild 6-14:	Fluss und TMP der Referenz- und PAK-Straße bei Einstellung der Gleichgewichtskonzentration (GGK) und einer PAK-Dosierung von 10 mg _{PAK} /l _{Zu} in Straße 2 (PAK-Straße).....	89
Bild 6-15:	Fluss und TMP der Referenz- und PAK-Straße bei einer PAK-Dosierung von 10 und 20 mg _{PAK} /l _{Zu} in Straße 2 (PAK-Straße)	91
Bild 6-16:	Fluss und TMP der Referenz- und PAK-Straße bei einer PAK-Dosierung von 20 bis 30 mg _{PAK} /l _{Zu} in Straße 2 (PAK-Straße).....	93
Bild 6-17:	DOC-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des MBRs über alle drei Versuchszeiträume (nV1 = 8, nV2 = 7, nV3 = 4) (24h MP)	95
Bild 6-18:	Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK- Straße (Zudosierung von 10 mg _{PAK} /l _{Zu}) sowie Eliminationen (n = 9).....	97
Bild 6-19:	Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK- Straße (Zudosierung von 20 mg _{PAK} /l _{Zu}) sowie Eliminationen (n = 7).....	98
Bild 6-20:	Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK- Straße (Zudosierung von 30 mg _{PAK} /l _{Zu}) sowie Eliminationen (n = 4).....	99
Bild 6-21:	Gesamtstickstoffkonzentrationen (TNb) und NH ₄ -N-Konzentrationen im Zulauf zum MBR sowie NH ₄ -N-Konzentrationen im Ablauf der Referenz- und PAK-Straße des MBRs über alle drei Versuchsreihen (24h-MP)	103
Bild 6-22:	Gesamtstickstoffkonzentrationen (TNb) im Zulauf zum MBR sowie Nanorg und NO ₃ -N-Konzentrationen im Ablauf der Referenz- und PAK-Straße des MBRs über alle drei Versuchsreihen (24h-MP).....	104
Bild 6-23:	Adsorptive Elimination organischer Parameter während des MBR-GAK- Versuchs	107

Bild 6-24:	Adsorptive Elimination der Spurenstoffe während des MBR-GAK-Versuchs	108
Bild 6-25:	Ablauf- über Zulaufkonzentration an SMX während des MBR-GAK-Versuchs	109
Bild 6-26:	Elimination BTA und SMX, MIKROFLOCK Betriebszeitraum 1. GAK	110
Bild 6-27:	Elimination CBZ, DCF und Metoprolol, MIKROFLOCK Betriebszeitraum 1. GAK	110
Bild 7-1:	Stoffstromfließbild der Verfahrensvariante MBR-NF-O ₃ -GAK mit Rückführung (Zulaufdaten GWK Nordkanal, 2013).....	115
Bild 7-2:	Stoffstromfließbild der Verfahrensvariante MBR-NF-O ₃ -GAK ohne Rückführung (Zulaufdaten GWK Nordkanal, 2013).....	116
Bild 7-3:	Gesamteliminationen der Verfahrenskombinationen mit und ohne Konzentratrückführung bezogen auf Spurenstofffrachten, farbiger Säulenteil bezieht die Elimination auf den MBR-Ablauf und die Gesamtsäule auf den MBR-Zulauf.....	119
Bild 7-4:	Gesamteliminationen der Verfahrenskombinationen NF-GAK-O ₃ und NF-O ₃ -GAK mit und ohne Konzentratrückführung bezogen auf Spurenstofffrachten, farbiger Säulenteil bezieht die Elimination auf den MBR-Ablauf und die Gesamtsäule auf den MBR-Zulauf	120
Bild 7-5:	Verfahrenskosten/m ³ für die MBR-Ablaufbehandlung am Beispiel des GWK Nordkanal Kaarst, farbiger Säulenteil nennt die Kosten ohne Konzentratrückführung und die Gesamtsäule die Kosten mit Konzentratrückführung <i>Betriebsfall a) Bezogen auf 85% der 2013 angefallenen Abwassermenge des GWK Nordkanal Betriebsfall b) Bezogen auf die in 2013 angefallene Abwassermenge des GWK Nordkanal Betriebsfall c) Bezogen auf 137% der 2013 angefallenen Abwassermenge des GWK Nordkanal</i>	124

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 3-1:	Versuchsplan und Maßstab der Untersuchungen in Phase 2.....	11
Tabelle 3-2:	Spurenstoffanalytik je Arbeitspaket in Phase 2	12
Tabelle 5-1:	Parameter der Versuche zur direkten Nanofiltration.....	34
Tabelle 5-2:	Eigenschaften der für die Aktivkohlefiltration verwendeten Aktivkohle laut Herstellerangaben (NORIT, 2008).....	35
Tabelle 5-3:	Kenngößen des Aktivkohlefilters für die Behandlung des NF-Konzentrats	36
Tabelle 5-4:	Liste der untersuchten Parameter.....	38
Tabelle 5-5:	Betriebszustände während der Versuchszeiträume 1 bis 3.....	41
Tabelle 5-6:	Versuchsbedingungen während der Versuchszeiträume 1 bis 3.....	42
Tabelle 5-7:	Betriebsparameter der Pilot MBR-Anlage auf dem GWK Kaarst während der Bioaugmentationskampagne	45
Tabelle 5-8:	Randbedingungen der Bioaugmentations-Versuche.....	46
Tabelle 5-9:	Zusammensetzung Standard Nährmedium I (Carl Roth GmbH + Co. KG).....	47
Tabelle 5-10:	Ergebnisse der Respirationmessungen für <i>Sphingomonas</i> spp. TTNP3 Biomasse vor Inokulation.....	50
Tabelle 5-11:	Eigenschaften des PAK-Produktes Carbopal AP (Herstellerangaben).....	54
Tabelle 5-12:	PAK-Dosierung über die Versuchszeiträume 1 bis 3.....	57
Tabelle 5-13:	Temperatur für die Probenzone (in Anlehnung an das alternative Temperaturprogramm nach E DIN 19539:2013-12, Anhang B)	58
Tabelle 5-14:	Kenngößen des Aktivkohlefilters für den MBR-GAK-Versuch.....	59
Tabelle 5-15:	Versuchsbedingungen während des MBR-GAK-Versuchs.....	59
Tabelle 5-16:	Analyseparameter für Probenahmen des MBR-GAK-Versuchs	61
Tabelle 6-1:	Mittlere Konzentrationen sowie Anlagen- und Membranrückhalte und Aufkonzentrierungsfaktoren für Nanofiltration von Ablauf des GWK Nordkanal für alle Probenahmen	62
Tabelle 6-2:	Mittlere Anlagen- und Membranrückhalte für Nanofiltration von Ablauf des GWK Nordkanal mit Vergleichswerten zu Versuchen, bei denen die gleiche Membran verwendet wurde	63

Tabelle 6-3: Gemittelte Ausgangskonzentrationen (C_0), Endkonzentrationen (C_1) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) des NF-Konzentrat-GAK (Mittelwert aus 20 Probenahmen).....	67
Tabelle 6-4: Mittlere adsorptive Eliminationen des NF-Konzentrat-Aktivkohlefilters über die gesamte Filterlaufzeit.....	68
Tabelle 6-5: Beladung der Aktivkohle mit Spurenstoffen bei 80%iger CBZ-Elimination in $\text{g}_{\text{Spurenstoff}}/\text{m}^3_{\text{Aktivkohle}}$ (Zulauf in $\text{g}_{\text{Spurenstoff}}/\text{m}^3_{\text{Aktivkohle}}$ in Klammern)	68
Tabelle 6-6: Oxidative Spurenstoffelimination durch Ozon in Prozent	69
Tabelle 6-7: Gesamteliminationen der Spurenstoffe bei Verfahrenskombination MBR-NF-GAK- O_3 und MBR-NF- O_3 -GAK bei unterschiedlichen Ozondosierungen	73
Tabelle 6-8: Zusammensetzung der Scalingschicht auf der NF-Membran.....	74
Tabelle 6-9: Versuchsbedingungen während der Versuchszeiträume 2 bis 3.....	75
Tabelle 6-10: Konzentrationen und Frachten im Zulauf zum MBR in den Versuchszeiträumen 1, 2 und 3	75
Tabelle 6-11: Mittlere Elimination der drei Versuchszeiträume	79
Tabelle 6-12: Zu- und Ablaufbedingungen während der Versuchszeiträume 2 und 3 (Mittelwerte*)	80
Tabelle 6-13: K_d -Werte für Spurenstoffe im belebten Schlamm	81
Tabelle 6-14: Konzentrationen der untersuchten Spurenstoffe im Klärschlamm, $n = 2$	82
Tabelle 6-15: Mittelwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen ausgewählter Parameter und Elimination. Werte in Klammern: Mittelwert ohne Messungen während gestörter Belüftung.....	83
Tabelle 6-16: Gemessene BPA Konzentrationen im Zulauf und Ablauf der MBR Pilotanlage, BSG (Bestimmungsgrenze): $0,028 \mu\text{g/l}$	84
Tabelle 6-17: Versuchsbedingungen PAK-MBR	87
Tabelle 6-18: Chronische Qualitätskriterien (Vorschläge nach EAWAG/EPFL, 2013), gesundheitliche Orientierungswerte (UBA, 2014) und allgemeine Vorsorgewerte nach UBA (2003) und UBA (2012) für die betrachteten Leitsubstanzen	96

Tabelle 6-19: Abgleich der ermittelten Ablaufkonzentrationen der PAK-Straße bei Dosierungen zwischen 10 mg _{PAK/lZu} und 30 mg _{PAK/lZu} mit den vorgeschlagenen JD-UQN, dem GOW und dem VWa nach Tabelle 6-18....	100
Tabelle 6-20: Vergleich der mittleren Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Eliminationen bei 10 mg _{PAK/lZu} in Seelscheid, Kaarst (nach TP_7_PHASE_1, 2012) und Xanten.....	102
Tabelle 6-21: Messergebnisse (Doppelbestimmungen) der TOC-, ROC- und TIC-Bestimmungen bei 13,6 g _{TS/l} in der Referenzstraße und 13,7 g _{TS/l} (davon theoretisch 0,47 g _{PAK/l}) in der PAK-Straße	105
Tabelle 6-22: Messergebnisse (Doppelbestimmungen) der TOC-, ROC- und TIC-Bestimmungen bei 12,4 g _{TS/l} in der Referenzstraße und 12,7 g _{TS/l} (davon theoretisch 1,2 g _{PAK/l}) in der PAK-Straße	105
Tabelle 6-23: Gemittelte Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf des MBR-GAK und Nachweisgrenzen (Mittelwert aus 18 Probenahmen)	109
Tabelle 6-24: Zulauffrachten und adsorbierte Spurenstoffmassen bis zu einer mittleren adsorptiven CBZ-Elimination von 90%.....	109
Tabelle 6-25: Mittlere adsorptive Eliminationen des MBR-Aktivkohlefilters über die gesamte Filterlaufzeit.....	112
Tabelle 7-1: Für Stoffstromberechnungen angesetzte Eliminationen (%)	117
Tabelle 7-2: Spurenstoff-Frachten und Eliminationen MBR-NF-O3-GAK ohne Rückführung am Beispiel des GWs Nordkanal (absolut in kg/a)	121
Tabelle 7-3: Verfahrenskosten für MBR-GAK und MBR-NF mit Konzentratbehandlung.....	122
Tabelle 7-4: MBR-GAK-Verfahren, Variation der Standzeit	125
Tabelle 7-5: MBR-GAK-Verfahren, Variation des Aktivkohlepreises	125
Tabelle 7-6: MBR-NF-Verfahren, Variation des Energiepreises.....	126
Tabelle 7-7: MBR-NF-Verfahren, Variation des Permeatflusses	126
Tabelle 8-1: Erreichbare Eliminationen der untersuchten Verfahren.....	131

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
AP	Arbeitspaket	
B _{TS}	Schlammbelastung	kg BSB ₅ /(kg TS·d)
BET	Brunauer Emmet Teller	
BPA	Bisphenol A	
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf	[mg/l]
BT	Betriebstagebücher	
BTA	Benzotriazol	
BV	Bettvolumen	
CBZ	Carbamazepin	
C ₀	Ausgangskonzentrationen	[µg/l]
C ₁	Endkonzentrationen	[µg/l]
C _{PAK,R}	PAK-Konzentration im belebten Schlamm	[g _{PAK} /m ³]
C _{PAK,Zu}	PAK-Konzentration im Zulauf	[g _{PAK} /m ³]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg/l]
CSB _{hom}	Chemischer Sauerstoffbedarf homogenisiert	[mg/l]
Da	Dalton (Einheit für Molmasse der Membrantrenngrenze)	Da
DCF	Diclofenac	
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)	
EBCT	Empty Bed Contact Time	
EDC	Endokrin wirksamer Stoff (endocrine disrupting chemical)	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildner)	
EW	Einwohnerwerte	
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen	
GAK	granulierte Aktivkohle	
GKW	Gruppenklärwerk	
GOW	gesundheitlicher Orientierungswert	
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochauflösende Flüssigchromatographie)	
HPLC-MS	HPLC mit Massenspektrometrie-Detektion	
HRT	Hydraulic Retention Time	
KA	Kläranlage	
LMH	Flächenspezifischer Fluss durch eine Membran	[l/m ² h]

LOQ	Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification)
MBR	Membranbioreaktor
MF	Mikrofiltration
MP	Mischprobe
MS	Massenspektrometrie
n	Anzahl der Probenahmen
N _{anorg.}	Anorganischer Stickstoff
NF	Nanofiltration
NOM	Natural Organic Matter
PAK	Pulveraktivkohle
PES	Polyethersulfon
PFOA	Perfluorooctansäure (Perfluoriertes Tensid)
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure (Perfluoriertes Tensid)
R _A	Anlagenrückhalt
R _M	Membranrückhalt
RO	Umkehrosmose (von engl. reverse osmosis)
ROC	Restlicher Oxidierbarer Kohlenstoff
RSSCT	Kleinsäulenschnellfiltertest (von engl. rapid small scale column test)
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient
SBR	Sequencing Batch Reaktor
SD _{abs}	absolute Standardabweichung
SMX	Sulfamethoxazol
SPE	Festphasenextraktion (von engl. solid phase extraction)
TCP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (Flammschutzm.)
TEC	Gesamter elementarer Kohlenstoff (von engl. total elemental carbon)
TIC	Gesamter anorganischer Kohlenstoff (von engl. total inorganic carbon)
TMP	Trans Membrane Pressure
TN _b	Gesamter gebundener Stickstoff (von engl. total nitrogen bound)
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (von engl. total organic carbon)
TS	Trockensubstanz
TSS	Gesamte Abfiltrierbare Stoffe (von engl. total

	suspended solids)	
TTNP3	<i>Sphingomonas</i> sp. Stamm TTNP3	
ÜSS	Überschussschlamm	
V_R	Reaktorvolumen	[m ³]
$V_{\dot{U}SS}$	Überschussschlammabzug	[m ³ /d]
$V_{\dot{Z}u}$	Zulaufvolumenstrom	[m ³ /d]

Kurzfassung

Das Projekt MIKROMEM stellt eines von mehreren Teilprojekten dar, die durch das MKULNV NRW im Rahmen des Themenschwerpunkts „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren“ in Auftrag gegeben wurden. Ziel des Gesamtprojektes MIKROMEM ist die Untersuchung der Möglichkeiten und erforderlichen Prozessbedingungen für den Rückhalt von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen in kommunalen Kläranlagen mittels Ertüchtigung durch Membranverfahren. Die Untersuchungen im Rahmen der zweiten Phase des Projekts MIKROMEM gliedern sich in vier Arbeitspakete, die den Themengebieten „dichte Membranen“, „gesteigerter biologischer Abbau in MBR“ und „Kombination poröser Membranen mit Adsorbentien“ zugeordnet werden können. Die durchgeführten Versuche zur Behandlung des Nanofiltrationskonzentrats gliederten sich in drei Abschnitte. Zunächst erfolgte die NF-Konzentratbehandlung in einem Langzeitversuch über acht Monate ausschließlich mittels Aktivkohlefiltration. Die anschließenden Versuche mit Ozonung wurden als Kurzzeitversuche durchgeführt. Hierbei wurden die Anlagen-konfigurationen MBR-NF-GAK-O₃ und MBR-NF-O₃-GAK an jeweils zwei Versuchstagen mit jeweils zwei 2-Stunden-Mischproben beprobt, so dass vier Probenahmen je Konfiguration möglich waren.

Bei den Untersuchungen zum optimierten Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen handelt es sich um fortgeführte Untersuchungen aus Phase 1 des Projektes, die an der Kläranlage Xanten-Vynen (Größenklasse 2) der LINEG durchgeführt wurden.

Für Untersuchungen zur Bioaugmentation wurde der Stamm *Sphingomonas* sp. TTNP3 eingesetzt, welcher phenolische Verbindungen abbauen kann. Im Projekt sollte die Technologie vom Labor- in den Pilotmaßstab übertragen werden. Hierzu wurde der Pilot-MBR mit 0,7 m³ Reaktorvolumen auf dem GWK Kaarst-Nordkanal verwendet, mit dem in Phase 1 bereits PAK-MBR-Versuche durchgeführt wurden.

Basierend auf den sehr guten Eliminationen im PAK-MBR-Prozess wurde vergleichend ein weiterer Prozess untersucht, der MBR-Technologie mit Aktivkohleadsorption kombiniert. Hierzu wurde der Ablauf des GWK Kaarst-Nordkanal mit einem Aktivkohlefestbettfilter behandelt.

Wenn eine Verwendung des gereinigten Abwassers zur Reduzierung des Frischwasserbedarfs in geeigneten Fällen beabsichtigt wird, ist die Nanofiltration ein Verfahren, das hohe Spurenstoffelimination für die meisten Spurenstoffe gewährleistet.

Bei der Behandlung des Nanofiltrationskonzentrats wird die Verfahrenskombination Ozonung mit darauf folgender Aktivkohlefiltration ohne Konzentratrückführung in die Biologie des MBRs empfohlen. Der Vorteil der höheren Spurenstoffeliminationen durch eine

Konzentratrückführung wird durch den Nachteil der sich aufkonzentrierenden Salzfrachten und des zusätzlich zu behandelnden Abwasservolumenstroms wieder ausgeglichen. Einerseits sinkt aufgrund von Scaling die Betriebsstabilität und andererseits erhöhen sich die Investitions- und Betriebskosten.

Das PAK-MBR-Verfahren und das MBR-GAK-Verfahren bieten eine Möglichkeit vorhandene MBR-Kläranlagen für die Spurenstoffelimination zu ertüchtigen. Bei MBR-GAK muss aufgrund der Eliminationsänderung im Laufe der Filterlaufzeit darauf geachtet werden, dass entweder mindestens zwei Aktivkohlefilter in Reihe geschaltet werden oder, wie in MIKROFLOCK (TP_5, 2012) beschrieben, mehrere Filter parallel. Beides soll sicherstellen, dass einerseits die Adsorptionskapazität der Aktivkohle möglichst gut genutzt wird und andererseits die Ablaufkonzentrationen zum Ende der Filterstandzeit nicht zu hoch werden. Diese Problematik ist bei PAK-MBR nicht gegeben, da kontinuierlich frische Aktivkohle ins System eingebracht wird.

Besonders hervorgehoben werden muss, dass der Ablauf von MBR-Kläranlagen für weitergehende Behandlungen bestens geeignet ist. Sowohl für eine Ozonung also auch eine Aktivkohlefiltration bietet das Mikro- bzw. Ultrafiltrationspermeat beste Ausgangsbedingungen. Bei Problemen mit Phosphat würde sich für die Nanofiltration eine Fällung im Konzentrat anbieten. Auch die im Projekt MIKROLIGHT (TP_8_PHASE_2, 2014) untersuchten Verfahren mit UV-Oxidation können effizienter genutzt werden, da die Transmission von MBR-Ablauf deutlich höher ist, als die von konventionellem Kläranlagenablauf. Weitere Vorteile von Verfahren, die einen Membranreinigungsschritt beinhalten, sind der Rückhalt von Mikroplastik sowie von Bakterien und zu großen Teilen auch Viren. Letzteres führt zu einer Hygienisierung des einzuleitenden Abwassers.

AP1b: NF+Konzentratbehandlung

Die hohen Abbau- bzw. Eliminationsleistungen sowie fast vom Zulauf unabhängige, sichere Ablaufqualitäten bei der weitergehenden Behandlung des Kläranlagenablaufs durch Verfahren mit Nanofiltration wird durch hohe spezifische Behandlungskosten erkauft, die in erster Linie auf die Behandlungskosten von den anfallenden Konzentraten zurückzuführen sind. Solange die hohe Ablaufqualität der NF nicht zur geldwerten Wiedernutzung kommt, und/oder solange die Konzentratbehandlungskosten so hoch liegen, wird das NF-Verfahren aus rein wirtschaftlichen Gesichtspunkten kaum eine große Chance haben, sich gegenüber Aktivkohle oder Ozon durchsetzen zu können. Zukünftige F+E Vorhaben auf Demonstrationsebene sollten daher in erster Linie auf die Konzentratbehandlung, auch in Kombination mit anderen adsorbierenden oder oxidierenden Verfahren wie z.B. Aktivkohle oder Ozon, fokussieren, um die Wirtschaftlichkeitsvorteile dieser Verfahren mit den Stärken der Nanofiltration sinnvoll zu kombinieren.

AP2a: Prozessoptimierung MBR

Die Untersuchungen am MBR in Xanten haben gezeigt, dass die besten Ergebnisse hinsichtlich Spurenstoffelimination bei hohen HRT und hohen Schlammaltern erreicht werden können. Mit dem Verfahren kann jedoch auch bei optimiertem Betrieb keine weitgehende Spurenstoffelimination erfolgen.

AP2b: Bioaugmentation

Die Bioaugmentation von MBR mit Spezialorganismen führte im Pilotversuch nicht zu einer messbaren Verbesserung des BPA-Abbaus. In Anbetracht der niedrigen Konzentrationen der Zielsubstanzen und der Konkurrenz zu anderen Organismen ist der Einsatz der Bioaugmentation schwierig. Zur Bioaugmentation gibt es noch weiteren Forschungsbedarf (HAI et al. 2013). Insbesondere die Anwendbarkeit spezifischer Mikroorganismenstämme für die gesteigerte Elimination einer größeren Anzahl von Spurenstoffen ist zu untersuchen. Der Einsatz von Organismen, die eine reduktive Dehalogenierung z.B. von Diclofenac oder TCPD durchführen, könnte getestet werden. Generell erscheint die Bioaugmentation aufgrund der Substratlimitierung bei Spurensstoffen als schwierig technisch durchführbar.

AP3a: PAK-MBR

Bei Ergänzung des MBRs um eine simultane PAK-Dosierung kann die Spurenstoffelimination deutlich erhöht werden. Unter Einsatz von $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ konnten nahezu alle untersuchten Spurenstoffe zu mindestens 80% eliminiert werden; die Ausnahme bildete TCPD, für das die Elimination in dieser Höhe erst bei Zudosierung von $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ gelang.

Um aufzuzeigen, ob der simultane Einsatz von PAK vor allem in bestehenden MBR-Anlagen trotz der vergleichsweise hohen Dosierkonzentrationen eine sinnvolle Alternative zu nachgeschalteten Verfahren der Spurenstoffelimination darstellen kann, sollten in weiteren Untersuchungen vor allem betriebliche und ökonomische Aspekte im Fokus der Betrachtungen stehen (Standzeiten der Membranen, Auswirkungen von PAK auf die Schlammbehandlung, Ermittlung der Betriebskosten und möglichen -einsparungen).

AP3d: MBR-GAK

Das Verfahren MBR-GAK hat sich für die betrachteten Spurenstoffe als effizientestes Eliminationsverfahren herausgestellt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass BTA, welches durch Nanofiltration kaum zurückgehalten wird, im MBR-GAK-Verfahren zum Großteil adsorptiv eliminiert wird. Jedoch wird auch ersichtlich, dass schlecht zu

adsorbierende Stoffe, wie beispielsweise SMX, über die Standzeit des Aktivkohleadsorbers aufgrund konkurrierender Adsorption wieder desorbieren können und zu stark verkürzten Adsorberstandzeiten und damit einhergehend zu hohen Verfahrenskosten führen können. Bemerkenswert ist außerdem, dass durch die Vorbehandlung im MBR das Rückspülintervall des nachgeschalteten Adsorbers von einem auf 14 Tage erhöht werden konnte.

1 Veranlassung

Das Projekt MIKROMEM stellt eines von mehreren Teilprojekten dar, die durch das MKULNV NRW im Rahmen des Themenschwerpunkts „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren“ in Auftrag gegeben wurden. Ziel des Gesamtprojektes MIKROMEM ist die Untersuchung der Möglichkeiten und erforderlichen Prozessbedingungen für den Rückhalt von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen in kommunalen Kläranlagen mittels Ertüchtigung durch Membranverfahren.

Die bereits vorliegenden Erkenntnisse aus dem Zwischenbericht "Reine Ruhr" (MKULNV, 2014) belegen, dass es eines Multi-Barrieren-Schutzes bedarf, um den Eintrag von Spurenstoffen in die Umwelt zu vermeiden und ihren weitergehenden Rückhalt zu erreichen. Hierzu gehören unter anderem Maßnahmen zur Vermeidung an der Quelle der Industrieeinleitung des mit Spurenstoffen belasteten Abwassers, zur Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen und Maßnahmen bei der Trinkwasseraufbereitung. Wie aus dem Zwischenbericht "Reine Ruhr" hervorgeht, gilt für die überwiegende Mehrzahl von Spurenstoffen, dass sie einer allgegenwärtigen Verwendung unterliegen und auch über kommunale Kläranlagen in die Gewässer eingetragen werden. Die Ertüchtigung der kommunalen Kläranlagen stellt deshalb eine effiziente Methode dar, die Verunreinigung von Gewässern mit Spurenstoffen zu reduzieren und somit als Maßnahme im Rahmen des Multi-Barrieren-Schutzes Spurenstoffemissionen zu reduzieren. Erste Erfahrungen mit den beiden Eliminationstechnologien Aktivkohle und Ozonung wurden in NRW bereits in den Teilprojekten TP5 (MIKROFLOCK - Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle), TP6 (Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen) und TP10 (Untersuchung zur Metabolitenbildung bei Einsatz von Ozon in großtechnischen Abwasserreinigungsanlagen) gemacht.

Auf internationaler Ebene zielt die Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG; EU, 2000) auf die Erreichung bzw. Erhaltung eines guten Zustandes für alle Gewässer in der EU. Für Oberflächengewässer wird der Zustand eines Gewässers durch seinen chemischen und seinen ökologischen Zustand charakterisiert. Der chemische Zustand wird durch Schadstoffgrenzwerte definiert, der ökologische Zustand anhand biologischer Komponenten wie Fische, benthische wirbellose Fauna, Phytoplankton sowie Makrophyten und Phytobenthos. Als guter Zustand wird ein Zustand verstanden, der von einem potentiell natürlichen, sehr guten Referenzzustand nur geringfügig abweicht (GRÜNE LIGA e.V., 2009). In Deutschland dient zur Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie die Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV), welche im Juli 2011 in Kraft getreten ist und im Juni 2016 novelliert wurde (BMU,

2016). Die Ziele der EU-Wasserrahmenrichtlinie sollten eigentlich bis 2015 erreicht werden, mit der Möglichkeit, die Frist zweimal um 6 Jahre, also maximal bis 2027 zu verlängern. Der Bewirtschaftungsplan 2016-2021 für die nordrhein-westfälischen Anteile von Rhein, Weser, Ems und Maas zeigt jedoch, dass eine Zielerreichung bezüglich des chemischen Zustands bis 2021 für eine Vielzahl der Oberflächengewässer unwahrscheinlich ist, was hauptsächlich auf ubiquäre Schadstoffe wie Quecksilber und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aus industriellen Tätigkeiten zurückgeführt wird (MKULNV, 2015). Im Anhang X der EU-WRRL wurden 33 prioritäre Stoffe bzw. Stoffgruppen benannt. Für diese prioritären Stoffe wurden in der Richtlinie 2008/105/EG (EU, 2008) Umweltqualitätsnormen festgelegt, welche mit der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer auch in nationales Recht übernommen wurden. Mit der Richtlinie 2013/39/EU (EU, 2013) wurde der Anhang X um 12 weitere Stoffe ergänzt. Diese prioritären Substanzen sind den Pflanzenschutzmittel- und Biozidwirkstoffen, Industriechemikalien, Dioxinen und pharmazeutischen Wirkstoffen zuzuordnen. Nicht auf dieser Liste aufgeführt, jedoch als zu beobachtender Stoff kategorisiert ist Diclofenac (einer der repräsentativen Stoffe, mit deren Hilfe die Leistungsfähigkeit zur Elimination von Arzneimitteln durch membranbasierte Konzepte in der vorliegenden Studie getestet wurde).

Einige Kläranlagen wurden in den vergangenen Jahren mit der Membranbioreaktortechnik ausgestattet. Die eingesetzten Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen halten aufgrund ihrer Porengröße derartige Stoffe nicht zurück, wie die Ergebnisse der Phase 1 bestätigt haben. Zur Entfernung organischer Spurenstoffe stellt innerhalb der Membrantechnik die Nanofiltration eine vielversprechende Verfahrensalternative dar. Dieses Verfahren zeichnet sich durch hohe Rückhalte organischer Komponenten mit Molmassen größer 200 g/mol aus (MELIN UND RAUTENBACH, 2007). Die generelle Eignung der Nanofiltration zur Elimination endokrin wirksamer Spurenstoffe aus wässrigen Systemen konnte am Beispiel der Industriechemikalien Bisphenol A und Nonylphenol bereits aufgezeigt werden (GALLENKEMPER, 2005). Großtechnisch findet die Nanofiltration Anwendung im Bereich der Trinkwasseraufbereitung. In Mery-sur-Oise nahe Paris ist eine Nanofiltrationsanlage zur Trinkwasseraufbereitung von organisch belastetem Flusswasser für 800.000 Einwohner im Betrieb (BEROS et al., 2001). Hierbei ist insbesondere auf die Wirtschaftlichkeit hinzuweisen, die diesem Verfahren aufgrund der hohen Membran- und Betriebskosten lange Zeit abgesprochen wurde. Untersuchungen zur Behandlung von Kläranlagenabläufen im Pilotmaßstab haben gezeigt, dass eine solche Behandlung ebenfalls zu verhältnismäßig niedrigen Kosten möglich ist. Die Kosten für eine direkte Nanofiltration (ohne Vorbehandlung und Konzentratbehandlung) mit dem NF-Kapillarmodul der Firma X-Flow, wurden auf 0,30-0,50 €/m³ geschätzt (DUIN et al., 2000).

Die besondere Relevanz für die Wasserwirtschaft in NRW ergibt sich bei diesem Projekt insbesondere aus der konsequenten Weiterentwicklung von membranbasierten Ertüchtigungskonzepten für kommunale Kläranlagen, wie sie bereits durch die großtechnische Realisierung zahlreicher Membranbelebungsanlagen demonstriert wurde, in Richtung einer verbesserten Spurenstoffelimination. Der vollständige Rückhalt von Bakterien des Belebtschlammes durch die in MBR verwendeten Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen bietet neben einer Hygienisierung des Ablaufs auch den Vorteil, dass Mikroorganismen, die für den Abbau bestimmter Spurenstoffe geeignet sind, im System gehalten werden. Investitionen in Membranbelebungsanlagen gewinnen durch Umsetzung der Projektergebnisse zusätzlichen wasserwirtschaftlichen Wert. Weitere untersuchte Verfahrensoptionen stellen wirksame Handlungsoptionen für die Wasserwirtschaft in NRW dar, die je nach Situation und Rahmenbedingungen zur Verbesserung der Spurenstoffabscheidung eingesetzt werden können.

2 Erkenntnisse aus der ersten Projektphase des Forschungsvorhabens

2.1 Arbeitspaket 1: Dichte Membranverfahren

Direkte Nanofiltration

- Die Versuche zur Nanofiltration von Kläranlagenablauf im Pilotmaßstab erzielten hohe Eliminationsraten von deutlich über 90% für die untersuchten Spurenstoffe Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Diclofenac, Metoprolol, Amidotrizoesäure und TCP. Die Permeatkonzentrationen der oben genannten Spurenstoffe betragen mit Ausnahme von TCP (0,143 µg/l) weniger als 0,030 µg/l.
- Für Benzotriazol, Bisphenol A (Einzelmessung) und EDTA (Einzelmessung) wurde bei Permeatkonzentrationen $\geq 1,000$ µg/l im Rahmen der Fehlerschwankungsbreite der Messung kein Rückhalt festgestellt. Für BPA und EDTA waren nach Literaturwerten höhere Rückhalte zu erwarten.
- Der Betrieb mit einem flächenspezifischen Permeatfluss von 5-7 l/(m²·h) erwies sich als stabil hinsichtlich der Entwicklung der Membranpermeabilität.

MBR-NF

- In den Versuchen zur NF von MBR-Permeat wurden die annähernd vollständigen Rückhalte von Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Diclofenac sowie die geringen Rückhalte von Benzotriazol bestätigt.
- Während des Betriebs konnte kein Permeabilitätsverlust der Membran beobachtet werden. Hierfür waren vermutlich die hohe Qualität des MBR-Permeats und der diskontinuierliche Betrieb der NF ursächlich.

Fazit für die zweite Projektphase

Aufgrund der erzielbaren hohen Permeatqualitäten mit Spurenstoffkonzentrationen nahe den Bestimmungsgrenzen wurden die Nanofiltrationsversuche fortgesetzt. Da die relativ hohen Konzentratvolumina ($\approx 10-25\%$) der Nanofiltration noch keine Spurenstoffsinken darstellen, die erhöhten Konzentrationen aber eine Behandlung erleichtern, war es sinnvoll die Wirksamkeit von Behandlungsverfahren zu prüfen. Im Versuchsaufbau MBR-NF wurde daher die Behandlung des NF-Konzentrats mittels Ozon und Aktivkohlefiltration untersucht.

2.2 Arbeitspaket 2: Biologischer Abbau im MBR

Prozessoptimierung MBR

Die Untersuchungen des Betriebes zweier parallel geschalteter MBR-Straßen bei TS-Gehalten von 8 bzw. 16 g/l und damit unterschiedlichen Schlammaltern von 34 bzw. 45 Tagen führten zu folgenden Ergebnissen:

- Die als schwer abbaubar geltenden Substanzen Carbamazepin und Diclofenac konnten in beiden Straßen nicht eliminiert werden. Des Weiteren konnte keine signifikante Elimination der Stoffe Metoprolol sowie Benzotriazol festgestellt werden.
- Die Untersuchungen bei Schlammaltern von 34 bzw. 45 Tagen zeigten, dass in der Gesamtheit auch bei vergleichsweise hohem Schlammalter keine signifikante Elimination der betrachteten Spurenstoffe zu erreichen war.
- Nur für die Stoffe Sulfamethoxazol und EDTA konnte in der Straße mit höherem Schlammalter (45 Tage) eine höhere Elimination (43,1% für Sulfamethoxazol, 21,8% für EDTA) als in der Straße mit geringerem Schlammalter (34 Tage) (26,5% für Sulfamethoxazol, 5,5% für EDTA) erreicht werden.

Bioaugmentation

- In Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von speziellen Bakterienstämmen wie *Sphingomonas* sp. TTNP3 ein gesteigerter Stoffumsatz in Bezug auf spezifische Spurenstoffe, hier Bisphenol A, erzielbar ist. Jedoch sind verschiedene Punkte zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ausreichend geklärt, um abschließend eine Abschätzung des Potenzials einer Bioaugmentation hinsichtlich Schadstoffeliminierung tätigen zu können. Ein erster wichtiger Punkt ist die Vitalität der zudosierten bioaugmentierten Organismen und deren Abbauleistung unter realen Prozessbedingungen.

Fazit für die zweite Projektphase

Die Versuche zur Prozessoptimierung ergaben nur geringes Potenzial für gesteigerte Spurenstoffelimination und wurden entsprechend der ursprünglichen Planung nicht fortgeführt. Bioaugmentation wurde über einen Zeitraum von mehreren Wochen im Pilotmaßstab untersucht.

2.3 Arbeitspaket 3: Poröse Membranen und Adsorbentien

PAK-MBR

- Sowohl im Pilotmaßstab als auch im halbtechnischen Maßstab wurde die Elimination organischer Spurenstoffe durch Pulveraktivkohle deutlich gesteigert. Bei einer PAK-Konzentration von 10 mg/l konnten Gesamteliminationsraten von > 90% für Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol (Einzelmessung), Sulfamethoxazol, Benzotriazol, Bisphenol A

(Einzelmessung) erzielt werden. Ritalinsäure und Amidotrizoensäure ließen sich insgesamt schlechter eliminieren (ca. 60% bzw. ca. 45%, jeweils Einzelmessung). Die Ablaufkonzentrationen von Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Bisphenol A und Ritalinsäure betragen $< 0,100 \mu\text{g/l}$ und lagen für die übrigen Spurenstoffe in der Regel unter $1 \mu\text{g/l}$.

- Die Membranpermeabilität wurde durch Zugabe von Pulveraktivkohle gesteigert.

PAK-MF

- Entsprechend der Adsorbierbarkeit der einzelnen Spurenstoffe wurden die höchsten Eliminationsraten bei einer PAK-Konzentration von 20 mg/l mit $> 80\%$ für Carbamazepin, Metoprolol und Bisphenol A erreicht. Diclofenac und Sulfamethoxazol wurden zu $> 60\%$ eliminiert. Die geringste Elimination von ca. 20% erfuhr Amidotrizoensäure.
- Mit einer keramischen MF-Membran und in Kombination mit einer Flockung (FeCl_3) konnte der Prozess stabil betrieben werden, ohne dass nennenswerte Permeabilitäts-einbußen auftraten. Durch PAK-Dosierung erhöhte sich die Permeabilität.

Molekular geprägte Polymere

- Der Einsatz von molekular geprägten Polymeren erwies sich in Bezug auf die Bindung von verschiedenen Zielmolekülen als nicht vielversprechend im Vergleich zu etablierten Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle. Es zeigte sich noch viel grundlegender Forschungsbedarf bezüglich Bindungsspezifität und Störanfälligkeit.

Fazit für die zweite Projektphase

Wegen der guten Eliminationsraten wurde das Verfahren PAK-MBR in der zweiten Phase auf den großtechnischen Maßstab übertragen, um auch betriebliche Aspekte näher zu betrachten. Untersuchungen zu molekular geprägten Polymeren wurden nicht weiterverfolgt. Ersatzweise wurde in diesem Arbeitspaket die Kombination von MBR (im großtechnischen Maßstab) mit Aktivkohlefiltration im Pilotmaßstab untersucht.

3 Untersuchungsziele der zweiten Projektphase

Ziel dieses Gesamtprojektes ist die Untersuchung der Möglichkeiten und erforderlichen Prozessbedingungen für den Rückhalt von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen in kommunalen Kläranlagen mittels Ertüchtigung durch Membranverfahren. Diese Hauptzielsetzung gliedert sich in folgende Teilziele:

1. Rückhalt von Spurenstoffen durch **Nanofiltration** im Ablauf von MBR-Anlagen mit Behandlung des NF-Konzentrates
2. **Verstärkter biologischer Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen** durch Bioaugmentation, d.h. Zugabe von spezialisierten Bakterienstämmen
3. Rückhaltung von Spurenstoffen durch Kombination von **porösen Membranverfahren und Adsorption** an Aktivkohle (Zugabe von Adsorbentien in den biologischen Reaktor von MBR-Anlagen oder Aktivkohlefestbettfiltration von MBR-Permeat)

In der ersten Phase des Projektes wurde gezeigt, dass diese Verfahren in der Lage sind, organische Spurenstoffe aus Kläranlagenabläufen zu entfernen. In der zweiten Phase hat eine Fokussierung auf die praktische Anwendung der Verfahren stattgefunden. Im Fall der dichten Membranverfahren wurde das Problem der Konzentratbehandlung betrachtet. Der gesteigerte biologische Spurenstoffabbau mittels Bioaugmentation wurde vom Labormaßstab in den Pilotmaßstab überführt. Die Verfahrenskombination PAK-MBR machte ebenfalls einen Schritt zum nächst höheren Maßstab von der Halbtechnik in die Großtechnik. Als Ersatz für die wegfallenden Pilotversuche zu spezifischen Adsorbentien wurde die Aktivkohlefiltration von MBR-Ablauf untersucht. Die Versuche mit den marktverfügbaren Verfahren haben in enger Zusammenarbeit zwischen den Forschungseinrichtungen und Wasserverbänden anwendungsnah im Pilotmaßstab sowie im großtechnischen Maßstab stattgefunden (siehe Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Versuchsplan und Maßstab der Untersuchungen in Phase 2

Arbeitspaket*	Pilotmaßstab	Großtechnik
AP1b: MBR-NF	Kaarst (NF)	
AP2a: Prozessoptimierung MBR		Xanten
AP2b: Bioaugmentation	Kaarst	
AP3a: PAK-MBR		Xanten
AP3d: MBR-GAK	Kaarst (GAK)	

*Arbeitspaketbezeichnungen beziehen sich auf das Gesamtprojekt inklusive der ersten Projektphase

Aufgrund der Erfahrungen über das Rückhaltevermögen von Spurenstoffen aus Phase 1 wurden im Rahmen der Versuche in Phase 2 eine geringere Anzahl an repräsentativen Spurenstoffen betrachtet. Welche Spurenstoffe in welchem Arbeitspaket analysiert wurden ist in Tabelle 3-2 dargestellt.

Tabelle 3-2: Spurenstoffanalytik je Arbeitspaket in Phase 2

Arbeitspaket	Parameter
1b: MBR-NF	Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Benzotriazol
2a: Prozessoptimierung MBR	Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Benzotriazol, Bisphenol A, Metroprolol, TCPP
2b: Bioaugmentation	Bisphenol A
3a: PAK-MBR	Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Benzotriazol, TCPP
3d: MBR-GAK	Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Benzotriazol

3.1 Zielsetzung des Arbeitspakets 1 „Nanofiltration zur Ablaufnachbehandlung“

MBR-NF-Konzentratbehandlung durch verschiedene Kombinationen von O₃/GAK (AP1b)

Dichte Membranverfahren sind in der Lage, Spurenstoffe weitgehend zurückzuhalten, wie in Phase 1 des Projekts MIKROMEM gezeigt wurde (siehe Kapitel 2.1). Die zentralen Fragestellungen in diesem Arbeitspaket sind daher:

- Wie hoch ist das Leistungspotenzial der Nanofiltration in Bezug auf die Elimination des wasserwirtschaftlich relevanten Stoffspektrums?
- Wie sehen mögliche Auslegungs- und Bemessungskonzepte für eine weitergehende Kläranlagenablaufbehandlung mittels Nanofiltration aus?
- Welche Möglichkeiten zur Konzentratbehandlung stehen zur Verfügung? Hier wurden Ozonierung und granuliert Aktivkohle betrachtet.
- Wie sehen die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen beim Einsatz der Nanofiltration zur Behandlung von MBR-Ablauf aus?

Die möglichen übertragbaren Arbeitsergebnisse umfassen:

- Spurenstoffrückhalte der einzelnen Verfahrensschritte NF und Konzentratbehandlung
- Spurenstoffrückhalte der Konzentratbehandlungsvarianten O₃, GAK, O₃-GAK sowie GAK-O₃
- Wirtschaftlichkeitsbetrachtung unter Berücksichtigung der Aspekte Spurenstoffelimination, Aktivkohlebeladung, O₃/GAK-Kombination vs. Einzelverfahren

3.2 Zielsetzung des Arbeitspakets 2 „Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen“

Biologischer Abbau von Bisphenol A mittels Bioaugmentation (AP2b)

Ziel dieser Aktivität ist es, den Einsatz von Spezialorganismen in Membranbioreaktoren zu untersuchen und dabei auf den Abbau von pharmazeutischen Wirkstoffen bzw. Industriechemikalien zu fokussieren. Als Zielsubstanz wurde gemäß den Ergebnissen der ersten Phase Bisphenol A gewählt. Die vollständige Biomasserückhaltung in Membranbioreaktoren bietet gute Voraussetzungen für den Einsatz von Bioaugmentation (Zudosierung von Bakterienstämmen, die auf den Abbau von bestimmten Spurenstoffen spezialisiert sind).

Schwerpunkte der Untersuchung sind:

- Analyse des Spurenstoffrückhalts im Vergleich zum MBR-Betrieb ohne Bioaugmentation.
- Einfluss der Animpfrate.
- Anwendbarkeit des Verfahrens für den großtechnischen Maßstab (Betriebsstabilität, Kosten).
- Korrelation zwischen Eliminationsleistung der Zielsubstanz und dosierter Bakterienbiomasse zur Bestimmung des notwendigen Biomasseverhältnisses (Belebtschlamm/spezialisierter Organismus).

Die möglichen übertragbaren Arbeitsergebnisse umfassen:

- Mit dem Pilot-MBR auf dem GWK Kaarst-Nordkanal wird ein Langzeitversuch zur Bioaugmentation durchgeführt.
- Die Übertragbarkeit des innovativen Verfahrens in den Pilotmaßstab wird im Hinblick auf die Leistung der zudosierten Mikroorganismen und betriebstechnische Aspekte untersucht.

3.3 Zielsetzung des Arbeitspakets 3 „Kombination Adsorption und poröse Membranen“

PAK-MBR (AP3a)

Eine Vielzahl organischer Spurenstoffe kann im konventionell betriebenen MBR aufgrund der Trenngrenzen der in der kommunalen Abwasserreinigung eingesetzten Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen nicht aus dem Abwasser abgetrennt werden und auch bei hohem Schlammalter (45 Tage) nicht abgebaut werden. Die Verfahrenskombination eines simultanen Einsatzes von Pulveraktivkohle (PAK) im MBR kann zu einer vermehrten Abreicherung von Spurenstoffen führen (TP_7_PHASE_1, 2012), einmal durch die Adsorption an nicht membrangängige Kohlepartikel und einmal durch die Anreicherung an Partikeln, welche den mikrobiellen Abbau stimulieren kann.

Die gewonnenen Erkenntnisse der Phase 1 sollten nun im Rahmen der geplanten Untersuchungen über einen Zeitraum von etwa acht Monaten an dem zweistraßigen MBR in Xanten-Vynen auf den großtechnischen Betrieb übertragen werden. Dabei erfolgte die Zudosierung von PAK in eine Straße des MBR, während die andere Straße als Referenzstraße ohne PAK-Dosierung betrieben wurde.

Die erhofften Arbeitsergebnisse umfassen:

- Bestätigung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus Voruntersuchungen in Phase 1 (PAK-MBR) auf die Großtechnik
- Verifizierung der Dosiermengen für einen weitgehenden Rückhalt von Spurenstoffen
- Benötigte PAK-Dosiermenge für 80%ige Spurenstoffelimination
- Ermittlung der Auswirkungen der PAK auf den Membranprozess (Permeabilitätsentwicklung/ Entwicklung der transmembranen Druckdifferenz)
- Überprüfung der Aufrechterhaltung der biologischen Reinigungsleistung

MBR-GAK (AP3d)

Basierend auf den sehr guten Eliminationsraten im PAK-MBR-Prozess wurde vergleichend ein weiterer Prozess untersucht, der MBR-Technologie mit Aktivkohleadsorption kombiniert. Hierzu wurde der Ablauf des GWK Kaarst-Nordkanal mit einem Aktivkohlefestbettfilter behandelt.

Die erhofften Arbeitsergebnisse umfassen:

- Spurenstoffrückhalt mit der Prozesskombination MBR-GAK
- Aussage zur Standzeit der granulierten Aktivkohle bis zum Durchbruch der Spurenstoffe
- Betriebserfahrungen mit der Prozesskombination MBR-GAK hinsichtlich Rückspülungen
- Bietet der feststofffreie MBR-Ablauf Vorteile gegenüber konventionellem Kläranlagenablauf?
- Aussage zum Einfluss der MBR-Permeatqualität auf den Betrieb des GAK-Filters

4 Stand der Technik:

4.1 MBR-NF

Die Nanofiltration (NF) ist ein druckgetriebenes Membranverfahren zur Aufbereitung wässriger, aber auch organischer Lösungen. Ihre Trenngröße liegt im Bereich von ca. 200 Da bis 2000 Da und somit zwischen der Ultrafiltration und der Umkehrosmose. Der Begriff „Nanofiltration“ rührt daher, dass einem Molgewicht von 200 Da eine Molekülgröße von etwa einem Nanometer bzw. 10 \AA entspricht (MELIN UND RAUTENBACH, 2007). Mit diesen Trenneigenschaften hat sich die Nanofiltration nicht nur in einigen Nischen in der industriellen Praxis, sondern auch großtechnisch im Bereich der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung erfolgreich etabliert.

Die klassische Kombination eines Bioreaktors mit Membranverfahren zur Abwasserreinigung stellt der „Membranbioreaktor“ (MBR) dar, bei dem die Membranstufe als Ultrafiltration (UF) ausgeführt wird. Die auf UF basierte MBR Technologie hat in den letzten zwei Dekaden eine rasante Entwicklung erfahren (JUDD, 2011). Das liegt vor allem daran, dass sie im Vergleich zu konventionellen Belebtschlammverfahren zahlreiche Vorteile vorweisen kann. Insbesondere haben die Membranbioreaktoren ein viel kompakteres Design und können eine deutlich höhere Ablaufqualität gewährleisten. Aufgrund dieser entscheidenden Vorteile eignet sich die MBR Technologie auch für besondere Aufgabenstellungen im Bereich der Abwasserbehandlung. Sie kann z.B. bei geforderter Badegewässerqualität im Ablauf erfolgreich eingesetzt werden.

Die geforderte Qualität des gereinigten Wassers kann in vielen Fällen für bestimmte schwer abbaubare Schadstoffe, wie Antibiotika, Pestizide oder hormonelle Verhütungsmittel sehr empfindlich sein. Insbesondere bei der Wiederverwendung von gereinigtem Abwasser z.B. zur Gewinnung von Trinkwasser, bei der Reinfiltration zwecks Grundwasseranreicherung oder auch bei der Wiederverwendung in der Lebensmittelindustrie können negative Effekte auf Umwelt und Gesundheit nicht immer mit hinreichender Sicherheit ausgeschlossen werden. Zu diesen Fragestellungen fehlen bislang noch eingehende Untersuchungen, welche die daraus folgenden Risiken aufzeigen und abschließend eingrenzen können (ZHANG et al., 2013). Die geringe biologische Abbaubarkeit persistenter Schadstoffe sowie ihre relativ kleine Molekülgröße, weshalb sie durch die Poren von Mikrofiltration (MF) und UF (i.d.R. bis 10 \AA) leicht permeieren können, führen dazu, dass diese Substanzen im Bioreaktor nicht hinreichend eliminiert und auch nicht durch die nachfolgende UF-Membranstufe maßgeblich zurückgehalten werden können. Infolgedessen steigt ihre Konzentration im Kreislauf durch mehrfache Wiederverwendung. Insbesondere in Industrieländern mit steigendem Bedarf an produktionsintegrierten Wasserrecycling-Systemen stellt dies eine besondere Herausforderung dar.

Der UF-basierte MBR Prozess ist eine ideale Vorbehandlung zum Einsatz der NF, da das UF-Filtrat weitestgehend feststofffrei ist. Deswegen ist eine Kombination aus beiden Verfahren geeignet, um eine selektive Elimination von Hauptschadstoffen und schwerabbaubaren Spurenstoffen zu ermöglichen (ALTURKI et al., 2010). NF-Membranen haben engere Poren und können somit auch kleinere Moleküle und größere Ionen, wie Sulfat, oder andere Ionen mit Doppelladung zurückzuhalten. Bisherige Ergebnisse aus der einschlägigen Literatur weisen darauf hin, dass mehr als 90% von Arzneimitteln wie Naproxen, Gemfibrozil, Diclofenac oder Ketoprofen durch NF entfernt werden können (LUO et al., 2014b).

Die einfachste Variante eines MBR-NF-Konzepts wird dadurch realisiert, dass die konventionellen MF- oder UF-Module durch NF-Module ersetzt werden. Diese Membranmodule können entweder getaucht oder extern angeordnet werden, wie im Bild 4-1 dargestellt ist.

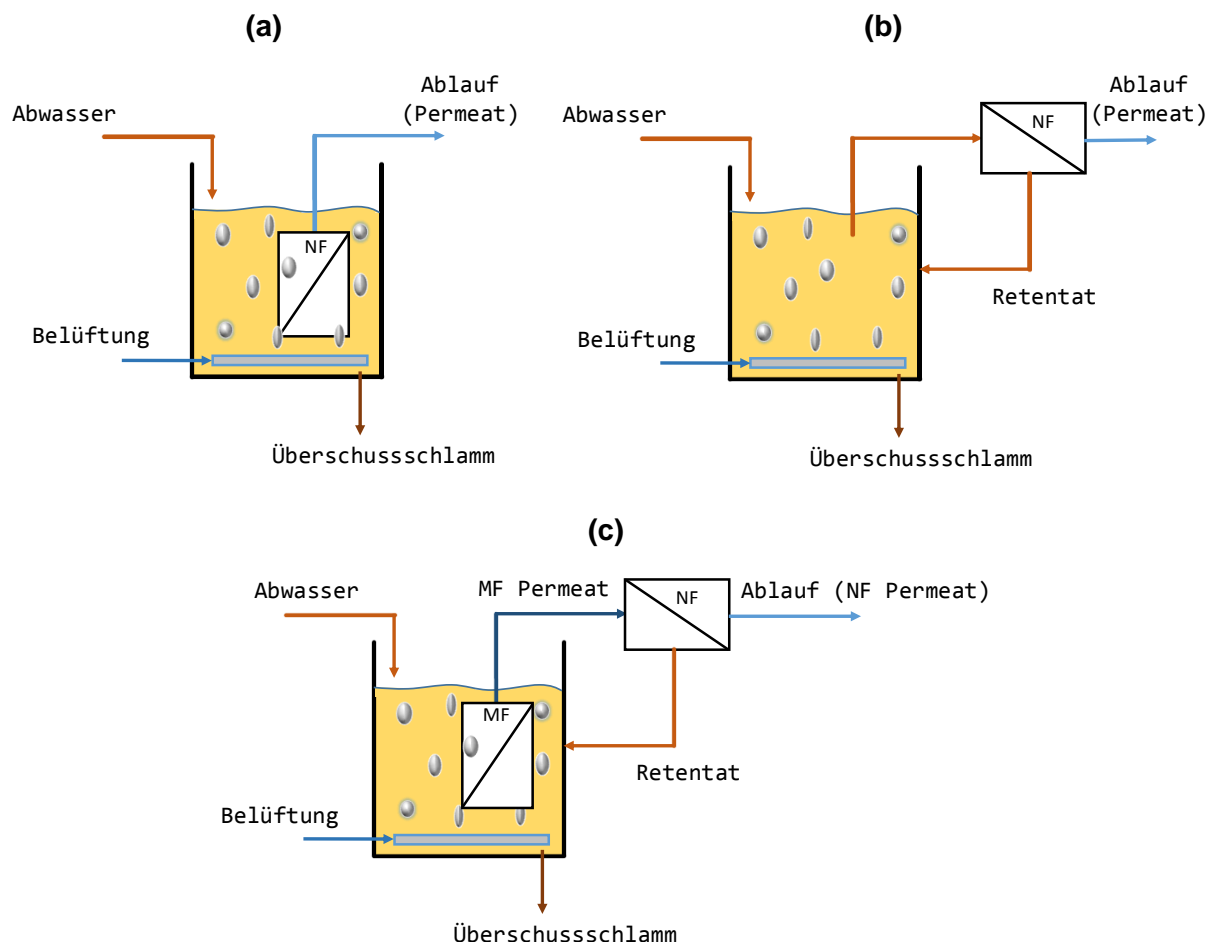


Bild 4-1: Anordnungsmöglichkeiten von NF-MBR-Konzepten: (a) MBR mit getauchtem NF-Modul, (b) MBR mit externem NF-Modul, und (c) Konventioneller MBR mit getauchtem MF-Modul und externem NF-Modul

Obwohl getauchte Membranmodule deutlich geringere Permeatflüsse ermöglichen können als die extern angeordneten Module, werden sie in der Abwasserpraxis wegen ihres entscheidend geringeren Energiebedarfs und wegen ihrer ausgeprägten Kompaktheit bevorzugt (PARK et al., 2015). Die größte Einschränkung von MBR im Allgemeinen und aber insbesondere bei MBR-NF stellt das Biofouling auf den Membranen dar, was sich in geringeren Permeatflüssen und in höheren spezifischen Energie- und Chemikalienverbrauch niederschlägt. Eine weitere alternative Variante ist die Kopplung von einem NF-Modul zur Behandlung des Permeats von einem konventionellen MBR-MF (siehe Bild 4-1 (c)). Mit solchen Konfigurationen kann ein gleichzeitiger Rückhalt von persistenten organischen Molekülen bei relativ höheren Permeatflüssen erreicht werden (WANG et al., 2015).

Einige Veröffentlichungen weisen darauf hin, dass die direkte Rückführung des NF-Konzentrats zurück in den MBR eine bessere Biodegradation von persistenten Schadstoffen ermöglicht (TAHERAN et al., 2016; WIJEKOON et al., 2014). Dieser Befund betreffend erhöhter Abbaubarkeit resultiert aus verlängerten Verweilzeiten, so dass die schwerabbaubaren Schadstoffmoleküle im Bioreaktor höhere Chancen zum Abbau haben. Eine Adaptation der Mikroorganismen im Bioreaktor bewirkt auch, dass spezifische Bakterien, die eine höhere Abbaufähigkeit von Spurenstoffen besitzen, sich im Bioreaktor entwickeln können. Im Gegensatz dazu kann der Einsatz von MBR mit sehr dichten Membranen auch negative Einflüsse auf die Biologie verursachen, wenn die Konzentrationen bestimmter Antibiotika, auf die die Mikroorganismen empfindlich reagieren, zu hohe Niveaus erreichen (ZOU et al., 2016). Die Aufkonzentrierung anderer chemischer Verbindungen, wie Salze, EPS (extrazelluläre, polymere Substanzen) oder NOM (non-organic matter) kann auch eine unerwünschte Hemmung von Mikroorganismen hervorrufen.

Für einen dauerhaft stabilen Betrieb der MBR-NF ist daher eine Vorbehandlung von NF-Konzentraten vor der Rückführung in den biologischen Reaktor unbedingt erforderlich. Bei der Vorbehandlung werden die schwer abbaubaren organischen Verbindungen entweder adsorptiv getrennt oder chemisch/oxidativ in kleinere Moleküle aufgespalten, so dass eine bessere Abbaubarkeit in der Biologie ermöglicht wird. Bild 4-2 zeigt ein Beispiel für eine MBR-NF-Konfiguration mit einer nachgeschalteten Konzentratbehandlung. Dabei wird das NF-Retentat kontinuierlich mittels Aktivkohle behandelt und das Aktivkohle-Konzentrat (aus der Regeneration der Aktivkohle) wird weiterbehandelt und zurückgeführt. Dadurch, dass die Spurenschadstoffe sehr geringe Konzentrationen im Retentat der NF-Module haben, ist eine direkte Elimination dieser gering konzentrierten Ströme sehr schwierig und würde zu einer geringen Wirtschaftlichkeit führen. Deshalb wird ein Zwischenschritt zur Konzentrierung der Spurenstoffe durchgeführt. Die Verwendung von Aktivkohle (AK) ist dafür besonders geeignet, da Ergebnisse in früheren Studien gute Adsorptionsergebnisse für organische

Moleküle wie Pestizide oder Arzneimittel gezeigt haben (NGUYEN et al., 2013). Nach der NF können diese persistenten Moleküle in einem sehr kleinen, konzentrierten Strom angereichert und mittels erweiterter Oxidationsverfahren teilweise degradiert werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahren wesentlich verbessert wird. Mögliche Beispiele für erweiterte Oxidationsverfahren sind die elektrochemische Oxidation, UV Oxidation, Ozonierung oder Fenton-Prozesse (LI et al., 2016; LIU et al., 2015; VAN GELUWE et al., 2012). Nach der Behandlung des NF-Konzentratstroms werden die resultierenden Oxidationsprodukte für biologische Prozesse besser abbaubar und könnten daher dem Bioreaktor wieder zugeführt werden, ohne dass sie den dauerhaft stabilen Betrieb der Biologie stören.

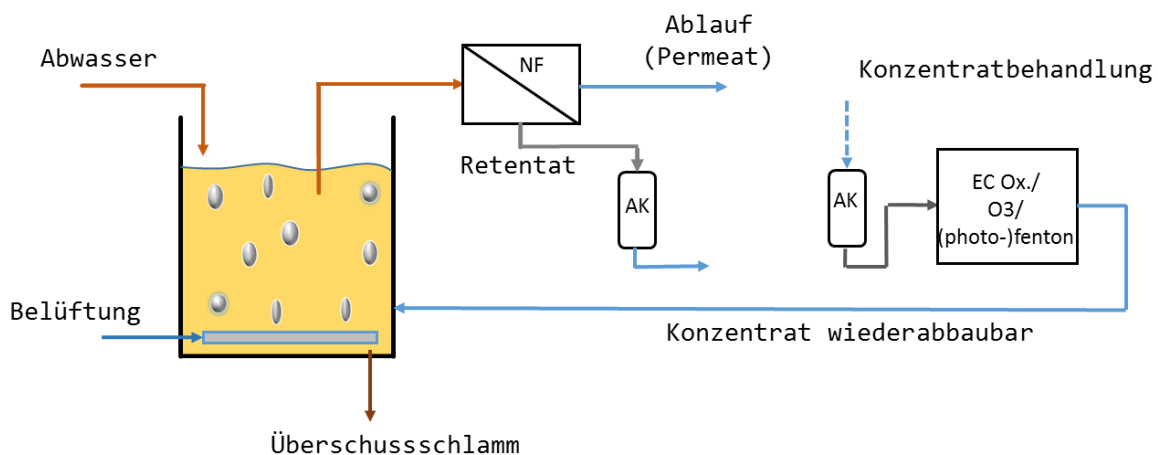


Bild 4-2: Schema von einem konventionellen MBR mit externer NF-Einheit und Konzentratbehandlung

Bislang gibt es nicht sehr viele großtechnische Referenzen des MBR-NF-Konzeptes für die industriellen Anwendungen im Bereich der Abwasserbehandlung. Eine der wenigen Referenzen hat die deutsche Firma Wehrle Umwelt GmbH in ihrem Portfolio, das „Biomembrat® plus“ Verfahren, das die klassische MBR-UF mit einer nachgeschalteten NF-Stufe kombiniert. Die Behandlung der NF-Konzentrate erfolgt vor der Rückführung in den Bioreaktor über eine Festbett-Aktivkohle-Stufe. Diese Technologie wurde in verschiedenen Sickerwasserbehandlungsanlagen in Deutschland und in Polen, sowie in Spanien für eine Firma, die Pflanzenschutzprodukte herstellt, erfolgreich realisiert. Die Kombination von MBR-UF und NF ist für die Behandlung von Abwasser aus Krankenhäusern und Deponiesickerwasser häufig untersucht (CAMPAGNA et al., 2013; LI et al., 2016; WANG et al., 2014). In den letzten Jahren haben sich mehrere Pilotprojekte und wissenschaftliche Studien mit der Anwendung von MBR-NF in kommunalen Kläranlagen beschäftigt. Ein Beispiel dazu ist das laufende Forschungsprojekt aWARE, das von der europäischen Kommission kofinanziert wird. Im Rahmen dieses Projektes wird derzeit die wirtschaftliche Einsatzbarkeit von MBR-NF-Verfahren in Kombination von PAK (Pulver-Aktivkohle) zwecks

Wiederverwendung für Bewässerung oder Reinfiltration des NF-Permeats in der Zentralkläranlage von Barcelona untersucht.

Trotz der Bemühungen in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten bleiben viele Aspekte hinsichtlich der Elimination von Spurenschadstoffen aus kommunalen und industriellen Abwässern bis heute noch unklar. Ein wichtiges Thema in diesem Zusammenhang ist die genaue Kenntnis darüber, welche Mechanismen für den Rückhalt verschiedener organischer Spurenstoffe verantwortlich sind. Trotz der Wichtigkeit des Trennprinzips nach der Molekülgröße für die Entfernung von schwerabbaubaren, organischen Molekülen mittels NF-Membranen, spielen auch adsorptive Effekte und elektrostatische Interaktionen zwischen der Membran und Spurenstoffen eine wichtige Rolle. Röhricht et al. untersuchte den Rückhalt von verschiedenen Arzneimitteln mit flachen NF-Membranen und stellte fest, dass für Naproxen ($pK_a = 4.2$) und für Diclofenac ($pK_a = 4.15$) mittels einer negativ geladenen NF-Membran bei einem pH-Wert von 7 und 8 ein Rückhalt von mehr als 60% erreicht werden konnte. Andererseits wurde Carbamazepin (mit einem pK_a -Wert von 13.9) durch diese Membran gar nicht zurückgehalten (RÖHRICHT et al., 2009), da die Moleküle nicht geladen waren. Für Arzneimittelmoleküle ohne Ladungen können aber ihre physikochemischen Eigenschaften die Retention durch NF-Membranen wesentlich mitbestimmen (LUO et al., 2014a).

Das Ziel der Entwicklung von neuen NF-Membranen mit spezifischen Eigenschaften, die auf die MBR Anwendungen zugeschnitten sind, verfolgt eine andere Forschungslinie. In Bezug auf die Optimierung von MBR-NF-Konzepten ist die Entwicklung von Membranen mit geringem Foulingpotential und mit höherer Permeabilität besonders wichtig. Verschiedene Forscher haben UF- und NF-Membranen mit Zwitterionen modifiziert, um eine Erhöhung der Permeabilität zu erhalten (Ji et al., 2012; Mi et al., 2015). Andere Methoden, die sich mit der Modifizierung von Membranoberflächen beschäftigen, versuchen, die UF Membranen mit Copolymeren oder mit immobilisierten Enzymen zu beschichten (ASATEKIN et al., 2006; KIM et al., 2011). Da NF-Membranen fast ausschließlich aus entweder Zellulose oder Polyamid hergestellt werden, ist die mechanische und chemische Stabilität der Membranen auch ein Hauptthema im Zusammenhang mit der Weiterentwicklung von MBR-NF-Verfahren (LUO et al., 2014a).

Wie bereits oben erwähnt kann der Einsatz von getauchten NF-Einheiten oder die Rückführung von NF-Konzentraten in den MBR einen großen Einfluss auf die biologischen Prozesse haben. Da die NF-Membranen nicht nur einen höheren Rückhalt von organischen Spurenstoffen, sondern auch von bivalenten Ionen oder NOM aufweisen, können sich neben den nicht- oder schwerabbaubaren Spurenstoffen auch Salze und Schwermetalle im Bioreaktor anreichern. Insbesondere die Aufkonzentrierung von Schwermetallen und Salzen kann für die Mikroorganismen schädlich sein (MADONI et al., 1999; WANG et al., 2016). Eine

Erhöhung des Salzgehalts kann die metabolische Aktivität im Bioreaktor beeinflussen. LUO et al. (2015) bemerkten eine Verringerung des Abbaus von hydrophilen organischen Mikroschadstoffen bei steigenden Konzentrationen an NaCl, während die Elimination von hydrophoben organischen Mikroschadstoffen nicht beeinflusst wurde. Als Lösung dieses Anreicherungsproblem haben einige Forscher vorgeschlagen, halophile Mikroorganismen einzupflanzen (LAY et al., 2010). Andere Forscher haben im Gegensatz dazu keinen großen Einfluss durch den höheren Rückhalt von NF-Membranen im Vergleich zu MF-Membranen auf die mikrobielle Diversität bemerkt (CHOI et al., 2007). Bei Untersuchungen von KAPPEL et al. (2014) blieben die Schwermetallkonzentrationen mit Ausnahme von Kupfer unterhalb der Nachweisgrenzen. Ein anderes Phänomen, das bereits seit langem beobachtet wurde, ist die Formation von gelartigen Beschichtungen aus Ca^{2+} Ionen und EPS-Substanzen, die ein stark ausgeprägtes Fouling/Scaling auf der Membranoberfläche verursachen (VAN DEN BRINK et al., 2009).

4.2 Bioaugmentation

In der Literatur finden sich eine Reihe von Untersuchungen über die Anwendung von Bioaugmentation zur Entfernung von pharmazeutischen Wirkstoffen und Industriechemikalien aus wässrigen Lösungen sind in der Literatur belegt. Positive Effekte der Bioaugmentation mit geeigneten Konsortien oder Stämmen konnten beim Abbau von Industriechemikalien beobachtet werden. Dabei lagen die Zielsubstanzen allerdings durchweg in deutlich höheren Konzentrationen (mg/L) vor, entweder als gespikete Substanzen in einem synthetischen Abwasser oder in realem Industrieabwasser. Einige Beispiele sind nachfolgend erläutert

YAO et al. (2013) konnten durch Bioaugmentation mit einem Konsortium aus *Rhodococcus* sp. YYL, *Bacillus cereus* MLY1, *Bacillus aquimaris* MLY2 die Elimination von Tetrahydrofuran (THF) von 36% auf 58% steigern. Die Versuche wurden in 2L SBR-Reaktoren durchgeführt. Diese wurden mit Schlamm aus einer Industriekläranlage und synthetischem Abwasser mit 20 mM (1.44 g/L) THF betrieben. Das Inokulum bestand aus 200 ml der Mischkultur in der exponentiellen Wachstumsphase.

In Untersuchungen von QUAN et al. (2004a) wurde in 16 L Belebtschlamm-Reaktoren einen verlässlichen Abbau von zudosiertem 2,4-Dichlorphenol (2,4 DCP) in synthetischem Abwasser erzielt. Bei Zulaufkonzentrationen von 25-28 mg/L betrug die Elimination 95% (gegenüber 60% in der nicht bioaugmentierten Kontrolle). Das Inokulum im Umfang von 25% der vorhandenen Biomasse, bestand aus einem nicht näher bestimmten spezialisierten 2,4 DCP abbauenden Konsortium, das zuvor aus Belebtschlamm isoliert worden war. Auch Inokulationen geringeren Umfangs (5% oder 15% der Belebtschlamm-Biomasse) erzielten gute Abbauleistungen, die sich zeitlich leicht verzögert einstellten (QUAN et al. 2004b). WEN

et al. (2013) befassten sich mit der Behandlung von Pyridin-haltigen Abwasser aus der pharmazeutischen Industrie und haben dazu zwei ca. 25 L fassende Membranbioreaktoren betrieben. Der einmalig mit *Paracoccus denitrificans* (W12) augmentierte Reaktor baute Pyridin im Mittel zu 97% ab (Eingangskonzentration ca. 400 mg/L) während der Referenzreaktor im gleichen Zeitraum (84 Tage überwachter Betrieb) durchschnittlich 85% eliminierte.

CHEN et al. (2016) berichten von zufriedenstellenden Ergebnissen bei der Bioaugmentation einer großtechnischen Kläranlage mit dem Bakterium *Serratia* sp. BDG-2, zur Behandlung von überwiegend mit Diethylenglykolmonobutylether (DGBE) belastetem Abwasser. Das einmalige Inokulum betrug 3 Tonnen der Bakterienkultur bei einer optischen Dichte von 0.8. Angaben zur Trockenmasse werden nicht gemacht. Nach einer Einlaufphase wurde das System mit einem Abwasserstrom von 200 m³/d beaufschlagt. Dort wurde jedoch nur der CSB als Summenparameter überwacht, der von ca. 4600 mg/L im Zulauf auf 100 mg/L im Ablauf gesenkt werden konnte. Leider wurden keine begleitenden Untersuchungen zum Nachweis des Bakteriums im System gemacht.

Die Steigerung der Abbauleistung ist in den zitierten Studien nicht immer eklatant, jedoch bestand der Vorteil einer Bioaugmentation auch in der Verkürzung von Inbetriebnahmezeiten und Anpassungsphasen (BOON et al., 2000; QUAN et al., 2004b; QU et al., 2011)

Einige wenige Studien befassen sich auch mit der Wirksamkeit von Bioaugmentation beim Abbau von pharmazeutischen Rückständen. DE GUSSEME et al. (2011) konnten die vollständige Elimination von Acetaminophen (Paracetamol, 100 µg/L) in einem mit synthetischem Abwasser betriebenen Labor-MBR (20 L) zeigen. Der Belebtschlamm stammte aus einem nitrifizierenden MBR. Die zur Bioaugmentation genutzten Bakterien waren ein kommerziell erhältliches angereichertes Nitrifizierer-Konsortium, in welchem *Delftia tsuruhatensis* und *Pseudomonas aeruginosa* als maßgeblich am Abbau beteiligte Organismen identifiziert wurden. Der Effekt der Bioaugmentation ist hier schwierig abzuschätzen, da kein nicht-augmentierter Referenzreaktor betrieben wurde. Messungen aus den verschiedenen Untersuchungsprogrammen in NRW, der Schweiz und Schweden zeigen zudem, dass Paracetamol in konventionellen Kläranlagen ohnehin gut biologisch abbaubar ist (BAFU, 2009; TP_6_PHASE_1, 2011; FICK et al., 2011).

Den Abbau von Antibiotika untersuchten GAO et al. (2015) an zwei parallel betriebenen belüfteten Biofiltern mit keramischen Aufwuchsträgern. Die Reaktoren wurden mit Belebtschlamm angeimpft und einer nach einer Einlaufphase mit dem Erythromycin abbauenden Bakterienstamm ERY-E (eine *Pseudomonas* spec.) augmentiert (ca. 400 ml einer exponentiell wachsenden Kultur - entsprechend 3% des Reaktorvolumens). Der Zulauf

bestand aus Seewasser, dem 50 µg/L Erythromycin zugesetzt wurden. Im bioaugmentierten Reaktor konnte die Eliminationsleistung mehr als verdoppelt werden: von 27 % auf 61 %.

Neben Bakterien wird auch der Einsatz von Pilzen für die Bioaugmentation erwogen. LLORENS-BLANCH et al. (2015) konnten im Labormaßstab zeigen, dass *Trametes versicolor* in MBR Schlamm zum verbesserten Abbau einiger der darin analysierten 28 Arzneistoffe führte. Jedoch wurden in dieser Studie Adsorptionsprozesse an den Schlamm bzw. das Pilzmyzel und Abbau nicht sauber unterschieden.

Als Grund für eine wirkungslose Bioaugmentation werden oft limitierte Wachstumsraten als Resultat niedriger Substratkonzentrationen angeführt. Zudem können in komplexen Systemen wie Belebtschlamm die zugeführten Mikroorganismen von Protozoen entfernt, von Phagen befallen oder aus dem System ausgewaschen werden. Eine wichtige funktionale Voraussetzung für eine erfolgreiche Etablierung des Inokulums im Belebtschlammssystem ist daher dessen Einbindung in die Schlammflocke (BOON et al., 2000; QUAN et al., 2004b; MC LAUGHLIN et al., 2006; FU et al., 2009; HERRERO & STUCKEY, 2015).

4.3 PAK-MBR

Das Verfahren eines simultanen Einsatzes von PAK im MBR kann durch die Adsorption an nicht membrangängige Kohlepartikel sowie durch die Anreicherung an Partikel, welche den mikrobiologischen Abbau stimulieren können, zu einer vermehrten Abreicherung von Spurenstoffen führen (TP_7_PHASE_1, 2012).

Handelsübliche PAK verfügen über einen Korngrößenbereich zwischen 1 und 200 µm, bei einer mittleren Korngröße zwischen 10 und 50 µm. Die innerhalb der kommunalen Abwasserreinigung eingesetzten Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen von MBR ermöglichen aufgrund ihrer Porengrößen die Abtrennung von Stoffen in der Größenordnung > 0,1 µm. Das Verfahren des simultanen Einsatzes von PAK in MBR hat damit den Vorteil, dass die Abtrennung der beladenen PAK direkt im MBR erfolgen kann, so dass eine nachgeschaltete PAK-Separation, bspw. durch eine Sedimentationsstufe, entfallen kann. Nachteilig ist die konkurrierende Belegung der Adsorptionsplätze mit biologisch leicht abbaubaren organischen Abwasserinhaltsstoffen.

4.3.1 Betriebliche Aspekte

Voraussetzung für die großtechnische Anwendung ist der Einsatz eines PAK-Produktes, das die Oberfläche der Membranen auch langfristig nicht durch Abrasion schädigt und zu keiner Verblockung der Membranporen führt.

Zu langfristigen Auswirkungen von PAK auf die Membranen liegen bislang keine ausreichenden Erfahrungen aus der Praxis vor. Für den Einsatz im MBR scheinen im Hinblick auf die Abrasion der Membranen PAK-Produkte auf Braunkohlebasis sinnvoll, da diese eine geringere Härte als Steinkohleprodukte aufweisen und damit eine geringere Abrasion der Membranen zu erwarten ist. Im Umkehrschluss ist eine höhere Abrasion der PAK auf Braunkohlebasis selbst zu erwarten. Hierzu liegen für den konkreten Anwendungsfall PAK-MBR keine Literaturdaten vor.

LÖWENBERG et al. (2014) untersuchten den Einsatz von PAK-UF mit zwei unterschiedlichen Modultypen. Als getauchte Hohlfasermembranen kam ein Produkt aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) zum Einsatz, in der Anlage mit gedrückter Membran wurde ein Modul mit Hohlfasermembranen aus Polyethersulfon (PES) eingesetzt. Bei beiden Modultypen konnte nach Versuchsende des viermonatigen Versuchsbetriebs keine Abrasion festgestellt werden. Bei der gedrückten Membran kann sich die Ausbildung einer Deckschicht unterstützend auf das Ausbleiben von Abrasionsschäden ausgewirkt haben (LÖWENBERG ET AL., 2014).

Bei Untersuchungen des PAK-NF-Prozesses bei hohen Überströmungsgeschwindigkeiten wurde durch EILERS (2000) ein Anstieg des Permeatflusses bei gleichzeitigem Anstieg der Leitfähigkeit, wahrscheinlich aufgrund verminderter Rückhaltung von Ionen, festgestellt, was auf eine abrasive Beschädigung der Membranen durch die PAK zurückgeführt wurde. Innerhalb der Untersuchungen wurde ein Rohrmodul eingesetzt.

Die Frage der Abrasion ist auch in der Anwendung von GAK im Filter relevant. Dort besteht die Gefahr der Abrasion vor allem durch die regelmäßigen Rückspülungen des Filtermaterials, wobei eine Luftspülung zu stärkeren Scherbeanspruchungen und einer höheren Abrasion der Aktivkohlekörner untereinander führt, als eine Wasserspülung (MEYER, 1979; WARDEN, 1983; TP_5, 2012). Die Ergebnisse von Abrasionstests innerhalb halbertechnischer GAK-Filterssäulen mit Luftspülung zeigen einen Materialverlust von kleiner 1% nach einem simulierten Betrieb von sechs Monaten (BENSTÖM, 2014). Inwiefern sich diese Ergebnisse auf die Anwendung von PAK in MBR übertragen lassen, kann nicht geklärt werden, da durch die Einbindung von PAK-Partikeln in den belebten Schlamm ein Nachweis der sich einstellenden Korngrößen nicht möglich ist. Allerdings ist aufgrund der Einbindung der PAK in den belebten Schlamm und der geringen PAK-Konzentration im MBR von einer vernachlässigbar geringen Abrasion der PAK auszugehen. Des Weiteren ist die Aufenthaltszeit der PAK durch den Überschussschlammabzug bzw. das Schlammalter begrenzt. Kommunale MBR werden i.d.R. mit Schlammaltern zwischen 30 und 50 Tagen betrieben, so dass in MBR ein kontinuierlicher Austausch der PAK stattfindet, im Gegensatz zu GAK-Filtern mit längeren Standzeiten.

Im Hinblick auf die hydraulische Leistungsfähigkeit eines MBR sind diverse Faktoren relevant, wie die Schlammfiltrierbarkeit, die Deckschichtbildung und -kontrolle, das Fouling und die chemische Reinigung. Die Schlammfiltrierbarkeit bezieht sich auf den belebten Schlamm selbst und beschreibt dessen Entwässerbarkeit. Bei Membranen treten diverse leistungslimitierende Effekte in Form von Fouling auf, die sich neben reversiblen Deckschichten und der Konzentrationspolarisation nachteilig auf den Membranprozess auswirken. Zu den verschiedenen Foulingmechanismen gehören nach MELIN UND RAUTENBACH (2007) die irreversible Deckschichtbildung, die sterische Porenverblockung, die Porenverengung durch Adsorption innerhalb der Porenstruktur und das Biofouling.

Irreversible Deckschicht kann durch die Membranbelüftung und bspw. Rückspülmaßnahmen nicht entfernt werden. Durch Partikel in ähnlichem Korngrößenbereich der Membranporen können sterische Verblockungen auftreten. Eine Porenverengung tritt auf, wenn membrangängige Partikel innerhalb der Membranpore adsorbieren. Beim Biofouling lagern sich Mikroorganismen an der Membran an. Als Hauptverursacher gelten sogenannte extrazelluläre polymere Substanzen (EPS), Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen, welche die Matrix von Biofilmen bilden, in der die Mikroorganismen eingebettet sind. Die EPS können gebunden oder gelöst vorliegen und in beiden Formen einen negativen Einfluss auf das Foulingverhalten haben (WETT, 2005).

Zur Aufrechterhaltung bzw. Wiederherstellung der hydraulischen Leistungsfähigkeit eines MBR sind in regelmäßigen Abständen chemische Reinigungen der Membranmodule nötig. Die einzusetzende Reinigungschemikalie hängt von der Art des Foulants ab. So eignet sich bspw. Natronlauge (NaOH) zur Reduktion organischer Foulants, während bspw. Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) zur Reduktion anorganischer Foulants eingesetzt wird.

In diversen Studien wird der positive Effekt einer PAK-Dosierung auf die Filtrierbarkeit des belebten Schlammes sowie auf das Fouling berichtet. So ermittelten KIM et al. (1998) bei hohen PAK-Konzentrationen von 0,5 bis 1,8 g_{PAK}/l im Reaktor eine verbesserte Filtrierbarkeit des belebten Schlammes, zurückzuführen auf eine Abnahme der Komprimierbarkeit der Schlammflocken sowie eine höhere Porosität des Filterkuchens durch den geringeren Anteil an extrazellulären polymeren Substanzen (EPS). NG et al. (2005) stellten eine proportionale Abnahme des Foulings zur zudosierten PAK-Menge fest. Untersuchungen zur Vermeidung irreversiblen Foulings und zur Aufrechterhaltung eines konstanten Flux zeigten für PAK-Konzentrationen bis zu 5 g_{PAK}/l im Reaktor die besten Ergebnisse bei hohen PAK-Konzentrationen (NG et al., 2005). Die positiven Auswirkungen der PAK auf die Filtrierbarkeit des belebten Schlammes scheinen unumstritten, wobei ein großtechnischer Einsatz von PAK in Konzentrationen von bis zu 5 g_{PAK}/l im Reaktor schon aus wirtschaftlichen Gründen in der kommunalen Abwasserreinigung unrealistisch scheint.

Über die Effekte bei Einsatz geringerer PAK-Konzentrationen ($0,75 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ und $1,5 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$) im Reaktor berichten YING UND PING (2006). Bei einer Dosierung von $0,75 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ ergab sich ebenfalls eine Abnahme der EPS in der Schlammflocke. Des Weiteren führte die PAK-Dosierung zu einer Abnahme der an der Membranoberfläche anhaftenden EPS und eine zunehmende PAK-Dosierung zu einer Abnahme des Deckschichtwiderstandes. Bei den drei getesteten Dosierkonzentrationen zeigte sich die beste Reduktion irreversiblen Foulings bei einer Konzentration von $0,75 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$, während dieser Effekt bei der höheren PAK-Konzentration signifikant abnahm und sich dem Ausmaß irreversiblen Foulings eines Referenzversuchs ohne PAK-Zugabe angleich.

FANG et al. (2006) konnten in Untersuchungen durch den Einsatz von $2 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (Konzentration im Reaktor) eine, aus der erhöhten Adsorption der EPS resultierende, Reduktion des Foulings von 22% ermitteln. Allerdings zeigte sich in Langzeituntersuchungen bei sehr hohen Schlammaltern kein positiver Effekt auf das Membranfouling.

Durch Versuche an zwei parallel betriebenen MBR im Pilotmaßstab mit einem Schlammalter von 50 Tagen, wobei einer als Referenz ohne PAK-Dosierung und der andere mit einer PAK-Konzentration von $0,5 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (Konzentration im Reaktor) betrieben wurde, zeigten sich bei Erhöhung des Fluxes um 30% (auf $58 \text{ l}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) zwischen beiden MBR große Unterschiede in der Entwicklung des TMPs in einem Versuchszeitraum von zehn Tagen. Während in dem MBR ohne PAK eine Erhöhung des TMPs auftrat, die notwendige Reinigungen bedingte, war in dem MBR mit PAK nahezu keine Veränderung des TMPs zu verzeichnen. Bei weiterer Erhöhung auf $87 \text{ l}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ trat in beiden MBR Fouling auf, wobei die Reinigungsintervalle im PAK-MBR länger ausfallen konnten (REMY, 2012).

Innerhalb der Voruntersuchungen zu den großtechnischen Untersuchungen an dem MBR in Xanten-Vynen (vgl. Kapitel 5) wurde die Verfahrenskombination PAK-MBR im Pilot-Maßstab (Reaktorvolumen: $0,6 \text{ m}^3$, Standort: GWK Kaarst-Nordkanal) und halbtechnischen Maßstab (Reaktorvolumen: 49 m^3 , Standort: Kläranlage Seelscheid) durch TP_7_PHASE_1 (2012) untersucht. Als Adsorptionsmittel kam PAK der Firma Donau Carbon vom Typ Carbopal AP in PAK-Konzentrationen bis zu $0,68 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (Konzentration im Reaktor) zum Einsatz. Auch hier konnten positive Effekte der PAK festgestellt werden, die in einer besseren Absetzbarkeit des belebten Schlammes und deutlichen Reduzierung der Schwimmschlamm-Bildung sowie einer vollständigen Entfärbung des Überstandes des belebten Schlammes lagen. Des Weiteren konnte mit Dosierungsbeginn der PAK eine Permeabilitätsabnahme gestoppt werden und mit steigender PAK-Konzentration im belebten Schlamm eine Zunahme der Permeabilität beobachtet werden. Die Ergebnisse von TP_7_Phase_1 (2012) weisen darauf hin, dass die Vermeidung von Strömungstotzonen im MBR essenziell ist um PAK-Ablagerungen zu verhindern.

Die bessere Absetzbarkeit PAK-haltiger belebter Schlämme im Gegensatz zu Schlämmen ohne PAK wurde bereits vielfach beobachtet. Bspw. zeigten die Untersuchungen in TP_6_PHASE_2 (2014) mit belebten Schlämmen konventioneller Kläranlagen und PAK-Einlagerungen in Höhe von ca. 8% des TS-Gehaltes (PAK-Dosierung 10 mg_{PAK}/l) verbesserte Absetzeigenschaften. Ebenso konnte innerhalb von Untersuchungen durch PEHL et al. (2014) eine leichte Verbesserung der Absetzeigenschaften bei Zugabe von 10 mg_{PAK}/l in den laufenden Betrieb eines konventionellen Belebungsbeckens beobachtet werden. Der Effekt verbesserte sich bei Erhöhung der Dosierung auf 20 mg_{PAK}/l.

4.3.2 Spurenstoffelimination

Die Wirksamkeit der Kombination PAK-MBR im Hinblick auf eine vermehrte Spurenstoffelimination wurde bislang meist durch eine einmalige Einstellung der PAK-Konzentration im Reaktor untersucht. Dabei befanden sich die eingesetzten PAK-Konzentrationen im Bereich der sich im kontinuierlichen Betrieb einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen von bis zu 1 g_{PAK}/l.

Innerhalb von Langzeituntersuchungen mit synthetischem Abwasser (5 µg/l je Substanz, insgesamt 22 Substanzen) durch NGUYEN et al. (2014) wurde die Elimination von Spurenstoffen im Vergleich der Systeme MBR und PAK-MBR im Labormaßstab untersucht. Dabei erfolgte die Einstellung von PAK-Konzentrationen von 0,1 g_{PAK}/l bzw. 0,5 g_{PAK}/l (Konzentration im Reaktor) durch jeweils eine Einmaldosierung ohne weitere kontinuierliche PAK-Dosierung und ohne Überschussschlammabzug. Unmittelbar nach Einstellung der PAK-Konzentration von 0,1 g_{PAK}/l wurden für hydrophobe und einige hydrophile Substanzen, wie bspw. Bisphenol A, ähnliche Eliminationsraten (über 95%) wie im MBR ohne PAK ermittelt. Die hydrophilen und biologisch schwer abbaubaren Substanzen wurden durch PAK-MBR sehr viel besser eliminiert. Bspw. wurden Diclofenac und Carbamazepin zu etwa 95% eliminiert, während die Elimination im MBR ohne PAK nur 15% respektive 32% betrug. Die hohe Elimination in der PAK-Straße ist auf die hohe Dosiermenge an frischer PAK zurückzuführen. Neun Tage nach der Einmaldosierung und Beprobung war für einige Spurenstoffe, wie bspw. Salicylsäure oder Ibuprofen, kein oder nur ein geringer Rückgang der Elimination zu verzeichnen. Für andere Stoffe, wie bspw. Diclofenac, betrug der Rückgang der Elimination über 30%. Nach einem Monat Betrieb hatte die PAK keinen Einfluss mehr auf die Elimination von Diclofenac; in den Untersuchungen mit einer durch Einmaldosierung eingestellten Konzentration von 0,5 g_{PAK}/l betrug die Elimination nach diesem Zeitraum noch 70%. Aufgrund der Belegung freier Adsorptionsplätze der PAK durch leicht abbaubare Organik und im Hinblick auf einen möglichst geringen PAK-Verbrauch empfehlen NGUYEN et al. (2014) eine kontinuierliche PAK-Dosierung in geringeren Konzentrationen.

SERRANO et al. (2011) führten Untersuchungen bei PAK-Konzentrationen von $1 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ innerhalb eines MBRs mit externen Plattenmodulen durch. Vor der PAK-Dosierung zeigten sich nur geringe Eliminationen für bspw. Carbamazepin und Diazepam ($< 20\%$) bzw. nahezu keine Elimination von Diclofenac. In dem 86-tägigen Versuchszeitraum mit PAK-Dosierung wurden Probenahmen im zwei- bis dreiwöchigen Rhythmus durchgeführt. Für Carbamazepin und Diazepam zeigten sich Eliminationen bis zu 90% mit stark abnehmender Tendenz nach einem Betrieb von drei Monaten. Diclofenac wurde bis zu 93% eliminiert, wobei die Elimination, im Gegensatz zu Carbamazepin und Diazepam, bereits nach einem Monat stark absank.

Die Elimination durch PAK-MBR von Sulfamethoxazol und Carbamazepin wurde durch LI et al. (2011) bei Konzentrationen von $0,1 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ und $1 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (im Reaktor) untersucht. Die Elimination ohne PAK-Dosierung stieg für Carbamazepin mit Adaption der Biomasse von 0% auf etwa 10% an, Sulfamethoxazol konnte zu etwa 64% eliminiert werden. Mit der Einstellung einer PAK-Konzentration von $0,1 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ stieg die Elimination von Carbamazepin auf 87% , für Sulfamethoxazol konnte kein Anstieg verzeichnet werden. Bei einer Dosierung von $1 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ betrug die Elimination für Carbamazepin 92% , für Sulfamethoxazol 82% . Die höhere Elimination von Carbamazepin, im Gegensatz zu Sulfamethoxazol, wird seiner höheren Hydrophobie und somit höheren Adsorptionsaffinität zugesprochen. Die Adsorption an den belebten Schlamm der beiden Stoffe war vernachlässigbar gering (LI et al. 2011).

Im Hinblick auf die Elimination von Spurenstoffen in der kommunalen Abwasserreinigung werden innerhalb der Untersuchungen mit einer mengenproportionalen PAK-Dosierung zwischen 10 und $50 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{ZU}}$ eingesetzt. Innerhalb der derzeit großtechnisch realisierten alternativen Verfahrenstechniken unter Einsatz von PAK, wie bspw. einer der biologischen Stufe nachgeschaltete Adsorptionsstufe mit Kontakt- und Absetzbecken, liegen übliche Dosierkonzentrationen zwischen 10 und $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{ZU}}$.

FAN et al. (2011) berichteten über Untersuchungen zur Elimination von Carbamazepin und Nitrobenzol durch PAK-MBR. Für Nitrobenzol konnte ein (nahezu) vollständiger Abbau, auch ohne PAK-Dosierung, festgestellt werden. Carbamazepin konnte ohne PAK nicht eliminiert werden. Nach Beginn der PAK-Dosierung von $50 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{ZU}}$ konnte Carbamazepin zu 30% bis 40% eliminiert werden. FAN et al. (2011) vermuten, dass die erhöhte Elimination nicht nur auf die PAK-Adsorption zurückgeht, sondern auch auf einen, der PAK geschuldeten, erhöhten biologischen Abbau.

Bei den Untersuchungen durch TP_7_Phase_1 (2012) erfolgte der Einsatz von Dosiermengen zwischen $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{ZU}}$ und $50 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{ZU}}$. Die Spurenstoffeliminationen im MBR in Kaarst betragen bei $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{ZU}}$ im Mittel ca. $75 - 80\%$ für Carbamazepin, Sulfamethoxazol, und Benzotriazol und 70% für Diclofenac. Mit einer Erhöhung der PAK-Dosierung auf

25 mg_{PAK}/l_{Zu} konnten alle genannten Parameter zu im Mittel über 80% eliminiert werden. Eine weitere Erhöhung der Dosierkonzentration auf 50 mg_{PAK}/l_{Zu} führte zu Eliminationen über 92% mit Ausnahme des Parameters Benzotriazol, bei dem die Elimination gleich blieb (87%). Im MBR in Seelscheid konnte bereits bei 10 mg_{PAK}/l_{Zu} für alle genannten Parameter eine Elimination von im Mittel über 90% erreicht werden. Diese unterschiedlichen Eliminationen zeigen, dass der Wirkungsgrad der PAK von der gesamten Abwasserzusammensetzung abhängig ist und daher keine für alle Kläranlagen optimale PAK-Dosierung vorgegeben werden kann; sie ist in jedem Fall gesondert zu optimieren.

4.4 MBR-GAK

Die Adsorption organischer Spurenstoffe an Aktivkohle kann auch mittels Festbettadsorber im Anschluss an einen MBR erfolgen.

Im Vergleich zur Aktivkohlefiltration von konventionellen Kläranlageabläufen nach einer Nachklärung, hat der MBR-Ablauf den Vorteil, dass er quasi feststofffrei ist. Durch weniger Filterrückspülungen wird ein kontinuierlicherer Betrieb ermöglicht. Der Feststoffgehalt spielt für die Adsorptionsleistung nur eine untergeordnete Rolle.

Die Adsorbierbarkeit der einzelnen Substanzen in Aktivkohlefiltern ist analog zu der im PAK-MBR-Prozess. Auch hier werden Carbamazepin und Diclofenac deutlich besser adsorbiert als Sulfamethoxazol. Da Biologie und Adsorptionsstufe getrennt sind, kann es nicht zu Wechselwirkungen zwischen Aktivkohle und Biologie oder Membranfiltration kommen.

NGUYEN et al. (2011) studierten die Elimination von 22 organischen Spurenstoffen mittels MBR-GAK. Die Studie zeigt, dass die Verfahrenskombination MBR-GAK in der Lage ist auch solche Stoffe zu eliminieren, die in einem MBR allein nur schlecht oder gar nicht eliminiert werden. Hierzu zählen insbesondere hydrophile und biologisch schlecht abbaubare Substanzen wie beispielsweise Carbamazepin und Diclofenac.

Bei der Betriebsführung ist zu beachten, dass schwankende Stoffkonzentrationen zu schwankenden Eliminationsleistungen führen. Für den Betrieb ist außerdem ein Kriterium für den Filterwechsel festzulegen, da unterschiedliche Substanzen unterschiedlich gut adsorbiert werden. So können schwach an die Aktivkohle bindende Substanzen durch besser adsorbierbare Substanzen von ihren Adsorptionsplätzen verdrängt werden. Dies kann zu rechnerisch negativen Substanzrückhalten führen.

5 Beschreibung der Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung

Im Folgenden werden die Versuchsanlagen sowie die durchgeführten Versuche beschrieben. Dabei ist zu beachten, dass die Versuche mit unterschiedlichen Rohwässern durchgeführt wurden. Die Versuche zur Bioaugmentation und die PAK-MBR-Versuche wurden mit kommunalem Abwasser durchgeführt, das noch nicht biologisch behandelt worden war. Die MBR-NF- sowie die MBR-GAK-Versuche dagegen erfolgten mit MBR-Ablauf, also mit biologisch behandeltem Abwasser.

5.1 Nanofiltration zur Ablaufbehandlung

Für die Versuche zur Behandlung von MBR-Ablauf mittels Nanofiltration und anschließender Konzentratbehandlung wurde der Ablauf des Gruppenklärwerks (GKW) Kaarst-Nordkanal mittels der Nanofiltrationsanlage im Pilotmaßstab filtriert, die bereits in Phase 1 verwendet wurde. Seit 2004 wird in diesem Klärwerk mit einer Anschlussgröße von 80.000 EW das Abwasser aus Kaarst, Korschebroich und Neuss mit Hilfe einer Membranbelegung behandelt. Die Entwässerung des Einzugsgebiets erfolgt im Mischsystem.

In Phase 1 waren vor allem der Rückhalt der organischen Spurenstoffe und die resultierenden Konzentrationen im Permeat der Nanofiltration von Interesse. In Phase 2 wurde insbesondere die Behandlung der bei der Nanofiltration anfallenden Konzentrate betrachtet. Die zu untersuchenden Verfahren sind Ozonung (kurz O₃) und Aktivkohleadsorption mittels Festbettfilter (kurz GAK), welche einzeln und in Kombination angewandt werden können. Insgesamt ergaben sich daraus vier verschiedene Verfahrenskombinationen:

- MBR-NF-O₃
- MBR-NF-GAK
- MBR-NF-O₃-GAK
- MBR-NF-GAK-O₃

Die beiden hier zu untersuchenden Verfahren Ozonung und Aktivkohlefiltration wurden auch in den Teilprojekten 6 „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“ (TP_6_PHASE_2, 2014) und 5 „MIKROFLOCK - Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle“ (TP_5, 2012) untersucht. Im Unterschied zu den dort durchgeführten Versuchen, sind die Ausgangskonzentrationen der untersuchten organischen Spurenstoffe durch die Aufkonzentrierung in der Nanofiltration höher. Insbesondere bei der Aktivkohlefiltration wird dadurch eine höhere Beladung der Aktivkohle erwartet, die zu einer besseren Ausnutzung der Beladungskapazität führt. Entsprechend werden die Kosten und der CO₂-Fußabdruck bezogen auf die Masse der adsorbierten organischen Spurenstoffe reduziert. Bei der

Ozonung des NF-Konzentrats stellt sich der verringerte Volumenstrom als Vorteil gegenüber einer Ozonung des gesamten KA-Ablaufs dar. Größere Einsparungen beim Energiebedarf für die Ozonerzeugung sind nicht zu erwarten, da die Ozondosierung in Abhängigkeit von der enthaltenen Organikfracht und nicht des Volumenstroms erfolgt. In der Trinkwasseraufbereitung folgt der Ozonung, die hier zur Hygienisierung angewendet wird, üblicherweise eine biologisch aktive Aktivkohlefiltration. Dadurch wird einerseits Restozon vernichtet und andererseits werden biologisch abbaubare Stoffe vor Einspeisung ins Trinkwassernetz abgebaut, die sich durch die Ozonung aus zuvor nicht abbaubaren organischen Substanzen gebildet haben.

In welchem Maße bei der Aktivkohlefiltration von NF-Konzentrat ein biologischer Abbau stattfindet, konnte im Rahmen dieser Versuche nicht untersucht werden. Für Versuche in der Kombination MBR-NF-O₃-GAK wäre sicherzustellen, dass eine biologische Aktivität des Filters vorliegt, da das NF-Konzentrat aus sterilem MBR-Ablauf entsteht. Um verwertbare Ergebnisse zu erhalten müssten parallele Versuche mit demselben NF-Konzentrat durchgeführt werden, wobei die Aktivkohlefiltration der Ozonung einerseits vor- und andererseits nachgeschaltet wäre.

Die durchgeführten Versuche können in die eigentliche Nanofiltration und die anschließende Behandlung des Nanofiltrationskonzentrats mittels Aktivkohleadsorption und Ozonung unterteilt werden. Eine Übersicht über den Versuchsaufbau gibt Bild 5-1.

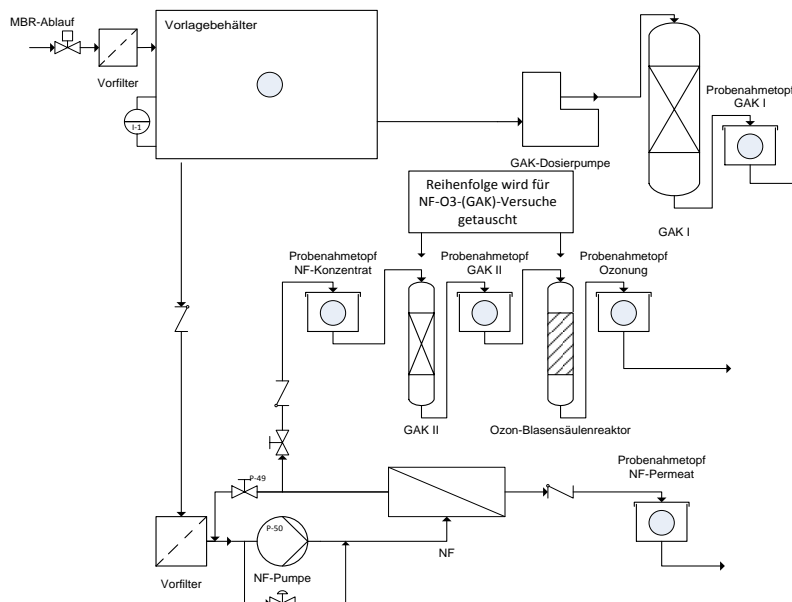


Bild 5-1: Fließbild der Versuchsanlage für Nanofiltrationsversuche inklusive Konzentratbehandlung in Kaarst-Nordkanal, NF-O₃- und NF-GAK-Versuche sind in der jeweiligen Dreierkombination (NF-O₃-GAK bzw. NF-GAK-O₃) enthalten

5.1.1 Nanofiltration

Membran

Bei der verwendeten Nanofiltrationsmembran handelte es sich mit einer FILMTEC NF90 der Firma Dow um denselben Membrantyp, der in Phase 1 des Projekts MIKROMEM verwendet worden war. In der weiter unten beschriebenen Nanofiltrationsanlage kam es in Form eines 4“ Wickelmoduls zum Einsatz (NF90-4040).

Laut Hersteller entfernen FILMTEC NF90-Membranen Salze, Nitrat, Eisen und organische Substanzen, wie beispielsweise Pestizide, Herbizide und Trihalogenmethanvorläuferstoffe (DOW (Jahr unbekannt)). Der benutzte Membrantyp hat einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,68 nm (NGHIEM et al., 2004), einen Molecular Weight Cut Off (MWCO) von 200 g/mol (FUJIOKA et al., 2014) sowie eine Oberflächenrauigkeit der Membran von 63,9 nm (ALTURKI et al., 2010).

Rohwasser

Um das Rohwasser unter Atmosphärendruck beproben zu können, wurde die Nanofiltrationsanlage aus einem 100 l-Glaszylinder gespeist, der über eine Schwimmerschaltersteuerung mit Ablauf des GWK Nordkanal gefüllt wurde. Der Kläranlagenablauf wurde dabei nur mit einem Nylonfilter mit einer Maschenweite von 100 µm vorfiltriert. Zu Versuchsbeginn wurde der Kläranlagenablauf über eine Tauchpumpe direkt aus dem offenen Ablaufgerinne außerhalb des Kläranlagengebäudes entnommen. Wegen vermehrten Algenwachstums an dieser unter freiem Himmel befindlichen Stelle wurde die Tauchpumpe zunächst in die Permeatsammelrinne innerhalb der MBR-Halle verlegt. Durch spätere Umbauarbeiten an der Permeatsammelrinne bestand die Möglichkeit, dass diese während der Versuche trocken fallen konnte. Daher wurde die Rohwasserentnahme so gestaltet, dass eine direkte Entnahme über ein Magnetventil aus der Betriebswassernetz der Kläranlage erfolgte. Das Betriebswasser auf dem GWK Nordkanal wird mit GWK-Permeat gespeist.

Versuchsanlage

Für die Versuche wurde dieselbe Versuchsanlage genutzt, wie für die MBR-NF-Versuche in Phase 1 des Projekts MIKROMEM. Die Einstellung der gewünschten Permeat- und Konzentratvolumenströme erfolgte manuell durch Drosselventile am Permeat- und am Konzentrat-ablauf sowie durch eine Drossel im Pumpenbypass. Während der Versuchsdurchführung können die Ströme nicht weiter geregelt werden. Dies hat zur Folge, dass sich die Ströme während der Versuchsdauer durch Variationen in der Feedzusammensetzung, Temperaturänderungen und Membranfouling ändern können. Für die Versuchsauswertung wurden die Flüsse an Schwebekörperdurchflussmessern abgelesen und aufgezeichnet. Feed- und Konzentratdrücke wurden ebenfalls abgelesen und aufgezeichnet. Zusätzlich erfolgten teilweise automatische Druckaufzeichnungen von Feed-, Konzentrat- und Permeatdrücken.

Betriebseinstellungen

Der Versuchsbetrieb wurde auf einen flächenspezifischen Permeatfluss von 20 l/(m²·h) ausgelegt und zunächst auch so betrieben. Aufgrund von Membranfouling musste der flächenspezifische Permeatfluss auf 10 l/(m²·h) reduziert werden. Die Soll-Permeatausbeute für jeden Versuchszeitraum betrug 80%. Die sich ergebenden Volumenströme sind Tabelle 5-1 zu entnehmen.

Nach etwa 3200 Betriebsstunden wurde das NF-Modul aufgrund von fortgeschrittenem Membranfouling ausgetauscht.

Die Berechnung der Rückhalte erfolgte einerseits als Membranrückhalt (R_M) und andererseits als Anlagenrückhalt (R_A), wie den Gleichungen 5.1 und 5.2 zu entnehmen ist. Die Permeatkonzentrationen werden dabei für den Anlagenrückhalt auf die Feedkonzentration im Vorlagebehälter und für den Membranrückhalt auf die Konzentration des NF-Konzentrats bezogen. Der Aufkonzentrierungsfaktor definiert sich als Quotient der Konzentrationen im Feed- und Konzentratstrom, siehe Gleichung 5.3.

$$R_M = \frac{c_{\text{Konzentrat}} - c_{\text{Permeat}}}{c_{\text{Konzentrat}}} \quad 5.1$$

$$R_A = \frac{c_{\text{Feed}} - c_{\text{Permeat}}}{c_{\text{Feed}}} \quad 5.2$$

$$\text{Aufkonzentrierungsfaktor} = \frac{c_{\text{Konzentrat}}}{c_{\text{Feed}}} \quad 5.3$$

Tabelle 5-1: Parameter der Versuche zur direkten Nanofiltration

Versuchs- zeitraum	Betriebs- stunden	Modul	Flächen- spezifischer Permeatfluss [l/(m ² ·h)]		Ausbeute [%]		Probenahmen mit Spurenstoff- analysen
			Soll	Ist	Soll	Ist	
VZ1,20,80	986	1	20	18,5	80	82,4	5
VZ1,10,80	2018	1	10	10	80	84	9
VZ2,20,80	450	2	20	17,3	80	86	2
VZ2,10,80	1071	2	10	6,6	80	80	13

Probenahme

In Bild 5-1 ist dargestellt an welchen Stellen Probenahmen erfolgten. Die Zulaufprobe wird direkt aus dem Vorlagebehälter mithilfe eines Maxx Probenehmers SP5 entnommen. Permeat und Konzentrat werden in Probenahmebehälter geführt, aus welchen die Proben entnommen werden. Im Falle des Permeats werden 24 h-Mischproben mithilfe eines Maxx Probenehmers SP5 entnommen. Proben des Konzentrats werden mithilfe eines am Boden des Probenahmebehälters installierten Magnetventils entnommen. Die Probenentnahme erfolgt durch regelmäßiges, definiertes Öffnen des Magnetventils. Die Proben wurden während der Probenahme bei maximal 10 °C in Kühlschränken gelagert und innerhalb von 24 Stunden nach Beendigung der Probenahme analysiert.

5.1.2 Aktivkohlefiltration für die Konzentratbehandlung

Die für den Adsorberbetrieb verwendete Aktivkohle NRS CARBON GA 0,5-2,5 der Firma Norit ist ein Reaktivat und basiert auf dem Rohstoff Steinkohle. Im Vorfeld wurde das Adsorbens durch KAZNER (2011) und TP_5 (2012) umfangreich getestet und zeigte gute Eliminationen für die untersuchten Spurenstoffe BTA, CBZ, DCF und SMX. Kapitel 3.1 des Abschlussberichts MIKROFLOCK stellt ausführliche Untersuchungen an der erwähnten Aktivkohle und der Eliminationsleistung für die erwähnten Spurenstoffe dar. Dabei wurde in Laborversuchen folgende Reihenfolge für die relative Adsorbierbarkeit der betrachteten Parameter festgestellt:

Benzotriazol > Carbamazepin > Diclofenac > Sulfamethoxazol > SAK > DOC > CSB_{filtriert}

Diese Reihenfolge ergibt sich aus der prozentualen adsorptiven Elimination je Parameter. Sie erlaubt keine Aussage über die adsorbierten Massen, da die einzelnen Parameter in stark unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen.

Nach Herstellerangaben zur Charakterisierung der verwendeten Aktivkohlen sind diese aus Steinkohle hergestellt, sind körnig mit 0,5-2,5 mm Körnung und besitzen eine aktive Oberfläche von 975 m²/g nach BET-Methode sowie eine Iodzahl von 850 mg/g. Die Schüttdichte der reaktivierten Kohle wird vom Hersteller mit 500 kg/m³ angegeben. Nach der Spülung wird nur noch eine Schüttdichte von 430 kg/m³ erreicht.

Die Sollflüsse entsprechen den Konzentrat-Soll-Flüssen der Nanofiltration, da das gesamte Konzentrat behandelt wurde.

Die Konzentratbehandlung wurde ohne weitere Pumpen oder Ventile betrieben. Der Vor- druck des Konzentrats war ausreichend, um es in einen offenen Edelstahlbehälter oberhalb des Aktivkohlefilters bzw. der Ozonblasensäule zu fördern.

Die Befüllung des Filters erfolgte mit 4,1 kg NRS GA 0,5-2,5 auf einen Füllstand von 77,5 cm vor dem Spülen mit Trinkwasser in konstant niedriger Fließgeschwindigkeit. Im Anschluss konnten 76,5 cm gemessen werden, was einer Volumenreduzierung von 1,3% entspricht. Einflüsse der Konsolidierung des Filterbettes konnten anschließend nicht weiter beobachtet werden. Eine Füllhöhe der gespülten Aktivkohle von 76,5 cm entspricht bei 12 cm Innendurchmesser des Filters einem Volumen von 8,65 l. Für die eingewogene Menge von 4,1 kg ergibt sich eine mittlere Dichte von 474 kg/m³ im gespülten Filterbett. Hinsichtlich der Herstellerangaben einer Dichte von 430 kg/m³ für gespülte und getrocknete Aktivkohle beträgt die relative Abweichung 10,2%. Anhand des Abschlussberichtes von MIKROFLOCK (TP_5, 2012) konnten für die verwendete GAK Spülgeschwindigkeiten von 33,3 m/h bei 20% Filterbettexpansion als sinnvolle Einstellungen während des Spülvorganges realisiert werden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Eigenschaften der verwendeten Aktivkohle noch einmal in Tabelle 5-2 hervorgehoben.

Tabelle 5-2: Eigenschaften der für die Aktivkohlefiltration verwendeten Aktivkohle laut Herstellerangaben (NORIT, 2008)

Name	Korngröße	BET- Oberfläche	Iodzahl	Schüttdichte	Dichte nach Rückspülen
NRS CARBON GA 0,5-2,5	0,5 - 2,5 mm	975 m ² /g	850	500 kg/m ³	430 kg/m ³

Als Material der Filtersäule wurde transparentes Polyvinylchlorid (PVC) gewählt. Wechselwirkungen der Aktivkohle-Partikel untereinander, oder mit der Innenwand des Filters erfordern ein Verhältnis von maximalem Korndurchmesser der Kohle zum Säulendurchmesser von ca. 50. Mit 2,5 mm maximaler Korngröße kann der Einfluss durch Tunnel- und Wandeffekte bei den in Tabelle 5-3 genannten Maßen als minimal eingeschätzt werden.

Tabelle 5-3: Kenngrößen des Aktivkohlefilters für die Behandlung des NF-Konzentrats

Innendurchmesser [m]	Filterfläche [m ²]	Höhe [m]
0,12	0,011	1,55

Der Filter wird von oben nach unten durchströmt. Am Deckel-Flansch befindet sich ein Handventil zur Entlüftung, welches im Dauerbetrieb permanent geöffnet bleibt, um die Bildung von Überdruck innerhalb des PVC-Zylinders zu vermeiden. Schwankende hydrostatische Druckhöhen stellen vor allem für nachfolgende Apparaturen (z.B. Zulauf der Ozonung) betriebliche Schwierigkeiten dar.

Bei der Bemessung eines GAK-Filters haben folgende Parameter eine übergeordnete Gewichtung:

- EBCT (Empty Bed Contact Time, entspricht der Leerrohrkontaktzeit) [min]
- BV (Bed Volumes, entspricht den durchgesetzten Bettvolumina) [m³Wasser/m³GAK]
- mittlere Korngröße und verwendetes Produkt

Der Bemessungswasserstrom von 38 l/h entspricht der maximal anfallenden Menge an Konzentrat der Nanofiltration bei einem flächenspezifischen Permeatfluss von 20 l/(m²·h) und einer Ausbeute von 80%. Somit beträgt das benötigte Volumen der Aktivkohlefüllung für eine EBCT von 15 Minuten 9,5 l. Die Filterfläche des PVC-Zylinders ist 0,011 m².

5.1.3 Ozonung für die Konzentratbehandlung

Analog zur Auslegung des GAK-Filters erfolgt die Bemessung des Ozonreaktors auf den Konzentratstrom der Nanofiltrationsanlage. Da mithilfe des Ozons die gelösten organischen Abwasserinhaltsstoffe oxidiert werden sollen, gilt es eine geeignete Methodik zur Bestimmung der benötigten Menge an Ozon zu finden. Die Ozonung umfasst Komponenten zur Herstellung, Analyse, Steuerung und Sicherheitsüberwachung, sowie die Reaktorsäule selbst. Für die Ozonherstellung wurde technischer Sauerstoff mit einer Reinheit von 99,999 Vol.-% (Sauerstoff 5.0) gewählt. Infolge von elektrischen Entladungen innerhalb einer Glasröhre des Generators kommt es zu einer Anreicherung des Sauerstoffs mit O₃. Die erzeugte Menge an

Ozon ist direkt proportional zu der Frequenz der Spannungsimpulse und über den Drehknopf an der Bedienfront des Generators steuerbar. Der verwendete Generator der Firma ANSEROS ist in der Lage eine Frequenz von 600 Hz zu realisieren. Somit können stündlich bis zu vier Gramm O_3 bei einem Volumenstrom von 100 L_N/h hergestellt werden. Dies entspricht einer Konzentration von 200 g_{O_3}/m^3_N . Der maximale Vordruck am Generator beträgt 1,2 bar absolut. Die Messung der Ozonkonzentration im Gasstrom erfolgt vor und nach dem Ozonreaktor. Über die Differenz lässt sich bestimmen, wie viel Ozon in Lösung gegangen ist. Durch die Anordnung des Ozon-Reaktors im Konzentratstrom der Nanofiltration ist mit einer signifikanten Temperaturerhöhung zu rechnen. Verantwortlich hierfür ist der Energieeintrag aufgrund von Reibungsverlusten der Pumpe. Die Berechnung der tatsächlichen Löslichkeiten unter verschiedenen Versuchsbedingungen ist Gegenstand der Untersuchung nach erfolgter Inbetriebnahme des Versuchsstandes.

Als Reaktor wurde ein transparentes PVC-Rohr mit einer Höhe von 2,37 m und einem inneren Durchmesser von 71,4 mm verwendet. Daraus ist die effektive Nutzhöhe 2,05 m. Die Retentatwassermenge beträgt 38 l/h und die Verweilzeit im Reaktor ist 15 Minuten.

Anhand des Summenparameters DOC (Dissolved Organic Carbon, gebräuchliche Einheit [mg/l]) erfolgt eine Bedarfsermittlung der Ozonkonzentration im Reaktorzulauf. In Bezug auf TP 6 (TP_6_PHASE_2, 2014) wurden die Basisdosierung an Ozon ($z_{spez.} = 0,3$ bis 0,5 mg_{O_3}/mg_{DOC}) sowie mittlerer Dosierung ($z_{spez.} = 0,6$ bis 0,8 mg_{O_3}/mg_{DOC}) gewählt.

Im Ablauf des Ozonreaktors gelöstes Ozon wurde durch einen anschließenden Aktivkohlefilter vernichtet.

5.1.4 Versuchsdurchführung

Die durchgeführten Versuche zur Behandlung des Nanofiltrationskonzentrats gliederten sich in drei Abschnitte. Zunächst erfolgte die NF-Konzentratbehandlung in einem Langzeitversuch über 8 Monate ausschließlich mittels Aktivkohlefiltration. Die anschließenden Versuche mit Ozonung wurden als Kurzzeitversuche durchgeführt. Hierbei wurden die Anlagenkonfigurationen MBR-NF-GAK- O_3 und MBR-NF- O_3 -GAK an jeweils 2 Versuchstagen mit jeweils zwei 2-Stunden-Mischproben beprobt, so dass vier Probenahmen je Konfiguration möglich waren.

Für die Auswertung der Versuche zur Aktivkohlefiltration musste ein Abbruchkriterium für die Filterlaufzeit festgelegt werden. Da es keine konkreten Vorgaben für eine adsorptive Mindestleistung in Bezug auf einen bestimmten Parameter gibt, wurde das Unterschreiten einer 80%igen Elimination eines beliebigen Spurenstoffs als Abbruchkriterium definiert. Dabei werden die Bettvolumina anhand der Bettvolumina vor und nach Unterschreiten der 80%-Grenze linear interpoliert. Anschließend wird die Spurenstoffelimination bei dem ermittelten Bettvolumen für die anderen Spurenstoffe ebenfalls linear interpoliert. Für die mittlere

Spurenstoffelimination wird der Mittelwert aus dieser Elimination und der anfänglichen 100%-Elimination genommen. Aufgrund der real nicht linearen Kurvenverläufe wird die mittlere Elimination somit nicht überschätzt.

5.1.5 Analysemethoden

In regelmäßigen Abständen wurden alle Probenahmestellen (siehe Bild 5-1) beprobt. Die untersuchten Parameter sind in Tabelle 5-4 zu finden.

Tabelle 5-4: Liste der untersuchten Parameter

Organik	Anorganik	Spurenstoffe
SAK ₄₃₆	NH ₄ ⁺ -N	Benzotriazol
SAK ₂₅₄	NO ₃ ⁻ -N und NO ₂ ⁻ -N	Carbamazepin
DOC	P _{ges}	Diclofenac
CSB	Cl ⁻ und SO ₄ ²⁻	Sulfamethoxazol

Für die Untersuchungen wurden die vier organischen Parameter Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Gesamter Organischer Kohlenstoff (DOC) und der Spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) für Wellenlängen von 436 nm (die Färbung) und 254 nm (aromatische Ringe) bestimmt. Der CSB wurde mit Küvettentests LCK 414 und LCK 313 der Firma Hach Lange bestimmt. Die Messung des DOC wird nach der Filtration unter Verwendung von Spritzenvorsatzfilter Acrodisc® mit einer Porengröße von 0,45 µm mithilfe des DIMATOC® 400 der Firma DIMATEC Analysetechnik durchgeführt. Dreifachbestimmung wurde für die SAK Analysen mittels Quarzküvetten durchgeführt. Zu den anorganischen Parametern, die in diesem Projekt untersucht wurden, zählen Chlorid (Cl⁻) (LCK 311), Ammonium (NH₄⁺) (LCK 204), Nitrate (NO₃⁻) (LCK 339) und Phosphor (P_{ges}) (LCK 349) und Sulfat (SO₄²⁻). Außer Sulfat, das mittels Ionenchromatographie bestimmt wurde, werden alle anorganischen Parameter mithilfe von Küvettentests der Firma Hach Lange ermittelt. Weitere Details sind in Anhang I: Analysemethoden zu finden.

Festphasenextraktion (SPE)

Die SPE dient dazu, die in der zu analysierenden Lösung nur in geringen Konzentrationen vorliegenden Spurenstoffe anzureichern.

Zur Vorbereitung der Proben werden diese zunächst mit Hilfe einer Filtrationseinheit nach Witt durch ein Glasfaserfilter MNGF-1 der Firma Macherey-Nagel (mittleres Rückhaltevermögen 0,7 µm) filtriert. Dadurch werden Partikel, die bei der späteren Festphasenextraktion stören würden, entfernt.

Je nach erwarteter Konzentration der Spurenstoffe, werden unterschiedliche Probenvolumina für die verschiedenen Proben vorbereitet (Zulauf mit 350 mL, Permeat mit 500 ml und Konzentrat mit 200 ml). Danach, erfolgt die pH-Einstellung mittels 8%-iger Natronlauge und 0,5 M Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 8. Anschließend wird zu den Proben jeweils 20 µl interner Standard hinzugegeben. Dieser dient dazu zu ermitteln, wie viel Prozent der jeweiligen Spurenstoffe aus der Probe extrahiert werden konnten. Der verwendete interne Standard ist ein Gemisch aus Benzotriazol-d4, Sulfamethoxazol-d4, Diclofenac-d4 und Carbamazepin-C13-N15 in Methanol gelöst. Jede Komponente ist mit jeweils 10 ng/µl im internen Standard vorhanden. Da der jeweilige Spurenstoff und der dazugehörige Stoff im internen Standard gleiches Extraktionsverhalten im Festbett aufweisen, kann aus der Menge an wiedergefundenem internem Standard auf die tatsächliche Konzentration der Spurenstoffe in der Probe geschlossen werden.

Verwendet wurden Oasis HLB-Kartuschen (200 mg, 6 ml; Waters, Eschborn, Deutschland). Vor Gebrauch wurden die Kartuschen durch sequentielles Spülen mit 1x2 ml Heptan, 1x2 ml Aceton, 3x2 ml Methanol und 4x2 ml Mineralwasser (ohne Kohlensäure, pH 7.5) konditioniert. Die Probe wird mit einer Flussrate von ca. 15 ml/min durch die Kartusche geleitet; anschließend wurde die Kartusche im Stickstoffstrom vollständig getrocknet (1-2 h). Die SPE-Kartuschen wurden bis zur Eluierung bei ca. 4 °C im Kühlschrank gelagert.

Die Eluierung erfolgt durch Zugabe von 4 x 2 ml Methanol in die SPE Kartusche. Das Eluat wird im Reagenzglas aufgefangen. Die aufgefangene Lösung wird im Wasserbad im Stickstoffstrom vollständig verdampft. Der verbliebene feste Rest wird mit 1 ml mobile Phase ("Eluent A") für die LC versetzt und darin aufgelöst. Die entstandene Lösung wird für die weitere Analytik in LC-Fläschchen gefüllt.

Der Analyt in der mobilen Phase ist dann für die Analyse mittels Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektroskopie-Kopplung (LC-MS) vorbereitet.

LC-MS

Folgende Geräte der Firma Thermo Fisher Scientific wurden für die LC-MS benutzt:

- Finnigan LXQ Ionenfalle (mit ESI und APCI)
- Finnigan Surveyor Autosampler plus
- Finnigan Surveyor MS pump plus Vakuumpumpe
- Kompressor D-ECO-June-4
- Ecoinert-Stickstoffgenerator, Baureihe ECO ESP-2
- Kältetrockner Drystar Typ DS004

Folgende Bedingungen gelten für die LC:

- Eluent A Wasser (0,1% Ameisensäure)
- Eluent B Methanol (0,1% Ameisensäure)

- LC-Gradient entsprechend der Einzelmethode angepasst
- Säulentemperatur 30 °C
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Thermo, Hypersil Gold 150 x 2,1 mm, Partikelgröße 5 µm
- Injektionsvolumen 20 µl (oder 10 µl, abhängig von der Substanz)

Folgende Bedingungen gelten für die MS:

- Kapillartemperatur 300 °C
- Ionisierung ESI pos/neg

5.2 Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen mittels Prozessoptimierung

Bei den dargestellten Untersuchungen zum optimierten Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen handelt es sich um fortgeführte Untersuchungen aus Phase 1 des Projektes. Aufgrund eines Anlagenausfalls konnte in Phase 1 lediglich der Versuchszeitraum 1 abgeschlossen werden. Die Darstellung der Versuchszeiträume 2 und 3 erfolgt im Rahmen dieses Berichtes.

Die Untersuchungen zur Prozessoptimierung von MBR zur Spurenstoffelimination wurden an der Kläranlage Xanten-Vynen (Größenklasse 2) der LINEG durchgeführt. Das Einzugsgebiet der Kläranlage entwässert ausschließlich über Mischwassersysteme. Das Abwasser ist ausschließlich kommunal geprägt. Zudem erfolgt auf der KA Xanten-Vynen keine Behandlung von Krankenhausabwässern.

Die konventionelle Anlage mit einer Ausbaugröße von 3.000 E verfügt über einen Umlaufgraben mit vorgeschalteter Rechenanlage und Sandfang sowie ein Nachklärbecken.

Der MBR hat eine Ausbaugröße von 2.000 EW zur Behandlung von durchschnittlich etwa 40% des gesamten Abwasserzuflusses zur KA Xanten-Vynen. Der MBR ist zweistraßig ausgeführt und besteht aus zwei unabhängig zu betreibenden Doppelstockcontainereinheiten mit einem Belebungsbeckenvolumen von jeweils 100 m³. Der MBR wird mit vorgeschalteter Denitrifikation betrieben. In der Nitrifikationsstufe beider Straßen waren im Versuchszeitraum jeweils zwölf Membranfiltrationsmodule, zusammengefasst in sechs Doppelstockeinheiten, installiert. Bei den eingesetzten Modulen handelt es sich um Plattenmodule der Firma A3.

Durch den parallelen Betrieb der beiden MBR-Straßen besteht die Möglichkeit, die Reinigungsleistung bzw. Elimination bezüglich der Spurenstoffe für unterschiedliche Prozessbedingungen vergleichend gegenüberzustellen und zu beurteilen.

Eine detaillierte Beschreibung der Anlagenkonfiguration ist dem Abschlussbericht der Phase 1 zu entnehmen.

5.2.1 Probenahme und Analytik

Die Beschreibung der Probenahme und Analytik ist im Abschlussbericht der Phase 1 dargestellt. Abweichend wurde die Online-Messtechnik zur Ermittlung von Stickstoffkonzentrationen im Ablauf in den Versuchszeiträumen 2 und 3 nicht weiter betrieben. Die sensible Messtechnik erfordert regelmäßig Wartungsarbeiten, die aufgrund der zeitlichen Verzögerungen im Projekt nicht fortlaufend durchgeführt werden konnten. Daher wurden die Parameter $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ sowie N_{ges} alternativ anhand von Stichproben im Labor analysiert. Da die in Versuchszeitraum 1 ermittelten Konzentrationen für Amidotrizoesäure, PFOS, PFOA und Ritalinsäure unterhalb oder nur leicht über (und damit im Bereich der analytischen Messunsicherheit) der Bestimmungsgrenze von $0,010 \mu\text{g/l}$ (vgl. TP_7_PHASE_1, 2012) lagen, wurden diese Parameter in Versuchszeitraum 2 und 3 nicht weiter untersucht.

5.2.2 Versuchsprogramm

Im Rahmen der Versuche zum verbesserten biologischen Abbau von Spurenstoffen in Membranbioreaktoren wurde der Betrieb der beiden Membranstraßen über einen längeren Zeitraum gezielt variiert, um eine belastbare Auswertung über die Eliminationsleistung zu erhalten. Die variablen Betriebsparameter während der Versuche waren die Feststoffkonzentration im Belebungsbecken TS_{BB} und die hydraulische Aufenthaltszeit HRT. Tabelle 5-5 zeigt eine vergleichende Übersicht über die Betriebszustände der drei Versuchszeiträume.

Tabelle 5-5: Betriebszustände während der Versuchszeiträume 1 bis 3

	Versuchszeitraum 1		Versuchszeitraum 2		Versuchszeitraum 3	
	Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2
TS_{BB} [g/l]	$\text{TS}_{\text{BB,S1}} > \text{TS}_{\text{BB,S2}}$		$\text{TS}_{\text{BB,S1}} > \text{TS}_{\text{BB,S2}}$		$\text{TS}_{\text{BB,S1}} = \text{TS}_{\text{BB,S2}}$	
HRT [h]	HRT 1 = HRT 2		HRT 1 < HRT 2		HRT 1 < HRT 2	
B_{TS} [kg BSB_5 /(kg TS·d)]	$\text{B}_{\text{TS,S1}} < \text{B}_{\text{TS,S2}}$		$\text{B}_{\text{TS,S1}} = \text{B}_{\text{TS,S2}}$		$\text{B}_{\text{TS,S1}} > \text{B}_{\text{TS,S2}}$	

Zwischen den einzelnen Versuchszeiträumen erfolgte eine Vergleichmäßigung des belebten Schlammes beider Straßen durch wechselseitiges Umpumpen, um eine vergleichbare mikrobiologische Schlammzusammensetzung in beiden Straßen zu gewährleisten. Zudem wurde für einen Zeitraum von mindestens einem Schlammalter die Beprobung ausgesetzt, um eine Adaption der Biozönose zu ermöglichen. In den Beprobungsphasen wurden je Probenahme-tag drei Proben genommen, davon eine im Zulauf des MBRs und je eine im Ablauf jeder

Straße. Außerdem werden aus beiden Membranstraßen Schlammproben entnommen, um die Adsorption der Spurenstoffe an den belebten Schlamm analysieren und auswerten zu können.

Um die Auswertungen zum Stickstoff- und Spurenstoffabbau durch Verdünnungseffekte nicht zu beeinflussen, werden die Proben nur an Trockenwettertagen genommen. Als Trockenwettertag wurde ein Tag definiert, an dem selbst und am vorangegangenen Tag Niederschlagshöhen kleiner 1 mm gemessen wird. Dadurch wird eine Beeinflussung durch nachlaufende Regenabflüsse weitgehend ausgeschlossen.

5.2.3 Versuchsdurchführung

Die Versuchsbedingungen der einzelnen Versuchszeiträume sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst.

Tabelle 5-6: Versuchsbedingungen während der Versuchszeiträume 1 bis 3

	Versuchszeitraum 1		Versuchszeitraum 2		Versuchszeitraum 3	
	Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2
TS _{BB} [g/l]	16	8	16	8	12	12
t _{TS} [d]	45	34	56	41	35	100
B _{TS} [kg BSB ₅ /(kg TS·d)]	0,022	0,045	0,012	0,012	0,017	0,008

Versuchszeitraum 1

In Versuchszeitraum 1 wurde die Schlammbelastung von Straße 2 durch Reduzierung des Feststoffgehaltes auf TS_{BB,S2} = 8 g/l bei identischer hydraulischer Aufenthaltszeit wie in Straße 1 angehoben. Straße 1 wurde in diesem Versuchszeitraum bei einem TS-Gehalt von TS_{BB,S1} = 16 g/l betrieben. Nach einer hinreichenden Einfahrzeit der Biozönose erfolgten mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben des Zulaufs zum MBR Xanten-Vynen sowie der Abläufe beider Membranstraßen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in TP_7_PHASE_1 (2012) dargestellt.

Nach Abschluss des Versuchszeitraum 1 führten steuerungstechnische Probleme zu einem nahezu vollständigen Schlammverlust in beiden Straßen. Aufgrund dieses schweren Zwischenfalls mussten beide Straßen mit belebtem Schlamm angeimpft werden.

Versuchszeitraum 2

In Versuchszeitraum 2 wurde Straße 1 bei einem TS-Gehalt von TS_{BB,S1} = 16 g/l und Straße 2 bei einem TS-Gehalt von TS_{BB,S2} = 8 g/l betrieben. Zudem wurden die Straßen

unter unterschiedlichen hydraulischen Bedingungen betrieben, wobei Straße 1 66% und Straße 2 33% des Zulaufvolumenstroms zugeführt werden. Dadurch konnten die Straßen bei unterschiedlichen HRT aber gleicher Schlammbelastung betrieben werden.

Versuchszeitraum 3

In Versuchszeitraum 3 wurden die hydraulischen Bedingungen aufrechterhalten, aber bei einem TS-Gehalt von $TS_{BB,S1} = TS_{BB,S2} = 12 \text{ g/l}$ betrieben. Somit wies Straße 1 eine höhere Schlammbelastung bei gleichzeitig geringerer hydraulischer Aufenthaltszeit (HRT) als Straße 2 auf.

5.3 Optimierter Abbau von Bisphenol A in MBR-Anlagen mittels Bioaugmentation

Bei der Bioaugmentation wird der Belebtschlamm gezielt mit speziellen Mikroorganismen angereichert. Für unsere Untersuchungen wurde Stamm *Sphingomonas* sp. TTNP3 eingesetzt, welcher phenolische Verbindungen abbauen kann (WHITE et al., 1996; CORVINI et al., 2004; KOLVENBACH und CORVINI, 2012). Im Projekt soll die Technologie vom Labor- in den Pilotmaßstab übertragen werden. Hierzu wurde der Pilot-MBR mit $0,7 \text{ m}^3$ Reaktorvolumen auf dem GWK Kaarst-Nordkanal verwendet, mit dem in Phase 1 bereits PAK-MBR-Versuche durchgeführt wurden. Die Versuche zu Bioaugmentation wurden über einen Zeitraum von 7 Wochen durchgeführt.

5.3.1 Anlagenbeschreibung und -betrieb

Standort der Versuchsanlage war das GWK Kaarst-Nordkanal des Erftverbandes, dessen Einzugsgebiet im Mischsystem entwässert wird. Mit einer Anschlussgröße von 80.000 EW handelt es sich um die größte kommunale Membranbelebungsanlage Deutschlands.

Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Bild 5-2 dargestellt. Das Reaktorvolumen von insgesamt 700 l setzte sich zusammen aus 210 l Denitrifikationstank, 200 l Nitrifikationstank, 170 l Ausgleichstank und 120 l Membrantank. Der Anteil des belüfteten Reaktorvolumens beträgt somit etwa 46%. Die Anlage wurde konstant mit 24,1 l/h beschickt.

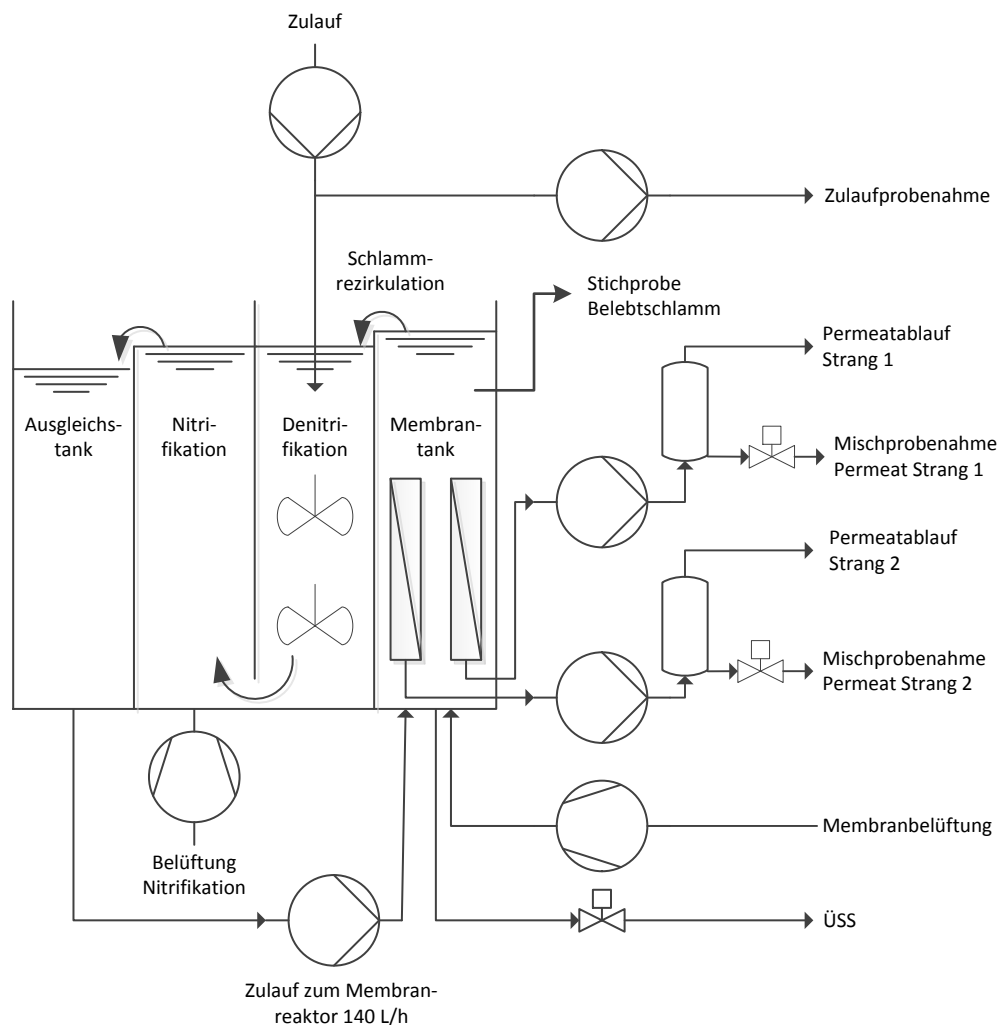


Bild 5-2: Fließbild der Versuchsanlage für Bioaugmentationsversuche in Kaarst-Nordkanal; ÜSS: Überschussschlamm

Die Membrankammer verfügt über zwei getrennt zu betriebe Membranbündel (Koch Membrane Systems, Membranmaterial PES, 0,05 µm Porengröße, je 1,7 m² Membranfläche). Die Zulaufsteuerung in den Membranreaktor erfolgte über eine Niveaumessung im Ausgleichstank. Die folgenden Betriebsparameter wurden kontinuierlich erfasst:

- Filtrations- und Rückspülflüsse,
- TS-Gehalt (Infrarot-Streulichtsonde),
- Temperatur,
- Füllstand im Ausgleichstank,
- Rezirkulationsvolumenstrom und

- Transmembrandruck

Der Filtrationsfluss wurde mit $10 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ so niedrig gewählt, dass während der gesamten Versuchsdauer keine Membranreinigung nötig war. Insgesamt konnte so eine Betriebsdauer von 11 Monaten erreicht werden.

Die eingestellten Betriebsparameter sind in Tabelle 5-7 verzeichnet.

Tabelle 5-7: Betriebsparameter der Pilot MBR-Anlage auf dem GWK Kaarst während der Bioaugmentationskampagne

Parameter	Wert	
Gesamtmembranfläche	3,4	m^2
Flächenspezifischer Filtrationsfluss	10	$\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
Flächenspezifischer Rückspülfluss	15	$\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
Filtrationsdauer	330	s
Rückspüldauer	30	s
Nettopermeatproduktion	7,9	$\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
Belebtschlammrezirkulationsvolumenstrom	140	l/h
Hydraulische Verweilzeit	26	h
Schlammalter	ca. 29	d
TS_{BB} [Trockensubstanzgehalt im Bioreaktor]	5,2	g/l

Der Versuchs-MBR wurde mit einem Teilstrom des Zulaufs zur Biologie des GWK Kaarst-Nordkanal betrieben. Die Entnahme des Teilstroms erfolgte nach der Zugabe von Fällungsmittel für die Phosphatelimination.

An den in Bild 5-2 dargestellten Probenahmepunkten wurden in der überwachten Betriebsphase jede Woche zwei Mischproben des Rohabwassers und des Permeats sowie Stichproben des Belebtschlammes genommen. Die Mischprobenahmen erfolgten von Montag bis Donnerstag (72 h-Mischprobe) und von Donnerstag bis Montag (96 h-Mischprobe). Die Einzelproben wurden im Abstand von 30 Minuten genommen. Bei den Probenahmen handelt es sich um zeitproportionale Proben, die aufgrund der konstanten Volumenströme mit mengenproportionalen Proben gleichzusetzen sind. Um korrespondierende Zu- und Ablaufproben zu erhalten, wurde in Vorversuchen ermittelt, dass innerhalb einer Stunde eine vollständige Vermischung des Zulaufs mit dem MBR-Belebtschlamm erfolgt. Diese Zeitdifferenz wurde bei der Probenahme berücksichtigt.

Versuchsprogramm

Der überwachte Betrieb des MBR im Rahmen der Bioaugmentationskampagne erstreckte sich über einen Zeitraum von knapp 6 Wochen, vom 29. Juli 2014- 18. September 2014. Bei Inbetriebnahme am 25.10.2013 wurde der MBR mit Belebtschlamm aus dem GWK Kaarst-Nordkanal befüllt und mit diesem Belebtschlamm bis Versuchsbeginn betrieben. Während einer Versuchsdauer von 2 Wochen vor Beginn der Bioaugmentation (Versuchszeitraum V1) wurden Referenzwerte für die Elimination von Bisphenol A unter den gegebenen Rahmenbedingungen ermittelt. Daran schloss sich ein 38-tägiger Versuchszeitraum V2 an, in der der Reaktor jeweils nach Beendigung einer Mischprobenahme mit *Sphingomonas* sp. TTNP3 augmentiert wurde. Eine Übersicht über die einzelnen Versuchszeiträume gibt Tabelle 5-8.

Tabelle 5-8: Randbedingungen der Bioaugmentations-Versuche

Versuchszeitraum	Dauer[d]	TS _{BB} ¹ [g/l]	B _{TS} ² [kgCSB/ (kgTS·d)]	Anzahl Probenahmen mit BPA Analytik
V1 (keine Bioaugmentation)	13	7,3	0,030	4
V2 (mit Bioaugmentation)	38	5,2	0,052	10

¹ Mittelwerte ² Mittelwerte der einzelnen Probenahmen, wobei Tagesfrachten auf TS-Mittelwerte der Versuchszeiträume bezogen wurden.

Der Abfall der TS-Werte von V1 zu V2 kann möglicherweise auf einen sehr unterschiedlichen CSB-Gehalt im Zulauf des MBRs zurückgeführt werden. Während im Versuchszeitraum V1 Werte bis zu 850 mg/l CSB gemessen wurden, lag der CSB im Versuchszeitraum V2 stets unter 400 mg/l.

5.3.2 Kultivierung *Sphingomonas* sp. strain TTNP3

Biomasse von *Sphingomonas* sp. TTNP3 für die Bioaugmentation wurde im halbtechnischen Maßstab im Batchprozess kultiviert und wie in Bild 5-3 dargestellt weiterverarbeitet.

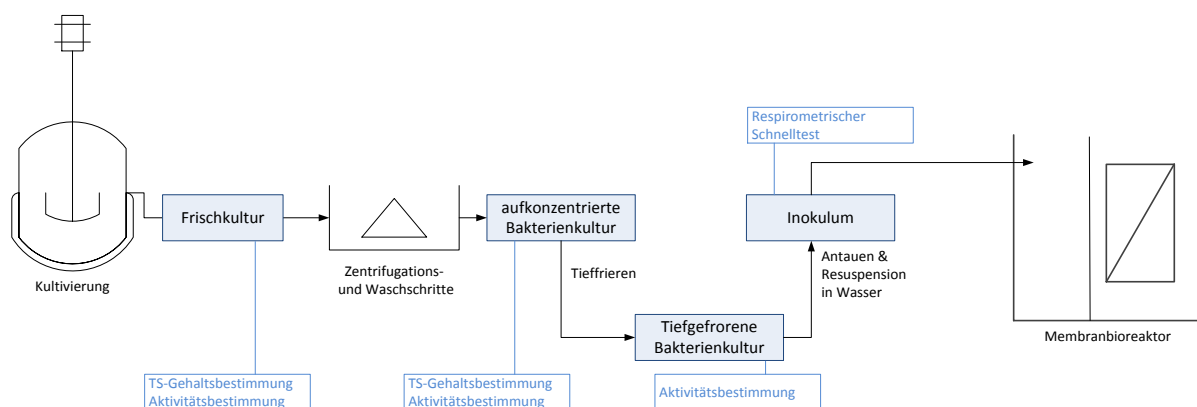


Bild 5-3: Schematische Darstellung des Ablaufs der Kultivierung, Verarbeitung und Verabreichung von *Sphingomonas* sp. TTNP3 Biomasse für Bioaugmentation

Kultivierung:

Biomasse von *Sphingomonas* sp. TTNP3 für die Bioaugmentation wurde im Batchprozess kultiviert. Dazu wurde zunächst der Fermenter (Bioengineering, Inoxe AG, 2005, Fabrikationsnummer D2241) für mindestens 30 min bei $>121^{\circ}\text{C}$ trockensterilisiert und anschließend mit 80 Liter Standard Nährmedium I befüllt. Die Zusammensetzung des Nährmediums ist Tabelle 5-9 zu entnehmen. Auf die Zugabe von Nonylphenolen oder Bisphenol A zur Stimulierung der Abbautätigkeit der Bakterien wurde bewusst verzichtet, um die Umweltbelastungen minimal zu halten, hinsichtlich der Entsorgung des Kultivierungsmedium und der Waschlösungen sowie einer möglichen Verschleppung ins Inokulum.

Tabelle 5-9: Zusammensetzung Standard Nährmedium I (Carl Roth GmbH + Co. KG)

Substanz	Konzentration
Pepton	15 g/l
Hefeextrakt	3 g/l
Natriumchlorid	6 g/l
Glucose	1 g/l
Aufzulösen in enthärtetem Wasser	

Das Medium wurde im Reaktor 30 Minuten bei $>121^{\circ}\text{C}$ sterilisiert, auf 28°C abgekühlt und mit der Startkultur von *Sphingomonas* sp. TTNP3 im Verhältnis 1:100 (= 800 ml) angeimpft. Unter ständigem Rühren und Belüftung (200 - 400 l/h, hauseigener Kompressor) wurde der Reaktor für ca. 45 Stunden inkubiert. Es wurden insgesamt zwei Batches produziert. Die geerntete Biomasse wurde in 20 Liter Kanister abgefüllt und bis zur Weiterverarbeitung (innerhalb von 12 h) bei 4°C gelagert.

Die Bakterienbiomasse wurde 10 Minuten bei $13.230 \times g$ und 6°C abzentrifugiert (Avanti J-25I; Beckman Coulter, Rotor: JLA-9.1000, 4x1 l Fassungsvermögen). Pellets aus 3 Liter Bakterienkultur wurden in 1 Liter 0,9%-iger Natriumchloridlösung resuspendiert und wie vorstehend zentrifugiert. Abschließend wurde die Zellmasse, in wenig 0,9%iger Natriumchloridlösung resuspendiert, in 50 ml Zentrifugengefäße (Falcon-Tubes) abgefüllt und bei -20°C tiefgefroren.

Trockenmasse-Bestimmung

Da die spätere Bioaugmentation im Verhältnis zur Belebtschlamm-Biomasse des MBR erfolgt, muss die Trockenmasse des zur verwendenden Inokulums bekannt sein. Dazu wurde der TS-Gehalt folgendermaßen bestimmt:

15 ml Bakterienfrischkultur, also Kultur im Nährmedium wie aus dem Fermenter geerntet, wurden unter Vakuum auf vorgewogene Glasfaserfilter gezogen und anschließend im Trockenschrank bei 105 °C für 3 h getrocknet. Diese Frischkultur wies einen mittleren TS-Gehalt von 4 g/l auf.

Für die Bestimmung des Trockenmassegehalts der aufkonzentrierten, tiefzufrierenden Bakterienkultur wurde von dieser eine Probe von ca. 2 g in vorgewogene Aluschalen gefüllt und ebenfalls im Trockenschrank bei 105 °C für 3 h getrocknet. Der Trockenmassegehalt betrug 88 g/l. Anhand der Einwaage in den einzelnen Falcon-Tubes konnte der jeweilige Trockenmassegehalt errechnet und bei den Mengen zur Bioaugmentation berücksichtigt werden.

Aktivitätsbestimmung

Um die Aktivität von *Sphingomonas* sp. TTNP3 hinsichtlich des Abbaus der Zielsubstanz BPA zu verifizieren, wurden Labortests zu Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit durchgeführt - sowohl mit der Frischkultur als auch mit der aufkonzentrierten Biomasse, nachdem sie eingefroren und wieder aufgetaut worden war.

Dazu wurde ein Aliquot der jeweiligen Bakterienreinkultur mit 50 mM Tris-Puffer (pH 7 bei 25°C) auf eine optische Dichte von 0,1 bei 600 nm verdünnt. Davon wurden 3 ml Probe in Rollrandflaschen gegeben (siehe Bild 5-4). Anschließend erfolgt die Zugabe von ¹⁴C-markiertem Bisphenol A (U-Ring-markiert) auf eine Endkonzentration von 100 µg/l, bei einer Aktivität von 1.250 Bq pro Probe. Die Flaschen wurden mit Silikonstopfen luftdicht verschlossen, an welchem ein Gefäß mit 1 ml 1M Natronlauge befestigt war, um bei der Inkubation gebildetes CO₂ zu binden. Der Test wurde in drei Parallelansätzen durchgeführt.

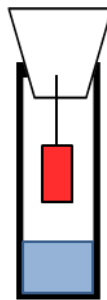


Bild 5-4: Schematische Darstellung des Reaktionsgefäßes zur Aktivitätsbestimmung mit CO₂-Falle

Nach drei Stunden Inkubation auf einem Schüttler (120 U/min) bei 28°C wurde die Radioaktivität in der Natronlauge und in der Probe mittels Flüssigszintillationszähler gemessen um den Anteil des mineralisierten BPA zu bestimmen. Hierzu wurden zu der Natronlauge bzw. der wässrigen Phase je 17 ml Lumasafe Flüssigszintillationscocktail zugegeben, und das

Szintillationssignal in einem TriCarb 2800 Flüssigszintillationszähler (Perkin Elmer) vermessen.

Die produzierten Batches wiesen eine Mineralisierungsrate von 4,1% (+/-0,3%) bzw. 6.4% (+/-0,2%) in drei Stunden auf. Dies liegt im Bereich der bislang am Institut für andere Arbeiten im Labormaßstab kultivierten Batches. Es ist hervorzuheben, dass dies ein intern standardisierter Test zu BPA-Abbau-Aktivitätsbestimmung ist, der das Stoffwechselendprodukt CO₂ misst, also die vollständige Mineralisierung von BPA.

Batch-Experimente mit bioaugmentiertem Belebtschlamm und zudosierten BPA (ARDAO et al., 2015) zeigen allerdings, dass sich die Mineralisierungsrate innerhalb von 20 Stunden bis auf 20% erhöht, während sie in der nicht bioaugmentierten Kontrolle in diesem Zeitraum erst auf knapp 5% ansteigt. In den gleichen Experimenten wurde die Entfernung von BPA aus der wässrigen Phase in bioaugmentierten Ansätzen innerhalb von weniger als 10 Stunden erreicht, während in nicht-bioaugmentierten Kontrollen 60% der Ausgangssubstanz in der wässrigen Phase verbleiben.

Angesichts einer hydraulischen Verweilzeit von 26 Stunden stellt der hier betriebene Pilot-MBR somit ein grundsätzlich geeignetes Testsystem zum Nachweis der Wirksamkeit einer Bioaugmentation dar.

5.3.3 Versuchsdurchführung

Die produzierte Biomasse wurde bis zur Verwendung tiefgefroren und bei -20°C gelagert. Die Bioaugmentation mit *Sphingomonas* sp. TTNP3 erfolgte im Verhältnis 1:100 zum Trockensubstanzgehalt des Membranbioreaktors. Bei einem durchschnittlichen TS-Gehalt im MBR von 6 g/l konnten mit der produzierten Menge an *Sphingomonas* sp. TTNP3 zehn Inokulationen vorgenommen werden. Die Experimente fanden in Zeitraum 11. August bis 15. September 2014 statt, wobei der Abstand zwischen wiederholten Inokulationen 3-4 Tage betrug. Die Wirksamkeit des Verfahrens wurde mittels BPA Bestimmung in den Mischproben der Tage vor bzw. nach einer Inokulation überprüft.

Respirometrischer Schnelltest zur Aktivitätsbestimmung

Vor jeder Inokulation wurde die Aktivität für eine Stichprobe der bis dahin tiefgefrorenen Biomasse bestimmt. Dazu wurde die gefrorene Kultur eines 50 ml-Falcon-Tubes in 5 Liter Leitungswasser suspendiert (Magnetrührer).

200 ml der Suspension wurden in einen 250 ml Erlenmeyerkolben umgefüllt, auf dem Magnetrührer platziert (200 rpm) und mittels Sauerstoffsonde die O₂-Konzentration über 10 Minuten verfolgt. Die Sauerstoff-Konzentration wurde in 1-Minuten-Intervallen abgelesen und die Respirationsgeschwindigkeit ermittelt.

Die Messungen sollten als Schnelltest lediglich einen Anhaltspunkt für die Aktivität der eingesetzten Kulturen geben. Da an den jeweiligen Versuchstagen sowohl die eingesetzte Biomasse variierte (nicht genau bestimmt wurde) als auch die Temperatur unterschiedlich war, schwanken die ermittelten Respirationsraten zwischen 0,01 und 0,24 mg O₂/(l·min) (vgl. Tabelle 5-10). Die Biomasse wurde als aktiv eingestuft.

Tabelle 5-10: Ergebnisse der Respirationsmessungen für *Sphingomonas* spp. TTNP3 Biomasse vor Inokulation

Inokulationsereignis	Datum	Biomasse ca. [g/l]	Mittlere Respirationsrate		Temperatur
			[mg O ₂ /(g Biomasse·min)]	[mg O ₂ /(l·min)]	
1	11.08.2014	2,14	0,023	0,05	22,6°C
2	14.08.2014	2,26	0,004	0,01	21,0°C
3	18.08.2014	1,98	0,056	0,11	20,3°C
4	21.08.2014	2,18	0,041	0,09	20,2°C
5	25.08.2014	2,24	0,040	0,09	21,8°C
6	28.08.2014	2,14	0,037	0,08	20,1°C
7	01.09.2014	1,32	0,061	0,08	22,7°C
8	04.09.2014	1,36	0,176	0,24	24,4°C
9	08.09.2014	1,52	0,138	0,21	23,0°C
10	11.09.2014	1,6	0,050	0,08	22,4°C
11	15.09.2014	1,6	0,025	0,04	20,8°C

Analytische Methode zur Bestimmung von Bisphenol A mittels GC-MS

Zur spurenanalytischen Bestimmung von Bisphenol A wurden 500 ml behandeltes Abwasser oder 200 ml unbehandeltes Abwasser durch eine Kombination aus Membranfilter mit Porengröße 0.45 µm und vorgeschaltetem Glasfaserfilter filtriert. Das Filtrat wurde mit Mineralwasser auf 500 ml verdünnt, mit BPA-d16 als internem Standard versetzt und auf pH 7.5 eingestellt. Die Extraktion der Analyten erfolgte mittels SPE (Oasis HLB-Kartuschen, 200 mg, 6 ml; Waters, Eschborn, Deutschland). Die Konditionierung der Kartuschen und Extraktion der Analyten erfolgte nach der in Kapitel 5.1.5 beschriebenen Prozedur. Die Analyten wurden mit 8 ml Methanol eluiert, anschließend das Lösungsmittel im Stickstoffstrom vollständig abgeblasen und der verbleibende Rückstand mit 1 ml Acetonitril wieder in Lösung genommen. Ein Aliquot von 85 µl der Lösung wurde in ein geeignetes Reaktionsgefäß überführt und nach Zugabe von 15 µl BSTFA (bis(Trimethylsilyl)trifluoracetamid mit 1% Trimethylsilylchlorid; Sigma-Aldrich, Buchs, Schweiz, Prod.-Nr. 33148) im gasdicht verschlossenen Gefäß für mindestens 30 min auf 70 °C erhitzt. In diesem Schritt werden BPA und BPA-d16 in ihre Trimethylsilylether überführt

und später als solche bestimmt. Nach Abschluss dieses Schrittes wurde die Lösung in ein Autosampler-Vial überführt und ist ohne weitere Behandlung zur Messung bereit.

Die chromatographische Analyse erfolgte mittels eines GC-MS-Systems mit PTV-Injektor, Helium als Trägergas im constant-flow-Modus (Flussrate 1.1 ml/min), auf einer Kapillarsäule vom Typ ZB-5HT Inferno (Agilent, Basel, Schweiz) oder einer Kapillarsäule mit vergleichbaren Eigenschaften; Säulenparameter: 30 m Länge, 0,25 mm i.D., 0,25 µm Film-dicke. Der Injektor wurde im pulsed-splitless-Modus betrieben mit folgendem Temperaturprogramm: 105 °C Starttemperatur, 0,2 min Haltezeit, anschließend mit 600 °C/min heizen auf 325 °C und 2 min auf dieser Temperatur halten. Das Temperaturprogramm des GC-Ofens: 70 °C Starttemperatur, 5 min halten, mit 10 °C/min heizen auf 230 °C, 10 min halten, mit 10 °C/min heizen auf 290 °C, 8 min halten. Die Temperatur der Transfer-Line zum MSD ist 280 °C. MS-Detektion erfolgte im SIM-Modus auf folgenden m/z-Werten: 357, 368, 372, 386.

Die Auswertung erfolgte über die Zuordnung der detektierten m/z-Werte: 357 (Quantifizierung) und 372 (Absicherung) für BPA sowie 368 (Quantifizierung) und 386 (Absicherung) für BPA-d16. Die Quantifizierung erfolgte durch Normierung der Signalfächen für BPA über die jeweiligen Signalfächen für BPA-d16 innerhalb jedes Chromatogramms und Vergleich der normierten Signalfächen mit einer Kalibration, die auf einer Serie von externen Standardproben beruht.

5.4 Kombination Adsorption und poröse Membranen als PAK-MBR

Die Untersuchungen zum simultanen Einsatz von PAK im MBR zur Spurenstoffelimination wurden am MBR der Kläranlage Xanten-Vynen durchgeführt (vgl. Kapitel 5.2).

Vor Versuchsbeginn wurden alle Module in Straße 1 durch neue Module ersetzt. Einige der ersetzten Module aus Straße 1 wurden in Straße 2 weiterverwendet um Module schlechteren Zustands zu substituieren.

Im Einzelnen verfügte Straße 1 im Versuchszeitraum „PAK-MBR“ mit zwölf Ultrafiltrationsmodulen des Typs Maxflow U70-003 (Membranmaterial PES, Trenngrenze 150 kDa) über eine Membranfläche von insgesamt 799 m². Straße 2 verfügt mit vier Mikrofiltrationsmodulen (Maxflow M70-002) sowie acht Ultrafiltrationsmodulen (Maxflow U70-002) über eine Membranfläche von insgesamt 815 m².

Für den Versuchsbetrieb zum simultanen Einsatz von PAK-MBR erfolgte die Installation eines runden 500 l-Behälters mit Rührwerk als PAK-Vorlage auf dem Container der Straße 2.

In Bild 5-5 ist das Fließbild der KA Xanten-Vynen mit der für den Versuchsbetrieb installierten PAK-Vorlage dargestellt.

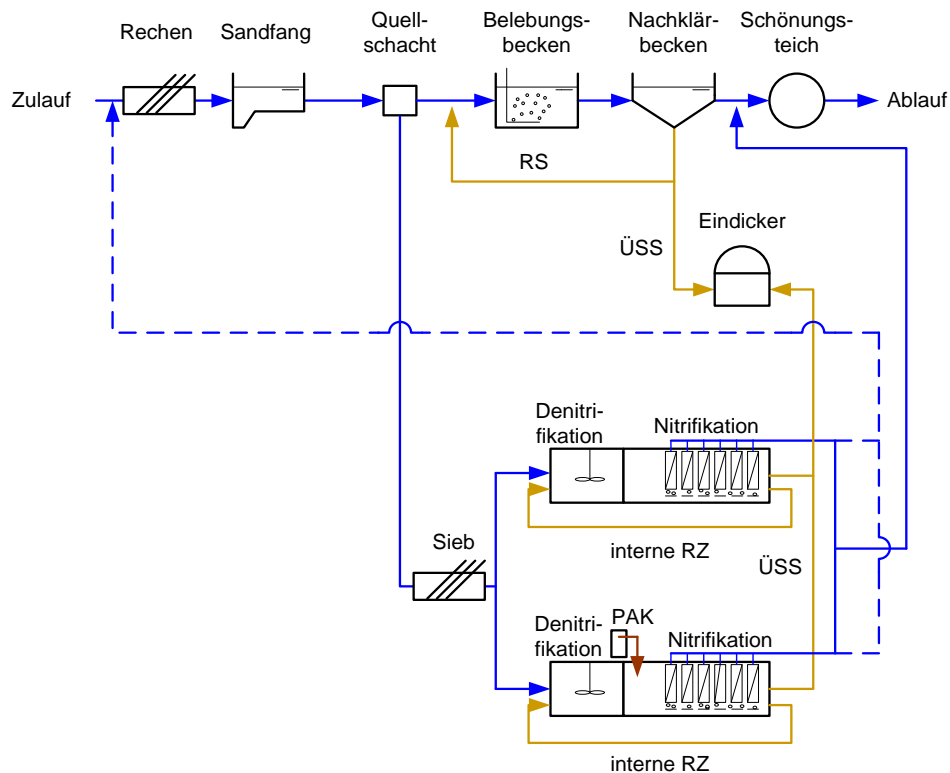


Bild 5-5: Fließbild der KA Xanten-Vynen mit PAK-Dosierung

Durch den parallelen Betrieb der beiden MBR-Straßen bestand die Möglichkeit, die Reinigungsleistung bzw. Elimination bezüglich der Spurenstoffe für den MBR-Betrieb mit und ohne PAK-Dosierung vergleichend gegenüberzustellen und zu beurteilen.

5.4.1 Probenahme und Messtechnik

Für die Probenahme waren drei automatische Probenehmer in Betrieb, die mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben lieferten. Die Abläufe der beiden MBR-Straßen wurden separat überwacht: Über den jeweiligen Probepunkt wurde das Filtrat über Schlauchleitungen in den entsprechenden Überlaufbehälter (Volumen ca. 5 l) in einem Container geleitet. Die Behälter dienen als Vorlage für die automatische Probenehmer im Ablauf. Die Probenahme erfolgt ausschließlich bei Trockenwetter. Zur Ermittlung des Anteils der PAK im belebten Schlamm wurden über einen Probenahmehahn Stichproben des belebten Schlammes genommen.

Zusätzlich zog ein automatischer Probenehmer mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben des ungesiebten Rohabwassers. Bild 5-6 veranschaulicht die Probenahmestellen.

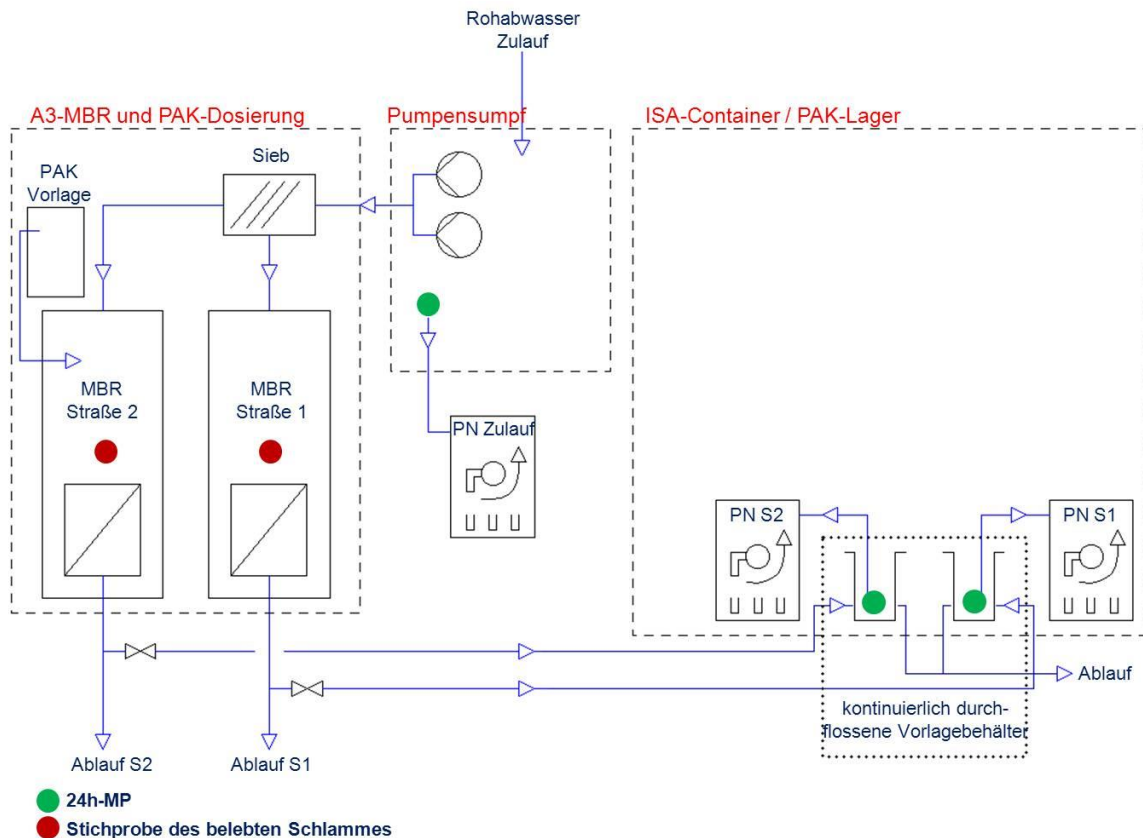


Bild 5-6: Probenahmestellen der PAK-MBR-Versuche

Während des Untersuchungszeitraumes wurden die relevanten Betriebsparameter des MBRs, wie beispielsweise Durchfluss, Betriebsdrücke und TS-Gehalt in den Nitrifikationszonen vom integrierten Betriebsrechner für beide Straßen aufgezeichnet und im Nachhinein ausgewertet. Im Bedarfsfall erfolgte durch den Betreiber der Anlage eine chemische Membranreinigung zur Wiederherstellung der Leistungsfähigkeit der Membranen.

5.4.2 Versuchsdurchführung

Im Rahmen der Untersuchungen erfolgte der Betrieb der Straße 2 (PAK-Straße) mit mengenproportionaler PAK-Dosierung, während Straße 1 (Referenzstraße) konventionell ohne PAK-Dosierung betrieben wurde. Dies ermöglichte die Erfassung der Auswirkungen einer simultanen PAK-Dosierung in den MBR auf die Spurenstoffelimination sowie die betrieblichen Aspekte im Vergleich zum konventionellen MBR-Verfahren. Die untersuchten PAK-Konzentrationen betragen $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$, $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ und $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$.

Durch die Regelung des Schiebers im Anlagenzulauf werden i.d.R. beide Straßen abwechselnd mit jeweils der gleichen Wassermenge beschickt; im Versuchsbetrieb ergaben

sich allerdings leichte Unterschiede in den Zulaufmengen durch das teilweise vorzeitige automatische Abschiebern einer Straße bei Erreichen des maximalen Füllstandes.

Während des Versuchsbetriebs wurde ein TS-Gehalt von ca. 12 g_{TS}/l (TS-Gehalt des belebten Schlammes ohne PAK) angestrebt. Da die PAK im MBR als TS miterfasst wird, wurde in der PAK-Straße eine um den PAK-Gehalt erhöhte TS-Konzentration angestrebt um beide Straßen bei gleicher Biomassekonzentration zu betreiben. Die Einstellung des TS-Gehalts erfolgte über eine manuelle Überschussschlammabnahme über die Rezirkulationspumpen nach Bedarf ein- bis viermal pro Woche.

5.4.3 PAK-Dosierung

In der PAK-Straße (Straße 2) erfolgte der Einsatz des Produktes Carbopal AP der Firma Donau Carbon, das bereits innerhalb der Vorversuche in Kaarst und Seelscheid eingesetzt wurde (vgl. TP_7_PHASE_1, 2012). Das Produkt auf Braunkohlebasis verfügt über einen, im Gegensatz zu PAK auf Steinkohlebasis, höheren Anteil an Makroporen, was sich positiv auf die Elimination von Spurenstoffen auswirkt (TP_6_PHASE_1, 2011; TP_5, 2012). Zudem wurden durch ein Produkt auf Braunkohlebasis weniger abrasive Eigenschaften erwartet (vgl. Kapitel 4.3.1 und TP_7_PHASE_1, 2012). In Tabelle 5-11 sind typische Eigenschaften der eingesetzten PAK dargestellt.

Tabelle 5-11: Eigenschaften des PAK-Produktes Carbopal AP (Herstellerangaben)

Ausgangsmaterial	Innere Oberfläche	Jodzahl	Mahlfeinheit
Braunkohle	1.300 m ² /g	1.250 mg/g	70 Gew.-% < 40 µm

Einstellung der Gleichgewichtskonzentration

Bei mengenproportionaler PAK-Zudosierung steigt die PAK-Konzentration im MBR kontinuierlich an, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem die über den Überschussschlamm abgezogene PAK-Fracht im Gleichgewicht mit der zudosierten PAK-Fracht steht.

Die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration kann mit nachstehender Formel ermittelt werden (TP_7_PHASE_1, 2012) und ist neben dem Reaktorvolumen V_R und der eingestellten PAK-Zulaufkonzentration $C_{PAK,Zu}$ von der Höhe des Zulaufvolumenstroms \dot{V}_{Zu} und dem Überschussschlammabfall $\dot{V}_{ÜSS}$ abhängig. Die tatsächliche Gleichgewichtskonzentration, die sich bei entsprechend langem Versuchsbetrieb unter gleichbleibenden Bedingungen einstellen würde, kann daher erst am Ende einer Versuchsreihe ermittelt werden, wenn bekannt ist, wieviel Zulauf der Reaktor tatsächlich erhalten hat und wie hoch der Überschussschlammabfall war.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{V_{Zu}}{V_R} \cdot c_{PAK,Zu} - \frac{V_{\ddot{U}SS}}{V_R} \cdot c_{PAK,R} \tag{5.4}$$

V_{Zu} = Zulaufvolumenstrom [m³/d]

$V_{\ddot{U}SS}$ = Überschussschlammabzug [m³/d]

V_R = Reaktorvolumen [m³]

$c_{PAK,Zu}$ = PAK-Konzentration im Zulauf [g_{PAK}/m³]

$c_{PAK,R}$ = PAK-Konzentration im belebten Schlamm [g_{PAK}/m³] Startwert = 0 g_{PAK}/m³

Die Gleichgewichtskonzentration, die sich einstellt, ergibt sich mit dem, nach Versuchsabschluss des ersten Versuchszeitraums (Dosierung von 10 mg_{PAK}/l_{Zu}) bekannten, Zulaufvolumenstrom und dem Überschussschlammabfall zu 406 mg_{PAK}/l. Würde man ausschließlich mengenproportional 10 mg_{PAK}/l_{Zu} zudosieren, wäre diese Konzentration erst nach über 200 Tagen erreicht, wobei bereits nach 100 Tagen 95% der Gleichgewichtskonzentration erreicht wären (vgl. Bild 5-7, Gleichung 5.4).

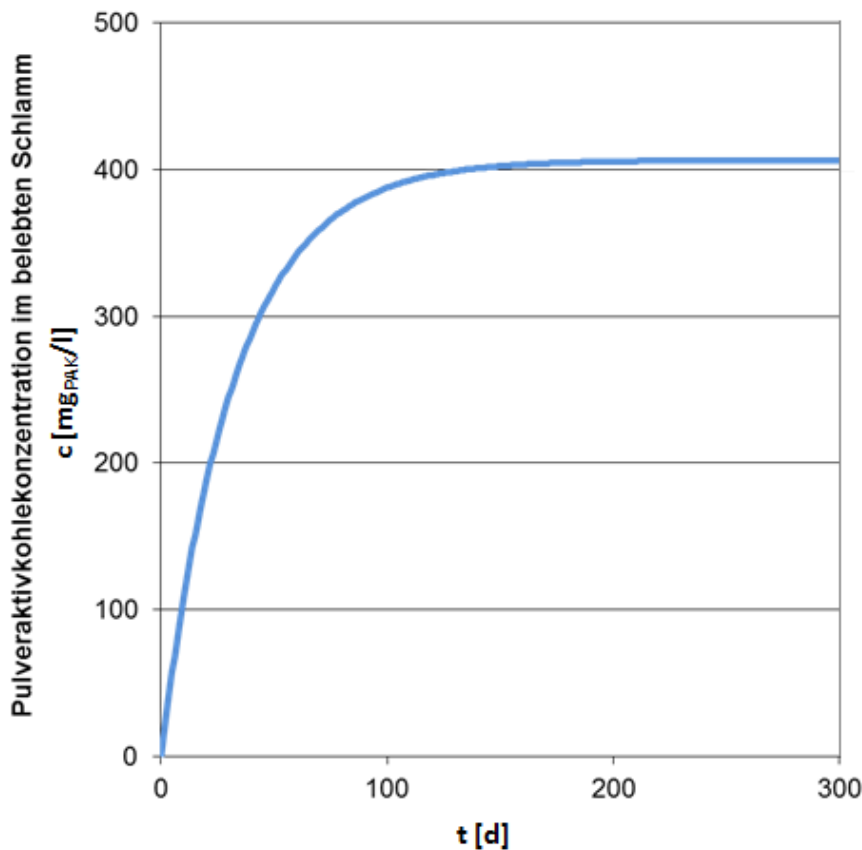


Bild 5-7: Theoretischer Verlauf der PAK-Konzentration im belebten Schlamm ohne manuelle Einstellung der Gleichgewichtskonzentration für eine mengenproportionale Zudosierung von 10 mg_{PAK}/l_{Zu}

Um das System PAK-MBR auch auf betriebliche Aspekte bei PAK-Konzentrationen, die sich in der großtechnischen Anwendung dauerhaft einstellen würden, untersuchen zu können, erfolgte am 05.09.2013 die manuelle Zugabe von PAK, um den Gleichgewichtszustand zügig zu erreichen. Die notwendige PAK-Menge zur Einstellung des Gleichgewichtszustands lag mit der zudosierten Menge von 42 kg PAK auf 100 m³ Reaktorvolumen dicht an dem im Nachhinein der Versuche ermittelten PAK-Menge von 41 kg PAK, die rechnerisch nötig gewesen wäre. Im Anschluss an die manuelle Zudosierung wurde mit der kontinuierlichen Zudosierung von 10 mg_{PAK/l_{Zu}} begonnen. Da durch das manuelle Einstellen der Gleichgewichtskonzentration zunächst eine vergleichsweise hohe Konzentration an frischer PAK vorliegt, wurde mit der Probenahme erst nach einer Wartezeit von fünf Wochen (10.10.2013) und somit nach Einhaltung eines Schlammalters ($t_{TS,V1,PAK-Stra\beta e} = 33$ Tage) begonnen. Wie in Kapitel 4.3.2 dargestellt, liegen unterschiedliche Erkenntnisse hinsichtlich der Adsorptionsaffinität von PAK vor. Zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration sind relativ große Mengen an frischer PAK zudosieren. Da nach NGUYEN et al. (2014) eine Restadsorptionskapazität der PAK auch nach einigen Wochen nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. Kapitel 4.3.2), und eine hinreichende Wartezeit bis zur ersten Beprobung nach einer Anpassung der Gleichgewichtskonzentration bei höherer PAK-Dosierung nicht hätte eingehalten werden können, wurde für die nachfolgenden höheren Dosierungen (20 mg_{PAK/l_{Zu}} und 30 mg_{PAK/l_{Zu}}) von einer Einstellung der Gleichgewichtskonzentration abgesehen. Hierdurch sollte eine Überbewertung der Eliminationsleistung ausgeschlossen werden.

Kontinuierliche PAK-Dosierung

Um einen sicheren Umgang mit der PAK durch minimale Staubemissionen zu gewährleisten, erfolgte der Einsatz der PAK in Form eines bereits auf 50 Gew.-% Wassergehalt angefeuchteten Produktes. Die Zudosierung der PAK erfolgte als Suspension mit einer Schlauchpumpe des Typs ISMATEC ECOLINE VC-381 aus dem turbulent durchmischten Vorlagebehälter. Zur Herstellung der PAK-Suspension wurde die angefeuchtete PAK mit Trinkwasser auf eine PAK-Konzentration von 27 g_{PAK/l} für Versuchszeitraum 1 (Dosierung von 10 mg_{PAK/l_{Zu}}) bzw. 54 g_{PAK/l} für Versuchszeitraum 2 (Dosierung von 20 mg_{PAK/l_{Zu}}) und Versuchszeitraum 3 (30 mg_{PAK/l_{Zu}}) angemischt (Tabelle 5-12). Die mengenproportionale Zudosierung wurde über die entsprechende Taktung (Puls/Pulspause) der frequenzgesteuerten Schlauchpumpe realisiert.

Tabelle 5-12: PAK-Dosierung über die Versuchszeiträume 1 bis 3

Versuchszeitraum	Konzentration in Vorlagebehälter [g _{PAK} /l]	PAK-Dosierung [mg _{PAK} /l _{Zu}]
06.09.13-12.02.14	27	10
13.02.14-07.05.14	54	20
08.05.14-28.05.14	54	30

Die PAK-Konzentration im Vorlagebehälter wurde regelmäßig durch eine Bestimmung des TRs überprüft um ggf. das Absetzen von PAK im Vorlagebehälter zu bemerken. Dabei zeigte sich, dass beide Suspensionen während des Versuchsbetriebs eine stabile PAK-Konzentration aufwiesen und es zu keinem signifikanten Absetzen von PAK im Vorlagebehälter kam. Des Weiteren wurde die zudosierte Menge der PAK-Suspension regelmäßig mit der behandelten Abwassermenge abgeglichen. Auch hier zeigte sich, dass es zu keinen signifikanten Abweichungen zwischen der zudosierten Suspensionsmenge und der theoretisch notwendigen Suspensionsmenge kam. Die Zudosierung aus einem turbulent durchmischten runden Vorlagebehälter mit einer Schlauchpumpe bei den gewählten PAK-Konzentrationen in der Suspension eignete sich also sehr gut für den Versuchsbetrieb.

5.4.4 PAK-Einbindung in den belebten Schlamm (TEC-Bestimmung)

Um Rückschlüsse auf die Einbindung der PAK in den belebten Schlamm ziehen zu können, wurde ein Verfahren zur Untersuchung von Feststoffen herangezogen, das eine temperaturabhängige Differenzierung des Kohlenstoffs im Probenmaterial ermöglicht. Hierbei wird zwischen dem gesamten organischen Kohlenstoff (TOC₄₀₀), dem restlichen oxidierbaren Kohlenstoff (ROC), der auch den elementaren Kohlenstoff (TEC) beinhaltet, und dem gesamten anorganischen Kohlenstoff (TIC₉₀₀) unterschieden.

Für die Abschätzung des PAK-Gehaltes im belebten Schlamm wird vorausgesetzt, dass der ermittelte TEC-Gehalt vollständig der PAK zugeschrieben werden kann. Um diese Annahme zu verifizieren, wurden in den Untersuchungen neben den belebten Schlämmen der PAK-Straße ebenfalls belebte Schlämme der Referenzstraße eingesetzt.

Die Untersuchungen erfolgten in Anlehnung an den Entwurf der DIN 19539:2013-12. Alle Messungen wurden als Doppelbestimmungen mit einem liquiTOC II-TOC/TN₆ Analysator (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau) durchgeführt.

Bei dem angewendeten Verfahren erfolgt die temperaturabhängige Trennung des Kohlenstoffes durch Einsatz von oxidativen und nicht-oxidativen Trägergasen in einem Analysengang. Hierbei wird die gefriergetrocknete Probe von ca. 50 mg belebtem Schlamm einem

Gradiententemperaturprogramm (Tabelle 5-13) unter CO₂-Detektion mittels Infrarot-Detektion oder CO₂-empfindlichen Sensoren unterzogen.

Nach einem Aufheizvorgang von Raumtemperatur bis 450°C in einer Druckluftatmosphäre wird der TOC zu CO₂ verbrannt. Im Anschluss erfolgt das Umschalten des Trägergases auf N₂ bei Aufheizung bis 900°C, wodurch die Umsetzung des in der Probe enthaltenen TIC (überwiegend Carbonate) zu CO₂ erfolgt. Bei gleichbleibender Temperatur erfolgt in der letzten Stufe das erneute Umschalten des Trägergases auf Druckluft, wodurch der restliche oxidierbare und elementare Kohlenstoff (ROC) zu CO₂ oxidiert wird.

Tabelle 5-13: Temperatur für die Probenzone (in Anlehnung an das alternative Temperaturprogramm nach E DIN 19539:2013-12, Anhang B)

Parameter	Starttemperatur °C	Endtemperatur °C	Verweilzeit s	Trägergas
TOC	RT	450	120	Druckluft
TIC	450	900	250	N ₂
ROC	900	900	100	Druckluft

Der im Bereich von 150°C bis zum 1. Signalminimum bei 450°C detektierte Kohlenstoffgehalt wird dem TOC und der zwischen den Signalminima bei 450°C und 900°C (N₂-Atmosphäre) detektierte Kohlenstoffgehalt dem TIC zugeordnet. Der Kohlenstoffgehalt bei 900°C (Druckluft-Atmosphäre) wird dem ROC inkl. TEC zugeordnet.

5.5 Kombination Adsorption und poröse Membranen als MBR-GAK

Die MBR-GAK Versuche wurden mit einem Aktivkohlefilter im Pilotmaßstab auf dem GKW-Nordkanal in Kaarst durchgeführt. Der Aufbau des Aktivkohlefilters glich demjenigen, der für die Behandlung des Nanofiltrationskonzentrats verwendet wurde (siehe Kapitel 5.1.2).

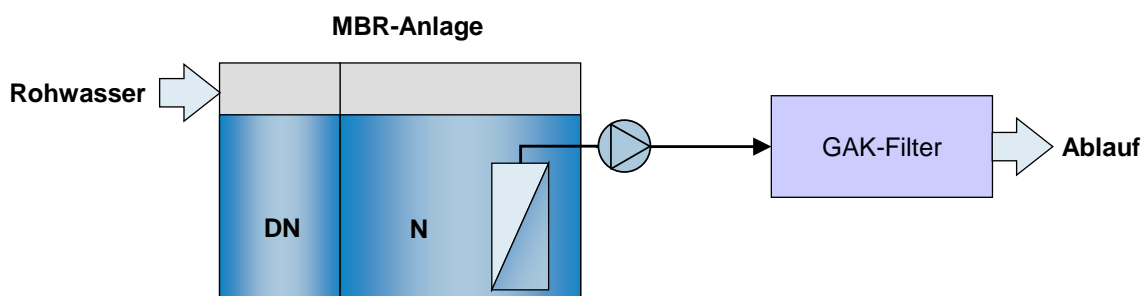


Bild 5-8: Verfahrensschema MBR-GAK

5.5.1 Aktivkohlefilter

Im Aktivkohlefilter zur Behandlung des Kläranlagenablaufs wurde mit Norit NRS GA die gleiche Aktivkohle verwendet wie für die Behandlung des Nanofiltrationskonzentrats. Aktivkohleeigenschaften sind in Kapitel 5.1.2 zu finden.

Der Aktivkohlefilter wurde mittels einer Membrandosierpumpe (Fa. Prominent, Typ Sigma) mit einem Teilstrom des Ablaufs des GWK Nordkanal beschickt. Das Rohwasser wurde dem in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Zulaufbehälter entnommen.

Die Auslegung der Filtration erfolgte für eine Leerrohrkontaktzeit (EBCT für Empty Bed Contact Time) von 15 Minuten bei einem zu behandelnden Volumenstrom von 150 l/h. Die geometrischen Abmessungen sowie sich daraus ergebende Größen können Tabelle 5-14 entnommen werden.

Tabelle 5-14: Kenngrößen des Aktivkohlefilters für den MBR-GAK-Versuch

Innendurchmesser [m]	Filterfläche [m ²]	Höhe [m]	Volumenstrom [l/h]	Filter- geschwindigkeit [m/h]
0,235	0,043	1,55	150	3,46

Tabelle 5-15: Versuchsbedingungen während des MBR-GAK-Versuchs

	Höhe Aktivkohle [m]	Volumen Aktivkohle [l]	EBCT [min]
Soll	0,865	37,5	15
Ist	0,835 - 0,875	36,2 - 38,0	14,5 - 15,2

Die trockene Aktivkohle wurde in das teilweise mit Leitungswasser gefüllte Filterrohr gegeben und anschließend mit Leitungswasser gefüllt. Nach Befüllung des Aktivkohlefilters mit 17 kg Aktivkohle stellte sich zunächst eine Füllhöhe von 76,4 cm ein. Nach 5 Tagen erfolgte eine Rückspülung, um Feinkorn aus dem Filter auszutragen. Durch die Rückspülung nahm die Höhe der Aktivkohleschüttung auf 83,5 cm zu. Bei weiteren Rückspülungen stieg die Filterbetthöhe bis auf 87,5 cm an.

Der Aktivkohlefilter wird von oben nach unten durchströmt. Das Filtrat gelangt über eine Schlauchleitung in einen Edelstahlbehälter, aus dem die Ablaufproben entnommen werden.

Die Wasserspiegelhöhe über der Aktivkohleschüttung kann durch die Höhe des Auslaufs in den Edelstahlbehälter eingestellt werden. Aus der Differenz zwischen Wasserspiegelhöhe und Überlaufhöhe kann der Druckverlust des Filters berechnet werden.

Die Zulaufprobenahme war identisch mit der Feedprobenahme für die Nanofiltrationsversuche (siehe Kapitel 5.1.1). Ein automatischer Probenehmer der Firma MAXX vom Typ SP III nahm die Ablaufproben, wobei die Verweilzeit im Aktivkohlefilter berücksichtigt wurde.

Da im Versuchsverlauf der Druckverlust des Filterbetts zunahm, mussten Filterrückspülungen durchgeführt werden. Diese wurden analog zu den Filterrückspülungen bei den Versuchen auf der Kläranlage Düren im Rahmen des Projekts MIKROFLOCK durchgeführt (TP_5, 2012). Bei der dort angewandten Filterrückspülung im Versuch mit der gleichen Aktivkohle folgte auf eine 90-sekündige Luftspülung mit 56 m/h eine 5-minütige Wasserspülung mit 30 m/h. Bei den Filterrückspülungen im MBR-GAK-Versuch wurden die Wasserspülungen dagegen solange durchgeführt bis kein Austrag von Feinkorn zu beobachten war. Dadurch erhöhte sich die Dauer der Wasserspülung auf maximal 9 Minuten.

5.5.2 Versuchsdurchführung

Aus Vergleichsgründen sollte der MBR-GAK-Versuch ursprünglich analog zu MIKROFLOCK-RSSCT ca. 20.000 BV (ca. 7 Monate) laufen, da die RSSCT ab 20.000 BV keine große Änderung der Eliminationsraten mehr zeigten. Hierbei war ein späterer Durchbruch aufgrund geringerer Konzentrationen der konkurrierenden Organika zu erwarten. Tatsächlich reicht für einen Vergleich mit MIKROFLOCK eine MBR-GAK-Versuchsdauer von 14.000 BV (ca. 4,5 Monate) aus, da die drei adsorbierbaren Spurenstoffe BTA, CBZ und DCF bis hierhin konstant Eliminationen über 80% aufweisen, während ab 14.000 BV die Eliminationen von CBZ und DCF stark fallen (auf ca. 60% bzw. ca 40%). Die Definition eines Abbruchkriteriums für die Filtrationsdauer zur Versuchsauswertung erfolgte analog zu den Versuchen zur Aktivkohlefiltration des NF-Konzentrats (siehe Kapitel 5.1.4).

5.5.3 Analytik

In Tabelle 5-16 ist aufgelistet, welche Parameter bei den Probenahmen analysiert wurden. Eine Beschreibung der Analysemethoden ist in Kapitel 5.1.2 zu finden.

Tabelle 5-16: Analyseparameter für Probenahmen des MBR-GAK-Versuchs

Organik	Nährstoffe	Salze
SAK ₄₃₆	NH ₄ ⁺ -N	Cl ⁻
SAK ₂₅₄	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻
DOC	P _{ges}	Leitfähigkeit
CSB		

Die Parameter NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, P_{ges} und Cl⁻ wurden nur zu Beginn des Versuchs bis 3.000 BV analysiert. Die Probenvolumina für die SPE betragen 350 ml für den Zulauf des GAK-Filters und 500 ml für den Ablauf des GAK-Filters.

6 Ergebnisse der Untersuchungen

6.1 Ergebnisse der Versuche zur Nanofiltration zur Ablaufbehandlung

6.1.1 Ergebnisse der Nanofiltration

Die Nanofiltrationsanlage wurde während einer Gesamtbetriebsdauer von 4.300 Stunden insgesamt 46mal beprobt, wobei bei 29 Probenahmen eine Spurenstoffanalytik durchgeführt wurde.

Von Ausreißern abgesehen werden die organischen Summenparameter CSB, DOC, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ zu über 90% von der Membran zurückgehalten.

Für eine Nanofiltration werden sehr hohe Rückhalte von einwertigen Ionen (Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺) festgestellt. Dies lässt die verwendete Nanofiltrationsmembran dem Übergangsbereich zur Umkehrososmembran zuordnen, vgl. Anhang II.

Tabelle 6-1 zeigt die mittleren Konzentrationen und die, nach den in Kapitel 5.1.1 eingeführten Gleichungen berechneten, Rückhalte bzw. den Aufkonzentrierungsfaktor.

Tabelle 6-1: Mittlere Konzentrationen sowie Anlagen- und Membranrückhalte und Aufkonzentrierungsfaktoren für Nanofiltration von Ablauf des GWK Nordkanal für alle Probenahmen

Parameter	Einheit	Konzentration			Rückhalt [%]		Aufkonzentrierungsfaktor
		Feed	Konzentrat	Permeat	R _A	R _M	
Benzotriazol	[µg/l]	5,8	9,0	3,8	33,7	57,6	1,6
Carbamazepin	[µg/l]	1,0	6,5	0,0	98,0	99,7	6,5
Diclofenac	[µg/l]	4,0	20,7	0,1	98,5	99,7	5,2
Sulfamethoxazol	[µg/l]	0,3	1,7	0,0	96,4	99,4	5,7
CSB	[mg/l]	16,1	92,4	1,6	90,1	98,3	5,7
DOC	[mg/l]	7,0	45,5	0,8	88,6	98,2	6,5
Chlorid	[mg/l]	139,1	773,4	26,2	81,2	96,6	5,6
Sulfat	[mg/l]	98,9	651,5	1,9	98,1	99,7	6,6

Unterschiedliche Probenanzahl für die einzelnen Volumenströme. Konzentrationen von Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol in µg/l und Konzentrationen von CSB, DOC, Chlorid und Sulfat in mg/l. Rückhalte und Aufkonzentrierungsfaktoren wurden überschlägig anhand der gemittelten Feed- und Konzentratkonzentrationen berechnet.

In Tabelle 6-2 sind die Spurenstoffeliminationen den Ergebnissen der ersten Phase von MIKROMEM sowie weiteren Literaturwerten für die gleiche Membran gegenübergestellt.

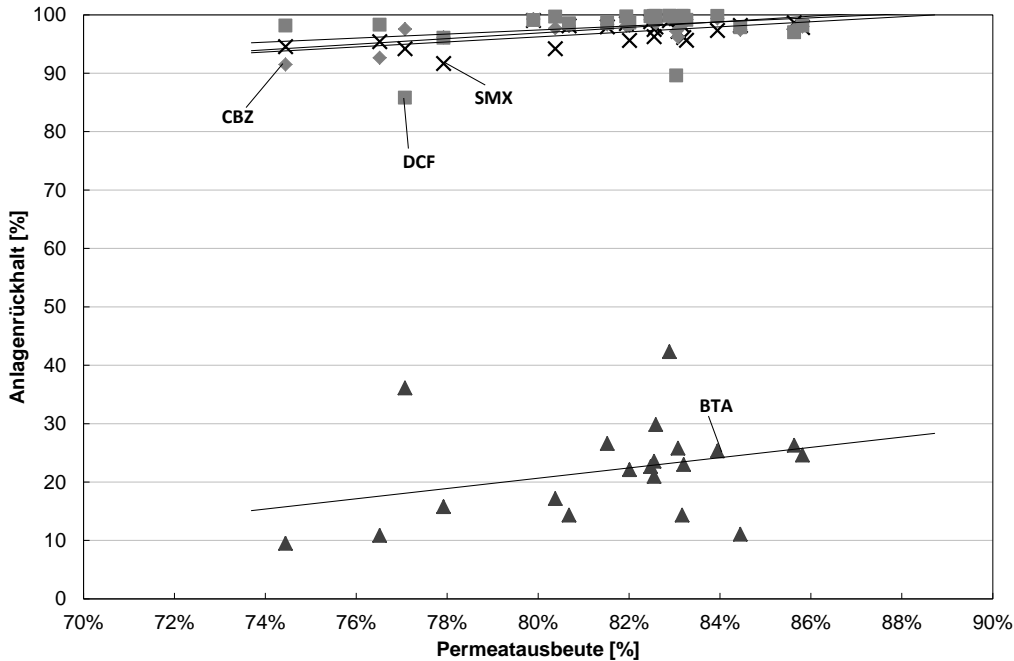
Tabelle 6-2: Mittlere Anlagen- und Membranrückhalte für Nanofiltration von Ablauf des GWK Nordkanal mit Vergleichswerten zu Versuchen, bei denen die gleiche Membran verwendet wurde

	Benzotriazol		Carbamazepin		Diclofenac		Sulfamethoxazol	
	R _A	R _M	R _A	R _M	R _A	R _M	R _A	R _M
MIKROMEM Phase 2	21,8	58,1	> 97,8	> 99,7	> 98,1	> 99,7	> 97,0	> 99,6
MIKROMEM Phase 1	17,4	42,8	97,2	99,2	> 98,4	> 99,3	>97,8	>99,4
CARTAGENA et al., 2013				ca. 92		ca. 91		
ALTURKI et al., 2010				ca. 100		ca. 94		ca. 90
FUJIOKA 2014				ca. 90		ca. 95		ca. 95
YANGALI-QUINTANILLA et al., 2010				92				95
RADJENOVIĆ et al., 2008			ca. 98		ca. 100		ca. 95	
NGHIEM UND HAWKES, 2007				ca.97				ca. 100

R_A = Anlagenrückhalt, R_M = Membranrückhalt, Wenn Rückhalte aus Diagrammen abgelesen oder aus anderen Angaben berechnet wurden erfolgt die Angabe mit dem Vorsatz ca.; Werte für MIKROMEM Phase 2 ergeben sich aus Mittelung von Werten für die neu eingesetzte Membran (ab 10.04.2014)

CBZ, DCF und SMX werden zuverlässig zu über 97% zurückgehalten. Ergebnisse der Phase 1 werden für alle 4 Substanzen bestätigt.

Zu Beginn der Versuche wurden ungewöhnlich hohe BTA-Eliminationen > 90% gemessen, die im späteren Versuchsverlauf nicht mehr auftraten. Die Vermutung, dass die Elimination durch Adsorption innerhalb der Versuchsanlage verursacht wurde, ließ sich nicht bestätigen. Eine Adsorption an das Membranmaterial ist unwahrscheinlich, da nach Austausch der Membran keine erhöhten Rückhalte beobachtet wurden. Die vier Messwerte mit ungewöhnlich hohem Rückhalt wurden bei der Mittelwertbildung der Rückhalte nicht berücksichtigt. Die Anlagenrückhalte unterliegen stärkeren Schwankungen als die



Membranrückhalte. In Bild 6-1 ist der Zusammenhang zwischen Permeatausbeute und Spurenstoffelimination zu erkennen. Demnach steigt der Anlagenrückhalt mit zunehmender Ausbeute. Der Rückhalt einer Nanofiltrationsmembran nimmt mit zunehmendem flächenspezifischem Fluss zu, da nach dem Lösungs-Diffusions-Modell, welches den Stofftransport bei der Nanofiltration beschreibt, der Massenstrom an gelösten Feststoffen durch die Membran näherungsweise konstant ist, der Massenstrom an Wasser durch die Membran jedoch eine Funktion des Transmembrandruckes ist und mit steigendem Druck zunimmt. So könnte diese Beobachtung damit erklärt werden, dass im Versuchsverlauf hohe Permeatausbeuten mit hohen flächenspezifischen Permeatflüssen korrelierten, wie in

Bild 6-2 zu sehen ist.

Bild 6-1: Spurenstoffrückhalte in Abhängigkeit von der Permeatausbeute

Bild 6-2: Flächenspezifischer Permeatfluss in Abhängigkeit von der Permeat-ausbeute

6.1.2 Ergebnisse der Aktivkohlefiltration für die Konzentratbehandlung

Die zu Versuchsbeginn gemessenen adsorptiven Eliminationen der anorganischen Parameter $P_{ges.}$, NH_4^+-N , $NO_3^- -N$, Cl^- und SO_4^{2-} unterlagen starken Schwankungen, wobei im Mittel keine Nettoelimination angesetzt werden kann.

Die in Bild 6-3 dargestellte adsorptive Elimination der betrachteten organischen Summenparameter bleibt nach anfänglich starkem Abfall ab etwa 2.500 BV bis ca. 6.000 BV annähernd konstant. Bis 11.400 BV erfolgt nur noch eine geringe Elimination von maximal ca. 20%, wobei bei 11.400 BV quasi keine Elimination mehr zu beobachten ist. Der anschließende deutliche Anstieg der adsorptiven Elimination für alle Parameter erfolgt nach einer Filtrerrückspülung.

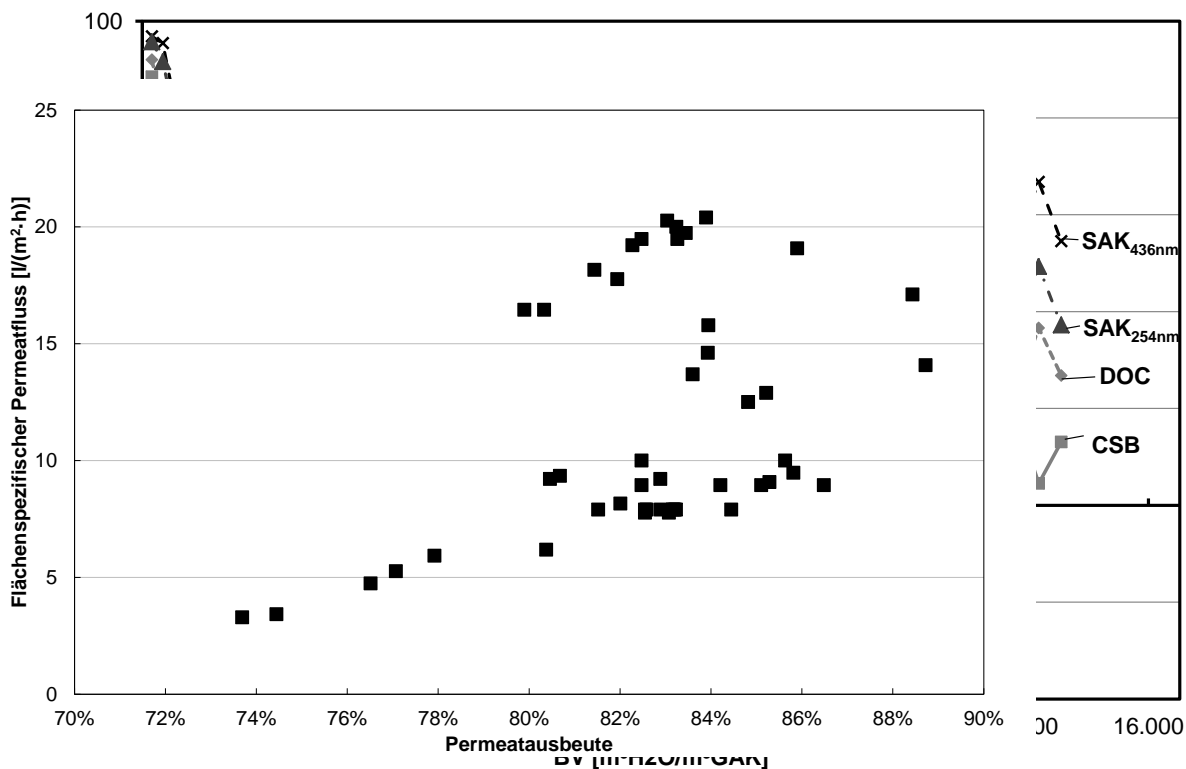


Bild 6-3: Adsorptive Elimination für organische Parameter bei Aktivkohlefiltration des NF-Konzentrats

Die adsorptive Elimination der Spurenstoffe ist in Bild 6-4 dargestellt, Bild 6-5 zeigt für SMX die Ablaufkonzentration über die Zulaufkonzentration des NF-Konzentrat-GAK. Gemittelte Ausgangskonzentrationen (C_0) und Endkonzentrationen (C_1) sowie Bestimmungsgrenzen (LOQ) sind der Tabelle 6-3 aufgeführt.

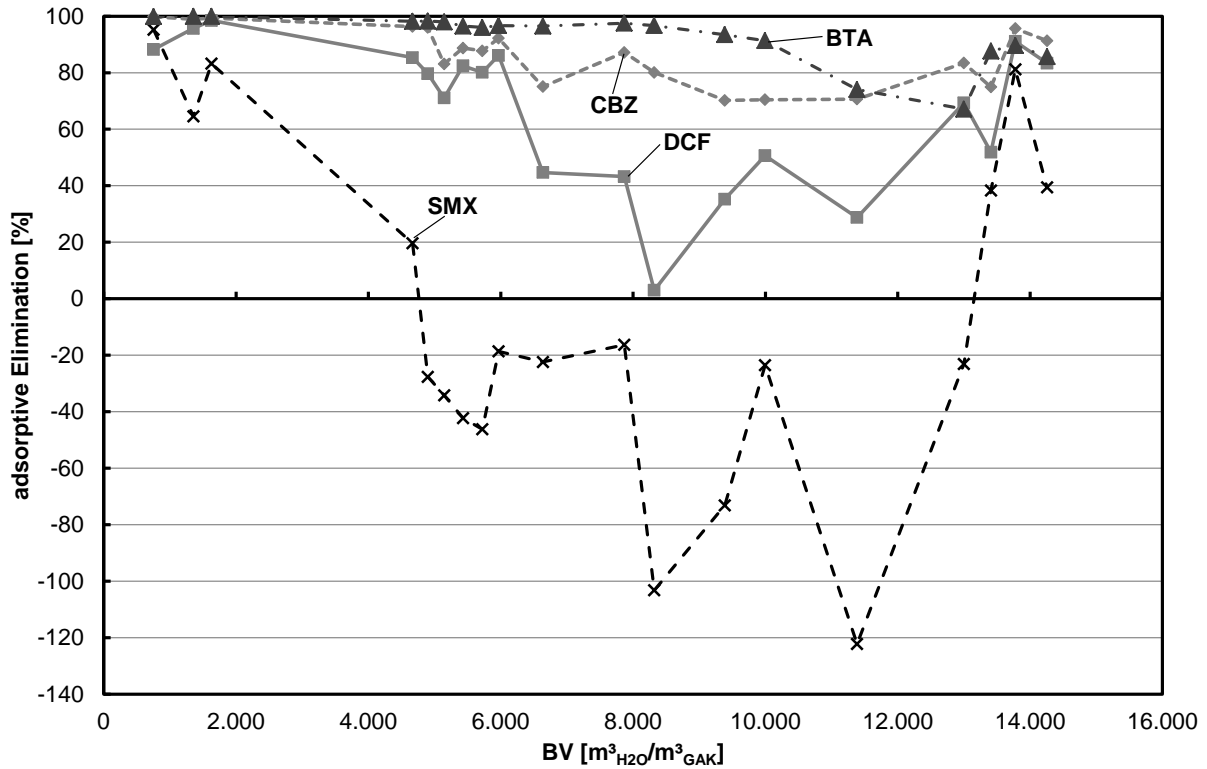


Bild 6-4: Adsorptive Elimination für Spurenstoffe bei Aktivkohlefiltration des NF-Konzentrats

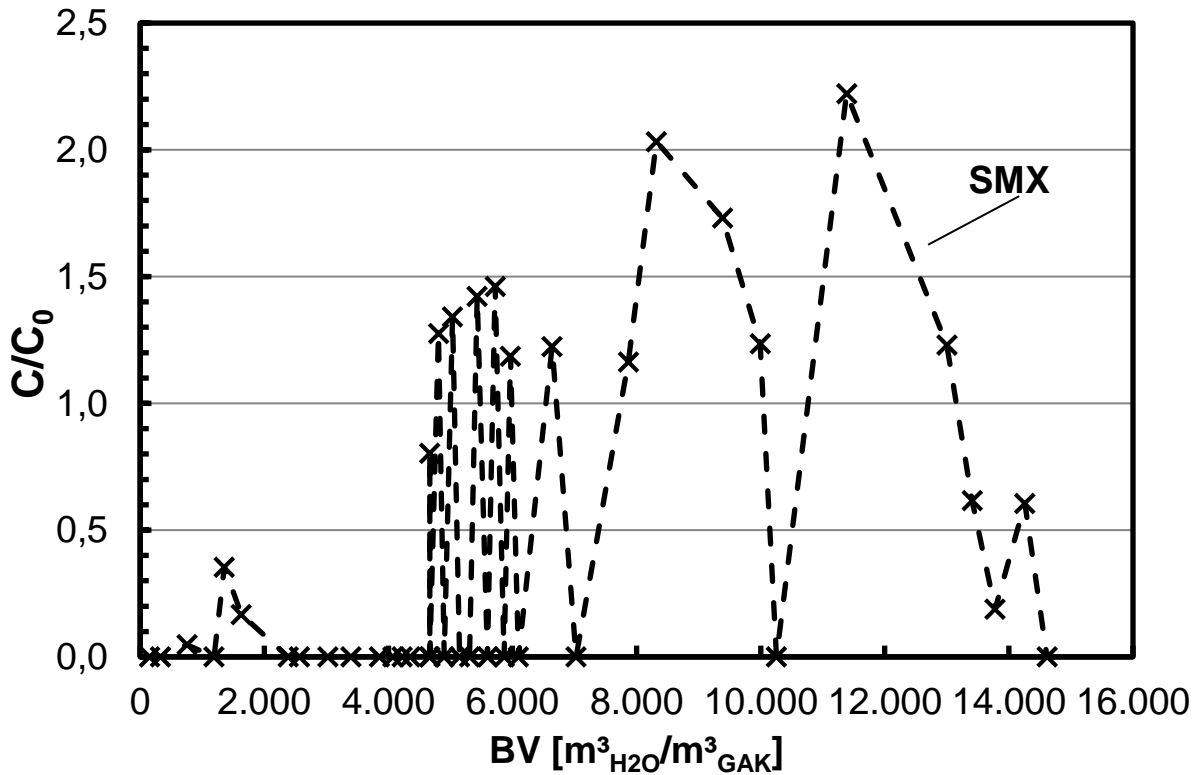


Bild 6-5 : SMX-Ablauf- über Zulaufkonzentration NF-Konzentrat-GAK

Tabelle 6-3: Gemittelte Ausgangskonzentrationen (C_0), Endkonzentrationen (C_1) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) des NF-Konzentrat-GAK (Mittelwert aus 20 Probenahmen)

	BTA	CBZ	DCF	SMX
C_0 [$\mu\text{g/l}$]	8,35	7,14	20,92	1,89
C_1 [$\mu\text{g/l}$]	0,70	1,02	6,93	1,61
LOQ [$\mu\text{g/l}$]	0,05	0,01	0,05	0,025

Hinsichtlich der Adsorbierbarkeit stellt sich die gleiche Reihenfolge der vier Spurenstoffe ein, die bereits in MIKROFLOCK beobachtet worden war (TP_5, 2012). BTA, CBZ und DCF sind sehr gut adsorbierbar während SMX nur mäßig gut adsorbiert wird. Die Elimination für die gut adsorbierbaren Spurenstoffe ist deutlich besser als für Organiksummenparameter. Die Spurenstoffelimination ist auch deutlich höher als im MIKROFLOCK-Projekt, obwohl das NF-Konzentrat deutlich höhere Spurenstoffkonzentrationen aufweist als der Ablauf der KA Düren (TP_5, 2012). Mögliche Erklärung ist die unterschiedliche Abwasserzusammensetzung. Während in Kaarst ausschließlich häusliches Abwasser behandelt wird, hat die KA Düren 50% Industrieanteil, der möglicherweise zu stärkerer konkurrierender Adsorption führt. Dies zeigt, dass für die Standzeiten von Aktivkohlefiltern in der Abwasserreinigung nur grobe Richtwerte gegeben werden können und nur durch Vorversuche oder im Betrieb die tatsächliche Filterstandzeit ermittelt werden kann.

In Versuchen im Rahmen von MIKROFLOCK hat sich gezeigt, dass zudosierte Spurenstoffe in ozoniertem Abwasser besser durch Aktivkohle adsorbiert werden als in nicht ozoniertem Abwasser. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Hydrophilisierung der weniger persistenten organischen Wasserinhaltsstoffe, die somit weniger stark adsorbieren, was die konkurrierende Adsorption verringert. Dieser Effekt konnte für die Aktivkohlefiltration des NF-Retentats bei den sehr hohen Eliminationen für BTA, CBZ und DCF nicht beobachtet werden. Auch bei SMX konnte keine signifikant höhere adsorptive Elimination in der Verfahrenskombination O_3 -GAK im Vergleich zu GAK- O_3 festgestellt werden. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der MBR-Vorbehandlung vor der Nanofiltration festzustellen, da die Nanofiltration die entscheidende Vorbehandlungsstufe für die weiterführende Konzentratbehandlung ist. Eine weitere mögliche Erklärung wäre, dass durch die biologische Vorbehandlung kleinere Moleküle eher abgebaut worden sind als größere, und somit keine Konkurrenz für die Adsorption der größeren Moleküle an der Aktivkohle darstellen. Deshalb spielt es keine Rolle, ob diese größeren Moleküle vor der Adsorption verkleinert werden, oder erst nach der Adsorption.

Entsprechend der in Kapitel 5.1.4 beschriebenen Vorgehensweise ergeben sich die in Tabelle 6-4 aufgelisteten Bettvolumina und Eliminationen, wenn bei der Aktivkohlefiltration

des NF-Konzentrats eine adsorptive Mindestelimination von 80% je Zielsubstanz unterschritten wird.

Tabelle 6-4: Mittlere adsorptive Eliminationen des NF-Konzentrat-Aktivkohlefilters über die gesamte Filterlaufzeit.

Zielsubstanz	Bettvolumina	BTA	CBZ	DCF	SMX
BTA	10.906	90	85,3	68,1	0
CBZ	8.331	98,3	90	51,7	0
DCF	6.066	98,3	94,8	90	40,4
SMX	1.783	99,9	99,6	98,9	90

Werte gelten für ein Abbruchkriterium von 80% Elimination der Zielsubstanz, wobei lineare Kurvenverläufe in Bild 6-4 angenommen werden

In Tabelle 6-5 wird die Beladung der Aktivkohle mit Spurenstoffen mit derjenigen des MBR-GAK-Versuchs verglichen. Hierzu wurden die Summen der Ablauffrachten von den Summen der Zulauffrachten abgezogen und auf das Aktivkohlevolumen bezogen. Demnach wird die Aktivkohle bei NF-GAK deutlich höher mit CBZ beladen als bei MBR-GAK. Auch für DCF ist eine höhere Beladung festzustellen, wobei jedoch ein geringerer Anteil der gesamten DCF-Fracht adsorbiert wurde. BTA, welches in der Nanofiltration nur verhältnismäßig wenig aufkonzentriert wird, hat dagegen sogar eine niedrigere Beladung zu verzeichnen. Von der gesamten BTA-Fracht wird jedoch ein größerer Anteil adsorbiert. SMX ist bei NF-GAK bis zum Erreichen der 80%igen CBZ-Elimination bereits vollständig von der Aktivkohle desorbiert während in MBR-GAK noch eine Restbeladung zu verzeichnen ist.

Tabelle 6-5: Beladung der Aktivkohle mit Spurenstoffen bei 80%iger CBZ-Elimination in $\text{g}_{\text{Spurenstoff}}/\text{m}^3_{\text{Aktivkohle}}$ (Zulauffracht in $\text{g}_{\text{Spurenstoff}}/\text{m}^3_{\text{Aktivkohle}}$ in Klammern)

Verfahren	BTA	CBZ	DCF	SMX
NF-GAK	76,3 (77,6)	46,1 (51,2)	83,8 (162,3)	0,0 (15,1)
MBR-GAK	87,0 (93,1)	15,0 (16,6)	57,7 (62,6)	1,1 (5,3)

6.1.3 Ergebnisse der Ozonung für die Konzentratbehandlung

In Tabelle 6-6 sind die Ergebnisse für die Elimination verschiedener Spurenstoffe durch Ozonbehandlung gegenübergestellt. Die Spurenstoffeliminationen werden durch TP6 soweit bestätigt, dass BTA von den vier Substanzen am schlechtesten oxidierbar ist.

Tabelle 6-6: Oxidative Spurenstoffelimination durch Ozon in Prozent

	O₃-Dosis	BTA	CBZ	DCF	SMX
MIKROMEM Phase 2	0,6 gO ₃ /g DOC	45	95	95	75
TP_6_PHASE_1, 2011	0,26 bis 0,48 mg O ₃ /mg DOC	31,5	86,5	91,5	78
Joss et al., 2011	0,25 gO ₃ /g DOC	<20	62±15	86±10	61±20
Joss et al., 2011	0,85 gO ₃ /g DOC	97±2	>94	>98	>93

Die in Bild 6-6 bis Bild 6-9 dargestellten Eliminationen durch Ozon unterscheiden die Ergebnisse der Konzentratbehandlungsversuche mit GAK-O₃ und O₃-GAK. Hierbei wurde die Ozondosierung auf Basis geschätzter DOC-Werte bestimmt, nach der Durchführung der Versuche wurden die tatsächlichen DOC-Werte bestimmt und die Dosierung darauf bezogen. Es ist zu erkennen, dass eine spezifische Ozondosis von 0,25 gO₃/g DOC nur zu einer teilweisen Oxidation aller Substanzen führt. Bei den höheren spezifischen Ozondosen sind für CBZ, DCF und SMX dagegen annähernd vollständige Eliminationen zu verzeichnen. Ob die Ozonung vor oder nach der Aktivkohlefiltration erfolgt, spielt dagegen keine Rolle. Nur bei BTA ist zu beobachten, dass mit O₃-GAK höhere Eliminationen erzielt werden als mit GAK-O₃. Es ist außerdem nicht auszuschließen, dass es sich bei GAK-O₃ um eine "Pseudo-Elimination" handeln könnte; das BTA wird durch das Ozon nur vorübergehend zu einem instabilen Produkt oxidiert, das analytisch nicht als BTA erkannt wird, aber in O₃-GAK bei Kontakt mit GAK-gebundenen Reduktionsmitteln wieder regeneriert wird.

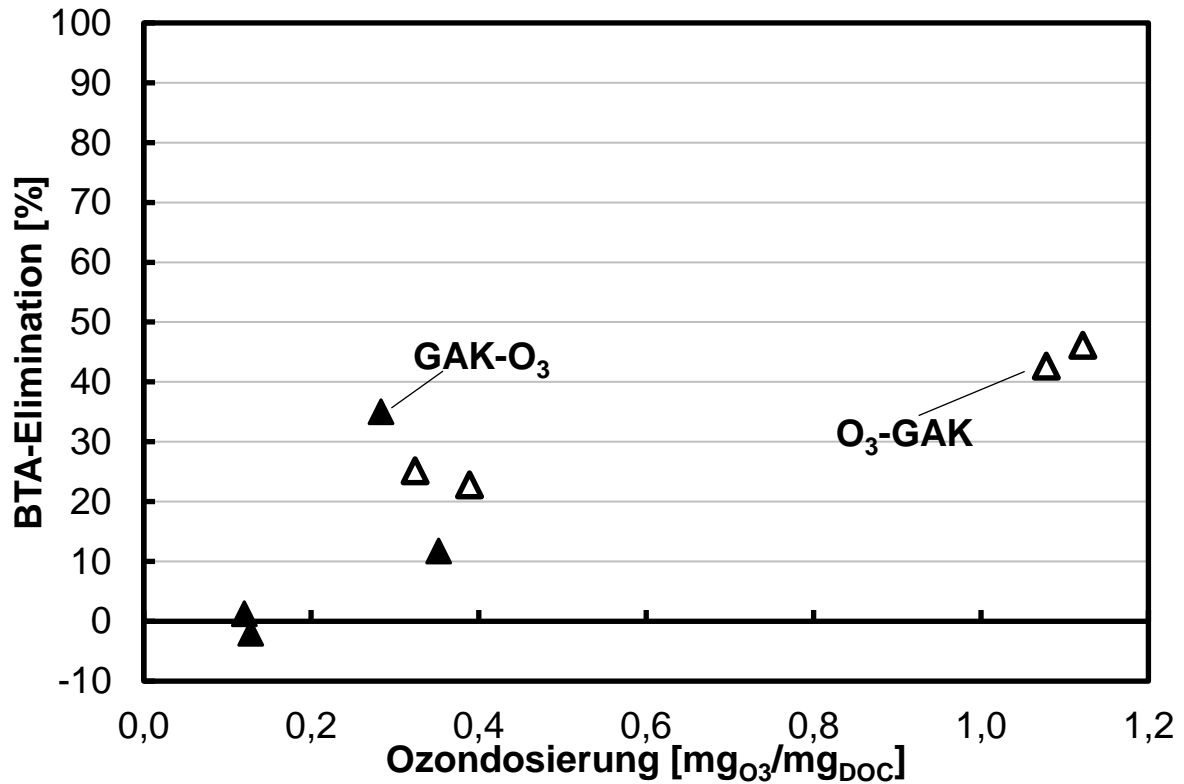


Bild 6-6: BTA-Gesamtelimination NF-GAK-O₃ und NF-O₃-GAK

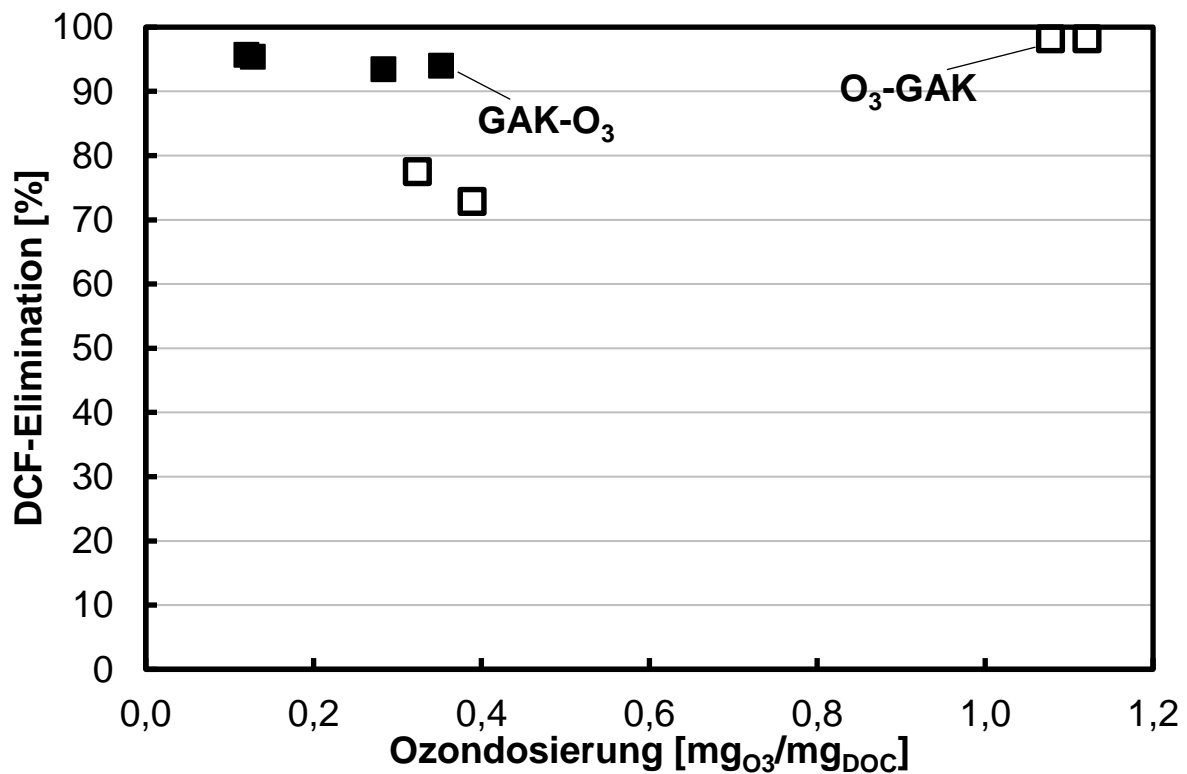


Bild 6-7: DCF-Gesamtelimination NF-GAK-O₃ und NF-O₃-GAK

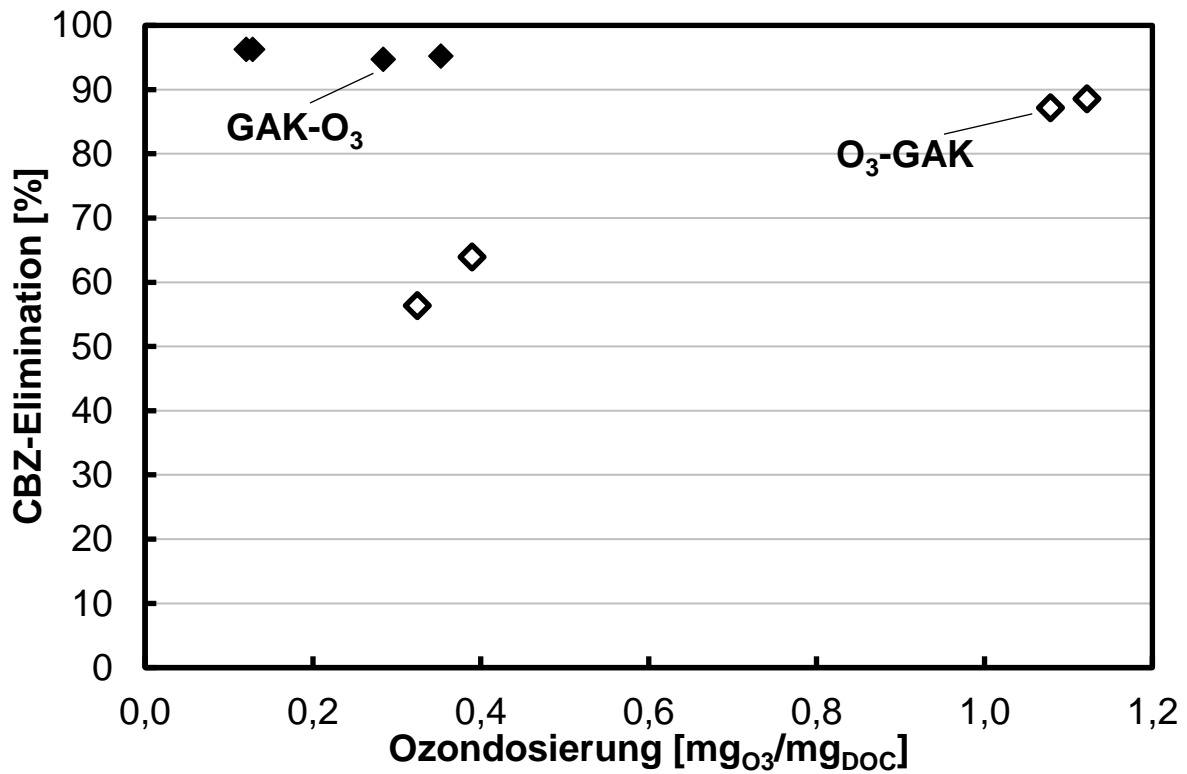


Bild 6-8: CBZ-Gesamtelimination NF-GAK-O₃ und NF-O₃-GAK

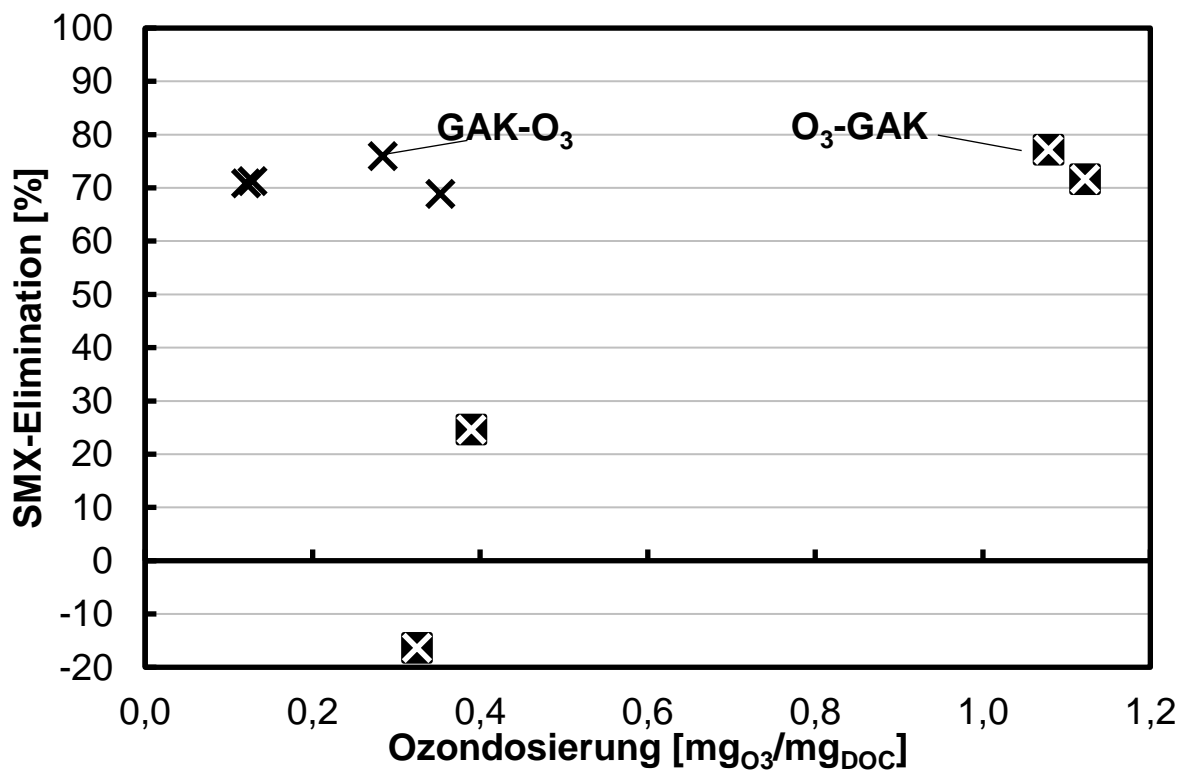


Bild 6-9: SMX-Gesamtelimination NF-GAK-O₃ und NF-O₃-GAK

In Tabelle 6-7 sind die Ergebnisse der Kurzzeitversuche zu den Verfahrenskombinationen MBR-NF-GAK-O₃ und MBR-NF-O₃-GAK aufgeführt. Da die Ozondosierung anhand geschätzter DOC-Werte durchgeführt wurde, der DOC-Gehalt des Zulaufs jedoch schwankte, ergaben sich teils leicht variierende Ozonkonzentrationen für Versuche gleicher Konfiguration (0,284 mg O₃/mgDOC und 0,352 mg O₃/mgDOC sowie 0,120 mg O₃/mgDOC und 0,128 mg O₃/mgDOC bei MBR-NF-GAK-O₃ bzw. 0,324 mg O₃/mgDOC und 0,389 mg O₃/mgDOC sowie 1,078 mg O₃/mgDOC und 1,122 mg O₃/mgDOC bei MBR-NF-O₃-GAK). Der geringfügige, negative Eliminationswert für BTA, sowie teils höhere Eliminationswerte bei geringeren Ozonkonzentrationen lassen sich durch Schwankungen in der Analytik, speziell im Bereich der SPE erklären, wobei sich dadurch die allgemeine Aussage über die Spurenstoffelimination (siehe oben) nicht wesentlich ändert. Bei der negativen Elimination von SMX in der Verfahrenskombination MBR-NF-O₃-GAK ist nicht auszuschließen, dass SMX aus dem GAK desorbiert ist.

Tabelle 6-7: Gesamteliminierungen der Spurenstoffe bei Verfahrenskombination MBR-NF-GAK-O₃ und MBR-NF-O₃-GAK bei unterschiedlichen Ozondosierungen

Spurenstoff	MBR-NF-GAK-O ₃		MBR-NF-O ₃ -GAK	
	Ozondosis [mgO ₃ /mgDOC]	Gesamt- elimination [%]	Ozondosis [mgO ₃ /mgDOC]	Gesamt- elimination [%]
BTA	0,128	-2	0,324	25,2
	0,120	1,3	0,389	22,8
	0,284	35,1	1,078	42,6
	0,352	11,8	1,122	46,2
CBZ	0,128	96,3	0,324	56,4
	0,120	96,3	0,389	63,9
	0,284	94,7	1,078	87,2
	0,352	95,2	1,122	88,6
DCF	0,128	95,4	0,324	77,4
	0,120	95,7	0,389	72,8
	0,284	93,4	1,078	98,1
	0,352	94	1,122	98,1
SMX	0,128	70,9	0,324	-16,3
	0,120	71,3	0,389	24,7
	0,284	76	1,078	71,7
	0,352	68,9	1,122	77,2

6.1.4 Betriebserfahrungen

Die Versuche konnten nicht wie ursprünglich geplant bei einem flächenspezifischen Permeatfluss von 20 l/(m²·h) durchgeführt werden, da das Membranfouling/Scaling zu stark war. Es kam zu Scaling, das sich als Ablagerungen auf der Membran sowie den konzentratführenden Leitungen zeigte. Der anschließende Aktivkohlefilter zeigte keine größeren Ablagerungen. Der darauf folgende Ozonreaktor dagegen hatte ebenfalls deutliche Ablagerungen. Mögliche Erklärung ist ein Überschreiten des Löslichkeitsprodukts durch abnehmende Temperatur und durch pH-Verschiebung aufgrund der Ozonung. Eine Mem-

branuntersuchung ergab, dass die Deckschicht hauptsächlich aus Kalzium und Sulfat besteht (siehe Tabelle 6-8). Carbonate konnten nicht analysiert werden. Da sich die Deckschicht sprudelnd in Säure auflöste, ist aber davon auszugehen, dass sie ebenfalls vorhanden waren.

Tabelle 6-8: Zusammensetzung der Scalingschicht auf der NF-Membran

Analyt	Konzentration [mg/m ²]	Stoffmenge [10 ⁻⁶ mol/m ²]
Sulfat	4.134	4.304
Calzium	1.717	4.283
Magnesium	241,1	992,0
Chlorid	105,6	297,7
Nitrat	72,92	117,6
Fluorid	3,13	16,5
Strontium	7,22	8,24
Eisen	0,09	0,16
Barium	0,02	0,14
Nickel	0,08	0,13
Kupfer	0,03	0,05

6.2 Ergebnisse der Versuche zum optimierten Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen mittels Prozessoptimierung

Die Ergebnisse des Versuchszeitraums 1 sind ausführlich in TP_7_Phase_1 (2012) dargestellt, weshalb an dieser Stelle auf eine detaillierte Darstellung verzichtet wird.

6.2.1 Versuchsbedingungen in den Versuchszeiträumen 2 und 3

In Versuchszeitraum 2 war anlagenbedingt nur ein geringer Zulaufvolumenstrom von im Mittel 150 m³/d zu realisieren. Durch den geringen Zufluss sowie die Einstellung unterschiedlicher hydraulischer Aufenthaltszeiten in beiden Straßen ergaben sich hohe bis sehr hohe hydraulische Aufenthaltszeiten (HRT) von im Mittel 24 h in Straße 1 und 48 h in Straße 2 (vgl. Tabelle 6-9). Die Schlammbelastung in Straße 1 ($TS_{S1} = 16$ g/l) betrug 0,012 kg BSB₅/(kg TS·d), das Schlammalter 56 Tage. In Straße 2 ($TS_{S2} = 8$ g/l) ergab sich bei gleicher Schlammbelastung das Schlammalter zu 41 Tagen.

In Versuchszeitraum 3 betrug der Zulaufvolumenstrom im Mittel 156 m³/d. Bei einer TS-Konzentration von 12 g/l in beiden Straßen ergaben sich die Schlammbelastung in Straße 1 zu 0,017 kg BSB₅/(kg TS·d) und ein Schlammalter von 35 d, während die Schlammbelastung in Straße 2 bei 0,008 kg BSB₅/(kg TS·d) und einem Schlammalter von 100 d lag.

Tabelle 6-9: Versuchsbedingungen während der Versuchszeiträume 2 bis 3

	Versuchszeitraum 2		Versuchszeitraum 3	
	Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2
HRT [h]	24	48	23	46
TS _{BB} [g/l]	16	8	12	12
t _{TS} [d]	56	41	35	100

Neben der Analyse der Spurenstoffkonzentrationen erfolgte die Ermittlung von Standardparametern. Die Konzentrationen und Frachten im Zulauf für den CSB_{hom}, den TOC, N_{org.} und NH₄-N während der Versuchszeiträume 2 und 3 sind in Tabelle 6-10 dargestellt.

Tabelle 6-10: Konzentrationen und Frachten im Zulauf zum MBR in den Versuchszeiträumen 1, 2 und 3

Versuchszeitraum	pH-Wert	CSB _{hom}		TOC		N _{org.}		NH ₄ -N	
		[mg/l]	[kg/d]	[mg/l]	[kg/d]	[mg/l]	[kg/d]	[mg/l]	[kg/d]
V1	8,2	466	149	152	50	23	7,4	46	14,9
V2	8,2	598	90	114	17	9,4	1,4	58	8,7
V3	8,4	411	64,1	113	18	15,3	2,4	44	6,9

Während des Versuchszeitraums 2 betrug der mittlere TMP in Straße 1 68 mbar bei einem Fluss von 4 m³/h. Der mittlere TMP in Straße 2 betrug 144 mbar bei einem Fluss von 2 m³/h. Die Permeabilität in Straße 1 betrug 177 l/(m²·h·bar) und in Straße 2 91 l/(m²·h·bar). In Versuchszeitraum 3 betrug der TMP in Straße 1 60 mbar bei einem Fluss von 4 m³/h und in Straße 2 85 mbar bei einem Fluss von 2 m³/h. Die Permeabilität betrug in Straße 1 140 l/(m²·h·bar) und in Straße 2 101 l/(m²·h·bar).

6.2.2 Spurenstoffanalysen

Die Bestimmungsgrenze der untersuchten organischen Spurenstoffe betrug 0,010 µg/l, für EDTA abweichend 1,000 µg/l.

In Bild 6-10 sind die Ergebnisse der Spurenstoffelimination für Versuchszeitraum 2 dargestellt. Bisphenol A konnte in beiden Straßen gut eliminiert werden, wobei die mittlere Elimination in Straße 1 (höheres Schlammalter) mit 99,4% etwas höher war als in Straße 2 mit 93,6%. In Straße 1 lagen die mittleren Ablaufkonzentrationen mit im Mittel 0,034 µg/l sicher unter 0,100 µg/l, in Straße 2 mit im Mittel 0,337 µg/l weit darüber. Allerdings lagen die Zulaufkonzentrationen zum Zeitpunkt der Untersuchungen mit im Mittel 5,245 µg/l um das 50-fache höher als im ersten Versuchszeitraum (vgl. Tabelle 6-11). Die ermittelten Eliminationen decken sich gut mit den Daten der Literatur; so zeigen die Untersuchungen von SCHRADER et al. (2006) und CLARA et al. (2005) ebenfalls Eliminationen zwischen 80% und einer annähernd vollständigen Elimination in MBR bei Schlammaltern zwischen 40 und > 80 Tagen mit steigender Tendenz in Richtung hoher Schlammalter.

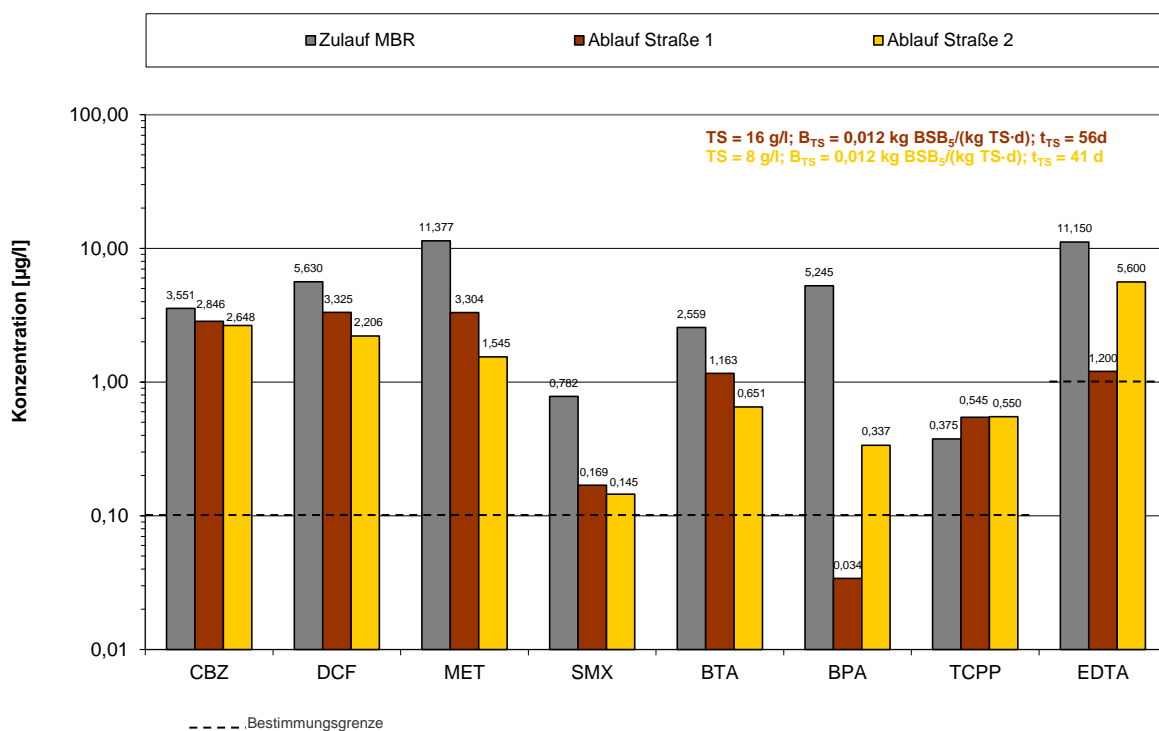


Bild 6-10: Analyseergebnisse der Versuchszeiträume 2, n = 2

Das als schwer abbaubar geltende TCPP konnte, wie in Versuchszeitraum 1, auch in Versuchszeitraum 2 nicht eliminiert werden. Die Ablaufkonzentrationen lagen durchgehend im Bereich der Zulaufkonzentrationen.

Die ermittelten hohen EDTA-Eliminationen von 89% in Straße 1 und 50% in Straße 2 sind kritisch zu beurteilen, da EDTA als biologisch nicht gut abbaubar gilt (BERNHARD et al., 2006; DE WEVER et al., 2007; KNEPPER et al., 2005). Des Weiteren ist aufgrund seines niedrigen K_{OW} -Wertes von circa -3,8 auch keine nennenswerte Sorption an den belebten Schlamm zu erwarten. CLARA et al. (2012) ermittelten für konventionelle Kläranlagen eine Elimination von

15% bis 23%. Bei sehr hohen Konzentrationen im mg/l-Bereich konnten KALUZA et al. (1998) Eliminationen von 76% ermitteln. Ebenso untypisch sind die ermittelten hohen Eliminationen für die Stoffe Metoprolol, Sulfamethoxazol und Benzotriazol, für die in Straße 2 (niedrigeres Schlammalter, sehr hohe HRT) eine bessere Elimination als in Straße 1 erreicht werden konnte. In verschiedenen Veröffentlichungen lautet die Aussage, dass kein Zusammenhang zwischen der HRT und dem biologischen Abbau von Spurenstoffen besteht (BERNHARD et al., 2006; JOSS et al., 2005; MIEHE, 2010; REIF et al., 2008). Im Gegensatz dazu stellten WEISS und REEMTSMA (2008) einen geringfügig verbesserten Spurenstoffabbau bei hydraulischen Aufenthaltszeiten von 14 Stunden gegenüber sieben Stunden fest. Die Unterschiede sind in der Regel jedoch nicht derartig signifikant, wie sie sich in den Untersuchungen in Xanten zeigten, wobei die in Xanten vorliegenden hydraulischen Aufenthaltszeiten untypisch hoch für die kommunale Abwasserreinigung waren. Ein systematischer Fehler bei der Probenahme, Analyse oder Berechnung wird als Folge einer detaillierten Überprüfung ausgeschlossen.

Die Ergebnisse der Spurenstoffelimination für den Versuchszeitraum 3 (unterschiedliche Schlammbelastung durch unterschiedliche hydraulische Aufenthaltszeiten) sind Bild 6-11 zu entnehmen. BPA konnte in beiden Straßen gut eliminiert werden (> 93%). Carbamazepin und TCPD konnten in beiden Straßen nicht eliminiert werden. Mit Ausnahme von BPA und EDTA wurden alle anderen Spurenstoffe (Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und Benzotriazol) in Straße 2 (sehr hohe HRT, sehr hohes Schlammalter) besser eliminiert als in Straße 1 (hohe HRT, geringeres Schlammalter).

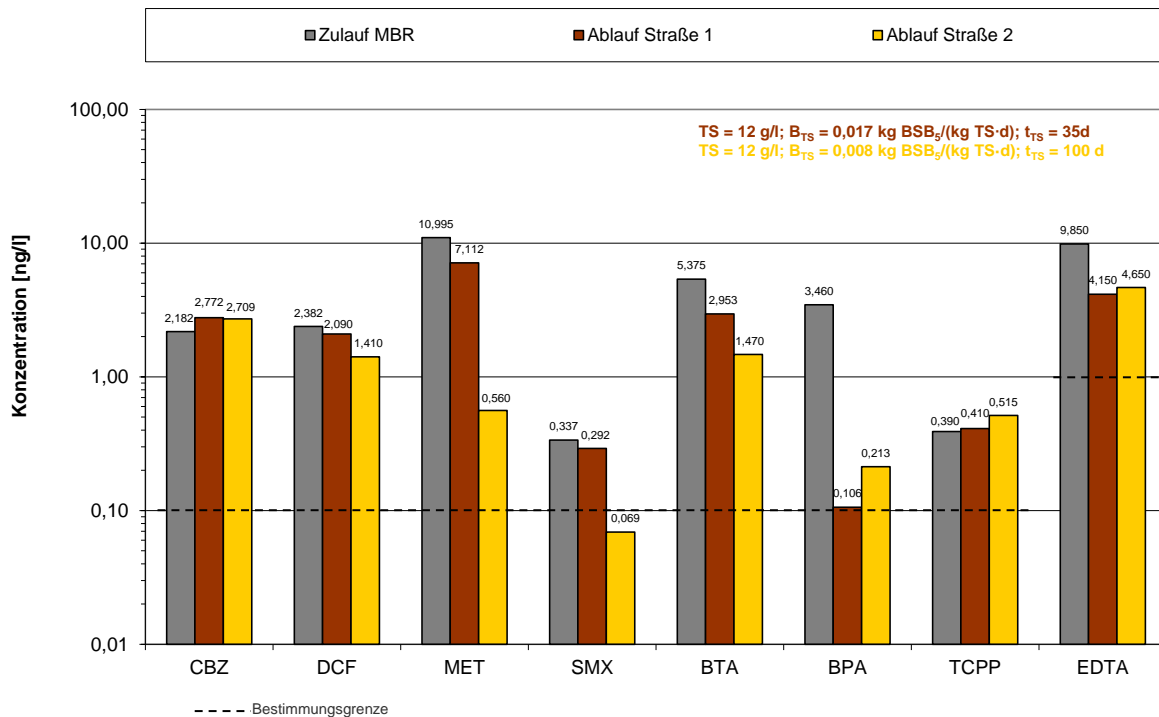


Bild 6-11: Analyseergebnisse des Versuchszeitraums 3, n = 2

In Tabelle 6-11 sind die Zulaufkonzentrationen zum MBR sowie die Eliminationen durch die Straßen 1 und 2 in allen drei Versuchszeiträumen vergleichend dargestellt.

Das als gut abbaubar geltende BPA konnte in allen Versuchseinstellungen zu über 86% eliminiert werden. TCPP war durchgehend nicht eliminierbar. Gleiches gilt für Carbamazepin, mit Ausnahme des Versuchszeitraums 2, in dem eine geringfügige Elimination stattfand. Hinsichtlich einiger Stoffe, wie Metoprolol, Sulfamethoxazol, Benzotriazol und EDTA zeigte sich für die Versuchszeiträume 2 und 3 eine für diese Stoffe untypisch hohe Elimination. Ob dies auf die für konventionelle MBR untypische hohe hydraulische Aufenthaltszeit zurückzuführen ist, kann nicht abschließend geklärt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen in Xanten weisen darauf hin, dass die besten Eliminationen bei hohen HRT und hohen Schlammaltern, die eine Adaption der Biozönose an das Substrat ermöglichen, erreicht werden können.

Tabelle 6-11: Mittlere Elimination der drei Versuchszeiträume

Randbedingungen		Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Bisphenol A	TCPP	EDTA	
Versuchszeitraum 1	Zulauf [$\mu\text{g/l}$]	2,194	3,157	4,754	2,136	3,985	0,102	0,313	12,100	
	$\text{TS}_{\text{BB},\text{S}1} = 16 \text{ g/l}$ $\text{B}_{\text{TS},\text{S}1} = 0,022 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS}\cdot\text{d})$ $t_{\text{RS},\text{S}1} = 45 \text{ d}$	Elimination Straße 1 [%]	-23,9	-9,5	7,5	43,1	5,7	> 90,2	-28,7	21,8
	$\text{TS}_{\text{BB},\text{S}2} = 8 \text{ g/l}$ $\text{B}_{\text{TS},\text{S}2} = 0,045 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS}\cdot\text{d})$ $t_{\text{RS},\text{S}2} = 34 \text{ d}$	Elimination Straße 2 [%]	-16,5	-14,1	7,4	26,5	6,9	86,1	-77,7	5,5
Versuchszeitraum 2	Zulauf [$\mu\text{g/l}$]	3,551	5,630	11,377	0,782	2,559	5,245	0,375	11,150	
	$\text{TS}_{\text{BB},\text{S}1} = 16 \text{ g/l}$ $\text{B}_{\text{TS},\text{S}1} = 0,012 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS}\cdot\text{d})$ $t_{\text{RS},\text{S}1} = 56 \text{ d}$	Elimination Straße 1 [%]	19,9	41,0	71,0	78,4	54,5	99,4	-45,3	89,2
	$\text{TS}_{\text{BB},\text{S}2} = 8 \text{ g/l}$ $\text{B}_{\text{TS},\text{S}2} = 0,012 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS}\cdot\text{d})$ $t_{\text{RS},\text{S}2} = 41 \text{ d}$	Elimination Straße 2 [%]	25,4	60,8	86,4	81,5	74,6	93,6	-46,7	49,8
Versuchszeitraum 3	Zulauf [$\mu\text{g/l}$]	2,182	2,382	10,995	0,337	5,375	3,460	0,390	9,850	
	$\text{TS}_{\text{BB},\text{S}1} = 12 \text{ g/l}$ $\text{B}_{\text{TS},\text{S}1} = 0,017 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS}\cdot\text{d})$ $t_{\text{RS},\text{S}1} = 35 \text{ d}$	Elimination Straße 1 [%]	-27	12,3	35,3	13,4	45,1	96,9	-5,1	57,9
	$\text{TS}_{\text{BB},\text{S}2} = 12 \text{ g/l}$ $\text{B}_{\text{TS},\text{S}2} = 0,008 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS}\cdot\text{d})$ $t_{\text{RS},\text{S}2} = 100 \text{ d}$	Elimination Straße 2 [%]	-24,2	40,8	94,9	79,5	72,7	93,8	-32,1	52,8

6.2.3 Stickstoffbelastungen in den Versuchszeiträumen 2 und 3

Die tägliche $\text{NH}_4\text{-N}$ -Frachtbelastung während des Versuchszeitraums 2 lag im Mittel bei 5,6 kg $\text{NH}_4\text{-N/d}$ in Straße 1 und 2,8 kg $\text{NH}_4\text{-N/d}$ in Straße 2. Die Ablaufkonzentrationen lagen in Straße 1 im Mittel bei 1,59 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ und in Straße 2 (doppelte hydraulische Aufenthaltszeit) bei 0,16 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Ablaufmengen lagen bei 153 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$ in Straße 1 und 8 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$ in Straße 2. Die Elimination in Straße 1 betrug 97,3% und in Straße 2 99,7%.

Die Ergebnisse decken sich mit den Erkenntnissen von PINNEKAMP et al. (2009). In dem Forschungsvorhaben konnte gezeigt werden, dass eine Verringerung der TS-Konzentration keine signifikanten Auswirkungen auf die $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationen im Ablauf mit sich brachte.

Vielmehr scheinen die geringeren Zulaufmengen bei gleichzeitig höherer hydraulischer Aufenthaltszeit in Straße 2 ursächlich für die geringeren $\text{NH}_4\text{-N}$ -Ablaufkonzentrationen.

Während Versuchszeitraum 3 lag die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Frachtbelastung im Mittel bei 4,2 kg $\text{NH}_4\text{-N/d}$ in Straße 1 und bei 2,1 kg $\text{NH}_4\text{-N/d}$ in Straße 2. Die Ablaufkonzentrationen lagen in Straße 1 im Mittel bei < 0,22 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ und in Straße 2 (doppelte hydraulische Aufenthaltszeit) bei 0,28 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Ablaufmengen lagen bei < 20 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$ in Straße 1 und 13 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$ in Straße 2. Die Elimination in Straße 1 lag bei > 99,5% und in Straße 2 bei 99,4%

Die $\text{NO}_x\text{-N}$ -Konzentrationen im Ablauf waren in beiden Versuchszeiträumen und beiden Straßen vergleichsweise hoch. Die limitierte Schlammrezirkulation von $Q_{\text{Rezi}} = 2 \times Q_{\text{filt}}$ sowie eventuelle Sauerstoffverschleppungen in die Denitrifikationszone können hierfür ursächlich sein. Mit Ausnahme der mittleren $\text{NO}_x\text{-N}$ -Konzentration in Straße 2 im zweiten Versuchszeitraum (36 mg $\text{NO}_x\text{-N/l}$) lagen die Konzentrationen zwischen 14,6 mg $\text{NO}_x\text{-N/l}$ und 19,2 mg $\text{NO}_x\text{-N/l}$ und liegen damit im Bereich der gemessenen Konzentrationen in Versuchszeitraum 1 (vgl. TP_7_PHASE_1, 2012). Tabelle 6-12 stellt die Ergebnisse zusammenfassend dar.

Tabelle 6-12: Zu- und Ablaufbedingungen während der Versuchszeiträume 2 und 3 (Mittelwerte*)

Versuchszeitraum	Zulaufvolumenstrom [m ³ /h]		$\text{NH}_4\text{-N}$ Zulauf [mg/l]	$\text{NH}_4\text{-N}$ Ablauf [mg/l]		$\text{NO}_x\text{-N}$ Ablauf [mg/l]	
	Straße 1	Straße 2		Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2
V1	5	5	51	0,38	0,14	19,09	18,78
V2	4	2	58	1,59	0,16	16,26	36,32
V3	4	2	44	< 0,215	0,28	19,21	14,56

*in V1 kontinuierliche Online-Messungen, in V2 und V3 n = 2

6.2.4 Sorption an den belebten Schlamm

Die Sorption an den belebten Schlamm stellt neben dem biologischen Abbau bzw. der Transformation sowie der Strippung einen weiteren Eliminationsmechanismus der Abwasserinhaltsstoffe dar. Die Höhe der Sorption ist stark substanzspezifisch; grundsätzlich haben unpolare, hydrophobe Substanzen eine höhere Sorptionsaffinität als polare, hydrophile Substanzen (SCHRADER, 2007; Beier, 2010). Als eine wesentliche Kenngröße zur

Beschreibung der Sorptionsaffinität eines Stoffes gilt der substanzspezifische Sorptionskoeffizient K_d , der das Verhältnis einer Stoffkonzentration in der festen Phase zu der Stoffkonzentration in der gelösten Phase ausdrückt. Mit einem $K_d < 0,5 \text{ l/g}_{\text{TS}}$ gehen nach JOSS et al. (2006) Sorptionsraten von unter 20% einher; für die entsprechenden Stoffe ist die Sorption als Eliminationsmechanismus daher wenig relevant. Innerhalb der Untersuchungen in Xanten wurden die belebten Schlämme beider Straßen auf die in Tabelle 6-13 dargestellten Spurenstoffe hin untersucht. Diese weisen durchgehend K_d -Werte unter $0,5 \text{ l/g}_{\text{TS}}$ auf, weshalb keine hohe Sorption derer an den belebten Schlamm zu erwarten ist.

Tabelle 6-13: K_d -Werte für Spurenstoffe im belebten Schlamm

Spurenstoff	K_d -Wert [l/g_{TS}]	Quelle
Carbamazepin	$0,0012 \pm 0,0005$	TERNES et al. (2004A)
	$0,017 \pm 0,001$	WICK et al. (2009)
Diclofenac	$0,016 \pm 0,003$	TERNES et al. (2004A)
	$0,118 \pm 0,095$	RADJENOVIĆ et al. (2009)
Metoprolol	0,065	WICK et al. (2009)
Sulfamethoxazol	$0,3 \pm 0,1$	HÖRSING et al. (2011)
	$0,077 \pm 0,060$	RADJENOVIĆ et al. (2009)
Benzotriazol	$0,133 \pm 0,104$	STASINAKIS et al. (2013)
Bisphenol A	0,336	ZHAO et al. (2008)

Die Konzentrationen im belebten Schlamm von Carbamazepin lagen mit $167 - 1.149 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$ oberhalb der Literaturspannweite von $10 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}} - 140 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$. Gleiches gilt für Benzotriazol, das in Konzentrationen zwischen $64 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$ und $486 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$ ermittelt wurde (Literaturspannweite $26 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}} - 32 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$). Diclofenac lag mit Konzentrationen von $139 - 392 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$ innerhalb der Literaturspannweite von $20 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}} - 450 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$. Die geringste Sorption wurde mit einer maximalen Konzentration von $101 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$ für Metoprolol verzeichnet. Die Konzentrationen von Sulfamethoxazol lagen zwischen $62 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$ und $231 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$; dabei wurden die Werte der Literaturspannweite für Sulfamethoxazol von $0 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}} - 113 \mu\text{g/kg}_{\text{TS}}$ in allen Proben der Versuchszeiträume 2 und 3 überschritten. Eine Übersicht der Konzentrationen im belebten Schlamm und der in der Literatur zu findenden Werte gibt Tabelle 6-14.

Tabelle 6-14: Konzentrationen der untersuchten Spurenstoffe im Klärschlamm, n = 2

Randbedingungen	Schlamm-entnahme	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Bisphenol A
		[µg/kg _{TS}]					
Versuchszeitr. 1 TS _{BB,S1} = 16 g/l B _{TS,S1} = 0,022 kg BSB ₅ /(kg TS·d) t _{TS,S1} = 45 d	Straße 1	519/ 1.149	212/ 392	67/ 86	66/ 79	301/ 445	66/ 95
	Straße 2 TS _{BB,S2} = 8 g/l B _{TS,S2} = 0,045 kg BSB ₅ /(kg TS·d) t _{TS,S2} = 34 d	548/ 1.034	167/ 288	76/ 101	62/ 62	309/ 486	62/ 62
Versuchszeitr. 2 TS _{BB,S1} = 16 g/l B _{TS,S1} = 0,012 kg BSB ₅ /(kg TS·d) t _{TS,S1} = 56 d	Straße 1	210/ 218	207/ 216	39/ 42	220/ 231	78/ 103	315/ 802
	Straße 2 TS _{BB,S2} = 8 g/l B _{TS,S2} = 0,012 kg BSB ₅ /(kg TS·d) t _{TS,S2} = 41 d	167/ 198	139/ 169	23/ 45	150/ 188	64/ 128	1.104/ 1.421
Versuchszeitr. 3 TS _{BB,S1} = 12 g/l B _{TS,S1} = 0,017 kg BSB ₅ /(kg TS·d) t _{TS,S1} = 35 d	Straße 1	213/ 284	157/ 174	39/ 49	150/ 167	75/ 109	261/ 1.181
	Straße 2 TS _{BB,S2} = 12 g/l B _{TS,S2} = 0,008 kg BSB ₅ /(kg TS·d) t _{TS,S2} = 100 d	299/ 303	188/ 192	25/ 40	188/ 211	76/ 81	179/ 616
Literatur							
Literaturspannweite	konv. KA	10-85 1)2)3)	20-450 1)3)4)5)6)	k.A.	0-113 3)7)9)10)	26-32 8)11)	k.A.
	MBR	20-140 ¹⁾	31-290 1)4)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

Beim Vergleich der ermittelten Spurenstoffkonzentrationen in den beiden Straßen wird deutlich, dass die unterschiedliche Betriebsführung beider Straßen innerhalb eines Versuchszeitraum für fast alle betrachteten Spurenstoffe keine signifikanten Auswirkungen auf die Höhe der sorbierten Stoffmenge pro kg_{TS} hatte. Lediglich für Bisphenol A wurde in Versuchszeitraum 2 in Straße 2 eine höhere Sorption als in Straße 1 ermittelt. Die Spannweite der ermittelten Konzentrationen betrug zwischen 62 und 1.421 µg/kg_{TS}.

Die Untersuchungen des belebten Schlammes zeigen, dass dem Eliminationsmechanismus durch Sorption für die untersuchten organischen Spurenstoffe eine eher untergeordnete Bedeutung zugesprochen werden kann.

6.3 Ergebnisse der Versuche zum optimierten Abbau von Bisphenol A in MBR-Anlagen mittels Bioaugmentation

6.3.1 MBR Betriebsverhalten

Der Zulauf zum MBR war während der Bioaugmentationsphase (V2) hinsichtlich der organischen Belastung geringfügig höher konzentriert. Jedoch wurde in allen Phasen der CSB um ca. 95% reduziert (siehe Tabelle 6-15). Die Gesamtstickstoffentfernung belief sich in beiden Phasen auf 79% bzw. 74%. Die erhöhten Werte für NH₄-N im Permeat während der Bioaugmentationsphase sind vermutlich auf eine Störung in der Nitrifikationsbelüftung bei gleichzeitig erhöhten Zulaufkonzentrationen während der letzten drei Probenahmen zurückzuführen.

Tabelle 6-15: Mittelwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen ausgewählter Parameter und Elimination. Werte in Klammern: Mittelwert ohne Messungen während gestörter Belüftung

Versuchszeitraum		Zulauf zum MBR		Ablauf (Permeat)		Elimination	
		V1	V2	V1	V2	V1	V2
pH-Wert	-	7,8	7,9	7,8	7,9		
CSB _{hom}	[mg/l]	237	292	14,0	15,6	94%	95%
DOC	[mg/l]	15,2	18,1	3,5	3,6	77%	80%
NH ₄ -N	[mg/l]	34	43	0,03	1,56 (0,03)	100%	96%
NO ₃ -N	[mg/l]	0,2	0,2	6,0	8,7 (7,5)		
TN	[mg/l]	38	52	8,2	13,6 (10.1)	79%	74% (83%)

Der Trockensubstanzgehalt des Systems (bestimmt im Nitrifikationstank) nahm über die Versuchsdauer ab. So sank der TS-Gehalt von durchschnittlich 7,3 mg/l im Versuchszeitraum 1 auf 5,2 mg/l im Versuchszeitraum 2 ab.

6.3.2 Spurenstoffelimination

Die Mischproben von Zulauf und Permeat wurden wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben aufbereitet und auf BPA analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-16 zusammengestellt. Im Zulauf wurden Werte bis in den unteren zweistelligen Mikrogrammbereich gemessen (5 – 26 µg/l). Die Konzentrationen im Ablauf liegen zwischen unterhalb der Bestimmungsgrenze bis maximal 0,200 µg/l. Die Mittelwerte der Ablaufwerte der jeweiligen Versuchszeiträume belaufen sich auf 0,053 µg/L (Versuchszeitraum 1) bzw. 0,089 µg/l (Versuchszeitraum 2).

Eine verbesserte BPA-Elimination in der Bioaugmentationsphase konnte demnach nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 6-16: Gemessene BPA Konzentrationen im Zulauf und Ablauf der MBR Pilotanlage, BSG (Bestimmungsgrenze): 0,028 µg/l

Probe- nahme-Nr.	Probenahme- datum	Versuchszeitraum	BPA Konzentration [µg/l]	
			Zulauf	MBR Permeat
1	31.07.2014	V1 (Referenz)	26,037	0,041
2	04.08.2014	V1 (Referenz)	24,294	< BG
3	07.08.2014	V1 (Referenz)	15,502	0,064
4	11.08.2014	V1 (Referenz)	14,239	< BG
5	14.08.2014	V2 (Bioaugmentation)	11,695	< BG
6	18.08.2014	V2 (Bioaugmentation)	9,308	< BG
7	21.08.2014	V2 (Bioaugmentation)	5,198	< BG
8	25.08.2014	V2 (Bioaugmentation)	6,167	0,047
9	28.08.2014	V2 (Bioaugmentation)	5,985	0,029
10	01.09.2014	V2 (Bioaugmentation)	5,789	0,032
11	04.09.2014	V2 (Bioaugmentation)	14,547	0,066
12	08.09.2014	V2 (Bioaugmentation)	23,000	0,140
13	11.09.2014	V2 (Bioaugmentation)	12,400	0,140
14	15.09.2014	V2 (Bioaugmentation)	12,700	0,057
15	18.09.2014	V2 (Bioaugmentation)	12,800	0,200

Die BPA-Konzentrationen im Zulauf liegen für kommunale Kläranlagen ausgesprochen hoch¹ und sind unseres Erachtens ein Artefakt und vermutlich durch Auswaschungen aus dem Probenahmeschlauch verursacht. Darauf weisen auch die allmählich abfallenden Konzentrationen bis zur Probenahme 10 hin. Nach einem am 1. September erfolgten neuerlichen Austausch des Probenahmeschlauchs sind wieder deutlich höhere Konzentrationen zu verzeichnen (Anstieg von knapp 6 µg/l auf 14,5 µg/l). Da die gemessenen Werte offenbar nicht die BPA Konzentration im Zulauf zum MBR, sondern lediglich im Zulauf zum Probenahmegefäß abbilden, wurde auf die Ermittlung einer Eliminationsrate verzichtet.

Die BPA-Konzentrationen im Ablauf des MBR liegen zwar während der Bioaugmentationskampagne im Mittel höher als in Versuchszeitraum 1 (0,089 µg/l gegenüber 0,053 µg/l),

¹ Werte aus vorhergehenden Messungen im Zulauf von November 2013 – April 2014 lagen im Mittel bei 0,6 µg/l (Minimum 0,14 µg/l, Maximum 1,38 µg/l. Zulaufwerte der in Bild 4 1 dargestellten Anlagenergebnisse lagen bei ca. 1,5 µg/l.

jedoch lässt sich daraus nicht auf eine verminderte Elimination schließen, da die Zulaufwerte verlässlich bestimmt werden konnten. Insgesamt liegen die Ablaufwerte während Versuchszeitraum 2 noch im Schwankungsbereich der Werte der Referenzphase, die nur durch 4 Messungen repräsentiert ist.

Es sei hier daher auf die Ergebnisse einer ähnlichen Studie verwiesen, die im Rahmen eines EU-geförderten Projektes durchgeführt wurde. Dabei wurde ein 2-straßiger Pilot-MBR mit kommunalem Abwasser betrieben. Die eine Straße wurde mit *Spinghomonas* sp. TTNP3 bioaugmentiert, die andere diente als Referenz (vgl. SVOJITKA et al., 2013). Wiederholte Bioaugmentation führte dabei über einen Zeitraum von 21 Tagen im Schnitt zu einer leicht verbesserten Gesamtentfernung von BPA im Vergleich zum Referenzreaktor: $82\% \pm 4$ gegenüber $69\% \pm 10$ (Bild 6-12).

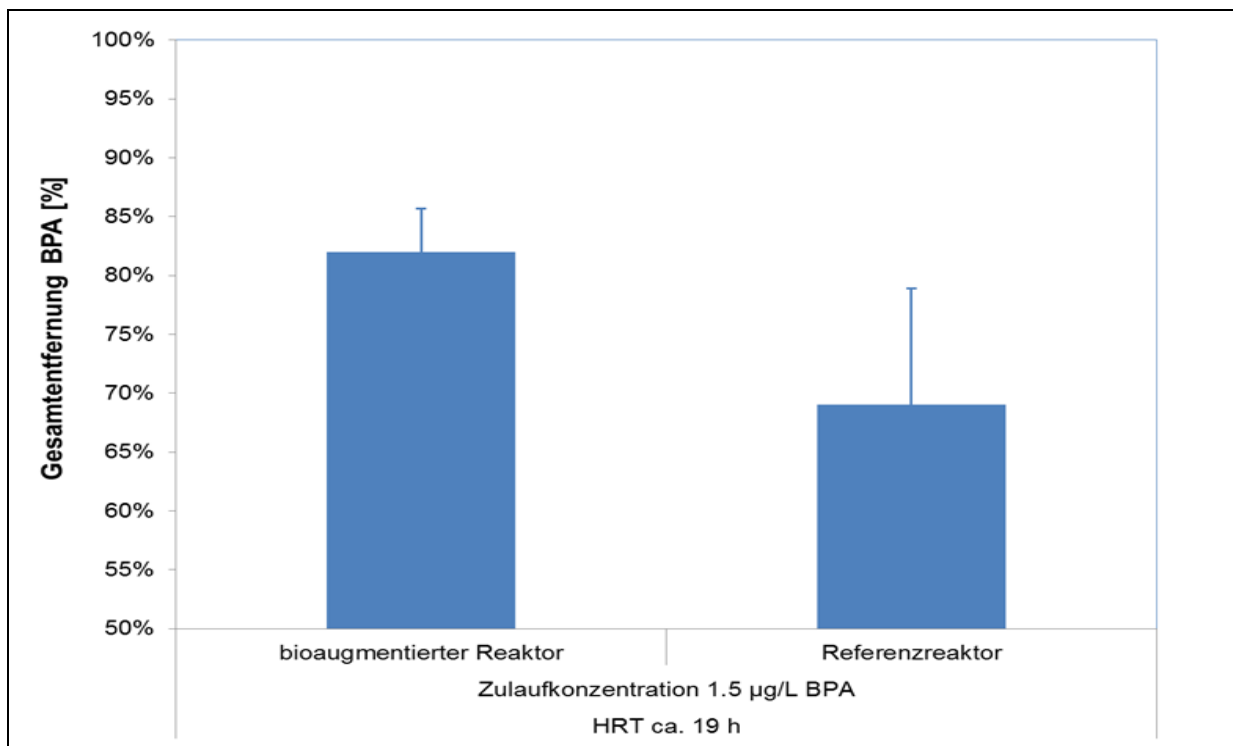


Bild 6-12: Gesamtentfernung von BPA in einem mit *Spingomonas* sp. TTNP3 bioaugmentierten MBR und einem nicht bioaugmentierten (basierend auf Ergebnissen von Svojitka et al., 2013)

Diskussion

In der Literatur finden sich eine Reihe von Untersuchungen über die Anwendung von Bioaugmentation zur Entfernung von pharmazeutischen Wirkstoffen und Industriechemikalien aus wässrigen Lösungen. Allerdings sind diese zumeist nur bedingt mit unserer Pilotierung vergleichbar. Positive Effekte der Bioaugmentation mit geeigneten Konsortien oder Stämmen konnten beim Abbau von Industriechemikalien beobachtet werden. Dabei lagen die Zielsubstanzen allerdings durchweg in deutlich höheren Konzentrationen (mg/L)

vor, entweder als gespikte Substanzen in einem synthetischen Abwasser oder in realem Industrieabwasser. Eine Zusammenfassung relevanter Studien findet sich in Kapitel 4.2.

Betriebserfahrungen

Es konnte kein Einfluss der Bioaugmentation auf den Betrieb des Versuchs-MBRs festgestellt werden. Bild 6-13 zeigt den Verlauf der Membranpermeabilität der beiden Membranbündel während des Versuchszeitraums.

Die Permeabilität beider Membranbündel nimmt stetig und in annähernd gleichem Umfang ab. Lediglich zu Beginn der letzten Betriebswoche ist eine leichte Verbesserung des Filtrationsverhaltens zu verzeichnen.

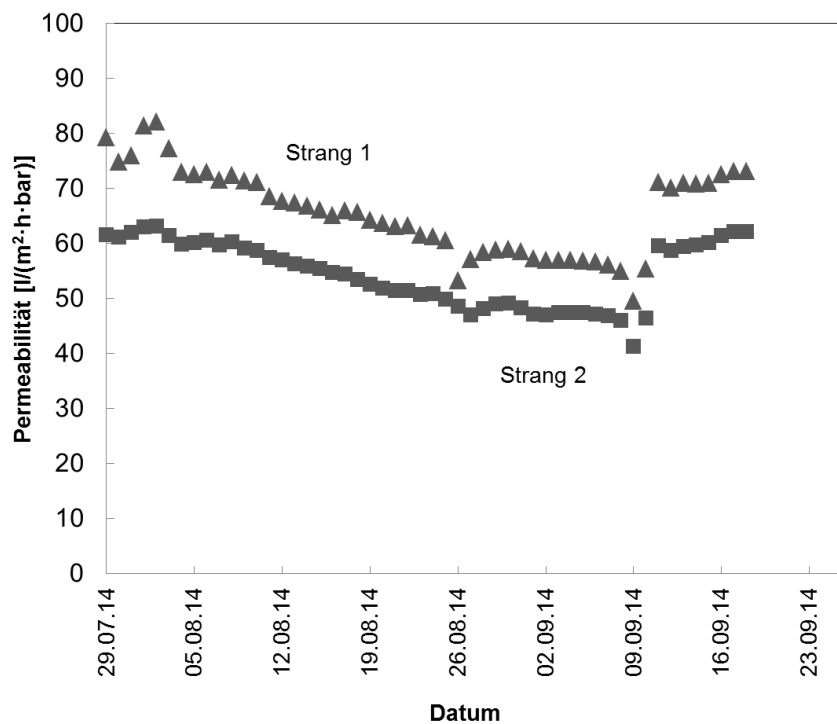


Bild 6-13: Permeabilitätsverlauf der Membranen während des Versuchszeitraums

6.4 Ergebnisse der Versuche zur Kombination Adsorption und poröse Membranen als PAK-MBR

6.4.1 Versuchsbedingungen

Durch die manuelle Überschussschlammnahme sowie dadurch, dass die KA Xanten-Vynen nicht täglich besetzt ist, konnte die Einstellung des angestrebten TS-Gehalts nur annähernd erfolgen. Die Mittelwerte der TS-Gehalte wichen daher, vor allem in Versuchszeitraum 1, etwas von dem angestrebten Wert von 12 g_{TS}/l (TS-Gehalt des belebten Schlammes ohne PAK) ab. Zudem lag die Differenz der TS-Gehalte zwischen beiden Straßen etwas niedriger als gefordert; durch die im TS-Gehalt miterfasste PAK hätte der TS-Gehalt in der PAK-Straße zwischen 0,4 g_{TS}/l (Gleichgewichtszustand Versuchszeitraum 1) und 1,2 g_{TS}/l (Versuchsende Versuchszeitraum 3, Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht) höher liegen müssen als der in der Referenzstraße. Durch die geringen Unterschiede in der Biomassekonzentration sind jedoch keine signifikanten Auswirkungen auf die Höhe der Elimination organischer Spurenstoffe zu erwarten. In Tabelle 6-17 sind die Betriebsparameter der Versuchszeiträume 1 bis 3 dargestellt.

Tabelle 6-17: Versuchsbedingungen PAK-MBR

	Versuchszeitraum	Straße	PAK-Dosierung [mg _{PAK} /l _{Zu}]	TS-Gehalt [g _{TS} /l]	Schlammalter [d]	Ablauf [m ³ /d]	HRT [h]
Versuchszeitr. 1	06.09.13-12.02.14	Referenzstraße	-	13,6	28	140	17
		PAK-Straße	10	13,7	33	127	19
Versuchszeitr. 2	13.02.14-07.05.14	Referenzstraße	-	12,3	38	93	26
		PAK-Straße	20	12,6	46	105	23
Versuchszeitr. 3	08.05.14-28.05.14	Referenzstraße	-	12,4	35	104	23
		PAK-Straße	30	12,7	46	130	18

In der Literatur wird vielfach über einen erhöhten Schlammanfall bei PAK-Dosierung berichtet, der neben dem zusätzlichen Anfall durch die PAK selbst mit der zusätzlichen Stoffentnahme durch die Adsorption gelöster Restorganik und feindisperser Partikel an die Aktivkohle sowie den Einsatz von Fäll- und Flockungsmitteln begründet wird. Fäll- und Flockungsmittel seien dabei mengenmäßig relevanter als die zusätzliche Entnahme der Restorganik (METZGER, 2010; ZWICKENPFLUG et al., 2010). In den Untersuchungen in Xanten war der Überschussschlammabzug in der PAK-Straße in der Phase der PAK-Dosierung bis zu 20% geringer als in der Referenzstraße und damit das Schlammalter in der PAK-Straße mit 33 bis 46 Tagen höher als in der Referenzstraße (28 bis 38 Tage). Im Vormonat der PAK-Dosierung (August 2013) lag das Schlammalter in beiden Straßen noch ungefähr gleich bei 29 Tagen in der Referenzstraße und 30 Tagen in der (späteren) PAK-Straße. NGUYEN et al. (2014) sowie LESAGE et al. (2008) konnten in ihren Untersuchungen einen Rückgang der Schlammproduktion bei Betrieb eines MBRs mit PAK feststellen. Offensichtlich nimmt PAK Schadstoffe auf, die ansonsten in einer Belebung zu einer vermehrten Schlammproduktion unter Einbindung von Kohlenstoffquellen führen würden. Fungiert die PAK als Trägermaterial für einen Biofilm, führt dies nach ŞEKER et al. (1995) zu einem verlangsamten Biomassewachstum, was dort auf den schlechteren Stofftransport zum Inneren des Biofilms zurückgeführt wird, als bei suspendierter Biomasse. Andererseits kann auch die nicht auf die physikalischen Eigenschaften (Dichteigenschaften) des Kohle-Schlamm-Gemisches angepasste Probenahme bzw. TS-Bestimmung für den Minderbefund der Kohle-Schlamm-Menge ursächlich sein.

6.4.2 Membranspezifische Leistungsparameter

Die membranspezifischen Leistungsparameter hinsichtlich der Filtrationsleistung und des TMP beider Straßen im Versuchsverlauf der Versuchszeiträume 1 bis 3 sind auszugsweise in Bild 6-14 bis Bild 6-16 dargestellt. Neben den 30-Minuten-Mittelwerten sind die Tagesdurchschnittswerte des Permeatflusses gemäß der Betriebstagebücher (BT) der LINEG dargestellt. Des Weiteren dargestellt sind die erfolgten Zwischenreinigungen (Maintenance-Cleaning), die im ca. 14-tägigen Rhythmus unter Einsatz einer NaOCl-Lösung (200 ppm freies Chlor) durchgeführt wurden.

Aufgrund der kompletten Ertüchtigung der Referenzstraße vor Versuchsbeginn mit neuen Modulen, während in der PAK-Straße ältere Module verwendet wurden, kann kein direkter Vergleich der membranspezifischen Leistungsparameter zwischen den beiden Straßen (Referenz- und PAK-Straße) gezogen werden. Die Entwicklung des TMPs in der Referenzstraße kann aber Hinweise zur Bewertung der Entwicklung des TMPs in der PAK-Straße geben.

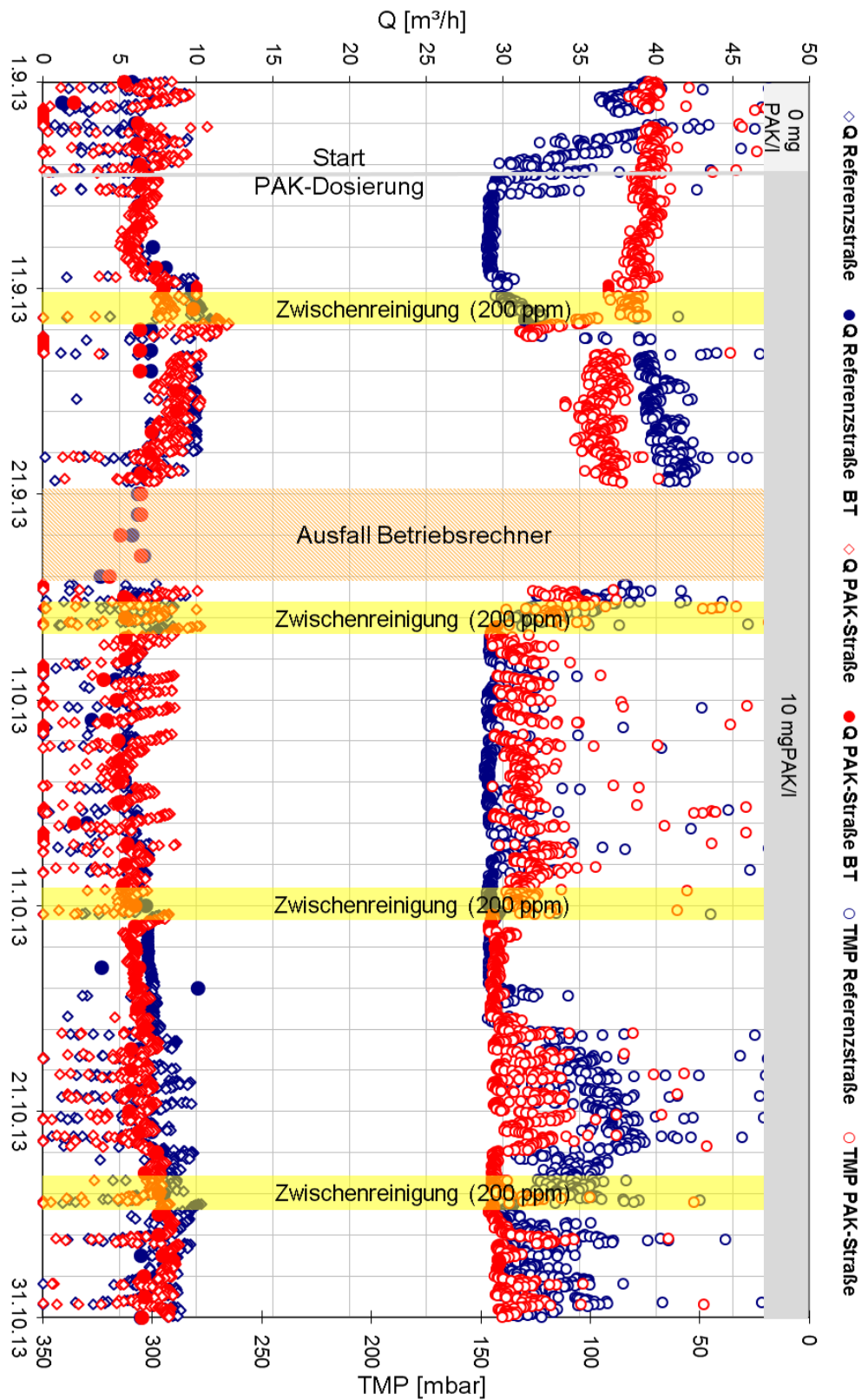


Bild 6-14: Fluss und TMP der Referenz- und PAK-Straße bei Einstellung der Gleichgewichtskonzentration (GGK) und einer PAK-Dosierung von 10 mg_{PAK}/l_{Zu} in Straße 2 (PAK-Straße)

Vor Beginn der PAK-Dosierung lag der TMP in der PAK-Straße bei etwa 70 mbar bei einem Fluss von 5,2 m³/h. Die Permeabilität betrug 145 l/(m²·h·bar). Die Zugabe der PAK zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration am 05.09.2013 und Start der Zudosierung von 10 mg_{PAK}/l_{Zu} in Straße 2 hatte keinen unmittelbaren erkennbaren Effekt auf die Permeabilität. In der Referenzstraße war es vorab des Versuchsbeginns schon zu einer starken Abnahme der Permeabilität gekommen, während die Abnahme in der PAK-Straße nur gering war.

Vor der ersten Zwischenreinigung am 12.9.2013 betrug die Permeabilität in der PAK-Straße 120 l/(m²·h·bar). Nach der Zwischenreinigung verbesserte sich die Permeabilität in der Referenzstraße erheblich, während nur eine leichte Verbesserung in der PAK-Straße beobachtet wurde, die in letztgenannter zwischen dem 12.9.2013 und dem 20.9.2013 bei 132 l/(m²·h·bar) lag. Der mittlere TMP in der PAK-Straße lag bei 95 mbar bei einem mittleren Fluss von 7,5 m³/h. Zum Oktober hin stieg der TMP in beiden Straßen an. Im weiteren Verlauf des Oktobers lag der TMP in der PAK-Straße bei im Mittel 133 mbar bei einem Fluss von 5,9 m³/h; die Permeabilität betrug 73 l/(m²·h·bar). Die Entwicklung des TMPs war in diesem Zeitraum in den beiden Straßen vergleichbar (Bild 6-14).

Während sich über den Verlauf des Versuchszeitraums 1 (10 mg_{PAK}/l_{Zu}) der Zustand der Referenzstraße verbessert hatte, änderte sich der Zustand der PAK-Straße über den Zeitraum der Dosierung von 10 mg_{PAK}/l_{Zu} und auch bei Erhöhung der Dosierung auf 20 mg_{PAK}/l_{Zu} zunächst nicht. Zwischen dem 1.2.2014 und dem 12.2.2014 (Ende des Versuchszeitraums 1) lag der TMP in der PAK-Straße bei 141 mbar bei einem Fluss von 5,4 m³/h und einer Permeabilität von 66 l/(m²·h·bar). In der ersten Hälfte des Versuchszeitraums 2 (13.2.2014 bis 30.03.2014) mit der Dosierung von 20 mg_{PAK}/l_{Zu} zeigten sich keine Änderungen der Permeabilität in der PAK-Straße (Bild 6-15).

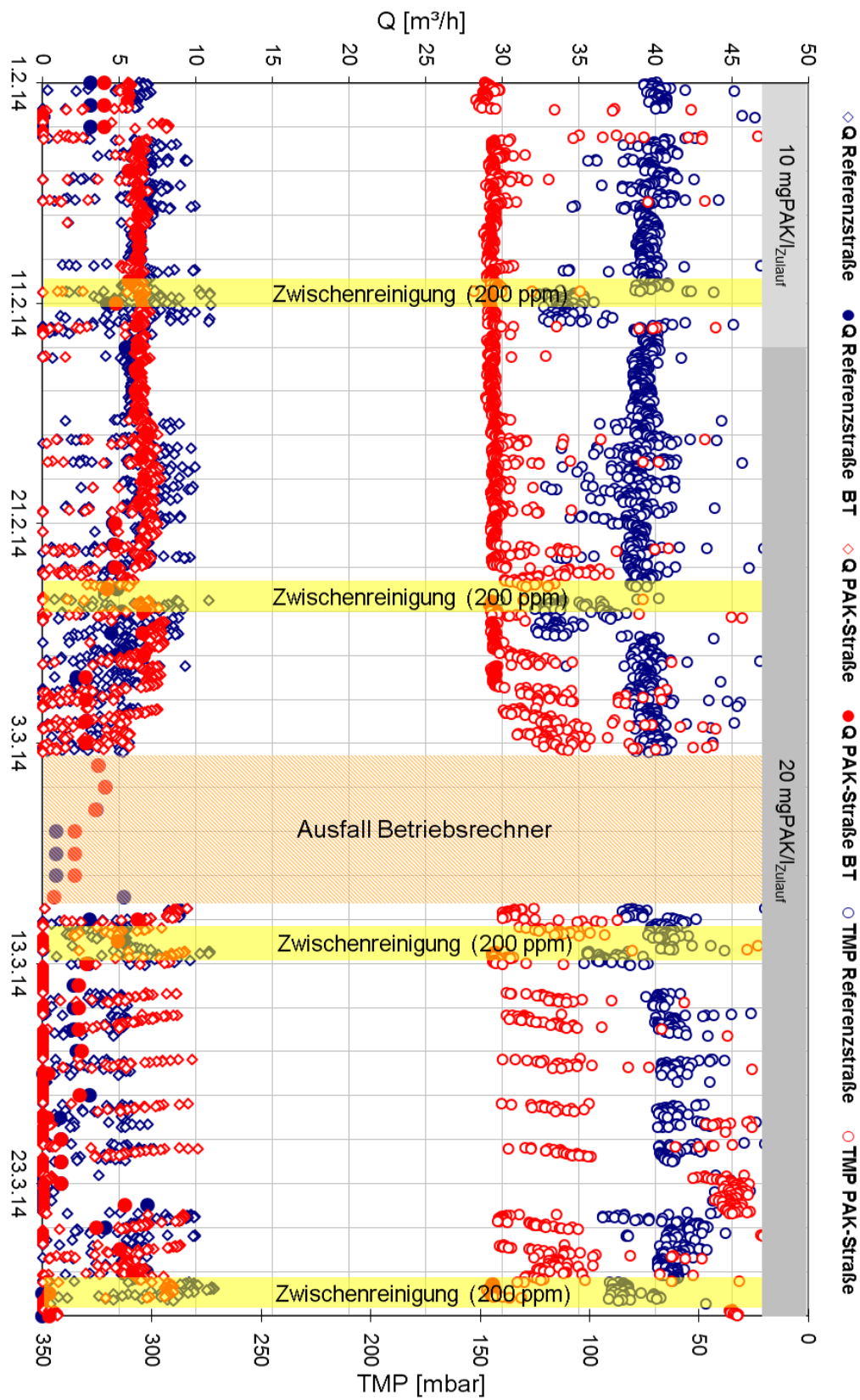


Bild 6-15: Fluss und TMP der Referenz- und PAK-Straße bei einer PAK-Dosierung von 10 und 20 $mgPAK/l_{Zu}$ in Straße 2 (PAK-Straße)

In der zweiten Hälfte des Versuchszeitraums 2 betrug der mittlere TMP zwischen dem 02.04.2014 und dem 25.04.2014 107 mbar bei einem Fluss von 4,6 m³/h. Die Permeabilität lag bei 115 l/(m²·h·bar) und damit höher als in der ersten Hälfte des Versuchszeitraums 2. Zum Ende des Aprils verschlechterte sich der Zustand in beiden Straßen, wobei die Permeabilität in der Referenzstraße stark abnahm, während der Effekt in der PAK-Straße weniger stark auftrat. Zwischen dem 26.04.2014 und dem 07.05.2014 betrug die Permeabilität in der PAK-Straße 86 l/(m²·h·bar) mit einem TMP von 116 mbar und einem mittleren Fluss von 5,1 m³/h. Im Versuchszeitraum 3 mit einer Dosierung von 30 mg_{PAK}/l_{Zu} konnte nahezu keine Änderung der Permeabilität in der PAK-Straße beobachtet werden (Bild 6-16).

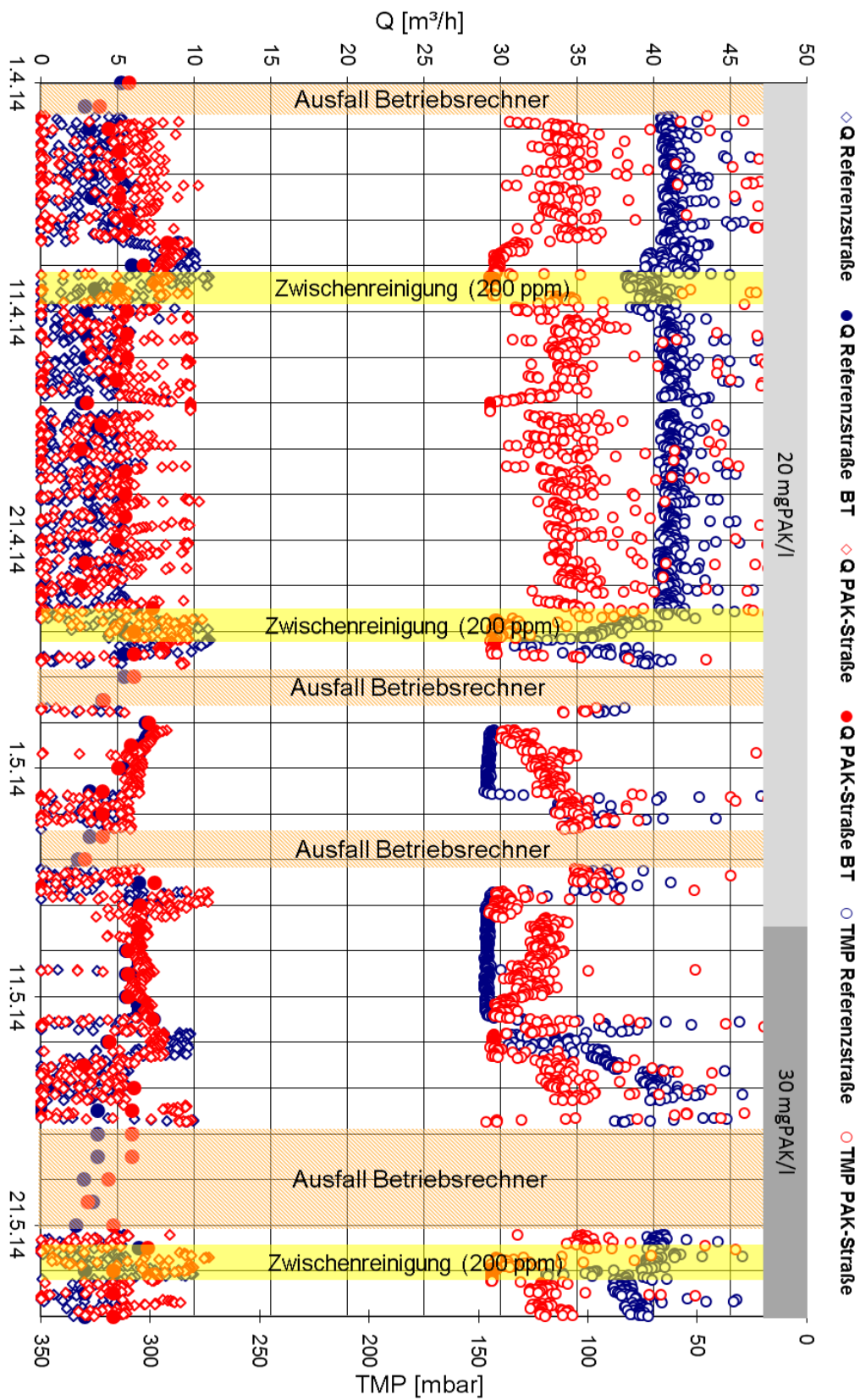


Bild 6-16: Fluss und TMP der Referenz- und PAK-Straße bei einer PAK-Dosierung von 20 bis 30 mgPAK/l zu in Straße 2 (PAK-Straße)

Aufgrund des unterschiedlichen Modulzustands beider Straßen ist eine vergleichende Betrachtung der membranspezifischen Leistungsparameter hinsichtlich der Fragestellung, ob der Betrieb des MBR mit PAK positive oder negative Auswirkungen hat, nicht möglich. Es kann festgehalten werden, dass die Entwicklung der Permeabilität i.d.R. in beiden Straßen qualitativ vergleichbar war. Unterschiede in den Permeabilitäten können daher nicht der PAK zugeschrieben werden, sondern scheinen primär durch Unterschiede in der Zulaufqualität des Rohabwassers oder den Temperaturen begründet zu sein. Lediglich eine leichte Permeabilitätsverbesserung gegen Mitte des Versuchszeitraums 2 bei einer Dosierung von $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ sowie im Versuchsverlauf des Versuchszeitraums 3 (Dosierung von $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$), gegenüber den vorangegangenen Untersuchungen des Versuchszeitraums 1 und der ersten Hälfte des Versuchszeitraums 2 könnten einen Hinweis darauf geben, dass eine Zudosierung von $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ bzw. $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ zu einer Permeabilitätsverbesserung führen kann, zumal sich die Permeabilitäten beider Straßen in diesen Phasen angleichen, während vorab die Permeabilität der Referenzstraße durchweg viel höher lag.

6.4.3 DOC-Elimination

In Bild 6-17 sind die DOC-Konzentrationen in Zu- und Ablauf des MBRs für die Referenz- und die PAK-Straße dargestellt. Auf der Abszisse übereinanderstehende Werte der DOC-Konzentrationen im Zulauf sind jeweils auf dieselbe Zulaufprobe bezogen. Während die DOC-Ablaufkonzentrationen in der Referenzstraße in den Versuchszeiträumen 1 und 2 im Mittel bei $7,5 \text{ mg/l}$ und in Versuchszeitraum 3 bei $7,0 \text{ mg/l}$ lagen, konnten in der PAK-Straße deutlich geringere DOC-Ablaufkonzentrationen von $5,1 \text{ mg/l}$ in Versuchszeitraum 1, $4,7 \text{ mg/l}$ in Versuchszeitraum 2 und $3,6 \text{ mg/l}$ in Versuchszeitraum 3 erreicht werden.

In beiden Straßen ist der Effekt einer prozentual höheren DOC-Elimination (η) bei höheren DOC-Zulaufkonzentrationen erkennbar. Die Höhe der prozentualen DOC-Elimination in der Referenzstraße lag während der drei Versuchszeiträume auf etwa dem gleichen Niveau mit im Mittel 80% in Versuchszeitraum 1, 79% in Versuchszeitraum 2 und 81% in Versuchszeitraum 3. Die prozentuale DOC-Elimination in der PAK-Straße war durchgehend etwas höher als in der Referenzstraße, wobei sich die zunehmende PAK-Dosierung von $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ bis $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ über die drei Versuchszeiträume positiv auf die Höhe der DOC-Elimination auswirkte. In der PAK-Straße betrug die Differenz der DOC-Elimination zur Referenzstraße im Mittel $+5\%$ in Versuchszeitraum 1 ($10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$), $+8\%$ in Versuchszeitraum 2 ($20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$) und $+9\%$ in Versuchszeitraum 3 ($30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$).

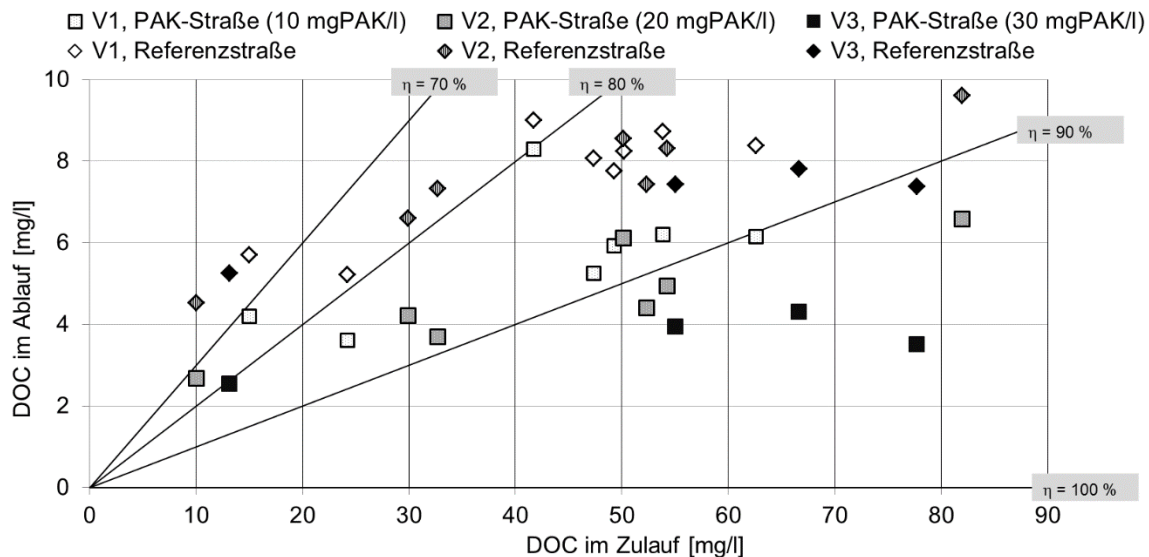


Bild 6-17: DOC-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des MBRs über alle drei Versuchszeiträume (nV1 = 8, nV2 = 7, nV3 = 4) (24h MP)

6.4.4 Spurenstoffelimination

Während für den direkten Vergleich (MBR und PAK-MBR bei unterschiedlichen PAK-Dosiermengen) die Höhe der Elimination für die betrachteten Wirkstoffe von Bedeutung ist, sind im Hinblick auf die öko- und humantoxikologischen Wirkungen die Ablaufkonzentrationen der Substanzen durch Beeinflussung der Stoffkonzentrationen im Vorfluter und weiterem Gewässerverlauf relevant. Aufgrund fehlender Grenzwerte werden zur Bewertung der erreichten Ablaufkonzentrationen die substanzspezifischen Vorschläge für chronische Qualitätskriterien als zulässige durchschnittliche Jahreskonzentration (JD-UQN) nach EAWAG/EPFL (2013), der „allgemeine Vorsorgewert (VWa)“ (UBA, 2003 und UBA, 2012) und, wo vorhanden, der „gesundheitliche Orientierungswert (GOW)“ nach UBA (2014) herangezogen. Bei den beiden letztgenannten handelt es sich um trinkwasserspezifische Bewertungskriterien. Die JD-UQN ist daher der am besten geeignete Vergleichswert für die Bewertung von Kläranlagenemissionen, da dieser die direkte Risikoabschätzung auf Wasserorganismen ermöglicht. Dem Vorfluter eine geringere Hintergrundbelastung unterstellt, ergibt sich dort durch den Verdünnungseffekt eine geringere Stoffkonzentration als im Kläranlagenablauf, wobei der Verdünnungseffekt je nach Anteil des Kläranlagenablaufs an der Gesamtwassermenge des Vorfluters stark variieren kann. Überschreiten die Konzentrationen im Kläranlagenablauf die in Tabelle 6-18 dargestellten Konzentrationen in Höhe der vorgeschlagenen JD-UQN, führt dies also nicht zwangsläufig zu einer Überschreitung der vorgeschlagenen JD-UQN im Gewässer.

Tabelle 6-18: Chronische Qualitätskriterien (Vorschläge nach EAWAG/EPFL, 2013), gesundheitliche Orientierungswerte (UBA, 2014) und allgemeine Vorsorgewerte nach UBA (2003) und UBA (2012) für die betrachteten Leitsubstanzen

	Chronisches Qualitätskriterium (Vorschlag) (JD-UQN) [µg/l]	Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) [µg/l]	Allgemeiner Vorsorgewert (VWa) [µg/l]
Benzotriazol	30,000	3,000	0,100
Carbamazepin	0,500	0,300	0,100
Diclofenac	0,050	0,300	0,100
Metoprolol	64,000	-	0,100
Sulfamethoxazol	0,600	-	0,100
TCPP	-	-	0,100

In Bild 6-18 bis Bild 6-20 sind die mittleren Zu- und Ablaufkonzentrationen der Referenz- und der PAK-Straße sowie der Mittelwert der einzelnen Eliminationen, die aus den Konzentrationen jeweils korrespondierender Zu- und Ablaufproben ermittelt wurden, dargestellt. Zu beachten sind die logarithmische Skalierung der Primärachse (Konzentrationen in µg/l) sowie die lineare Skalierung der Sekundärachse (Eliminationen in %). Die Bestimmungsgrenze lag für alle untersuchten Spurenstoffe bei 0,010 µg/l.

10 mg_{PAK/lZu}

In Bild 6-18 sind die Ergebnisse der Spurenstoffelimination bei einer kontinuierlichen Dosierung von 10 mg_{PAK/lZu} in die PAK-Straße dargestellt. Die schwer abbaubaren Stoffe Carbamazepin und Diclofenac konnten in dieser Phase im Mittel zu 9% bzw. 11% in der Referenzstraße eliminiert werden; unter Einfluss der PAK betrug die Elimination 76% bzw. 67%. TCPP wurde in der PAK-Straße zu 53% eliminiert, während die Substanz in der Referenzstraße kaum eliminiert (6%) wurde. Die geringe mittlere TCPP-Elimination in der Referenzstraße ist u.a. einzelnen Ablaufproben geschuldet, die eine deutlich höhere Konzentration als die nicht exakt korrespondierenden Zulaufproben aufwiesen. Somit ergaben sich vereinzelt negative Eliminationen von bis zu – 89% und andererseits Elimination von bis zu 77%. Metoprolol konnte in der PAK-Straße mit einer mittleren Elimination von 89% im Vergleich zu 30% in der Referenzstraße signifikant besser eliminiert werden. Geringfügigere Unterschiede zeigten sich für Benzotriazol mit einer Erhöhung der Elimination von 46% auf 69% in der

PAK-Straße und für Sulfamethoxazol, das in diesem Versuchszeitraum allerdings in vergleichsweise geringen Zulaufkonzentrationen vorlag und in der Referenzstraße bereits zu 57% eliminiert werden konnte. In der PAK-Straße wurden eine 78%-ige Elimination und eine Ablaufkonzentration von 0,087 µg/l erreicht. Damit konnte bei dieser Dosierung und den gegebenen Zulaufkonzentrationen der VWa von 0,1 µg/l lediglich für Sulfamethoxazol erreicht werden. Der GOW konnte mit mittleren Ablaufkonzentrationen von 3,491 µg/l für Benzotriazol, 1,609 µg/l für Carbamazepin und 1,813 µg/l für Diclofenac für keinen der drei Parameter erreicht werden. Die vorgeschlagene JD-UQN konnte in beiden Straßen für die Parameter Benzotriazol, Metoprolol und Sulfamethoxazol eingehalten werden, wobei Benzotriazol und Metoprolol bereits im Zulauf weit unterhalb der vorgeschlagenen JD-UQN vorlagen; für Carbamazepin und Diclofenac konnte sie in keiner Straße erreicht werden.

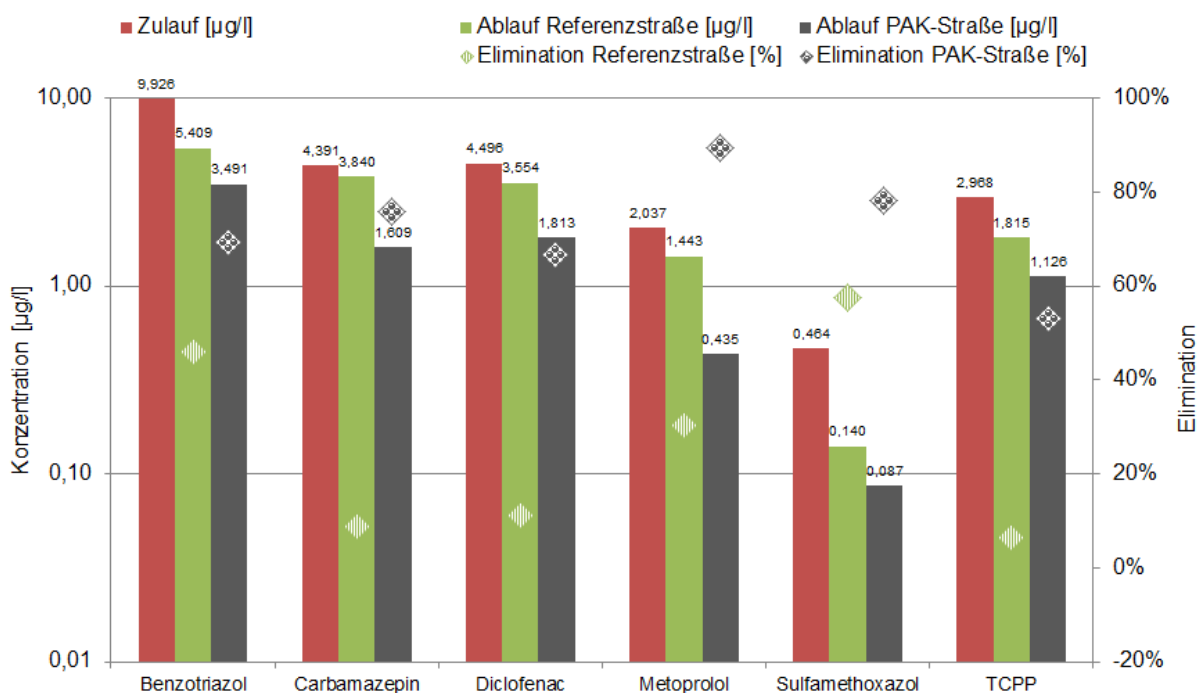


Bild 6-18: Spurestoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK-Straße (Zudosierung von 10 mgPAK/l_{Zu}) sowie Eliminationen (n = 9)

20 mgPAK/l_{Zu}

Bei der Erhöhung der Dosierung auf 20 mgPAK/l_{Zu} war für alle Parameter, mit Ausnahme von TCPP, eine deutlich höhere Elimination zu verzeichnen (Bild 6-19). TCPP wurde mit 52% in der PAK-Straße in etwa der gleichen Höhe eliminiert, wie im vorangegangenen Versuchszeitraum, wobei die Elimination in der Referenzstraße mit im Mittel 19% etwas besser war. Sulfamethoxazol konnte in diesem Versuchszeitraum in der Referenzstraße mit einer 13%-igen Elimination deutlich schlechter eliminiert werden als in der

vorangegangenen. Dennoch zeigte sich eine höhere Elimination in der PAK-Straße mit im Mittel 89% und einer Reduktion auf 0,080 µg/l und damit bis unterhalb des VWa. Für die Stoffe Diclofenac und Carbamazepin wurde im Mittel in der Referenzstraße keine Elimination ermittelt. In der PAK-Straße konnte Carbamazepin zu 93% und Diclofenac zu 88% eliminiert werden. Damit konnte für Carbamazepin mit einer Ablaufkonzentration von 0,278 µg/l der GOW erreicht werden, für Diclofenac mit einer Ablaufkonzentration von 0,458 µg/l wurde der GOW nicht erreicht. Benzotriazol konnte bei 85%-iger Elimination in der PAK-Straße auf Ablaufkonzentrationen von im Mittel 1,213 µg/l bis weit unterhalb des GOWs reduziert werden. Eine sehr gute Elimination in Höhe von 97% zeigte sich für Metoprolol in der PAK-Straße, wodurch mittlere Ablaufkonzentrationen von 0,042 µg/l (somit unterhalb des VWa) erreicht werden konnten, während die Ablaufproben der Referenzstraße Konzentrationen von über 1,000 µg/l aufwiesen. Schon aufgrund der im Vergleich zu den vorgeschlagenen JD-UQN geringen Zulaufkonzentrationen konnten die vorgeschlagenen JD-UQN für Benzotriazol und Metoprolol eingehalten werden. In der PAK-Straße wurden auch Carbamazepin und Sulfamethoxazol bis unterhalb der vorgeschlagenen JD-UQN gesenkt, für Diclofenac gelang dies nicht.

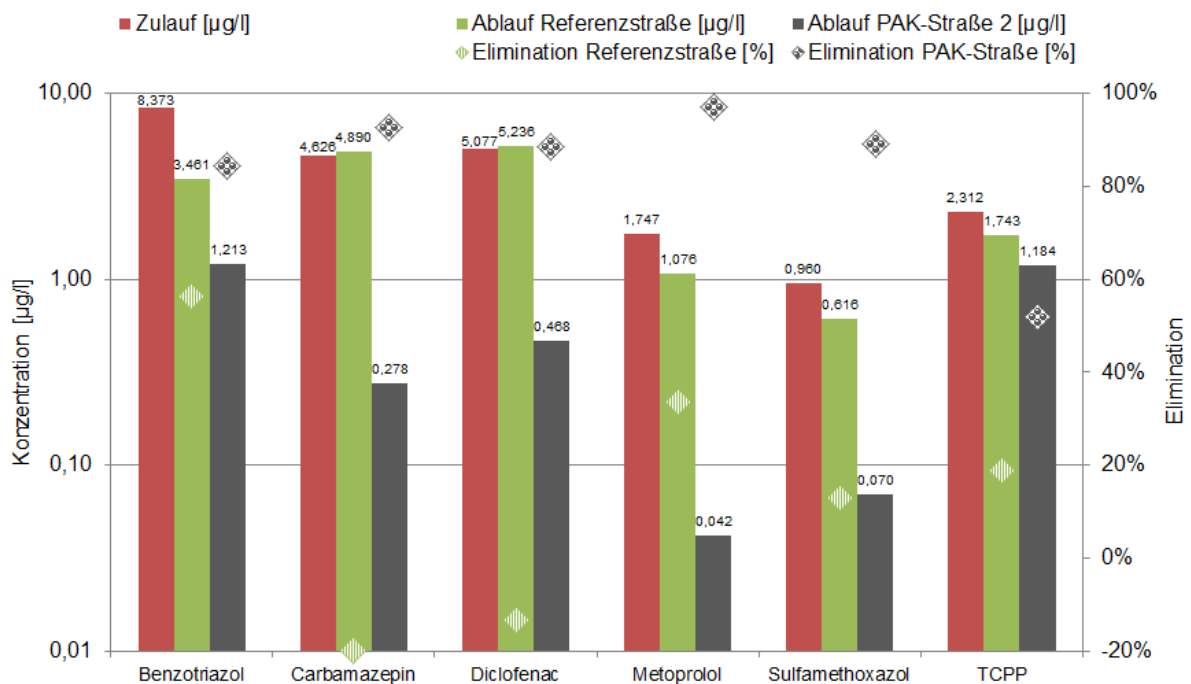


Bild 6-19: Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK-Straße (Zudosierung von 20 mg_{PAK}/l_{Zu}) sowie Eliminationen (n = 7)

30 mg_{PAK}/l_{Zu}

Bei Dosierung von 30 mg_{PAK}/l_{Zu} zeigte sich für alle Stoffe eine höhere Elimination in der PAK-Straße als bei niedrigerer Dosierung, wobei schon die Elimination in der Referenzstraße

durchgehend besser war als im vorangegangenen Versuchszeitraum (Bild 6-20). Lediglich für TCPP kann die Aussage abgeleitet werden, dass die Erhöhung der PAK-Dosierung von $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ auf $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ die Steigerung der Elimination bewirkte. TCPP konnte erst bei dieser PAK-Dosierung in höherem Maße (87%) eliminiert werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der hohen PAK-Dosierung ein Großteil der konkurrierenden Substanzen bereits adsorbiert wurde, so dass auch schwach adsorbierende Stoffe, wie TCPP, eliminiert werden. Alle anderen Stoffe wurden in der PAK-Straße zu $> 94\%$ eliminiert. Dabei konnten die GOW für die Stoffe Benzotriazol, mit Ablaufkonzentrationen von im Mittel $0,356 \text{ } \mu\text{g/l}$, Carbamazepin ($0,053 \text{ } \mu\text{g/l}$) und Diclofenac ($0,150 \text{ } \mu\text{g/l}$) sicher unterschritten werden. Metoprolol wurde vereinzelt bis unterhalb der Bestimmungsgrenze von $0,010 \text{ } \mu\text{g/l}$ eliminiert (im Mittel auf $0,019 \text{ } \mu\text{g/l}$), Sulfamethoxazol bis auf $0,026 \text{ } \mu\text{g/l}$. Metoprolol und Sulfamethoxazol lagen damit beide unter dem VWa. Für TCPP konnte eine Reduktion bis unterhalb des VWa nicht erreicht werden. Die vorgeschlagenen JD-UQN wurden, wie auch bei der vorangegangenen geringeren Dosierung für alle untersuchten Substanzen, mit Ausnahme von Diclofenac, erreicht.

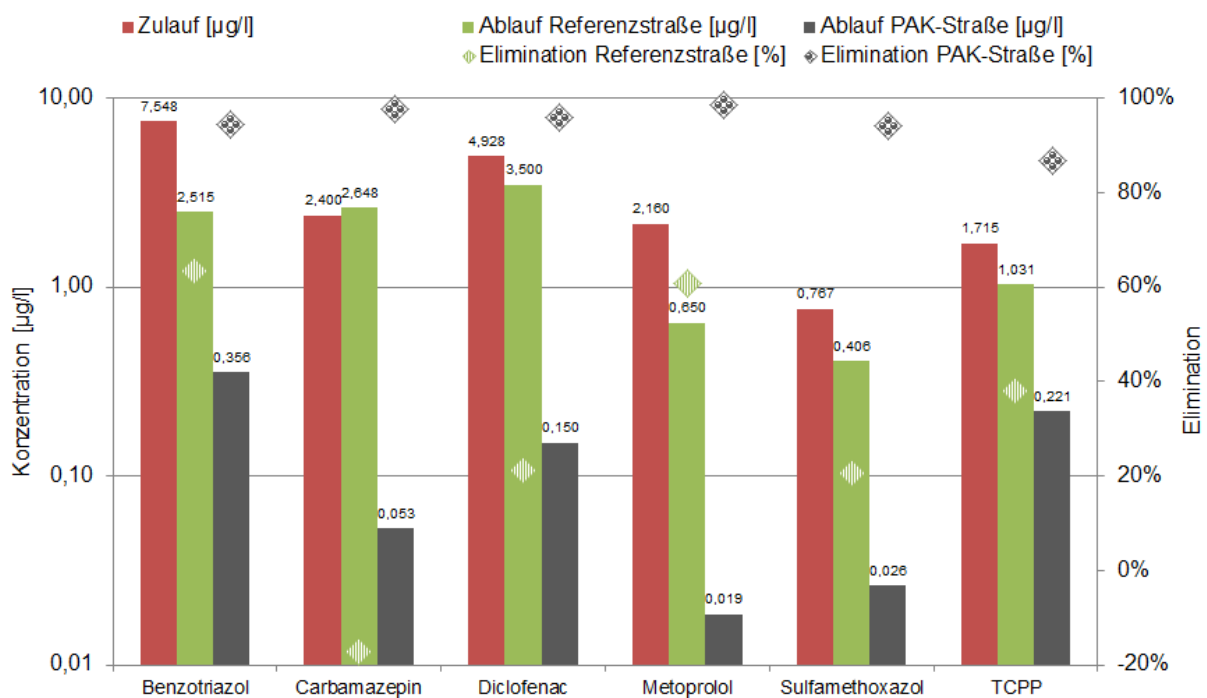


Bild 6-20: Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK-Straße (Zudosierung von $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$) sowie Eliminationen ($n = 4$)

In Tabelle 6-19 ist die Einhaltung bzw. Nichteinhaltung der Bewertungskriterien „vorgeschlagene JD-UQN“, „GOW“ und „VWa“ für die PAK-Straße vergleichend für die drei untersuchten Dosierstufen dargestellt.

Tabelle 6-19: Abgleich der ermittelten Ablaufkonzentrationen der PAK-Straße bei Dosierungen zwischen 10 mg_{PAK/lZu} und 30 mg_{PAK/lZu} mit den vorgeschlagenen JD-UQN, dem GOW und dem VWa nach Tabelle 6-18

Dosierung	10 mg _{PAK/lZu}			20 mg _{PAK/lZu}			30 mg _{PAK/lZu}		
	JD-UQN	GOW	VWa	JD-UQN	GOW	VWa	JD-UQN	GOW	VWa
Benzotriazol	✓	×	×	✓	✓	×	✓	✓	×
Carbamazepin	×	×	×	✓	✓	×	✓	✓	✓
Diclofenac	×	×	×	×	×	×	×	✓	×
Metoprolol	✓	-	×	✓	-	✓	✓	-	✓
Sulfamethoxazol	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	-	✓
TCPP	-	-	×	-	-	×	-	-	×
✓ hält Kriterium ein × hält Kriterium nicht ein - kein Kriterium definiert									

In diversen Adsorptionsversuchen wurde bereits die Affinität einzelner Substanzen hinsichtlich der Adsorption an PAK untersucht. Adsorptionsuntersuchungen nach TP_6_Phase_1 (2011) mit dem Ablauf der KA Schwerte ergaben folgende Reihenfolge, geordnet nach Stoffen mit höchster Adsorbierbarkeit hin zu Stoffen niedrigerer Adsorbierbarkeit (TCPP wurde nicht untersucht):

Metoprolol > Carbamazepin > Diclofenac > Benzotriazol > Sulfamethoxazol

Untersuchungen nach TP_7_Phase_1 (2012) bei Einsatz von 10 mg_{PAK/lZu} im MBR ergaben bezüglich der Adsorbierbarkeit die gleiche Reihenfolge (Metoprolol wurde nicht untersucht).

Für die Bewertung der Eliminationen der Untersuchungen in Xanten wurden vor dem Hintergrund, dass eine Beeinflussung der Höhe der PAK-Adsorption aufgrund der parallel stattfindenden Elimination durch den MBR selbst nicht ausgeschlossen werden kann, zwei Ansätze gewählt. Beim ersten Ansatz erfolgte eine Bewertung der Elimination durch Betrachtung der tatsächlichen Elimination. Dazu erfolgte eine Punktevergabe für jeden Stoff und jeden Versuchszeitraum (dabei wurde ein Punkt demjenigen Stoff zugeteilt, der am besten eliminiert wurde und sechs Punkte demjenigen, der am wenigsten gut eliminiert wurde). Durch Addition der Punkte aus den drei Versuchszeiträumen wurde somit folgende Rangfolge der Eliminierbarkeit durch das System PAK-MBR erstellt.

Metoprolol > Carbamazepin > Sulfamethoxazol > Diclofenac > Benzotriazol > TCPP

Der zweite Ansatz soll einen Hinweis ermöglichen, für welche Stoffe der Einsatz von PAK im MBR den höchsten Einfluss auf die Elimination hat. Die Bewertung erfolgte auf Basis der jeweiligen Differenz der Elimination in der PAK-Straße (Mittelwert der Eliminationen, für jeden Versuchszeitraum separat) und der mittleren Elimination in der Referenzstraße (Mittelwert über alle Versuchszeiträume). Allerdings kann keine Aussage getroffen werden, ob die Reinigungsleistung des MBR durch biologischen Abbau und Sorptionseffekte in der PAK-Straße unter den Betriebsbedingungen der PAK-Dosierung vergleichbar mit der Referenzstraße wäre. Die Rangfolge des Einflusses der PAK auf die Elimination des jeweiligen Spurenstoffes ergibt sich wie folgt:

Carbamazepin > Diclofenac > Sulfamethoxazol > Metoprolol > TCPP > Benzotriazol

Vergleich der Ergebnisse aus Pilotuntersuchungen der Phase 1 dieses Projektes mit den Ergebnissen aus Xanten bei einer Dosierung von 10 mg_{PAK}/l_{Zu}

In Tabelle 6-20 sind die Versuchsergebnisse der Spurenstoffelimination bei einer Dosierung von 10 mg_{PAK}/l_{Zu} für die Parameter Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol den Ergebnissen der den großtechnischen Versuchen vorangegangenen Untersuchungen in der Pilotanlage in Kaarst sowie der halbtechnischen Anlage in Seelscheid nach TP_7_Phase_1 (2012) vergleichend gegenübergestellt. Die Zulaufkonzentrationen der drei Anlagen waren, mit Ausnahme von Carbamazepin, das in Xanten in deutlich höheren Konzentrationen vorlag, in etwa vergleichbar. Die sehr guten Eliminationen zwischen 91% und 96% in Seelscheid konnten in Xanten mit Eliminationen zwischen 60% und 81% bei Weitem nicht erreicht werden. In Seelscheid konnten bereits bei dieser Dosierung die GOW für Benzotriazol, Carbamazepin und Diclofenac erreicht werden, während in Xanten eine Dosierung von 30 mg_{PAK}/l_{Zu} nötig war, um dieses Ziel für alle drei genannten Stoffe zu erreichen. Auch in den Untersuchungen in Seelscheid und Kaarst konnte die vorgeschlagene JD-UQN für Diclofenac bei 10 mg_{PAK}/l_{Zu} nicht erreicht werden. Die Eliminationen in Kaarst lagen mit 71% bis 79% durchgängig unter den erreichten Eliminationen in Seelscheid, jedoch stets über den Eliminationen in Xanten, mit Ausnahme von Sulfamethoxazol, das in Xanten besser eliminiert wurde als in Kaarst.

Tabelle 6-20: Vergleich der mittleren Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Eliminationen bei 10 mg_{PAK}/l_{Zu} in Seelscheid, Kaarst (nach TP_7_PHASE_1, 2012) und Xanten

		Carbamazepin	Diclofenac	Sulfamethoxazol	Benzotriazol
Seelscheid	Zulauf [µg/l]	0,970	3,780	0,670	8,430
	Ablauf [µg/l]	0,040	0,230	0,020	0,700
	Elimination [%]	96,4	93,9	95,9	91,5
Kaarst	Zulauf [µg/l]	0,720	3,070	0,670	8,680
	Ablauf [µg/l]	0,150	0,900	0,160	1,920
	Elimination [%]	79,2	70,7	76,1	77,9
Xanten	Zulauf [µg/l]	4,391	4,496	0,464	9,926
	Ablauf [µg/l]	1,609	1,813	0,087	3,491
	Elimination [%]	63,4	59,7	81,3	64,8

6.4.5 Stickstoffelimination

Beim Verfahren der simultanen PAK-Dosierung in die biologische Reinigungsstufe (konventionell oder MBR) ist die Beibehaltung der biologischen Reinigungsleistung von zentraler Bedeutung. Innerhalb der Untersuchungen in Xanten konnten keine negativen Auswirkungen der PAK auf die Nitrifikation ermittelt werden. In allen Proben (24 h-MP) lagen die NH₄-N-Konzentrationen der PAK-Straße unterhalb oder auf gleichem Niveau wie die der Referenzstraße. Die Einzelmesswerte für den Gesamtstickstoff (TN_b) im Zulauf sowie den Ammoniumstickstoff (NH₄-N) im Zulauf sowie im Ablauf der Referenz- und PAK-Straße sind in Bild 6-21 dargestellt. Der TN_b im Zulauf betrug im Mittel 63,6 mg/l. Abgesehen von einem Analysetag, an dem vergleichsweise höhere NH₄-N-Konzentrationen im Ablauf beider Straßen ermittelt wurden (6,4 mg/l in der Referenzstraße und 3,2 mg/l in der PAK-Straße) lagen alle ermittelten NH₄-N-Konzentrationen im Ablauf der PAK-Straße unter 2 mg/l. In Versuchszeitraum 1 wurde für NH₄-N in sechs der neun Proben die analytische Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/l im Ablauf der PAK-Straße erreicht, während diese nur in einer der neun Proben des Ablaufs der Referenzstraße erreicht wurde. In Versuchszeitraum 2 lagen die NH₄-N-Konzentrationen im Ablauf der PAK-Straße ebenfalls durchgehend unter den Ablaufkonzentrationen der Referenzstraße. In Versuchszeitraum 3 war keine signifikant bessere Nitrifikationsleistung in der PAK-Straße zu verzeichnen, wobei schon in der Referenzstraße eine sehr gute Nitrifikation stattfand.

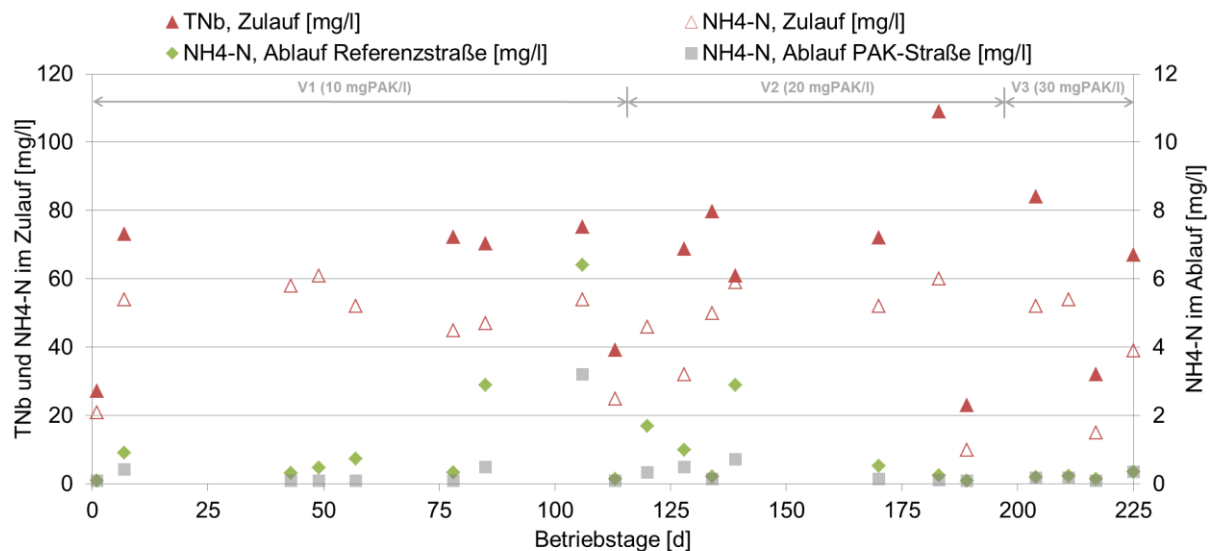


Bild 6-21: Gesamtstickstoffkonzentrationen (TN_b) und NH₄-N-Konzentrationen im Zulauf zum MBR sowie NH₄-N-Konzentrationen im Ablauf der Referenz- und PAK-Straße des MBRs über alle drei Versuchsreihen (24h-MP)

Bezüglich der Auswirkungen von PAK auf die Nitrifikationsleistung des belebten Schlammes existieren in der Literatur unterschiedliche Aussagen. Einer potenziellen Hemmung der Nitrifikanten durch die PAK mit daraus resultierender Verringerung der Nitrifikationsleistung steht eine mögliche Entgiftung des Abwassers mit der Begünstigung der biologischen Prozesse gegenüber. Diese Beobachtungen decken sich auch mit den Ergebnissen von ZWICKENPFLUG et al. (2010), die ebenfalls keine negativen Auswirkungen von PAK auf die Nitrifikationsleistung des belebten Schlammes feststellen konnten.

In Bild 6-22 sind der TN_b im Zulauf zum MBR sowie die N_{anorg.}-Konzentrationen (als Summe von NH₄-N, NO₂-N und NO₃-N) sowie die NO₃-N-Konzentrationen im Ablauf der Referenz- und PAK-Straße des MBRs über die drei Versuchsreihen dargestellt.

Die mittlere Stickstoffelimination (bei Annahme einer Konzentration von 2 mg_{Norg}/l im Ablauf) in der Referenzstraße betrug im Mittel über die drei Versuchszeiträume V1 bis V3 70% bis 74%. In der PAK-Straße lag diese zwischen 79% und 83%, wobei die Elimination in beiden Straßen über die Versuchszeiträume zunahm.

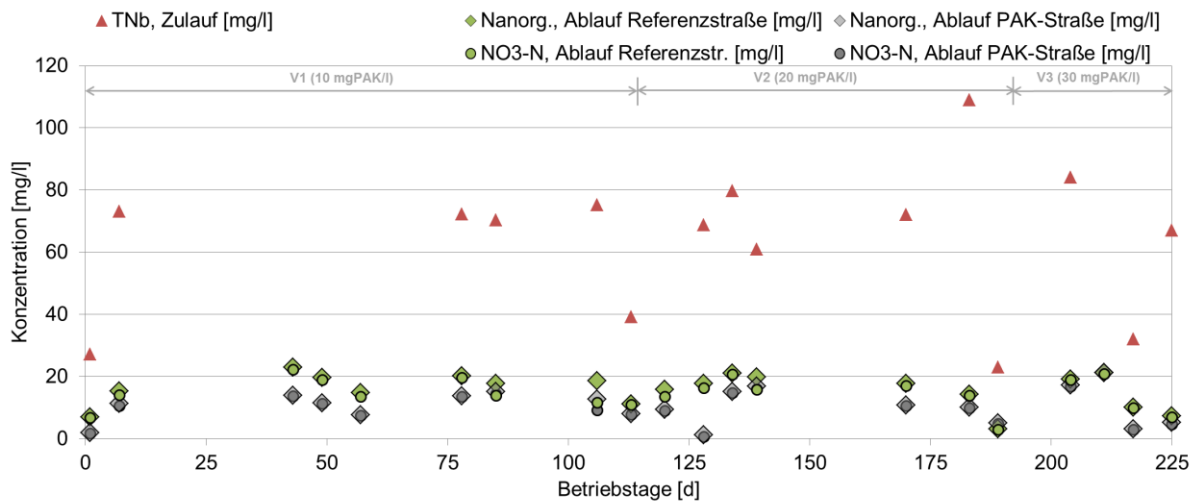


Bild 6-22: Gesamtstickstoffkonzentrationen (TNb) im Zulauf zum MBR sowie Nanorg und NO₃-N-Konzentrationen im Ablauf der Referenz- und PAK-Straße des MBRs über alle drei Versuchsreihen (24h-MP)

6.4.6 Ergebnisse der TEC-Bestimmung zur Ermittlung der PAK-Einbindung in den belebten Schlamm

Da in der Referenzstraße keine PAK enthalten ist, ist der ermittelte Anteil des ROCs in der Feststoffprobe der Referenzstraße vollständig schwer oxidierbaren Verbindungen zuzuschreiben. Vorausgesetzt, der Anteil schwer oxidierbarer Verbindungen in der Feststoffprobe der PAK-Straße liegt in gleichen Anteilen vor, müsste der ROC in der PAK-Straße um den PAK-Anteil erhöht vorliegen. Bei einer Gleichgewichtskonzentration von $0,4 \text{ g}_{\text{PAK}}/\text{l}$ der PAK im Reaktor (Versuchszeitraum 1, Zudosierung von $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$) und einem TS-Gehalt von $13,7 \text{ g}_{\text{TS}}/\text{l}$ beträgt der theoretische PAK-Anteil am TS-Gehalt ca. 3% (entsprechend dem TEC). Der ROC in der PAK-Straße müsste damit dauerhaft zwischen 4,4 und 4,9% liegen, der analytisch ermittelte Maximalwert beträgt allerdings lediglich 2,8% (Tabelle 6-21).

Tabelle 6-21: Messergebnisse (Doppelbestimmungen) der TOC-, ROC- und TIC-Bestimmungen bei 13,6 g_{TS}/l in der Referenzstraße und 13,7 g_{TS}/l (davon theoretisch 0,47 g_{PAK}/l) in der PAK-Straße

Probenahme	Schlamm-entnahme aus	Einwaage [mg]	TOC [%]	SD _{abs.*} [%]	ROC [%]	SD _{abs.*} [%]	TIC [%]	SD _{abs.*} [%]
1	Referenzstr.	50,8	27,4	± 0,2	1,93	± 0,07	0,52	± 0,03
	PAK-Straße	50,8	26,1	± 0,3	2,78	± 0,18	0,56	± 0,02
2	Referenzstr.	49,8	29,5	< 0,1	1,40	± 0,09	0,55	± 0,02
	PAK-Straße	50,0	26,4	± 0,3	2,63	± 0,20	0,46	± < 0,01
3	Referenzstr.	50,3	29,6	± 0,3	1,79	± 0,24	0,51	± 0,05
	PAK-Straße	49,8	28,4	± 0,3	2,76	± 0,14	0,50	± < 0,01
4	Referenzstr.	50,1	30,4	± 0,3	1,61	± 0,03	0,53	± 0,03
	PAK-Straße	50,2	29,0	± 0,5	2,63	± 0,15	0,45	± 0,05
5	Referenzstr.	50,1	32,1	± 0,5	1,50	± 0,05	0,50	± < 0,01
	PAK-Straße	49,7	31,7	± 0,3	2,07	± 0,02	0,46	± 0,01

*SD_{abs.} = absolute Standardabweichung der Messwerte

Aufgrund der geringen Wiederfindungsrate der PAK in den Feststoffproben wurde die weitere Feststoffanalytik zunächst ausgesetzt. Abschließend erfolgte am Ende des Versuchszeitraums 3 eine Feststoffuntersuchung, um festzustellen, ob die Wiederfindungsrate der PAK bei hohen PAK-Konzentrationen näher an dem rechnerischen ROC liegt. Zum Zeitpunkt der Probenahme wäre eine PAK-Konzentration von ca. 9,5% (entsprechend dem TEC) zu erwarten gewesen. Mit dem ermittelten ROC von 7% konnte auch hier der erwartete ROC von etwa 12% bei Weitem nicht erreicht werden (Tabelle 6-22).

Tabelle 6-22: Messergebnisse (Doppelbestimmungen) der TOC-, ROC- und TIC-Bestimmungen bei 12,4 g_{TS}/l in der Referenzstraße und 12,7 g_{TS}/l (davon theoretisch 1,2 g_{PAK}/l) in der PAK-Straße

Probenahme	Schlamm-entnahme aus	Einwaage [mg]	TOC [%]	SD _{abs.} [%]	ROC [%]	SD _{abs.} [%]	TIC [%]	SD _{abs.} [%]
6	Referenzstr.	100,3	30,6	± 0,07	2,54	± 0,12	< 0,05	± 0,12
	PAK-Straße	100,3	29,1	± 0,02	6,99	± 0,12	0,33	± 0,12

Da kein erhöhter Schlammanfall in der PAK-Straße im Vergleich zur Referenzstraße festgestellt werden konnte, kann der Minderbefund an PAK im belebten Schlamm nicht auf Verdünnungseffekte zurückgeführt werden. Der Minderbefund unterstreicht die Annahme einer für das PAK-Schlamm-Gemisch nicht repräsentativen Probenahme. Eine mögliche Erklärung ist die Tatsache, dass mit der Probenahme hinter den Rezirkulationspumpen belebter Schlamm aus der Denitrifikation entnommen wurde, wo gegenüber der Nitrifikation ggf. geringere PAK-Konzentrationen vorlagen (die eigentliche Rezirkulation von der Nitrifikation in die Denitrifikation erfolgt hydrostatisch über die Trennwände zwischen den beiden Zonen bei ansteigendem Wasserspiegel durch das Pumpen von der Denitrifikation in die Nitrifikation). Dies zeigt, dass dem Aspekt der Probenahme im Praxisbetrieb beim System PAK-MBR besondere Beachtung geschenkt werden muss; bspw. könnten qualifizierte Stichproben aus verschiedenen Tiefen und Zonen des MBR entnommen und zu einer repräsentativen Mischprobe vereinigt werden..

6.5 Ergebnisse der Versuche zur Kombination Adsorption und poröse Membranen als MBR-GAK

Analog zu den Aktivkohlefiltrationsversuchen mit Nanofiltrationskonzentrat erfolgt für anorganische Parameter keine nennenswerte Elimination.

6.5.1 Betriebserfahrungen

Beim Betrieb des Aktivkohlefilters wurde eine deutliche Zunahme des Druckverlusts im Filter beobachtet, die Rückspülungen alle 2-3 Wochen erforderten. Es bildete sich eine gut sichtbare Deckschicht auf der Aktivkohleschüttung, verursacht durch organische Partikel, die vermutlich im Zulaufbehälter entstanden sind. Bei direkter Filtration von MBR-Permeat ist dies nicht zu erwarten. Im Vergleich mit den großtechnischen Versuchen im Projekt MIKROFLOCK (TP_5, 2012) wird die Anzahl der nötigen Rückspülungen von einer pro Tag auf eine alle 14 Tage und somit um 93% reduziert. Die hierdurch möglichen Kosteneinsparungen sind jedoch gering, da die Betriebskosten von den Personal- und Aktivkohlekosten dominiert werden. Selbst bei vollständigem Verzicht auf Rückspülungen können maximal 3,5% der Betriebskosten eingespart werden.

6.5.2 Elimination von Organik

In Bild 6-23 sind die Verläufe der Eliminationen für die organischen Summenparameter CSB, DOC, SAK436 und SAK 254 über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt.

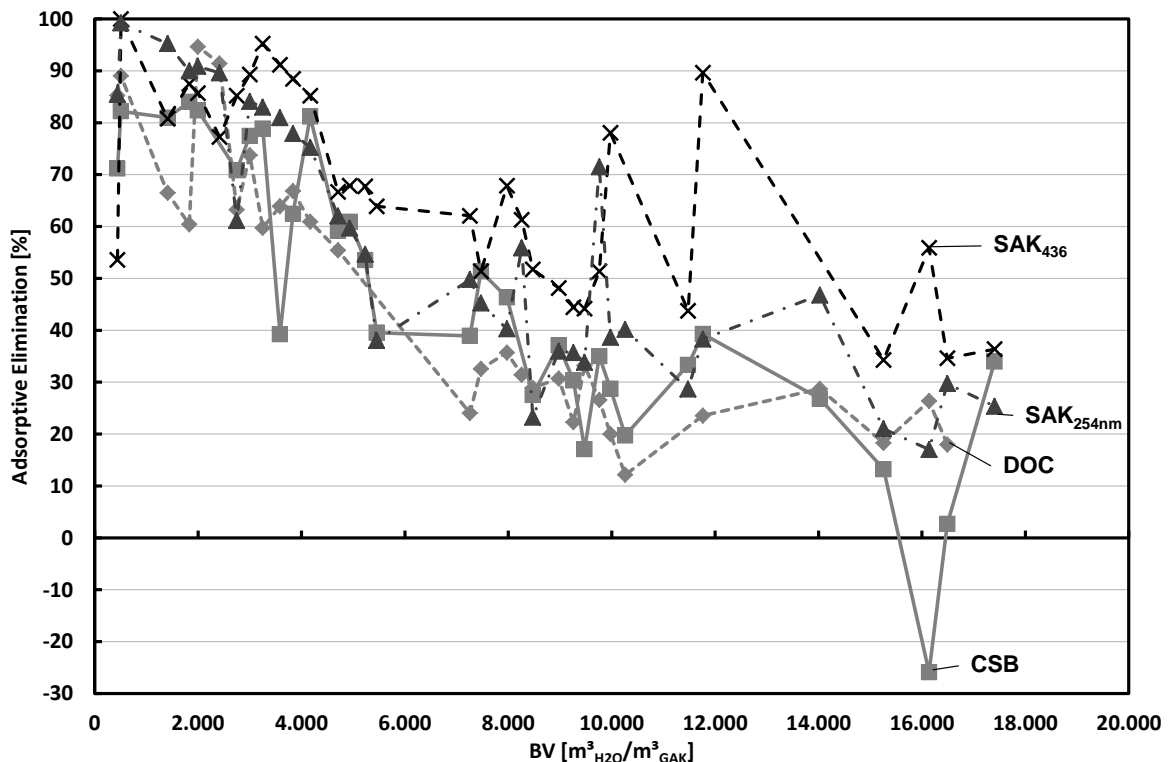


Bild 6-23: Adsorptive Elimination organischer Parameter während des MBR-GAK-Versuchs

Die Kurven verlaufen aufgrund der im Vergleich zu den MBR-NF-Versuchen geringeren Konzentrationen anfangs deutlich flacher als bei der Aktivkohlefiltration des NF-Konzentrats. Auch lässt sich im MBR-GAK keine Ausbildung einer konstanten Elimination beobachten. Trotz der stark schwankenden adsorptiven Eliminationen ist für alle Parameter ein ähnlicher Verlauf zu erkennen, wobei auch nach über 17.000 BV noch Eliminationen von ca. 20 bis 35% zu erkennen sind.

6.5.3 Spurenstoffelimination

Die in Bild 6-24 dargestellten Verläufe der adsorptiven Eliminationen der organischen Spurenstoffe BTA, CBZ, DCF und SMX zeigen deutlich flachere Verläufe als die adsorptiven Eliminationen der organischen Summenparameter. Die gut adsorbierbaren Substanzen BTA, CBZ und DCF werden auch nach über 17.000 BV noch zu ca. 40 bis 90% eliminiert. Das schlechter adsorbierbare SMX dagegen wird ab etwa 10.000 BV nicht mehr adsorbiert. Die Ablaufkonzentrationen sind sogar höher als die Zulaufkonzentrationen, was bedeutet, dass bereits adsorbiertes SMX von der Aktivkohle desorbiert (vgl. Bild 6-25).

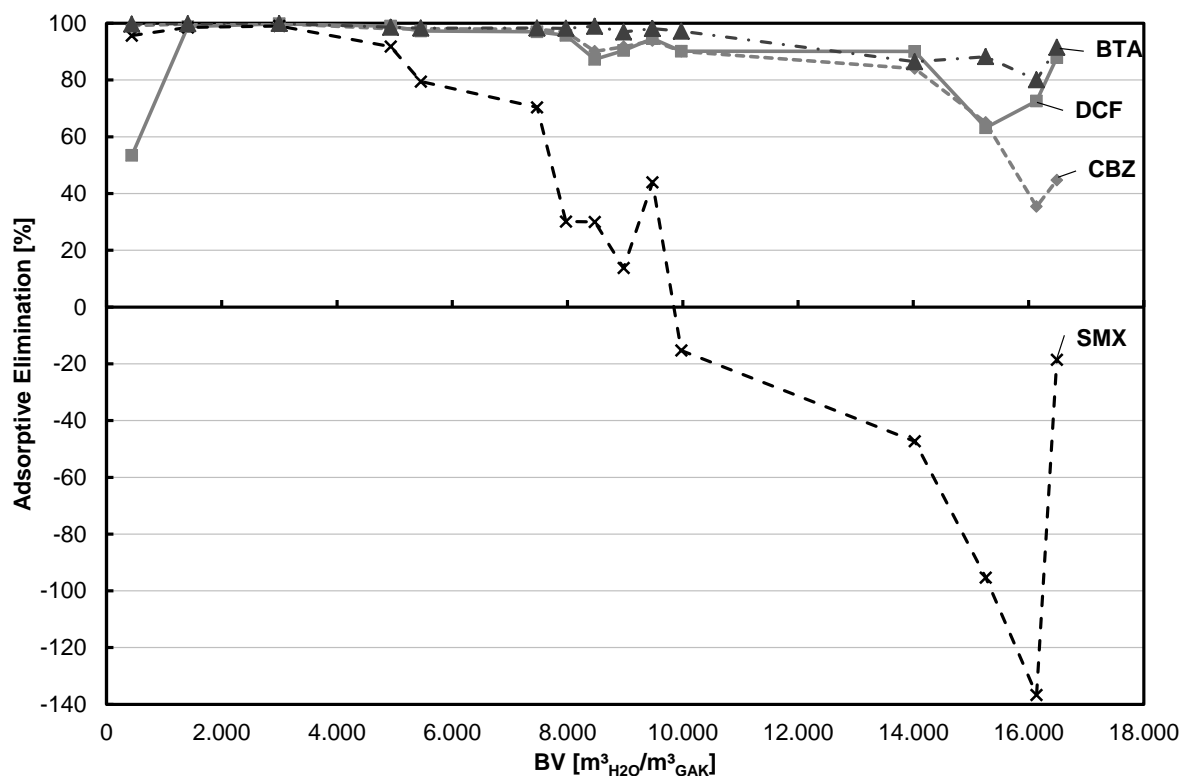


Bild 6-24: Adsorptive Elimination der Spurenstoffe während des MBR-GAK-Versuchs

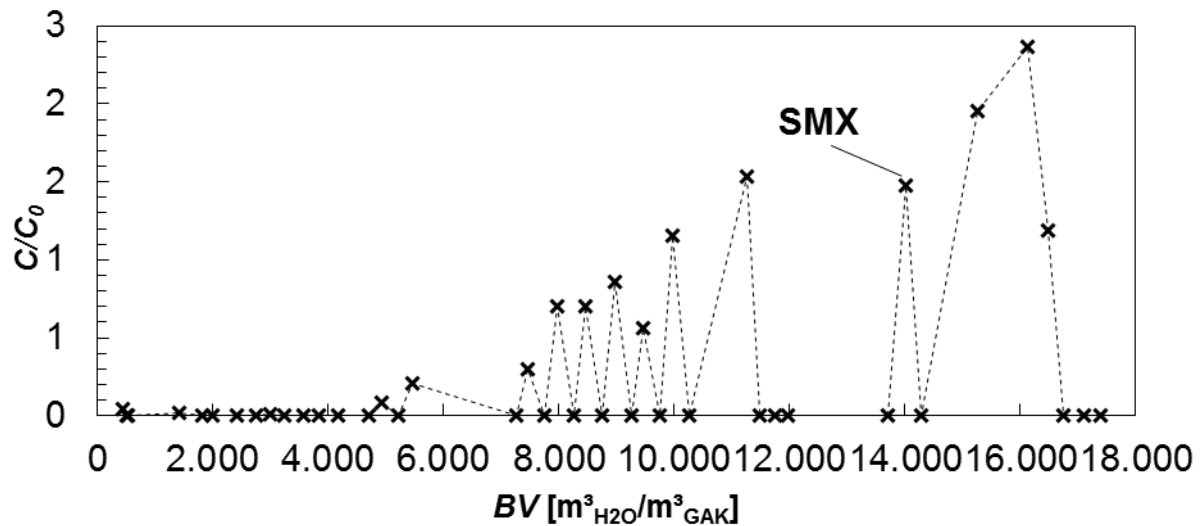


Bild 6-25: Ablauf- über Zulaufkonzentration an SMX während des MBR-GAK-Versuchs

Tabelle 6-23: Gemittelte Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf des MBR-GAK und Nachweisgrenzen (Mittelwert aus 18 Probenahmen)

	BTA	CBZ	DCF	SMX
C₀ [µg/l]	5,37	1,01	4,00	0,29
C₁ [µg/l]	0,27	0,12	0,43	0,20
LOQ [µg/l]	0,05	0,01	0,05	0,025

Betrachtet man die durchgesetzten und adsorbierten Frachten, etwa bis zu einer mittleren adsorptiven CBZ-Elimination von 90%, wie in Tabelle 6-25 dargestellt, so verschiebt sich die Reihenfolge leicht, sodass CBZ und DCF die Plätze tauschen.

Tabelle 6-24: Zulauffrachten und adsorbierte Spurenstoffmassen bis zu einer mittleren adsorptiven CBZ-Elimination von 90%

	BTA	CBZ	DCF	SMX
Zulauffracht [g]	93,1	16,6	62,6	5,3
Adsorbierte Masse [g]	87	15	57,7	1,1

(Werte wurden rechnerisch unter Annahme linearer Kurvenverläufe ermittelt)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der großtechnischen Versuche in MIKROFLOCK (Kap. 4.6.1 ff.; Betriebszeitraum 1. GAK), welche mit der gleichen Aktivkohle durchgeführt wurden, kurz vergleichend dargestellt (Bild 6-26 und Bild 6-27).

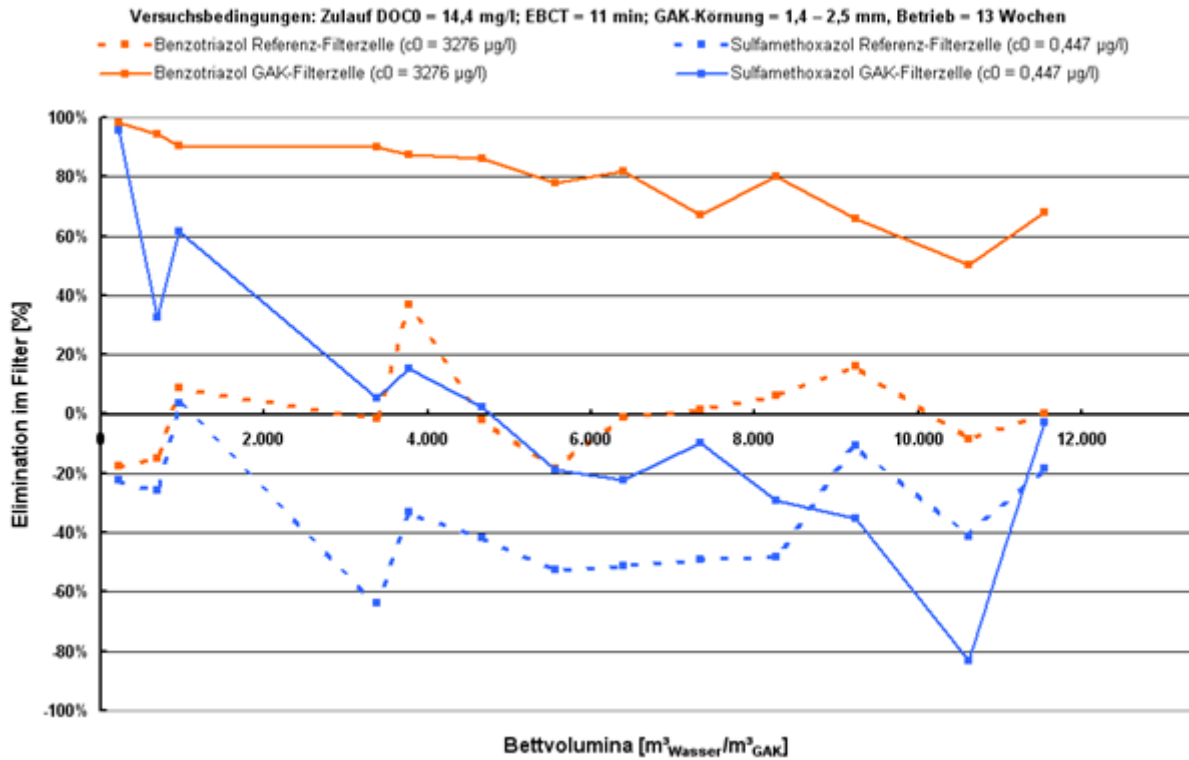


Bild 6-26: Elimination BTA und SMX, MIKROFLOCK Betriebszeitraum 1. GAK

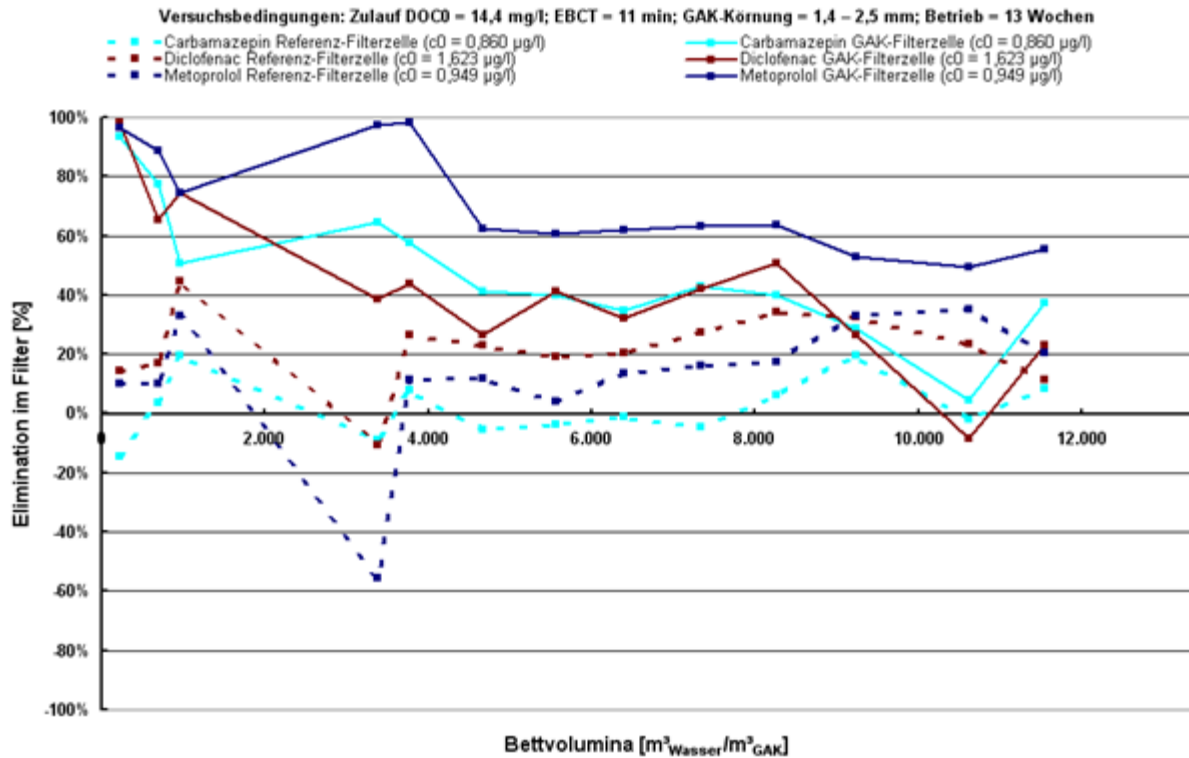


Bild 6-27: Elimination CBZ, DCF und Metoprolol, MIKROFLOCK Betriebszeitraum 1. GAK

Bei MIKROFLOCK war die CSB-Elimination nach ca. 7.000 BV erschöpft, die CBZ-Elimination lag bei ca. 3.500 BV erstmalig unter 80% und schwankte ab ca. 7.500 BV zwischen 40% und 60%, während die CSB-Elimination bei MIKROMEM erst bei über 14.000 BV vollkommen erschöpft ist, die CBZ-Elimination bis ca. 14.500 BV stets über 80% liegt und dann einen steilen Fall erkennen lässt. Die DCF-Elimination betrug bei MIKROFLOCK zu Beginn über 80%, sank über ca. 4.000 BV auf 40% und nahm teils auch negative Werte an, bei MIKROMEM weist die DCF-Elimination im GAK einen ähnlichen Verlauf wie die CBZ-Elimination auf, liegt anfangs deutlich über 90% und fällt erstmals bei ca. 14.500 BV, dann jedoch deutlich unter 80%.

Während die BTA-Elimination bei MIKROFLOCK nach ca. 4.100 BV erstmalig unter 80% liegt, im weiteren Verlauf wieder zunimmt, und mit einem Minimum von etwa 20% bei 7.500 BV sehr stark schwankt, ist die BTA-Elimination bei MIKROMEM die konstanteste Eliminationsrate der untersuchten Spurenstoffe. Sie liegt anfangs nahe an 100%, und fällt nur sehr langsam auf leicht unter 80% bei etwa 16.000 BV ab.

Im Gegensatz zu diesen sehr unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der BTA-Elimination konnten bei der SMX-Elimination ähnliche Verläufe festgestellt werden. In den Versuchen zu MIKROFLOCK fiel die SMX-Elimination von anfänglich über 90% rapide ab und zeigte ab 4.000 bis 6.000 BV kaum bzw. negatives adsorptives Eliminationsverhalten.

Bei MIKROMEM dauert es zwar insgesamt länger, bis bei ca. 10.000 BV erstmals eine negative SMX-Elimination auftritt und zu Beginn liegt die Elimination über ca. 5.500 BV über 80%, dann fällt sie jedoch mit einem sehr ähnlichen Steigungsverlauf wie bei MIKROFLOCK innerhalb von etwa 4.500 BV auf 0% ab. Auch die hohen Desorptionsraten (bei MIKROFLOCK lag das Minimum der adsorptiven Elimination bei -80%), konnten bestätigt werden, hier liegen mit einem Minimum von -140% sogar noch extremere Desorptionsraten vor.

Entsprechend der in Kapitel 5.1.4 beschriebenen Vorgehensweise ergeben sich die in Tabelle 6-25 aufgelisteten Bettvolumina und Eliminationen, wenn bei der Aktivkohlefiltration des MBR-Ablaufs eine adsorptive Mindestelimination von 80% je Zielsubstanz unterschritten wird.

Tabelle 6-25: Mittlere adsorptive Eliminationen des MBR-Aktivkohlefilters über die gesamte Filterlaufzeit.

Zielsubstanz	Bettvolumina	BTA	CBZ	DCF	SMX
BTA	16.138	90	67,7	86,3	0
CBZ	14.286	93,4	90	92,2	21,3
DCF	14.486	93,5	88,5	90	17,4
SMX	5.432	99,1	99,0	98,7	90

Werte gelten für ein Abbruchkriterium von 80% Elimination der Zielsubstanz (dies bedeutet bei Startelimination von 100% und Annahme linearer Kurvenverläufe in 25 (=Abschätzung zur sicheren Seite) eine mittlere Elimination von 90%).

Eine allgemeine Aussage zur Standzeit der granulierten Aktivkohle bis zum Durchbruch der Spurenstoffe kann nicht getroffen werden. Wie auch im Projekt MIKROFLOCK wurden die Spurenstoffe bereits nach kürzester Zeit im Filterablauf nachgewiesen. Dennoch erfolgte über einen längeren Zeitraum weiterhin eine Elimination. Je nach Abbruchkriterium ergeben sich die unterschiedlichsten Filterstandzeiten.

Die schwankenden Konzentrationen des MBR-Permeats führen dazu, dass bereits adsorbierte Spurenstoffe auch wieder desorbieren können. Dies kann beispielsweise bei Regenwetter geschehen, wenn das Adsorptions-Desorption-Gleichgewicht aufgrund der niedrigeren Spurenstoffkonzentrationen in Richtung Desorption verschoben wird. Die für SMX beobachteten negativen Eliminationen können damit erklärt werden, dass bereits adsorbiertes SMX mit zunehmender Filterlaufzeit von besser adsorbierbaren Substanzen verdrängt wird.

7 Zusammenfassende Betrachtung der Verfahren

In Phase 1 des Forschungsvorhabens MIKROMEM hat sich bereits gezeigt, dass Membranverfahren, insbesondere dichte Membranverfahren, hier NF, gut dazu geeignet sind, die meisten Spurenstoffe zurückzuhalten. Gleichzeitig wurde jedoch auch deutlich, dass für den Einsatz solcher dichter Membranverfahren eine Vorbehandlung des Abwassers notwendig ist, um einen stabilen Betrieb mit für Praxis relevanten Volumenströmen zu gewährleisten.

Im Hinblick auf die biologische Elimination ausgewählter Spurenstoffe (insbesondere Bisphenol A) im MBR haben Laborversuche vielversprechende Ergebnisse für die Augmentation mit dem Bakterien-Stamm *Sphingomonas* sp. TTNP3 geliefert.

Auch durch eine direkte Zudosierung von PAK in den MBR konnte die Elimination der meisten untersuchten Spurenstoffe deutlich gesteigert werden.

Die Ziele für die Phase 2 des Forschungsprojektes bestanden somit darin, die dichten Membranverfahren hinsichtlich ihres Eliminationspotentials bei nachgeschalteter Konzentratbehandlung in unterschiedlichen Konfigurationen und Verfahrensführungen (mit und ohne Rückführung) zu untersuchen. Bei der Bioaugmentation sollten vor allem die Eliminationsleistung und die Einsatztauglichkeit im großtechnischen Betrieb sowie die Einflüsse von Animpfrate relativ zur Biomasse untersucht werden.

Bei der Kombination poröser Membranverfahren mit dem Einsatz von Adsorbentien sollte für das Verfahren der PAK-Zugabe in den MBR die benötigte PAK Menge für effiziente Elimination der Spurenstoffe, sowie die Auswirkungen der Zudosierung auf den Betrieb des MBR untersucht werden. Bei der Kombination des MBR mit nachgeschalteter GAK-Filtration im Festbettfilter waren vor allem Eliminationsleistungen, mögliche Filterstandzeiten, und notwendige Rückspülzyklen Gegenstand der Untersuchungen.

7.1 Spurenstoffelimination

Beim Vergleich der Eliminationsleistung unterschiedlicher Verfahren muss berücksichtigt werden, dass die Eliminationsraten für MBR-NF und PAK-MBR nicht direkt miteinander vergleichbar sind, da die Ausgangskonzentrationen der MBR-NF-Versuche den Ablaufkonzentrationen eines MBR ohne PAK-Dosierung entsprechen.

Auch die Bioaugmentation zur Entfernung von Bisphenol A wird in diesem Vergleich nicht weiter betrachtet, da die Versuchsergebnisse aufgrund der unterschiedlichen Zielsubstanzen nicht miteinander vergleichbar sind.

Wichtig bei Bewertung der einzelnen Verfahren ist die Unterscheidung zwischen den einzelnen Spurenstoffen bzw. das Reinigungsziel bezüglich Substanz und Eliminationsgrad (konzentrations- oder frachtbezogen) oder Ablaufkonzentration.

Beim Vergleich der Verfahren hinsichtlich der Spurenstoffelimination ist zu berücksichtigen, dass unterschiedliche Spurenstoffe je nach Verfahren verschieden gut eliminiert werden. Ein Verfahren, welches alle Spurenstoffe in gleichem Maße gut eliminiert, konnte im Rahmen des MIKROMEM Projektes nicht gefunden werden. Daher muss zunächst festgelegt werden, nach welchem Kriterium der Vergleich zu erfolgen hat. Dies können die Ablaufkonzentrationen, die prozentualen Eliminationen der Konzentrationen oder die prozentualen Eliminationen der Stofffrachten eines beliebigen Spurenstoffs sein. Die Betrachtung der Stofffrachten ist beim MBR-NF-Verfahren notwendig, da hier zwei Abwasserströme mit unterschiedlichen Spurenstoffkonzentrationen anfallen.

Die im vorliegenden Projekt untersuchten Verfahren werden hinsichtlich der Elimination der Spurenstoffe BTA, CBZ, DCF und SMX miteinander verglichen, wobei einerseits die zu erzielenden Ablaufkonzentrationen und andererseits die Elimination der Spurenstoffjahresfrachten betrachtet werden.

Während für PAK-MBR die drei untersuchten PAK-Konzentrationen verglichen werden, wird bei Versuchen mit Aktivkohlefiltration eine 80%ige Elimination von CBZ als Abbruchkriterium für die Filterstandzeit gewählt. Für die Ozonung wird eine spezifische Zehrung von $0,6 \text{ mgO}_3/\text{mg DOC}$ angesetzt.

Beim MBR-NF-Verfahren müssen unterschiedliche Konzentratbehandlungsarten und deren Kombinationen betrachtet werden. Neben der Reihenfolge der untersuchten Verfahren Aktivkohleadsorption (GAK) und Oxidation durch Ozonung (O_3) als GAK- O_3 oder O_3 -GAK ist auch die Frage der Notwendigkeit einer Rückführung des teilweise behandelten Konzentrats in die Belebungsstufe des MBRs zu berücksichtigen.

Zur Beantwortung der oben gestellten Frage betreffend Konzentrat-Rückführung wurde eine vergleichende Modellrechnung für die gesamte Verfahrenskette mit Konzentratrückführung (Bild 7-1) und ohne Rückführung des Konzentrats (Bild 7-2) am Beispiel der Membrankläranlage GW Nordkanal durchgeführt. Der Berechnung wurden die Messdaten für die Abbau- bzw. Eliminationsleistungen einzelner Verfahrensstufen zugrunde gelegt, die entweder im Rahmen des vorliegenden Projektes ermittelt oder teilweise der einschlägigen Literatur entnommen wurden.

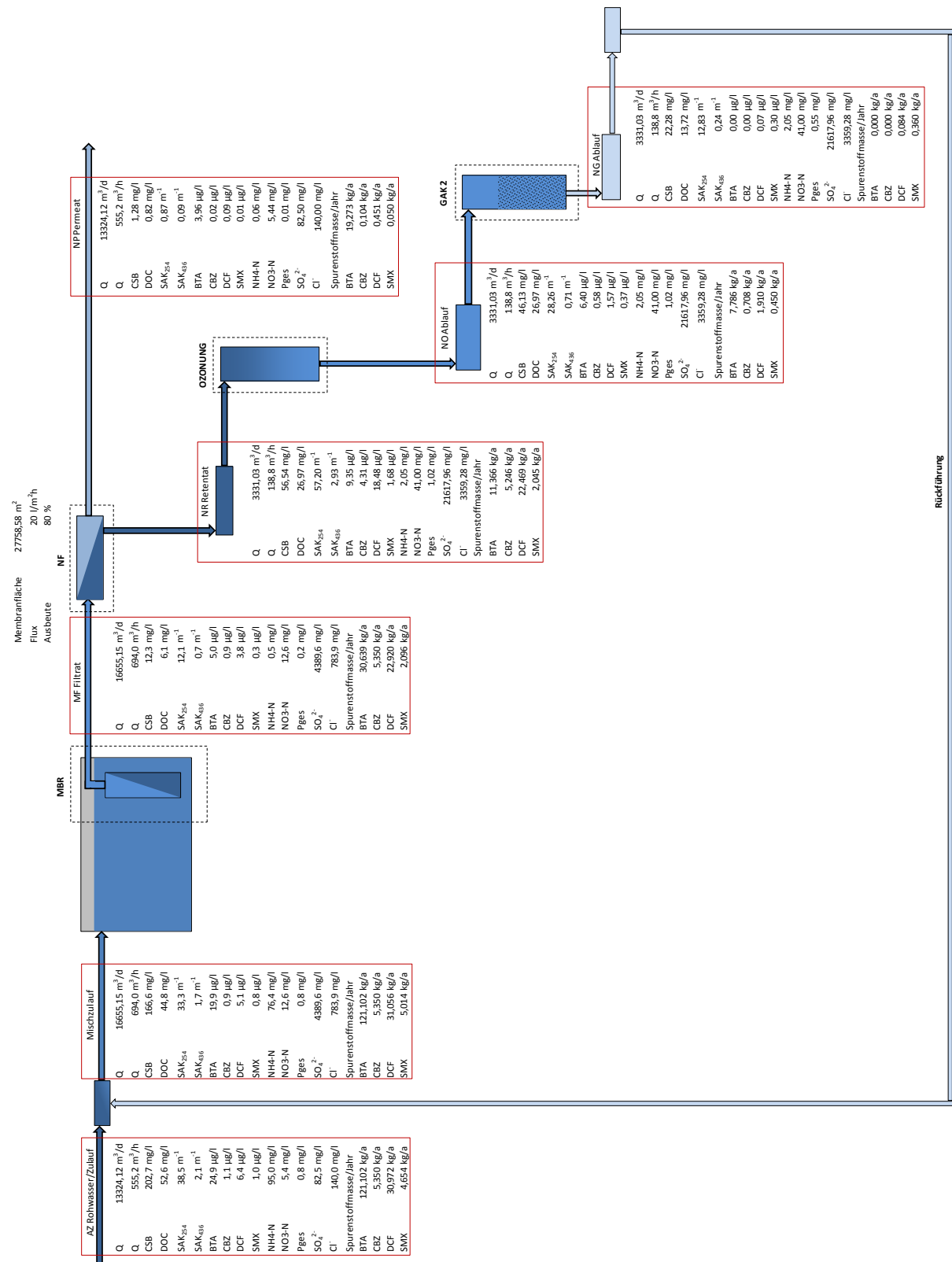


Bild 7-1: Stoffstromfließbild der Verfahrensvariante MBR-NF-O₃-GAK mit Rückführung (Zulaufdaten GWK Nordkanal, 2013)

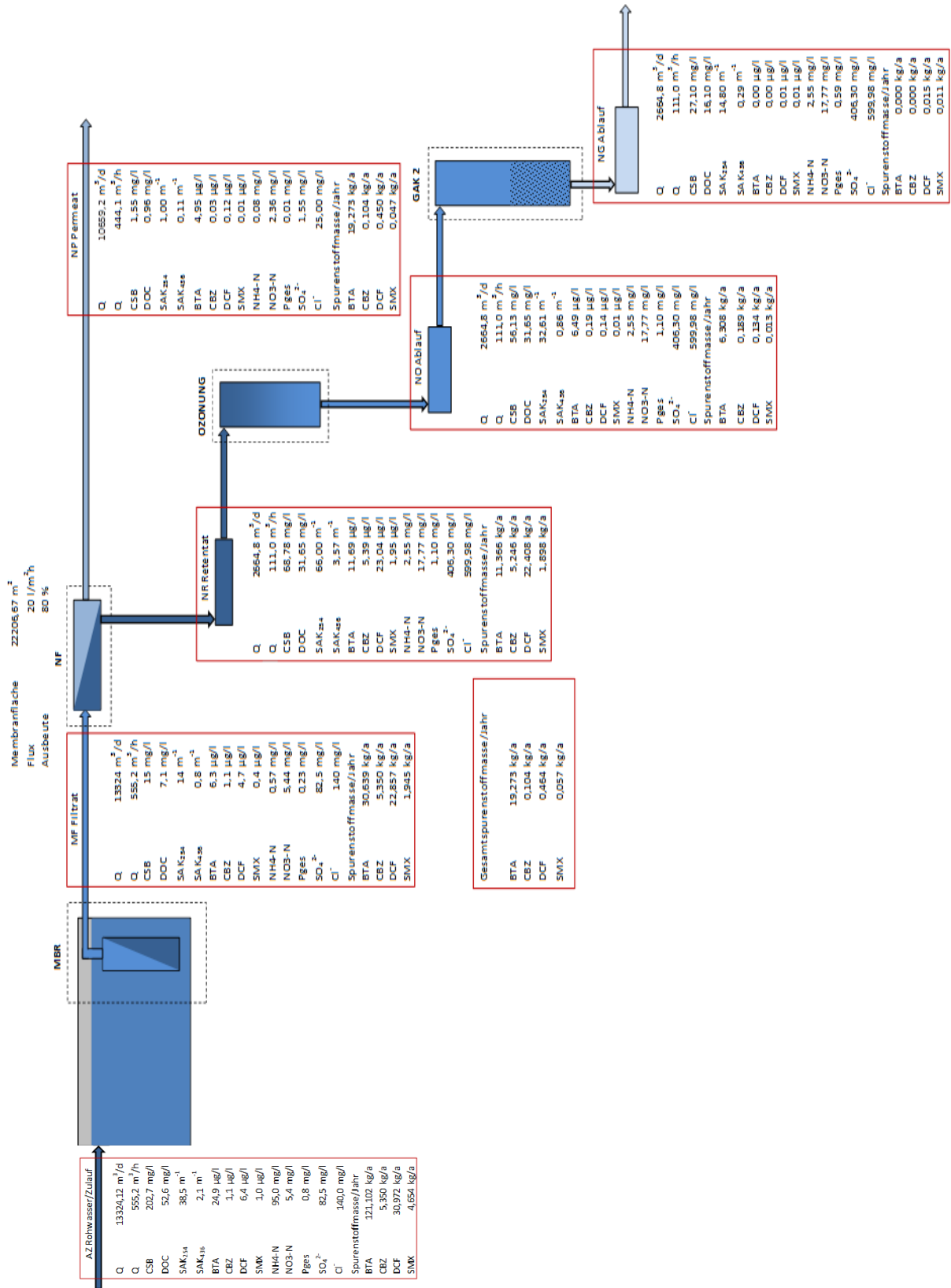


Bild 7-2: Stoffstromfließbild der Verfahrensvariante MBR-NF-O₃-GAK ohne Rückführung (Zulaufdaten GW Nordkanal, 2013)

Bei der Modellierung wurde die zurückgeführte Spurenstofffracht mit dem Zulauf vermischt und die biologische Elimination für die sich daraus ergebende Spurenstofffracht anhand der Zeile „MBR-NF: MBR“ in Tabelle 7-1 berechnet.

Tabelle 7-1: Für Stoffstromberechnungen angesetzte Eliminationen (%)

	Benzotriazol	Carbamazepin	Diclofenac	Sulfamethoxazol
MBR-NF: MBR ¹⁾	74,7	0	26,2	58,2
MBR-NF: NF ²⁾	21,8	97,8	98,1	97,0
MBR-NF: GAK ³⁾	98,3	90	51,7	0
MBR-NF: O ₃ ⁴⁾	45	95	95	75
PAK-MBR ⁵⁾ 10 mg _{PAK} /l	69,3	76,0	66,7	78,3
PAK-MBR ⁵⁾ 20 mg _{PAK} /l	84,5	92,7	88,4	89,2
PAK-MBR ⁵⁾ 30 mg _{PAK} /l	94,5	97,6	95,9	94,2
MBR-GAK ⁶⁾	93,4	90	92,2	21,3

1) Ablauf des MBR bezogen auf den Zulauf

2) Permeat der Nanofiltration bezogen auf den Ablauf des MBR

3) Ablauf des NF-Konzentrat-Aktivkohlefilters bezogen auf den Zulauf des Aktivkohlefilters; Bei MBR-NF-GAK-O₃ ist Zulauf gleich NF-Konzentrat und bei MBR-NF-O₃-GAK ist Zulauf gleich Ablauf der Ozonung.

4) Ablauf der NF-Konzentrat-Ozonung bezogen auf den Zulauf der Ozonung; Bei MBR-NF-GAK-O₃ ist Zulauf gleich Ablauf des Aktivkohlefilters und bei MBR-NF-O₃-GAK ist Zulauf gleich NF-Konzentrat.

5) Ablauf des MBR bezogen auf den Zulauf

6) Ablauf des GAK bezogen auf den Ablauf des MBR

Wie oben erwähnt, wurde die in Bild 7-2 dargestellte Konzentratrückführung mit einer Konzentratbehandlungskette nicht mit eigenen Versuchen untersucht, sondern lediglich basierend auf den Messdaten einzelner Behandlungsstufen modelliert. Dabei wurden bei den Berechnungen eine NF-Ausbeute von 80% und einen Rückführungsfaktor von 25% angesetzt.

Die Konzentratrückführung kann, zumindest für einen Teil der Spurenstoffe, einen stärkeren biologischen Abbau bewirken (MELIN UND RAUTENBACH, 2007, S. 301): Autoren weisen darauf hin, dass "sich durch die Rückführung der Abbaugrad von CSB gegenüber reinem Durchlaufbetrieb um absolut 9 – 17% erhöht" hat. Daraus folgernd kann man einen ähnlichen Effekt im vorliegenden Fall für die betrachteten Spurenstoffe postulieren. Inwieweit dieser

Ansatz jedoch zur Geltung kommen kann, müsste man im Einzelfall durch aufwendige Versuchsreihen verifizieren. In diesem Fall würde man die Konzentratbehandlung nur soweit treiben, bis die Biologie es gerade noch verkraften kann, ohne dass sich eine toxische Wirkung auf den Betrieb nachteilig auswirkt. Also eine Optimierungsaufgabe, die das Maß der Konzentratbehandlung an die technischen und biologischen Grenzen des MBR anpasst.

Als Alternative für die Konzentratrückführung, die ohne experimentell abgesicherten Einfluss auf die Biologie, UF und NF quantitativ nicht näher beschrieben werden kann, wird eine weitestgehende Behandlung auf die Einleitqualität berücksichtigt. Bei dieser Variante ohne Rückführung werden die gewünschten Ablaufwerte ebenfalls eingehalten und die Aufkonzentrierung unerwünschter Stoffe vor der Nanofiltration und somit die negativen Folgen daraus (verstärktes Scaling) ausgeschlossen. Ein weiterer Vorteil beim Verzicht auf die Konzentratrückführung ist eine um den Anteil der Rückführung (25%) geringere hydraulische Belastung der Ultrafiltration und der Nanofiltration.

Die, aufgrund der Versuchsführung unter realen Verhältnissen, also insbesondere schwankenden Zuflüssen, stark variierende hydraulische Verweilzeit im MBR konnte für die Probenahme nicht berücksichtigt werden. Daher war es nicht möglich, Zulauf des MBRs so zu beproben, dass die Eliminationsleistung des MBRs eindeutig bestimmt werden kann, und es wurde auf MBR-Zulaufprobenahmen verzichtet. Stattdessen wurden die in der ersten Phase von MIKROMEM ermittelten Eliminationen als Näherungswerte für die Stoffstromberechnungen verwendet. Damit wurde von den MBR-Ablaufkonzentrationen auf die MBR-Zulaufkonzentrationen zurückgerechnet, um die Gesamtelimination bezogen auf den MBR-Zulauf bestimmen zu können.

Bild 7-3 zeigt die Spurenstoffeliminationen der Verfahren NF-GAK und NF-O₃, jeweils ohne und mit Konzentratrückführung. Hierbei ist zu beachten, dass die farbigen Säulenteile die Elimination auf den MBR-Ablauf beziehen, also die austretenden Spurenstoffmengen aus dem NF-Permeat und dem behandelten Konzentrat auf die eingetragene Spurenstoffmenge in die Nanofiltration bezogen werden, während die Gesamtsäulen die Eliminationen auf den MBR-Zulauf, also NF-Permeat und behandeltes Konzentrat auf unbehandeltes Abwasser beziehen. Die Betrachtung der Stoffströme zeigt, dass die Art der Konzentratbehandlung auf die Elimination von BTA nur einen geringen Einfluss hat. Aufgrund des niedrigen NF-Membranrückhalts gelangt der größte Teil bereits mit dem Permeat ins Gewässer. Um dies zu verhindern, wäre eine zusätzliche Permeatbehandlung mittels Aktivkohlefiltration nötig.

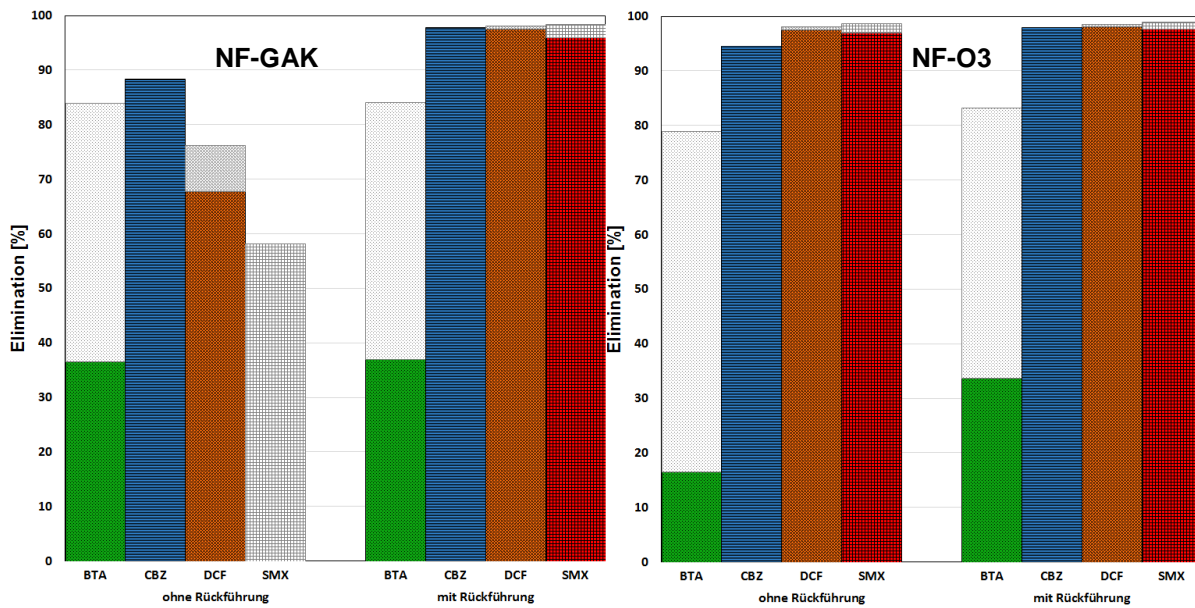


Bild 7-3: Gesamteliminationen der Verfahrenskombinationen mit und ohne Konzentratrückführung bezogen auf Spurenstofffrachten, farbiger Säulenteil bezieht die Elimination auf den MBR-Ablauf und die Gesamtsäule auf den MBR-Zulauf

Die Ozonung kann mit deutlich geringeren O₃-Dosen/geringerem Energiebedarf betrieben werden, da die vorhergehende Aktivkohle weniger Substanzen übrig lässt, die oxidiert werden können. Im Betrieb kann die O₃-Dosierung angepasst werden, wenn die Filterablaufkonzentrationen im Laufe der Zeit ansteigen. Alternativ kann bei mehreren parallel geschalteten Filtern mit einer mittleren Ablaufkonzentration gerechnet werden, wenn bereits weitgehend beladene Filter gleichzeitig mit ganz frischen Filtern betrieben werden vgl. MIKROFLOCK (TP_5, 2012). Dann ist auch eine konstante O₃-Dosierung möglich.

Laut KOMOZON-Endbericht (KREUZINGER et al., 2011) steigt der BSB₅ durch Ozonung bei einer spezifischen Ozonzehrung von 0,6 bis 0,7 mg O₃/mg DOC um 15%. Berechnungen zeigen, dass der Vorteil der zusätzlichen biologischen Elimination bei den untersuchten Spurenstoffen keine nennenswert höhere Frachtelimination bringt. Bereits durch GAK-O₃ erfolgt eine fast vollständige Entfernung der untersuchten Spurenstoffe.

Die in Bild 7-4 analog zu Bild 7-3 dargestellten Gesamteliminationen sind für die Verfahrenskombinationen NF-GAK-O₃ und NF-O₃-GAK sowohl mit als auch ohne Konzentratrückführung identisch, da sich eine zusätzliche biologische Abbaubarkeit nach Ozonung in der Verfahrenskombination NF-O₃-GAK nur auf organische Summenparameter wie CSB oder DOC auswirkt, nicht jedoch auf die Spurenstoffe.

Wie bereits in Kapitel 6.1.3 ausgeführt, konnte in der Konzentratbehandlung durch unterschiedliche Verfahrensführung (NF-GAK-O₃ / NF-O₃-GAK) lediglich für BTA eine signifikante Änderung der Eliminationsleistung beobachtet werden. Da dieser Spurenstoff für

die Konzentratbehandlung aufgrund des niedrigen Membranrückhalts jedoch kaum relevant ist (siehe oben), wurde hier bei der Darstellung der Gesamteliminationsleistungen auf eine Unterscheidung zwischen NF-GAK-O₃ und NF-O₃-GAK verzichtet, die Säulen geben also die Eliminationen beider Verfahrenskombinationen mit und ohne Rückführung an.

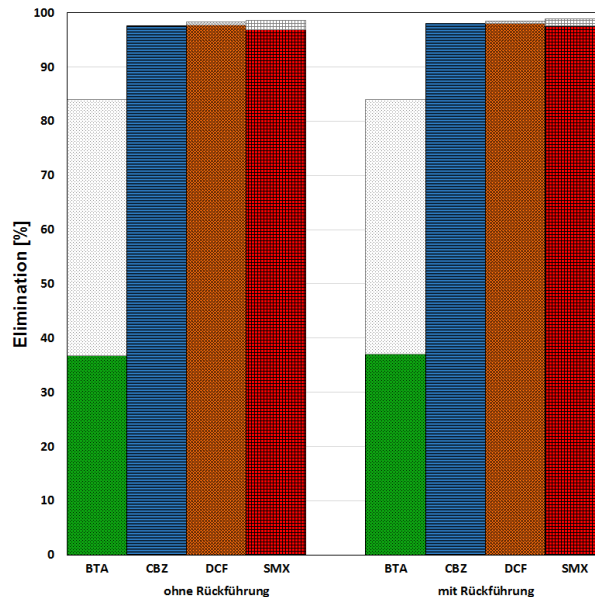


Bild 7-4: Gesamteliminationen der Verfahrenskombinationen NF-GAK-O₃ und NF-O₃-GAK mit und ohne Konzentratrückführung bezogen auf Spurenstofffrachten, farbiger Säulenteil bezieht die Elimination auf den MBR-Ablauf und die Gesamtsäule auf den MBR-Zulauf

7.2 Kosten

Eine Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten der einzelnen Verfahren bei großtechnischem Einsatz erfolgt anhand von Berechnungen am Beispiel des GWK Nordkanal, zum Teil unter Zugrundelegung von Daten aus anderen Quellen (siehe Anhang III und Anhang IV).

Für eine weitergehende Kläranlagenablaufbehandlung mittels Nanofiltration kann die Auslegung und Bemessung auf maximalen Fluss (teuer) oder auf Trockenwetterabfluss (billiger) erfolgen. Bei letzterem ist eine geeignete Regenwetterstrategie nötig. So können die Zulaufschwankungen zur Nanofiltrationsstufe des MBR-NF-Verfahrens entweder durch Pufferbecken ausgeglichen werden oder durch Zu- und Abschalten von Membranmodulen. Das verdünnte Regenwasser kann auch nur im Teilstrom über die Ablaufbehandlung geschickt werden. Bei Spurenstoffen, die nicht über Regenwasser von Straßen oder Gebäuden abgespült werden, bleibt die absolute Fracht bei Regen- oder Trockenwetter annähernd gleich. Es findet nur eine Verdünnung statt.

Vorteile von MBR-NF mit Konzentratbehandlung gegenüber direktem Einsatz der Konzentratbehandlungsverfahren ergeben sich vermutlich nur, wenn das NF-Permeat einer höherwertigen Nutzung zugeführt werden kann.

Bei Betrachtung der Kosten für MBR-NF können mehrere Verfahrenskombinationen betrachtet werden; jeweils mit oder ohne Konzentratrückführung in die Membranbelegung: Bei Rückführung in die Membranbelegung kommt es zu einer Aufkonzentrierung der Substanzen, die von der Nanofiltrationsmembran zurückgehalten werden und in der Belegung nicht abgebaut werden. Bei den untersuchten Spurenstoffen ist dies für Carbamazepin der Fall. Es ist denkbar, dass Spurenstoffe, die nicht oder schlecht biologisch abbaubar sind, bei höheren Konzentrationen eine biologische Elimination erfahren. Wie oben erwähnt und in Tabelle 7-2 noch einmal exemplarisch in Zahlenwerten dargestellt, sind die Eliminationen für Spurenstoffe in der Konzentratbehandlung so hoch, dass eine Aufkonzentration nicht zum Tragen kommt.

Tabelle 7-2: Spurenstoff-Frachten und Eliminationen MBR-NF-O3-GAK ohne Rückführung am Beispiel des GWs Nordkanal (absolut in kg/a)

Parameter	Einheit	Zulauf	Permeat-Ablauf	Konzentrat-Ablauf	Elimination
BTA	kg/a	121,102	19,273	nicht nachweisbar ¹⁾	101,829
CBZ	kg/a	5,350	0,104	nicht nachweisbar ²⁾	5,246
DCF	kg/a	30,972	0,450	0,015	30,507
SMX	kg/a	4,654	0,047	0,011	4,596

1) Nachweisgrenze: 0,05 µg/l 2) Nachweisgrenze: 0,01 µg/l

Sulfat und andere anorganische Salze werden ebenfalls zurückgehalten und konzentrieren sich im MBR-NF-Kreislauf auf. Da bereits ohne Konzentratrückführung starkes Scaling beobachtet wurde, ist hier mit einer deutlichen Zunahme des Scalings zu rechnen. Das Scaling kann verringert werden, indem Kohlendioxid in das Nanofiltrationsfeed gegeben wird und den pH-Wert in den sauren Bereich verschiebt (JOSS et al., 2011). Bei Rückführung des Konzentrats in die belüftete Membranbelegung wird das Kohlendioxid ausgestrippt, wodurch sich der pH-Wert wieder nach oben verschiebt und die Salze ausfallen können. Auch hier wird ein offenes System für die Konzentratbehandlung verhindern, dass eine Aufsatzung und dadurch bedingtes Scaling auf der Membran zu befürchten sind.

Die Stoffstromberechnung zeigt, dass die Spurenstoffmassenströme, die nach der Konzentratbehandlung verbleiben, deutlich geringer sind als diejenigen des Permeatstroms. Daher ist es sinnvoll, auf die Konzentratrückführung zu verzichten und das behandelte Konzentrat direkt einzuleiten (siehe Bild 7-1) Die Rückführung des behandelten Konzentrats in die MBR-Biologie ist auch aus Kostensicht nicht sinnvoll, da die Kosten aufgrund des größeren zu behandelnden Abwasservolumenstroms für alle Verfahrensschritte ansteigen. Bei einer Permeatausbeute von 80% muss 25% mehr Wasser in MBR, NF, O₃, GAK behandelt werden.

Die Kosten der Verfahren MBR-GAK und MBR-NF mit Konzentratbehandlung sind in der Tabelle 7-3 dargestellt.

Tabelle 7-3: Verfahrenskosten für MBR-GAK und MBR-NF mit Konzentratbehandlung

Verfahren	Einheit	MBR-GAK	MBR-NF-GAK-O ₃ / -O ₃ -GAK
NF-Kosten	€/m ³	nicht relevant	0,281
Davon Kapitalkosten	€/m ³	nicht relevant	0,121
Davon Betriebskosten	€/m ³	nicht relevant	0,16
Ozonungskosten	€/m ³	nicht relevant	0,048
GAK-Kosten	€/m ³	0,086	0,034
Davon Kapitalkosten	€/m ³	0,026	0,007
Davon Betriebskosten	€/m ³	0,060	0,027
Gesamtkosten	€/m ³	0,086	0,363
Hauptkostenposition	-	Aktivkohle	NF

Gegenüber der direkten Ablaufbehandlung mit Aktivkohleadsorption und Ozonung bietet die Nanofiltration den Vorteil, dass der Ablauf eine konstant hohe Qualität aufweist. Hingegen sind bei der Aktivkohleadsorption im Anschluss an den MBR (MBR-GAK) stärkere Schwankungen in der Eliminationsleistung zu beobachten.

Eine bessere Ausnutzung der Aktivkohle bei NF-Konzentratbehandlung durch höhere Beladung ließ sich nur für einzelne und nicht für alle Spurenstoffe nachweisen. Im Vergleich mit MBR-GAK muss jedoch nur ein deutlich geringerer Volumenstrom behandelt werden (ca.

20%). Die Kosten für die Aktivkohle betragen in einer beispielhaften Berechnung für das GWK Nordkanal (siehe Anhang III) daher nur etwa 35% der Kosten bei Einsatz eines MBR-GAK. Eine Einsparung an Energiekosten für die Ozonerzeugung ist bei der Konzentratkonzonung im Vergleich zur direkten Kläranlagenablaufkonzonung nicht zu erwarten, da der höhere DOC eine größere Ozonmenge erfordert. Bei den in Bild 7-5 zu sehenden Kosten wurden die Abwassermengen des GWK Nordkanal in Kaarst aus dem Jahr 2013 zugrunde gelegt. Bei der Konzentratbehandlung mit Ozonung und Aktivkohlefiltration wurde nicht zwischen der Reihenfolge der Verfahren unterschieden.

Bei MBR-GAK wurden betriebliche Vorteile durch entfallende Filtrerrückspülungen erwartet. Dies wurde durch die durchgeführten Versuche bestätigt. Allerdings sind die finanziellen Vorteile als gering zu bewerten, wie eine Berechnung am Beispiel des sehr feststoffreichen Nachklärungsablaufs der KA Düren zeigt. Eine „deutliche“ Reduzierung der Betriebskosten kann nicht erzielt werden, da die Betriebskosten zum größten Teil durch den Aktivkohleverbrauch bestimmt werden.

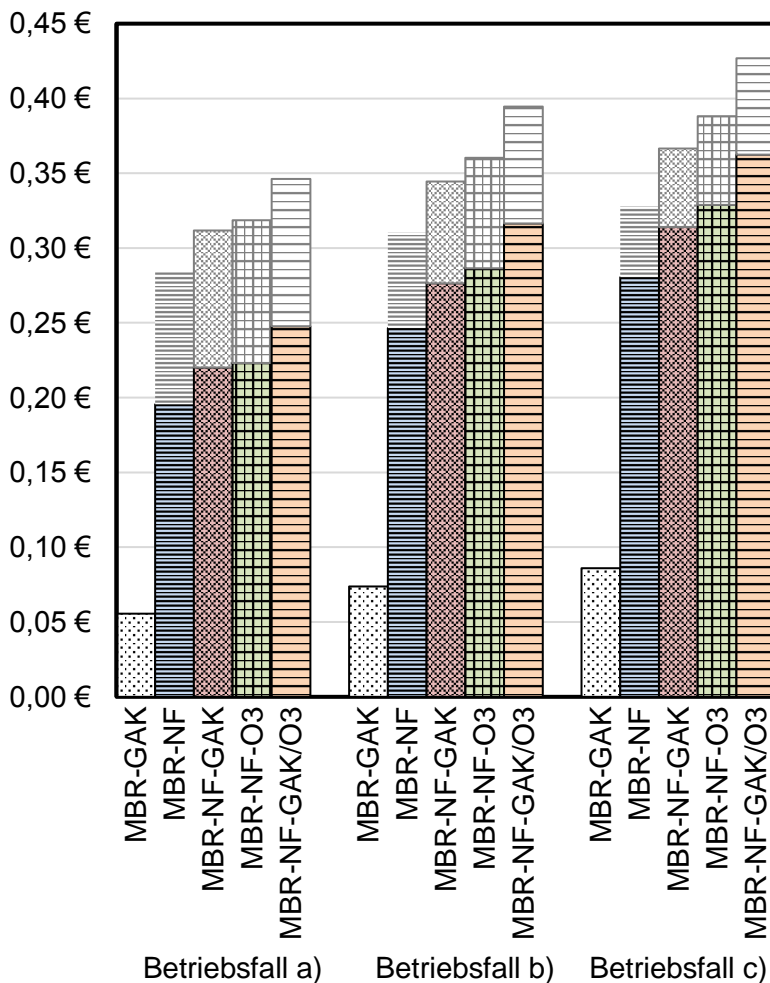


Bild 7-5: Verfahrenskosten/m³ für die MBR-Ablaufbehandlung am Beispiel des GWK Nordkanal Kaarst, farbiger Säulenteil nennt die Kosten ohne Konzentratrückführung und die Gesamtsäule die Kosten mit Konzentratrückführung

Betriebsfall a) Bezogen auf 85% der 2013 angefallenen Abwassermenge des GWK Nordkanal

Betriebsfall b) Bezogen auf die in 2013 angefallene Abwassermenge des GWK Nordkanal

Betriebsfall c) Bezogen auf 137% der 2013 angefallenen Abwassermenge des GWK Nordkanal

7.2.1 Sensitivitätsanalyse

Wie bereits in Tabelle 7-3 aufgezeigt, ist beim MBR-GAK-Verfahren die Hauptkostenstelle die benötigte Aktivkohle. Daher soll hier das Hauptaugenmerk auf die Kostenveränderung bei veränderten Aktivkohlepreisen und längerer Standzeit des GAK gelegt werden.

Tabelle 7-4 zeigt die Verfahrenskosten bei längerer Standzeit, Tabelle 7-5 zeigt die Verfahrenskosten bei veränderten Aktivkohlepreisen. Außerdem wird jeweils die prozentuale Parameterveränderung bezogen auf das Basisbeispiel angegeben. An ihr kann gut abgelesen werden, wie stark das Verfahren verändert werden müsste um die Kostenveränderungen zu realisieren (vgl. INVIDIA, S. (2015)).

Tabelle 7-4: MBR-GAK-Verfahren, Variation der Standzeit

	Standzeit		
	[BV]		
Parameterwert	14.300	20.000	25.000
Bezogen auf Ausgangsbeispiel [%]	100	140	175
Spezifische Kosten [€/m ³]	0,086	0,074	0,069
Änderung [%]	0	-14	-19,8

Tabelle 7-5: MBR-GAK-Verfahren, Variation des Aktivkohlepreises

	Aktivkohlepreis		
	[€/kg]		
Parameterwert	1,1	0,85	0,65
Bezogen auf Ausgangsbeispiel [%]	100	77,3	59,1
Spezifische Kosten [€/m ³]	0,086	0,078	0,071
Änderung [%]	0	-9,3	-17,4

Es ist zu sehen, dass Veränderungen des Aktivkohlepreises die Verfahrenskosten etwas stärker beeinflussen als die Standzeiten des Aktivkohlefilters. Dies bedeutet in der Praxis, dass bei der Auswahl geeigneter Aktivkohlen primär auf den Preis der Aktivkohle geachtet werden sollte. Geringfügige Einbußen im Adsorptionsverhalten – aus welchem sich die Standzeit ja ableiten lässt – können bei möglichen Preisersparnissen in Kauf genommen werden, da hierdurch insgesamt geringere Verfahrenskosten zu erwarten sind.

Allerdings muss dabei erwähnt werden, dass sich die Verfahrenskosten in den angestellten Betrachtungen zur Standzeitvariation diskret verändern. Dies kommt durch die Berechnung jährlicher Kosten zustande, bei welchen die Standzeitvariation nur dann eine Veränderung der Verfahrenskosten ergibt, wenn sich hierdurch die jährlich durchzuführenden Filterwechsel verändern. Für das Nanofiltrationsverfahren mit Konzentratbehandlung wird in Tabelle 7-3 festgestellt, dass die Nanofiltration die Hauptkostenposition ausmacht. Als Hauptkostenverursacher werden bei den Betriebskosten die Energiekosten identifiziert, was eine Betrachtung der Verfahrenskosten bei veränderten Energiepreisen interessant macht.

Außerdem wird noch eine Variation des Permeatflusses betrachtet, da dieser zum einen von den ursprünglichen 20 l/m²h ausgehend im Laufe der Versuche stark abgenommen hat und zum anderen der Einfluss der Membrankosten auf die Gesamtverfahrenskosten näher betrachtet werden soll. Die Auswirkungen der verschiedenen Verfahrensvariationen sind in Tabelle 7-6 und Tabelle 7-7 aufgeführt, welche analog zu Tabelle 7-4 und Tabelle 7-5 aufgebaut sind.

Tabelle 7-6: MBR-NF-Verfahren, Variation des Energiepreises

	Energiepreis [€/kWh]		
	Parameterwert	0,1532	0,1
Bezogen auf Ausgangsbeispiel [%]	100	65,3	39,2
Spezifische Kosten [€/m ³]	0,281	0,255	0,235
Änderung [%]	0	-9,3	-16,4

Tabelle 7-7: MBR-NF-Verfahren, Variation des Permeatflusses

	Permeatfluss [l/m ² h]		
	Parameterwert	20	25
Bezogen auf Ausgangsbeispiel [%]	100	125	150
Spezifische Kosten [€/m ³]	0,281	0,224	0,216
Änderung [%]	0	-20,3	-23,1

Man sieht, dass der erreichbare Permeatfluss recht gute Einsparmöglichkeiten für das Verfahren bietet. Zwar sind die Membranelemente nicht die Haupt-Kostenverursacher, doch muss für die Gesamtverfahrenskosten berücksichtigt werden, dass mit verändertem Permeatfluss neben der Anzahl der benötigten Membranelemente auch die für diese benötigte Bau- und Maschinentechnik steigt, was im Endeffekt zu einer durchaus relevanten Kostenabhängigkeit vom Permeatfluss führt. Der Energiepreis ist, wie erwartet, der wichtigste Kostenparameter, wenn es um NF-Behandlung geht. Berücksichtigt man die regional und zeitlich stark variierenden Preise für Industriestrom, so bedeutet dies, dass bei

der Nanofiltration keine allzu genauen Angaben für die spezifischen Behandlungskosten gemacht werden können, solange die standort- und zeitabhängige Parameter in hohem Maße schwanken können.

7.3 Praxistauglichkeit

In der vorliegenden Studie konnte eine Verbesserung des BPA-Abbaus im Pilotmaßstab nicht gezeigt werden. Insbesondere die Anwendbarkeit spezifischer Mikroorganismenstämmen für die gesteigerte Elimination einer größeren Anzahl von Spurenstoffen ist zu untersuchen. Für Stoffe wie Diclofenac oder TCPD könnte der Einsatz von Organismen, die eine reduktive Dehalogenierung durchführen, getestet werden. Generell erscheint die Bioaugmentation aufgrund der Substratlimitierung bei Spurensstoffen technisch als schwierig durchführbar. Zur Bioaugmentation gibt es noch Forschungsbedarf. Insbesondere die Anwendbarkeit spezifischer Mikroorganismenstämmen für die gesteigerte Elimination mehrerer Spurenstoffe ist zu untersuchen. Mögliche Kandidaten dafür wären Organismen zur reduktiven Dehalogenierung, z.B. von DCF und TCPD.

Bei MBR-NF mit Konzentratrückführung ohne hinreichende Konzentratbehandlung kann Scaling zu Störungen im Anlagenbetrieb führen. Hier ist eine pH-Überwachung und gegebenenfalls pH-Einstellung vorzusehen. Neben der Verblockung der Nanofiltrationsmembran kann es auch in der nachfolgenden Konzentratbehandlung zu Ausfällungen und Ablagerungen kommen. Dies wurde in den Versuchen schon bei geringen pH-Wertverschiebungen in der Ozonung beobachtet. Aufgrund der guten Qualität des MBR-Ablaufs waren keine sonstigen Probleme festzustellen.

Da eine Konzentratbehandlung nötig wird, die den konventionellen Verfahren zur Kläranlagenablaufbehandlung entsprechen, lohnt sich die NF nur, wenn das Permeat einer höherwertigen Nutzung, z.B. als Brauchwasser, zugeführt werden soll. Für die direkte Einleitung in Oberflächengewässer empfiehlt sich dagegen die Vollstrombehandlung mit Oxidation und/oder Adsorption. Dann wird auch vermieden, dass, wie bei BTA, große Spurenstofffrachten von Substanzen mit geringem Membranrückhalt mit dem Permeat ins Gewässer gelangen.

MBR-GAK erwies sich als ein sehr robustes Verfahren. Die Feststoffe, welche gelegentliche Filtrerrückspülungen notwendig machten, entstanden aufgrund des Versuchsaufbaus mit einem offenen Vorlagebehälter für die Beschickung des Aktivkohlefilters und stammten von einem Biofilm, der sich in der Zulaufschlauchleitung gebildet hatte. Bei direkter Beschickung des Aktivkohlefilters mit MBR-Ablauf sind weniger Filtrerrückspülungen zu erwarten. Da der Aktivkohlefilter nicht für den Rückhalt von Feststoffen ausgelegt werden muss, können feinere Korngrößen verwendet werden, welche Vorteile hinsichtlich der Adsorptionskapazität bieten.

8 Fazit und Zusammenfassung

Wenn eine Verwendung des gereinigten Abwassers beabsichtigt wird, ist die Nanofiltration ein Verfahren, das hohe Spurenstoffelimination für die meisten Spurenstoffe gewährleistet.

Bei der Behandlung des Nanofiltrationskonzentrats wird die Verfahrenskombination Ozonung mit darauf folgender Aktivkohlefiltration ohne Konzentratrückführung in die Biologie des MBR empfohlen. Der Vorteil der höheren Spurenstoffeliminationen durch eine Konzentratrückführung wird durch den Nachteil der sich aufkonzentrierenden Salzfrachten und des zusätzlich zu behandelnden Abwasservolumenstroms wieder ausgeglichen. Einerseits sinkt aufgrund von Scaling die Betriebsstabilität und andererseits erhöhen sich die Investitions- und Betriebskosten.

Das PAK-MBR-Verfahren und das MBR-GAK-Verfahren bieten eine Möglichkeit vorhandene MBR-Kläranlagen für die Spurenstoffelimination zu ertüchtigen. Die Verbesserung einer konventionellen Kläranlage zum MBR-GAK bietet sich vor allem bei Anlagen mit vorhandener Flockungsfiltration an, eine Zudosierung von PAK ist bei jeder MBR-Anlage möglich. Bei MBR-GAK muss aufgrund der Eliminationsänderung im Laufe der Filterlaufzeit darauf geachtet werden, dass entweder mindestens zwei Aktivkohlefilter in Reihe geschaltet werden oder, wie in MIKROFLOCK (TP_5, 2012) beschrieben, mehrere Filter parallel. Beides soll sicherstellen, dass einerseits die Adsorptionskapazität der Aktivkohle möglichst gut genutzt wird und andererseits die Ablaufkonzentrationen zum Ende der Filterstandzeit nicht zu hoch werden. Diese Problematik ist bei PAK-MBR nicht gegeben, da kontinuierlich frische Aktivkohle ins System eingebracht wird.

Besonders hervorgehoben werden muss, dass der Ablauf von MBR-Kläranlagen für weitergehende Behandlungen bestens geeignet ist. Sowohl für eine Ozonung also auch eine Aktivkohlefiltration bietet das Mikro- bzw. Ultrafiltrationspermeat beste Ausgangsbedingungen. Bei Problemen mit Phosphat würde sich für die Nanofiltration eine Fällung im Konzentrat anbieten. Auch die im Projekt MIKROLIGHT (TP_8_PHASE_2, 2014) untersuchten Verfahren mit UV-Oxidation können effizienter genutzt werden, da die Transmission von MBR-Ablauf deutlich höher ist, als die von konventionellem Kläranlagenablauf. Weitere Vorteile von Verfahren, die einen Membranreinigungsschritt beinhalten, sind der Rückhalt von Mikroplastik sowie von Bakterien und zu großen Teilen auch Viren. Letzteres führt zu einer Hygienisierung des einzuleitenden Abwassers.

Fazit MBR-NF:

Die hohen Abbau- bzw. Eliminationsleistungen sowie fast vom Zulauf unabhängige, sichere Ablaufqualitäten bei der weitergehenden Behandlung des Kläranlagenablaufs durch Verfahren mit Nanofiltration wird durch hohe spezifische Behandlungskosten erkauft, die in erster Linie auf die Behandlungskosten von den anfallenden Konzentraten zurückzuführen sind. Solange die hohe Ablaufqualität der NF nicht zur geldwerten Wiedernutzung kommt, und/oder solange die Konzentratbehandlungskosten so hoch liegen, wird das NF-Verfahren aus rein wirtschaftlichen Gesichtspunkten kaum eine große Chance haben, sich gegenüber Aktivkohle oder Ozon durchsetzen zu können. Zukünftige F+E Vorhaben auf Demonstrationsebene sollten daher in erster Linie auf die Konzentratbehandlung, auch in Kombination mit anderen adsorbierenden oder oxidierenden Verfahren wie z.B. Aktivkohle oder Ozon, fokussieren, um die Wirtschaftlichkeitsvorteile dieser Verfahren mit den Stärken der Nanofiltration sinnvoll zu kombinieren.

Fazit PAK-MBR: (Prozessoptimierung MBR):

Die Untersuchungen am MBR in Xanten haben gezeigt, dass die besten Ergebnisse hinsichtlich Spurenstoffelimination bei hohen HRT und hohen Schlammaltern erreicht werden können. Mit dem Verfahren kann jedoch auch bei optimiertem Betrieb keine weitgehende Spurenstoffelimination erfolgen.

Bei Ergänzung des MBRs um eine simultane PAK-Dosierung kann die Spurenstoffelimination deutlich erhöht werden. Unter Einsatz von $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ konnten nahezu alle untersuchten Spurenstoffe zu mindestens 80% eliminiert werden; die Ausnahme bildete TCPP, für das die Elimination in dieser Höhe erst bei Zudosierung von $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ gelang.

Um aufzuzeigen, ob der simultane Einsatz von PAK vor allem in bestehenden MBR-Anlagen trotz der vergleichsweise hohen Dosierkonzentrationen eine sinnvolle Alternative zu nachgeschalteten Verfahren der Spurenstoffelimination darstellen kann, sollten in weiteren Untersuchungen vor allem betriebliche und ökonomische Aspekte im Fokus der Betrachtungen stehen (Standzeiten der Membranen, Auswirkungen von PAK auf die Schlammbehandlung, Ermittlung der Betriebskosten und möglichen -einsparungen).

Fazit MBR-GAK:

Das Verfahren MBR-GAK hat sich für die betrachteten Spurenstoffe als effizientestes Eliminationsverfahren herausgestellt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass BTA, welches durch Nanofiltration kaum zurückgehalten wird, im MBR-GAK-Verfahren zum Großteil adsorptiv eliminiert wird. Jedoch wird auch ersichtlich, dass schlecht zu adsorbierende Stoffe, wie beispielsweise SMX, über die Standzeit des Aktivkohleadsorbers aufgrund konkurrierender Adsorption wieder desorbieren können und zu stark verkürzten

Adsorberstandzeiten und damit einhergehend zu hohen Verfahrenskosten führen können. Bemerkenswert ist außerdem, dass durch die Vorbehandlung im MBR das Rückspülintervall des nachgeschalteten Adsorbers von einem auf 14 Tage erhöht werden konnte.

Fazit Bioaugmentation:

Die Bioaugmentation von MBR mit Spezialorganismen führte im Pilotversuch nicht zu einer messbaren Verbesserung des BPA-Abbaus. In Anbetracht der niedrigen Konzentrationen der Zielsubstanzen und der Konkurrenz zu anderen Organismen ist der Einsatz der Bioaugmentation schwierig. Zur Bioaugmentation gibt es noch weiteren Forschungsbedarf (HAI et al. 2013). Insbesondere die Anwendbarkeit spezifischer Mikroorganismenstämme für die gesteigerte Elimination einer größeren Anzahl von Spurenstoffen ist zu untersuchen. Für Stoffe wie Diclofenac oder TCPD könnte der Einsatz von Organismen, die eine reduktive Dehalogenierung durchführen, getestet werden. Generell erscheint die Bioaugmentation aufgrund der Substratlimitierung bei Spurensubstanzen als schwierig technisch durchführbar.

Eine Bewertung der einzelnen Verfahren bezüglich ihrer Eliminationsleistung ist in Tabelle 8-1 dargestellt.

Tabelle 8-1: Erreichbare Eliminationen der untersuchten Verfahren

	BTA	CBZ	DCF	SMX	Metroprolol	TCPP
MBR-NF: MBR ¹⁾	60–80%	< 30%	< 30%	30–60%	n.v.	n.v.
MBR-NF: NF ²⁾	< 30%	> 90%	> 90%	> 90%	n.v.	n.v.
MBR-NF: GAK ³⁾	> 90%	> 90%	30–60%	< 30%	n.v.	n.v.
MBR-NF: O ₃ ⁴⁾	30–60%	> 90%	> 90%	60–80%	n.v.	n.v.
PAK-MBR ⁵⁾ 10 mg _{PAK} /l	60–80%	60–80%	60–80%	60–80%	80–90%	30–60%
PAK-MBR ⁵⁾ 20 mg _{PAK} /l	80–90%	> 90%	80–90%	80–90%	> 90%	30–60%
PAK-MBR ⁵⁾ 30 mg _{PAK} /l	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%	80–90%
MBR-GAK ⁶⁾	> 90%	> 90%	> 90%	< 30%	n.v.	n.v.

1)Ablauf des MBR bezogen auf den Zulauf

2)Permeat der Nanofiltration bezogen auf den Ablauf des MBR

3)Ablauf des NF-Konzentrat-Aktivkohlefilters bezogen auf den Zulauf des Aktivkohlefilters; Bei MBR-NF-GAK-O3 ist Zulauf gleich NF-Konzentrat und bei MBR-NF-O3-GAK ist Zulauf gleich Ablauf der Ozonung.

4)Ablauf der NF-Konzentrat-Ozonung bezogen auf den Zulauf der Ozonung; Bei MBR-NF-GAK-O3 ist Zulauf gleich Ablauf des Aktivkohlefilters und bei MBR-NF-O3-GAK ist Zulauf gleich NF-Konzentrat.

5)Ablauf des MBR bezogen auf den Zulauf

6) Ablauf des GAK bezogen auf den Ablauf des MBR

n.v.: Wert nicht verfügbar

9 Literaturverzeichnis

ALTURKI, A. A.; TADKAEW, N.; McDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. (2010): Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. *Journal of Membrane Science* 365 (1–2), S. 206-215. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.09.008>.

ASATEKIN, A.; MENNITI, A.; KANG, S.; ELIMELECH, M.; MORGENROTH, E.; MAYES, A. M. (2006): Antifouling nanofiltration membranes for membrane bioreactors from self-assembling graft copolymers. *Journal of Membrane Science* 285 (1–2), S. 81-89. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.042>.

ASIMAKOPOULOS, A. G.; AJIBOLA, A.; KANNAN, K.; THOMAIDIS, N. S. (2013): Occurrence and removal efficiencies of benzotriazoles and benzothiazoles in a wastewater treatment plant in Greece. *Science of the Total Environment* 452-453, S. 163-171. DOI: [doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.041](http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.041).

BAFU (2009) Ozonung von gereinigtem Abwasser Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf.

BENSTÖM, F. (2014): AdOx Köln: Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination, Vortrag auf dem Kleinen Institutstreffen vom 02.02.-04.02.2014 in Aachen.

BERNHARD, M.; MÜLLER, J.; KNEPPER, T. P. (2006): Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research* 40 (18), S. 3419-3428. DOI: [10.1016/j.watres.2006.07.011](http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.011).

BEROS, M.; VENTRESQUE, C.; BABLON, G.; TANGHE, N.; CHAGNEAU, G. (2001): Betriebserfahrung mit einer NF-Großanlage zur Trinkwasseraufbereitung. In: *Proceedings 4. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik. Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung*, Aachen, 11. - 12.09.2001, S. 1-24.

BMU, BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ, BAU UND REAKTORSICHERHEIT Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373). URL: https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv_2016/BJNR137310016.html

BOON, N.; GORIS, J.; DE VOS, P.; VERSTRAETE, W.; TOP, E.M. (2000) Bioaugmentation of Activated Sludge by an Indigenous 3-Chloroaniline-Degrading *Comamonas testosteroni* Strain, *l2gfp*. *Applied and environmental microbiology*, July 2000, Vol. 66, No. 7 p. 2906–2913.

CAMPAGNA, M.; ÇAKMAKCI, M.; BÜŞRA YAMAN, F.; ÖZKAYA, B. (2013): Molecular weight distribution of a full-scale landfill leachate treatment by membrane bioreactor and nanofiltration membrane. *Waste Management* 33 (4), S. 866-870. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.12.010>.

CARBALLA, M.; FINK, G.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; TERNES, T. (2008): DETERMINATION OF THE SOLID-WATER DISTRIBUTION COEFFICIENT (K_d) FOR PHARMACEUTICALS, ESTROGENS AND MUSK FRAGRANCES IN DIGESTED SLUDGE. *WATER RESEARCH* 42 (2008), S. 287 – 295. DOI: [10.1016/J.WATRES.2007.07.012](http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.012)

CARTAGENA, P.; EL KADDOURI, M.; CASES, V.; TRAPOTE, A.; PRATS, D. (2013): Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by

combined MBR–NF/RO treatment. *Separation and Purification Technology* 110 (0), S. 132-143. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.024>.

CHEN, M.; FAN, R.; ZOU, W.; ZHOU, H.; TAN, Z.; LI, X. (2016) Bioaugmentation for treatment of full-scale diethylene glycolmonobutyl ether (DGBE) wastewater by *Serratia* sp. BDG-2. *Journal of Hazardous Materials* 309 (2016) 20–26.

CHENXI, W.; SPONGBERG, A. L.; WITTER, J. D. (2008): DETERMINATION OF THE PERSISTENCE OF PHARMACEUTICALS IN BIOSOLIDS USING LIQUID-CHROMATOGRAPHY TANDEM MASS SPECTROMETRY. *CHEMOSPHERE* 73, S. 511–518. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.06.026.

CHOI, J.-H.; LEE, S. H.; FUKUSHI, K.; YAMAMOTO, K. (2007): Comparison of sludge characteristics and PCR–DGGE based microbial diversity of nanofiltration and microfiltration membrane bioreactors. *Chemosphere* 67 (8), S. 1543-1550. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.004>.

CLARA, M.; KREUZINGER, N.; STRENN, B.; GANS, O.; KROISS, H. (2005): The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research* 39 (1), S. 97-106. DOI: 10.1016/j.watres.2004.08.036.

CLARA, M.; WINDHOFER, A.; WEILGONY, P.; GANS, O.; DENNER, M.; CHOVANEC, A.; ZESSNER, M. (2012): Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment. *Chemosphere* 87 (2012), S. 1265-1272.

CORVINI P. F. X.; MEESTERS R. J. W.; SCHAEFFER A.; SCHRÖDER H. F.; VINKEN R.; HOLLENDER J. (2004): Degradation of a nonylphenol single isomer by *Sphingomonas* sp. strain TTNP3 leads to a hydroxylation-induced migration product. *Applied and Environmental Microbiology* 70 (11): 6897-6900. DOI: 10.1128/AEM.70.11.6897-6900.2004.

DE GUSSEME, B.; VANHAECKE, L.; VERSTRAETE, W.; BOON, N. (2011): Degradation of acetaminophen by *Delftia tsuruhatensis* and *Pseudomonas aeruginosa* in a membrane bioreactor. *Water Research* 45 (4), S. 1829–1837. DOI: 10.1016/j.watres.2010.11.040.

DE WEVER, H.; WEISS, S.; REEMTSMA, T.; VERECKEN, J.; MÜLLER, J.; KNEPPER, T.; RÖRDEN, O.; GONZALEZ, S.; BARCELO, D.; DOLORES HERNANDO, M. (2007): Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment. *Water Research* 41 (4), S. 935-945. DOI: 10.1016/j.watres.2006.11.013.

DOW (Jahr unbekannt): DOW FILMTEC™ Membranes - DOW FILMTEC NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems - Product Information. Form No. 609-00378-0811.

DUIN, O.; WESSELS, P.; VAN DER ROEST, H.; UIJTERLINDE, C.; SCHOONWILLE, H. (2000): Direct nanofiltration or ultrafiltration of WWTP effluent? *Desalination* 132 (1–3), S. 65-72. DOI: 10.1016/S0011-9164(00)00136-3.

EAWAG/EPFL (2013): Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie (Oekotoxzentrum). Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen.

EILERS, L. H. (2000): Verfahrenskombination von Nanofiltration und Adsorption an Pulverkohle zur kontinuierlichen Abwasserreinigung, Dissertation. RWTH Aachen.

EU (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.

EU (2008): Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EGW, 83/513/EGW, 84/156/EGW, 84/491/EGW und 86/280/EGW sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG.

EU (2013): Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.

FAHLENKAMP, H.; NÖTHER, T.; NOWOTNY, N.; LAUNER, M. (2008): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Phase 3, Abschlussbericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Lehrstuhl Umwelttechnik, Technische Universität Dortmund

FAN, H.; FENG, L.; FENG, L.; ZHANG, L. (2011): A Study on the Removal of Carbamazepine and Nitrobenzene in an Enhanced Membrane Bioreactor Process by Adding Powder Activated Carbon. S.

FANG, H. P.; SHI, X.; ZHANG, T. (2006): Effect of activated carbon on fouling of activated sludge filtration. *Desalination* 189 S. 193-199.

FICK, J.; LINDBERG, R.H.; KAJ, L.; BRORSTRÖM-LUNDÉN, E. (2011) Results from the Swedish National Screening Programme 2010, Subreport 3. Pharmaceuticals.

FU, S.; FAN, H.; LIU, S.; LIU, Y.; LIU, Z. (2009). A bioaugmentation failure caused by phage infection and weak biofilm formation ability. *J. Environ. Sci.* 21, 1153–1161. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62396-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62396-7).

FUJIOKA, T.; KHAN, S. J.; McDONALD, J. A.; NGHIEM, L. D. (2014): Nanofiltration of trace organic chemicals: A comparison between ceramic and polymeric membranes. *Separation and Purification Technology* 136 (0), S. 258-264. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.039>.

GAO, P.; WIE, X.; GU, C.; WU, X.; XUE, G.; SHI, W.; SUN, W. (2015) Isolation and Characterization of an Erythromycin-Degrading Strain and Application for Bioaugmentation in a Biological Aerated Filter. *Water Air Soil Pollut* (2015) 226: 190. DOI 10.1007/s11270-015-2449-8.

GALLENKEMPER, M. (2005): Verhalten endokrin wirksamer Substanzen bei der Nanofiltration von wässrigen Medien. Dissertation, RWTH Aachen.

GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; MCARDELL, C.S.; ALDER, A.C.; GIGER, W.; THEIß, N.; LÖFFLER, D.; TERNES, T.A.: Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge. *Journal of Chromatography A*, 1085 (2005), S. 179–189. DOI:10.1016/j.chroma.2005.05.051.

GRÜNE LIGA e.V. (2009): Steckbrief Wasserrahmenrichtlinie. URL: http://www.wrrl-info.de/docs/tafel_neu12_web.pdf

HAI, F. I.; NGHIEM, L. D.; KHAN, S. J.; PRICE, W. E.; YAMAMOTO, K. (2013): Wastewater reuse: removal of emerging trace organic contaminants (TroC). In: Faisal I. Hai, Kazuo Yamamoto, Chung-Hak Lee *Membrane Biological Reactors: Theory, Modeling, Design, Management and Applications to Wastewater Reuse* IWA Publishing, ISBN13: 9781780400655.

HERRERO, M.; STUCKEY, D. C. (2015) Bioaugmentation and its application in wastewater treatment: A review. *Chemosphere* 140 (2015) 119–128 DOI 10.1016/j.chemosphere.2014.10.033.

HINTZSCHE, C. (2013): Vergleich der Elimination organischer Spurenstoffe durch Nanofiltration und Aktivkohlefiltration zur Behandlung von Kläranlagenablauf eines großtechnischen Membranbioreaktors.

HÖRSING, M.; LEDIN, A.; GRABIC, R.; FICK, J.; TYSKLIND, M.; JANSEN, J. L. C.; ANDERSEN, H. R. (2011): Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research* 45 (15), S. 4470-4482. DOI: 10.1016/j.watres.2011.05.033.

INVIDIA, S. (2015): Entfernung organischer Spurenstoffe aus dem Ablauf eines Membranbioreaktors mittels Nanofiltration, Ozonung und Aktivkohleadsorption.

IVASHECHKIN, P. (2006): Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalen Abwasser. Dissertation, RWTH Aachen.

JI, Y. L.; AN, Q. F.; ZHAO, Q.; SUN, W. D.; LEE, K. R.; CHEN, H. L.; GAO, C. J. (2012): Novel composite nanofiltration membranes containing zwitterions with high permeate flux and improved anti-fouling performance. *Journal of Membrane Science* 390–391 S. 243-253. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.11.047>.

JOSS, A.; KELLER, E.; ALDER, A. C.; GÖBEL, A.; MCARDELL, C. S.; TERNES, T.; SIEGRIST, H. (2005): Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39 (14), S. 3139-3152. DOI: 10.1016/j.watres.2005.05.031.

JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; TERNES, T. A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. (2006): Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research* 40 (8), S. 1686-1696. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.014.

JOSS, A.; BAENNINGER, C.; FOA, P.; KOEPKE, S.; KRAUSS, M.; MCARDELL, C. S.; ROTTERMANN, K.; WEI, Y.; ZAPATA, A.; SIEGRIST, H. (2011): Water reuse: >90% water yield in MBR/RO through concentrate recycling and CO₂ addition as scaling control. *Water Research* 45 (18), S. 6141-6151. DOI: 10.1016/j.watres.2011.09.011.

JUDD, S. (2011): *The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*. Elsevier, Amsterdam.

KALUZA, U.; KLINGELHÖFER, P.; TAEGER, K. (1998): Microbial degradation of EDTA in an industrial wastewater treatment plant. *Water Research* 32 (9), S. 2843-2845. DOI: 10.1016/s0043-1354(98)00048-7.

KAPPEL, C.; KEMPERMAN, A. J. B.; TEMMINK, H.; ZWIJNENBURG, A.; RIJNAARTS, H. H. M.; NIJMEIJER, K. (2014): Impacts of NF concentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 453 S. 359-368. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.023>.

KAZNER, C. (2011): *Advanced Wastewater Treatment by Nanofiltration and Activated Carbon for High Quality Water Reuse*. Dissertation, RWTH Aachen.

KIM, J. H.; CHOI, D. C.; YEON, K. M.; KIM, S. R.; LEE, C. H. (2011): Enzyme-Immobilized Nanofiltration Membrane To Mitigate Biofouling Based on Quorum Quenching. *Environmental Science & Technology* 45 (4), S. 1601-1607. DOI: 10.1021/es103483j.

KIM, J. S.; LEE, C. H.; CHUN, H. D. (1998): Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge. *Water Research* 32 (11), S. 3443-3451.

KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. (2007): Elimination of Selected Acidic Pharmaceuticals from Municipal Wastewater by an Activated Sludge System and Membrane Bioreactors. *Environmental Science & Technology* 41 (10), S. 3708-3714. DOI: 10.1021/es061684z.

KNEPPER, T. P.; WERNER, A.; BOGENSCHÜTZ, G. (2005): Determination of synthetic chelating agents in surface and waste water by ion chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1085 (2), S. 240-246. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.06.045.

KOLVENBACH, B. A.; CORVINI, P. F. (2012): The degradation of alkylphenols by *Spingomonas* sp. strain TTNP3 - a review on seven years of research. *New Biotechnology* 30 (1), S. 88-95. doi: 10.1016/j.nbt.2012.07.008.

KREUZINGER, N.; SCHAAR, H.; KNASMÜLLER, S.; FERK, F.; MIŠÍK, M.; SOMMER, R.; SCHÜRHAAGL, R.; GRILLITSCH, B.; ALTMANN, D.; MÖSTL, E.; BARTEL, C. (2011): KomOzon Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser Heranführung an den Stand der Technik TU Wien Projektnummer A601819 http://iwr.tuwien.ac.at/fileadmin/mediapool-wasserguete/Projekte/KomOzon/KomOzon_Endbericht.pdf.

LAY, W. C. L.; LIU, Y.; FANE, A. G. (2010): Impacts of salinity on the performance of high retention membrane bioreactors for water reclamation: A review. *Water Research* 44 (1), S. 21-40. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.026>.

LESAGE, N.; SPERANDIO, M.; CABASSUD, C. (2008): Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (3), S. 303-307. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2007.01.021>.

LI, J.; ZHAO, L.; QIN, L.; TIAN, X.; WANG, A.; ZHOU, Y.; MENG, L.; CHEN, Y. (2016): Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo – Fenton processes. *Chemosphere* 146 S. 442-449. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.069>.

LI, W.; SHI, Y.; GAO, L.; LIU, J.; CAI, Y. (2013): Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. *Science of the Total Environment* 445–446 (2013), S. 306–313. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.050>.

LI, X.; HAI, F. I.; NGHIEM, L. D. (2011): Simultaneous activated carbon adsorption within a membrane bioreactor for an enhanced micropollutant removal. *Bioresource Technology* 102 (9), S. 5319-5324. 10.1016/j.biortech.2010.11.070.

LIU, P.; ZHANG, H.; FENG, Y.; SHEN, C.; YANG, F. (2015): Integrating electrochemical oxidation into forward osmosis process for removal of trace antibiotics in wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 296 S. 248-255. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.048>.

LLORENS-BLANCH, G.; BADIA-FABREGAT, M.; LUCAS, D.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D.; PENNANEN, T.; CAMINAL, G.; BLÁNQUEZ, P. (2015) Degradation of pharmaceuticals from membranebiological reactor sludge with *Trametes versicolor*. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2015, 17, 429.

LÖWENBERG, J.; ZENKER, A.; BAGGENSTOS, M.; KOCH, G.; KAZNER, C.; WINTGENS, T. (2014): Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater

treatment plant effluent: process performance and removal efficiency. *Water Research* 56 S. 26-36.

LUO, W.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; GUO, W.; NGO, H. H.; YAMAMOTO, K.; NGHIEM, L. D. (2014a): High retention membrane bioreactors: Challenges and opportunities. *Bioresource Technology* 167 S. 539-546. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.016>.

LUO, W.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; GUO, W.; NGO, H. H.; YAMAMOTO, K.; NGHIEM, L. D. (2015): Effects of salinity build-up on biomass characteristics and trace organic chemical removal: Implications on the development of high retention membrane bioreactors. *Bioresource Technology* 177 S. 274-281. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.084>.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. (2014b): A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* 473-474 (0), S. 619-641. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.

MADONI, P.; DAVOLI, D.; GUGLIELMI, L. (1999): Response of sOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge. *Water Research* 33 (10), S. 2459-2464. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00455-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00455-2).

Mc LAUGHLIN, H.; FARREL, A.; Quilty, B. (2006) Bioaugmentation of Activated Sludge with Two *Pseudomonas putida* Strains for the Degradation of 4-Chlorophenol. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Volume 41, Issue 5, 2006, 763-777; DOI: 10.1080/10934520600614348.

MELIN, T.; RAUTENBACH, R. (2007): *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3. Aufl. VDI-Buch, Springer-Verlag, Berlin. ISBN 3-540-00071-2.

METZGER, S. (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser. Dissertation, Berlin. Oldenburg Industrieverlag München.

MEYER, H. (1979): Untersuchungen zur weitergehenden Reinigung biologisch gereinigten Abwassers – Die praktische Anwendung der Abwasserfiltration und ihre Bedeutung in der Abwassertechnologie, Dissertation am Institut für Siedlungswasserwirtschaft. RWTH Aachen. In: *Gewässerschutz – Wasser – Abwasser*, Band 35, ISSN: 0342_6068, Hrsg.: Botho Böhnke, Aachen.

MI, Y. F.; ZHAO, Q.; JI, Y. L.; AN, Q. F.; GAO, C. J. (2015): A novel route for surface zwitterionic functionalization of polyamide nanofiltration membranes with improved performance. *Journal of Membrane Science* 490 S. 311-320. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.072>.

MIEHE, U. (2010): Wirksamkeit technischer Barrieren zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen - Kläranlagen und Raumfilter. Dissertation, TU Berlin.

MKULNV NRW, MINISTERIUM FÜR KLIMASCHUTZ, UMWELT, LANDWIRTSCHAFT, NATUR- UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (2015): *Bewirtschaftungsplan 2016-2021 für die nordrhein-westfälischen Anteile von Rhein, Weser, Ems und Maas*. URL: http://www.flussgebiete.nrw.de/img_auth.php/1/14/BWP-NRW_2016-2021_final.pdf

NG, C. A.; SUN, D.; ZHANG, J.; CHUA, H. C.; BING, W.; TAY, S.; FANE, A. G. (2005): Strategies to improve the sustainable operation of membrane bioreactors. In: *Proceedings of the international desalination association conference*, Singapore.

NGHIEM, L. D.; SCHÄFER, A. I.; ELIMELECH, M. (2004): Removal of Natural Hormones by Nanofiltration Membranes: Measurement, Modeling, and Mechanisms. *Environmental Science & Technology* 38 (6), S. 1888-1896. [10.1021/es034952r](https://doi.org/10.1021/es034952r).

NGHIEM, L. D.; HAWKES, S. (2007): Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size. *Separation and Purification Technology* 57 (1), S. 176-184. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.04.002>.

NGUYEN, L.; HAI, F. I.; NGHIEM, L. D.; KANG, J.; PRICE, W. E.; PARK, C.; YAMAMOTO, K. (2014): Enhancement of removal of trace organic contaminants by powdered activated carbon dosing into membrane bioreactors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2), S. 571-578.

NGUYEN, L. N.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. (2013): Coupling granular activated carbon adsorption with membrane bioreactor treatment for trace organic contaminant removal: Breakthrough behaviour of persistent and hydrophilic compounds. *Journal of Environmental Management* 119 S. 173-181. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.01.037>.

NGUYEN, L. N.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. (2011): Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor–granular activated carbon (MBR–GAC) system. *Bioresource Technology* 113 S. 169-173.

NORIT (2008): Datenblatt NRS CARBON GA 0,5-2,5. Dokument-Nummer GA525, S.

PARK, H. D.; CHANG, I. S.; LEE, K. J. (2015): *Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. IWA Publishing, CRC Press, London.

PEHL, B.; BENDT, T.; CLAUSEN, K.; LÜBKEN, M.; WICHERN, M.; BÖRGERS, A.; TÜRK, J. (2014): Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser unter Einsatz reaktiver Pulveraktivkohle aus Trinkwasserwerken. Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV): URL: http://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/170715_Abschlussbericht_end.pdf

QU, Y.; ZHANG, R.; MA, F.; ZHOU, J.; YAN, B. (2011) Bioaugmentation with a novel alkali-tolerant *Pseudomonas* strain for alkaline phenol wastewater treatment in sequencing batch reactor. *World J Microbiol Biotechnol* (2011) 27:1919–1926, DOI 10.1007/s11274-011-0653-2.

QUAN, X.; SHI, H.; LIU, H.; WANG, J.; QIAN, Y. (2004a) Removal of 2,4-dichlorophenol in a conventional activated sludge system through bioaugmentation. *Process Biochemistry* 39 (2004), 1701-1707.

QUAN, X.; SHI, H.; LIU, H.; LV, P.; QIAN, Y. (2004b) Enhancement of 2,4-dichlorophenol degradation in conventional activated sludge systems bioaugmented with mixed special culture. *Water Research* 38 (2004) 245–253.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; VENTURA, F.; BARCELÓ, D. (2008): Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research* 42 (14), S. 3601-3610. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.020>.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. (2009): Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* 43 (2009), S. 831-841.

REIF, R.; SUÁREZ, S.; OMIL, F.; LEMA, J. M. (2008): Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination* 221 S. 511-517. DOI: 10.1016/j.desal.0000.00.000.

REMY, M. J. J. (2012): Low concentration of powdered activated carbon decreases fouling in membrane bioreactors. Dissertation. Wageningen.

RÖHRICHT, M.; KRISAM, J.; WEISE, U.; KRAUS, U. R.; DÜRING, R.-A. (2009): Elimination of Carbamazepine, Diclofenac and Naproxen from Treated Wastewater by Nanofiltration. *CLEAN – Soil, Air, Water* 37 (8), S. 638-641. 10.1002/clen.200900040.

SCHRADER, C.; KRAMPE, J.; KUCH, B.; ROTT, U. (2006): Entfernung von organischen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser durch weitergehende Verfahrenstechnik.

SCHRADER, C. (2007): Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser. Dissertation, Universität Stuttgart. In: *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft* Bd. 190.

ŞEKER, Ş.; BEYENAL, H.; TANYOLAÇ, A. (1995): The effects of biofilm thickness on biofilm density and substrate consumption rate in a differential fluidized bed biofilm reactor (DFBBR). *Journal of Biotechnology* 41 (1), S. 39-47. [http://dx.doi.org/10.1016/0168-1656\(95\)00050-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0168-1656(95)00050-Z).

SERRANO, D.; SUÁREZ, S.; LEMA, J. M.; OMIL, F. (2011): Removal of persistent pharmaceutical micropollutants from sewage by addition of PAC in a sequential membrane bioreactor. *Water Research* 45 (2011), S. 5323-5333.

STASINAKIS, A. S.; THOMAIDIS, N. S.; ARVANITI, O. S.; ASIMAKOPOULOS, A. G.; SAMARAS, V. G.; AJIBOLA, A.; MAMAI, D.; LEKKAS, T. D. (2013): Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Science of The Total Environment* 463-464 S.1067-1075. URL: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.087>

SVOJITKA, J.; KOLVENBACH, B.; BOUJU, H.; YU, L.; YAO, Y.; CORVINI, P.; WINTGENS, T. (2013): Removal of micropollutants from wastewater by suspended and immobilized bacteria in a pilot scale MBR. In: *Proceedings 10. Aachener Tagung Wasser und Membranen, Aachen, Germany, 29-30 October 2013*.

TAHERAN, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y.; ZHANG, T. C.; VALERO, J. R. (2016): Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Science of The Total Environment* 547 S. 60-77. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.139>.

TERNES, T. A.; JANEX-HABIBI, M. L.; KNACKER, T.; KREUZINGER, N.; SIEGRIST, H. (2004): Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. EVK-CT-2000-00047, In: *POSEIDON: Detailed Report related to the overall project duration: 01.01.2001 - 30.06.2004*. URL: http://undine.bafg.de/servlet/is/2888/Final-Report-POSEIDON-Jan_2005.pdf?command=downloadContent&filename=Final-Report-POSEIDON-Jan_2005.pdf.

TERNES, T. A.; HERRMANN, N.; BONERZ, M.; KNACKER, T.; SIEGRIST, H.; JOSS, A. (2004A): A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research* 38, S. 4075-4084. DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.015.

TERNES, T. A.; BONERZ, M.; HERRMANN, N.; LÖFFLER, D.; KELLER, E.; LACIDA, B. B.; ALDER, A. C. (2005): Determination of pharmaceuticals, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC tandem MS and GC/MS. *Journal of Chromatography A* 1067 (1-2), S. 213-223. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.10.096.

TP_5 (2012): Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle (MIKROFLOCK). Förderkennzeichen: IV-7-042 600 001E, Arge "Forschung Spurenstoffe NRW", Teilprojekt 5, Abschlussbericht im Auftrag des MKULNV NRW. URL: http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_MikroFlock.pdf.

TP_6_PHASE_1 (2011): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Schlussbericht Phase 1 der „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“ (Arge). Förderkennzeichen: IV-7-042 600 001F, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). URL: http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Arzneimittelr_Abschlussbericht.pdf.

TP_6_PHASE_2 (2014): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Schlussbericht Phase 2 der „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“ (Arge). Förderkennzeichen: IV-7-042 600 001F, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). URL: http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Arzneimittelr_Abschlussbericht.pdf.

TP_7_PHASE_1 (2012): Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz der Membrantechnik (MIKROMEM). Förderkennzeichen: IV-7-042 600 001G, Arge "Forschung Spurenstoffe NRW", Phase 1 des Teilprojekts 7, Abschlussbericht im Auftrag des MKULNV NRW. URL: http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/MIKROMEM_Abschlussbericht_Phase1.pdf.

TP_8_PHASE_2 (2014): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz von Verfahren mit UV-Behandlung (MIKROLIGHT) -Phase 2“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001H, Vergabenummer 08/0581 URL: https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/Abschlussbericht_TP8_Phase2.pdf.

TP10 (2011): Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon. Schlussbericht „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 10“ (Arge). Förderkennzeichen: IV-7-042 600 001J, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). URL: https://www-online.de/wp-content/uploads/2014/09/Abschlussbericht_Metabolitenbildung.pdf.

UBA (2003): Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der

Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt. Bundesgesundheitsblatt 46 S. 249-251. 10.1007/s00103-002-0576-7.

UBA (2012): Maßnahmen zur Minderung des Eintrags von Humanarzneimitteln und ihrer Rückstände in das Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung. Empfehlung des Umweltbundesamtes vom 30.08.2011 nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit. Bundesgesundheitsblatt 55 S. 143-149. 10.1007/s00103-011-1388-9.

UBA (2014): Liste der nach GOW bewerteten Stoffe, online verfügbar unter: http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe.pdf.

UNIVERSITÄT_DORTMUND (2003): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 1. Universität Dortmund, Fachbereich Chemietechnik, Lehrstuhl Umwelttechnik, Abschlussbericht im Auftrag des MUNLV NRW. URL: http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_Elimination_Teil1.pdf.

VAN DEN BRINK, P.; ZWIJNENBURG, A.; SMITH, G.; TEMMINK, H.; VAN LOOSDRECHT, M. (2009): Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration. *Journal of Membrane Science* 345 (1–2), S. 207-216. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.046>.

VAN DER BRUGGEN, B., EVERAERT, K.; WILMS, D.; VANDECASTEELE, C. (2001): Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science* 193, S. 239–248. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00517-8

VAN GELUWE, S.; DEGRÈVE, J.; VINCKIER, C.; BRAEKEN, L.; CREEMERS, C.; VAN DER BRUGGEN, B. (2012): Kinetic Study and Scaleup of the Oxidation of Nanofiltration Retentates by O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (20), S. 7056-7066. 10.1021/ie202065x.

WANG, G.; FAN, Z.; WU, D.; QIN, L.; ZHANG, G.; GAO, C.; MENG, Q. (2014): Anoxic/aerobic granular active carbon assisted MBR integrated with nanofiltration and reverse osmosis for advanced treatment of municipal landfill leachate. *Desalination* 349 S. 136-144. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.030>.

WANG, J.; LI, K.; WEI, Y.; CHENG, Y.; WEI, D.; LI, M. (2015): Performance and fate of organics in a pilot MBR–NF for treating antibiotic production wastewater with recycling NF concentrate. *Chemosphere* 121 S. 92-100. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.034>.

WANG, R.; ZHENG, P.; DING, A. Q.; ZHANG, M.; GHULAM, A.; YANG, C.; ZHAO, H. P. (2016): Effects of inorganic salts on denitrifying granular sludge: The acute toxicity and working mechanisms. *Bioresource Technology* 204 S. 65-70. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.062>.

WARDEN, A. (1983): Qualitätskriterien für die Beurteilung und Auswahl von Filtermaterialien für die Mehrschichtfiltration. Köln, In: BBR Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau 34. Nr. 1.

- WEISS, S.; REEMTSMA, T. (2008): Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment – A viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters? *Water Research* 42 (14), S. 3837-3847. DOI: 10.1016/j.watres.2008.05.019.
- WEN, D.; ZHANG, J.; XIONG, R.; LIU, R.; CHEN, L. (2013) Bioaugmentation with a pyridine-degrading bacterium in a membrane bioreactor treating pharmaceutical wastewater. *Journal of Environmental Sciences* 2013, 25(11) 2265–2271.
- WETT, M. (2005): Foulingverhalten des Membranbelebungsverfahrens und Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit. *Wasser, Abwasser, Umwelt – Schriftenreihe des Fachgebiets Siedlungswasserwirtschaft der Universität Kassel* S. ISBN 3-89958-160-1.
- WHITE, D. C.; SUTTON, S. D.; RINGELBERG, D. B. (1996): The genus *Sphingomonas*: physiology and ecology. *Current Opinion in Biotechnology* 7 (3), S. :301-306.
- WICK, A.; FINK, G.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T. A. (2009): Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research* 43 (4), S. 1060-1074. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.031.
- WIJEKON, K. C.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; GUO, W.; NGO, H. H.; CATH, T. Y.; NGHIEM, L. D. (2014): A novel membrane distillation–thermophilic bioreactor system: Biological stability and trace organic compound removal. *Bioresource Technology* 159 S. 334-341. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.088>.
- YAN, Q.; GAO, X.; HUANG, L.; GAN, X.-M.; ZHANG, Y.-X.; CHEN, Y.-P.; PENG, X.Y.; GUO, J.-S. (2014): Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model. *Chemosphere* 99 (2014), S. 160–170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.062>.
- YANGALI-QUINTANILLA, V.; MAENG, S. K.; FUJIOKA, T.; KENNEDY, M.; AMY, G. (2010): Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse. *Journal of Membrane Science* 362 (1–2), S. 334-345. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.058.
- YAO, Y.; LU, Z.; ZHU, F.; MIN, H.; BIAN, C. (2013) Successful bioaugmentation of an activated sludge reactor with *Rhodococcus* sp. YYL for efficient tetrahydrofuran degradation. *Journal of Hazardous Materials* 261 (2013) 550– 558. DOI 10.1016/j.jhazmat.2013.08.007.
- YING, Z.; PING, G. (2006): Effect of powdered activated carbon dosage on retarding membrane fouling in MBR. *Separation and Purification Technology* 52 (1), S. 154-160.
- ZHANG, J.; CHANG, V. W. C.; GIANNIS, A.; WANG, J. Y. (2013): Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: A review. *Science of The Total Environment* 445–446 S. 281-298. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.061>.
- ZHAO, J.; LI, Y.; ZHANG, C.; ZENG, Q.; ZHOU, Q. (2008): Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge. *Journal of Hazardous Materials* 155 (1–2), S. 305-311. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.075.
- ZOU, W.; XUE, B.; ZHI, W.; ZHAO, T.; YANG, D.; QIU, Z.; SHEN, Z.; LI, J.; ZHANG, B.; WANG, J. (2016): Effects of antibiotic resistance genes on the performance and stability of different microbial aggregates in a granular sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials* 304 S. 343-351. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.057>.
- ZWICKENPFLUG, B.; BÖHLER, M.; STERKELE, B.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; TRABER, J.; GUJER, W.; BEHL, M.; DORUSCH, F.; HOLLENDER, J.; TERNES, T.; FINK, G. (2010): Einsatz von

Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser.
Abschlussbericht. Eawag. URL:
http://www.eawag.ch/forschung/eng/projects/Projects_Wastewater/strategie_micropol/pak_eawag/Abschlussbericht_MicroPoll_PAK.pdf.

10 Autorenverzeichnis

Autor	bearbeitetes Kapitel (inkl. dazu gehörender Anhang)
Herr (AVT)	1, 2.1, 3.1, 4.3, 5.1,5.5, 6.1,6.5, 7, 8, 9
Hochstrat (FHNW)	2.2, 3.2, 5.3, 6.3, 8, 9
Malms (ISA)	2.3, 3.3, 4.2, 5.2, 5.4, 6.2, 6.4, 7.1, 8, 9
Wintgens (FHNW)	2.2, 3.2, 5.3, 6.3, 8, 9
Yüce (AVT)	1, 2.1, 3.1, 4.1, 4.3, 5.1,5.5, 6.1,6.5, 7, 8, 9
Martí (AVT)	4.1

Anhang I: Analysemethoden

Berücksichtigte Parameter (MBR-NF-Konzentratbehandlung, MBR-GAK)

Parameter	Abkürzung/ chem. Formel	Beschreibung
Benzotriazol	BTA	Korrosionsschutzmittel
Bisphenol A	BPA	Weichmacher
Carbamazepin	CBZ	Antiepileptikum
Diclofenac	DCF	Nichtsteroidales Antirheumatikum
Metoprolol		Betablocker
Sulfamethoxazol	SMX	Antibiotikum
Tris(2-chlorisopropyl)- phosphat	TCCP	Flammschutzmittel
chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	Summenparameter: Maß für alle sich im Wasser befindenden chemisch oxidierbaren Inhaltsstoffe
dissolved organic carbon	DOC	Summenparameter: Maß für den gelösten organisch gebundenen Kohlenstoff
Spektraler Absorptionskoeffizient 254	SAK ₂₅₄	Summenparameter: Maß für die im Wasser gelösten organischen Inhaltsstoffe, die UV-Licht bei einer Wellenlänge von 254 nm absorbieren
Spektraler Absorptionskoeffizient 436	SAK ₄₃₆	Gemessen bei einer Wellenlänge von 436 nm; Maß für die Färbung des Wassers
Ammonium-Stickstoff	NH ₄ ⁺ -N	Maß für Ammoniumgehalt im Wasser
Nitrat-Stickstoff	NO ₃ ⁻ -N	Maß für Nitratgehalt im Wasser
Phosphor (gesamt)	P _{ges}	Maß für Phosphor im Wasser
Sulfat	SO ₄ ²⁻	Maß für Sulfat im Wasser
Chloride	Cl ⁻	Maß für Chloride im Wasser

AVT

Parameter: Pharmaka (Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol) und Korrosionsschutzmittel (Benzotriazol)

Geräte

- Finnigan LXQ Ionenfalle (mit ESI und APCI)
- Finnigan Surveyor Autosampler plus
- Finnigan Surveyor MS pump plus Vacuumpumpe
- Kompressor D-ECO-June-4
- Ecoinert-Stickstoffgenerator, Baureihe ECO ESP-2
- Kältetrockner Drystar Typ DS004

Probenvorbereitung

- Filtration von 1000 ml Probe mit einem $< 1 \mu\text{m}$ Glasfaserfilter
- Einstellen der Probe auf pH 7,5 mit 3,5 mM H_2SO_4
- Zugabe von internem Standard (200 $\mu\text{g/l}$), 20 μl (10 $\text{ng}/\mu\text{l}$) pro 1ml Probevolumen bzw. Standard
- Anschließend Rühren
- Festphasenextraktion (SPE): (Flussrate $\sim 20 \text{ ml/min}$)
- Kartusche: OASIS HLB 200 mg, 6 ml
- Konditionieren der Kartusche (ohne Vakuum): 1 x 2 ml Heptan, 1 x 2 ml Aceton, 3 x 2 ml Methanol, 4 x 2 ml stilles Tafelwasser (pH = 7,5) aus vorzugsweise Glasflaschen
- Trocknen der Kartuschen im Stickstoffstrom für 2 Stunden
- Elution mit 4 x 2 ml Methanol anschließend trocken blasen im Stickstoffstrom
- Lösen des Rückstands in 50 μl Methanol und 450 μl Phosphat-Pufferlösung
- (Phosphat-Pufferlösung: zu einer 20 mM Na_2HPO_4 -Lösung solange 20 mM KH_2PO_4 -Lösung hinzugeben, bis pH = 7,2 erreicht ist)

LC-Bedingungen

- Eluent A Wasser (0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B Methanol (0,1 % Ameisensäure)
- LC-Gradient entsprechend der Einzelmethode angepasst
- Säulentemperatur 30 °C
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Thermo, Hypersil Gold 150 x 2,1 mm, Partikelgröße 5 μ
- Injektionsvolumen 20 μl (oder 10 μl , abhängig von der Substanz)

MS-Bedingungen

- Kapillartemperatur 300 °C
- Ionisierung ESI pos/neg

Quantifizierungsmassen:

Substanz	Ionisierung	Precursor ion [m/z]	Product ion 1 [m/z]	Product ion 2 [m/z]
Carbamazepin	ESI ⁺	237,2	194,2	
Carbamazepin C13N15 (interner Std)	ESI ⁺	239,2	194,2	
Diclofenac	ESI ⁻	294	250	
Diclofenac-d4 (interner Std)	ESI ⁻	298	254	
Sulfamethoxazol	ESI ⁺	254,2	188,2	156,1
Sulfamethoxazol-d4 (interner Std)	ESI ⁺	258,2	192,2	160,2
Benzotriazol	ESI ⁺	120,2		
Benzotriazol-d4 (interner Std)	ESI ⁺	124,2		

Bestimmungsgrenzen:

Substanz	Bestimmungsgrenze [µg/l]
Carbamazepin	0,01
Diclofenac	0,05
Sulfamethoxazol	0,025
Benzotriazol	0,05

ISA

Parameter: Pharmaka (Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol) und Korrosionsschutzmittel (Benzotriazol)

Geräte

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Electron)

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels Oasis HLB-SPE-Kartuschen 60 mg, Waters
- Einengen des Eluats bei 60 °C im Stickstoffstrom
- Rekonditionierung mit 1 ml Methanol/Wasser 50:50

HPLC-Bedingungen

- Eluent A Wasser mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure
- Eluent B Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure
- HPLC-Gradient

	A	B
0 min:	20 %	80 %
12 min:	90 %	10 %
22 min:	90 %	10 %
23 min:	20 %	80 %
30 min	20 %	80 %
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Hypersil Gold aQ 150 x 2.1 5 µm
- Injektionsvolumen 10 µl

MS-Bedingungen

- Ionisierung ESI positiv

Quantifizierungsmassen [M + H]⁺:

Parameter	[M + H] ⁺
Carbamazepin	237,1022
Diclofenac	296,0231
Metoprolol	268,1907
Sulfamethoxazol	254,0594
Benzotriazol	120,0556

Parameter: Phosphororganische Verbindungen (TCPP)

Geräte

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- Thermo Finnigan GCQ und AS 200 Autosampler

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Filtration der Probe
- Anreicherung mit 100 µl internem Standard 1 mg/l D27-TBP-Lsg.
- Trocknung der Festphasen im Stickstoffstrom
- Elution: 3 ml, 3 ml und 2 ml Ethylacetat
- Eindampfen des Ethylacetat-Eluats unter Stickstoff am Thermostaten (max. 40 °C) auf unter 1 ml
- Auffüllen des Rückstands mit Ethylacetat auf 1 ml und Transferierung in ein 0,4 ml-Vial

GC-Bedingungen

- Stationäre Phase Macherey-Nagel Optima 17 MS, 30 m Länge, 0,25 µm FD, 0,4 mm ID
- Injektor Split/Splitless
- Injektortemperatur 260 °C
- Trägergas Helium 40 cm/min.
- Temperaturprogramm 60 °C, 3 min isotherm - 12°C/min bis 200 °C - 5 °C/min bis 250 °C, 5 min isotherm - 10 °C/min bis 300 °C, 10 min isotherm
- Transferlinientemperatur 275 °C

MS-Bedingungen

- Ionenquelle 200 °C
- Ionisierung EI positiv

Diagnostisches Ion:

Parameter	Diagnostisches Ion
TCPP	99+125

Parameter: EDC (Bisphenol A)

Geräte

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Electron)

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels C18-SPE-Kartuschen 500 mg, Baker
- Einengen des Eluats bei 60 °C im Stickstoffstrom
- Rekonditionierung mit 1 ml Methanol/Wasser 50:50

HPLC-Bedingungen

- Eluent A Methanol
- Eluent B Wasser
- HPLC-Gradient A B

0 min:	25 %	75 %
2 min:	25 %	75 %
15 min:	100 %	0 %
20 min:	100 %	0 %
21 min	25 %	75 %
30 min	25 %	75 %
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Hypersil Gold Phenyl 150 x 2.1 5 µm
- Injektionsvolumen 10 µl

MS-Bedingungen

- Ionisierung APCI negativ

Quantifizierungsmassen [M - H]⁻:

Parameter	[M - H] ⁻
Bisphenol A	227,10780

Schlammanalytik

Nach Novellierung der DIN 38414-14 zur Bestimmung von PFC (PFOS und PFOA) in Schlamm 08/2011 konnte diese im Labor noch nicht etabliert werden. Für die Stoffe TCPP

und EDTA ist bislang noch keine Methode bekannt, um die Analyten aus dem belebten Schlamm zu bestimmen.

Zur Untersuchung des belebten Schlammes wurde dieser zunächst durch Zentrifugation aufkonzentriert und gefriergetrocknet. Nach Vermahlen der gefriergetrockneten Probe erfolgte die Extraktion. Als geeignetes Extraktionsmittel für die untersuchten Spurenstoffe wurde innerhalb von Vorversuchen Methanol und Essigsäureethylester mit 1 % Ameisensäure ermittelt und eingesetzt. Nach Extraktion erfolgte eine Anreicherung und Reinigung der Extrakte und die anschließende quantitative Bestimmung analog zu den wässrigen Proben.

FHNW

Parameter: EDC (Bisphenol A)

Probenaufbereitung mittels Festphasenextraktion

500 ml behandeltes Abwasser (Permeat) bzw. 200 ml unbehandeltes Abwasser werden durch eine Kombination aus Membranfilter mit Porengröße 0.45 µm und vorgeschaltetem Glasfaserfilter filtriert. Das Filtrat wird mit Mineralwasser auf 500 ml verdünnt, mit BPA-d16 als internem Standard versetzt und auf pH 7.5 eingestellt. Extraktion der Analyten erfolgt mittels SPE (Oasis HLB-Kartuschen, 200 mg, 6 ml; Waters, Eschborn, Deutschland). Vor Gebrauch werden die Kartuschen konditioniert durch sequentielles Spülen mit 1x2 ml Heptan, 1x2 ml Aceton, 3x2 ml Methanol und 4x2 ml Mineralwasser (ohne Kohlensäure, pH 7.5). Die Probe wird mit einer Flussrate von ca. 15 ml/min durch die Kartusche geleitet; anschließend wird die Kartusche im Stickstoffstrom vollständig getrocknet (1-2 h). Die Analyten werden mit 8 ml Methanol eluiert, anschließend das Lösungsmittel im Stickstoffstrom vollständig abgeblasen und der verbleibende Rückstand mit 1 ml Acetonitril wieder in Lösung genommen.

Ein Aliquot von 85 µl der Lösung wird in ein geeignetes Reaktionsgefäß überführt und nach Zugabe von 15 µl BSTFA (bis(Trimethylsilyl)trifluoacetamid mit 1% Trimethylsilylchlorid; Sigma-Aldrich, Buchs, Schweiz, Prod.-Nr. 33148) im gasdicht verschlossenen Gefäß für mindestens 30 min auf 70 °C erhitzt. In diesem Schritt werden BPA und BPA-d16 in ihre Trimethylsilylether überführt und später als solche bestimmt. Nach Abschluss dieses Schrittes wird die Lösung in ein Autosampler-Vial überführt und ist ohne weitere Behandlung zur Messung bereit.

Die chromatographische Analyse erfolgt mittels eines GC-MS-Systems mit PTV-Injektor, Helium als Trägergas im constant-flow-Modus (Flussrate 1.1 ml/min), auf einer Kapillarsäule vom Typ ZB-5HT Inferno (Agilent, Basel, Schweiz) oder einer Kapillarsäule mit vergleichbaren Eigenschaften; Säulenparameter: 30 m Länge, 0.25 mm i.D., 0.25 µm Filmdicke. Der Injektor wird im pulsed-splitless-Modus betrieben mit folgendem Temperaturprogramm: 105 °C Starttemperatur, 0.2 min Haltezeit, anschliessend mit 600 °C/min heizen auf 325 °C und 2 min auf dieser Temperatur halten. Das Temperaturprogramm des GC-Ofens: 70 °C Starttemperatur, 5 min halten, mit 10 °C/min heizen auf 230 °C, 10 min halten, mit 10 °C/min heizen auf 290 °C, 8 min halten. Die Temperatur der Transfer-Line zum MSD ist 280 °C. MS-Detektion erfolgt im SIM-Modus auf folgenden m/z-Werten: 357, 368, 372, 386.

Die Auswertung erfolgt über diese Zuordnung der detektierten m/z-Werte: 357 (Quantifizierung) und 372 (Absicherung) für BPA sowie 368 (Quantifizierung) und 386

(Absicherung) für BPA-d16. Die Quantifizierung erfolgt durch Normierung der Signalfächen für BPA über die jeweiligen Signalfächen für BPA-d16 innerhalb jedes Chromatogramms und Vergleich der normierten Signalfächen mit einer Kalibration, die auf einer Serie von externen Standardproben beruht.

**Anhang II: Eigenschaften des Membranmoduls NF90-4040
(ALTURKI et al., 2010, Dow, Jahr unbekannt)**

Durchschnittlicher Porendurchmesser [nm]	0,68
Na ⁺ -Rückhalt [%]	85
Molar Weight Cut Off (MWCO) [g/mol]	~200
Oberflächenrauigkeit [nm]	63,9
Membranfläche [m ²]	7,6
Membranmaterial (aktive Schicht)	Aromatisches Polyamid

Anhang III: Kostenberechnung GAK-Filtration nach HINTZSCHE (2013), beispielhaft am Nordkanal

Einheit	Betriebstill a)	Betriebstill b)	Betriebstill c)	Betriebstill a)	Betriebstill b)	Betriebstill c)	Betriebstill a)	Betriebstill b)	Betriebstill c)	Bemerkung
m³/a	2.521.806	2.521.806	2.521.806	504.361	504.361	504.361	630.452	630.452	630.452	
m³/a	3.354.003	3.354.003	3.354.003	670.801	670.801	670.801	838.501	838.501	838.501	
m³/a	4.863.304	4.863.304	4.863.304	972.661	972.661	972.661	1.215.826	1.215.826	1.215.826	
m³/a	5.875.809	5.875.809	5.875.809	1.175.162	1.175.162	1.175.162	1.468.952	1.468.952	1.468.952	
m	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1
kg/m³	500	500	500	500	500	500	500	500	500	
m³	77	111	134	15	22	27	19	28	34	
kg	38.288	55.517	67.075	7.658	11.103	13.415	9.572	13.879	16.769	
m	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
m²	38	56	67	8	11	13	10	14	17	6
BV	14.300	14.300	14.300	8.300	8.300	8.300	8.300	8.300	8.300	1
Monate	5,0	5,0	5,0	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	
€	2	2	2	4	4	4	4	4	4	
€/kg	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	
m³	19,14	22,21	22,36	7,66	11,10	13,42	9,57	13,88	16,77	
-	4,00	5,00	6,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	
€	371.311	574.145	716.750	56.214	86.922	108.512	72.300	111.796	139.563	2
€	473.791	615.446	703.095	152.585	198.205	226.433	176.749	229.593	262.291	2
€	117.208	158.780	185.311	31.470	42.632	49.756	37.385	50.645	59.107	2
€	962.310	1.348.371	1.605.156	240.269	327.759	384.700	286.434	392.034	460.961	6
a	30	30	30	30	30	30	30	30	30	6
a	15	15	15	15	15	15	15	15	15	6
a	10	10	10	10	10	10	10	10	10	6
%	3	3	3	3	3	3	3	3	3	6
1/a	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	6
1/a	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	6
1/a	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	6
€	152.975	236.540	295.292	23.159	35.811	44.705	29.787	46.058	57.498	6
€	304.108	395.031	451.290	97.939	127.220	145.338	113.448	147.367	168.355	6
€	87.214	118.147	137.889	23.417	31.722	37.023	27.818	37.684	43.981	6
€	1.506.607	2.098.090	2.489.626	384.784	522.513	611.766	457.487	623.144	730.795	6
1/a	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	6
	76.866	107.043	127.019	19.631	26.658	31.212	23.341	31.792	37.285	
€/a	19.246	26.967	32.103	4.805	6.555	7.694	5.729	7.841	9.219	2
l/d	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071	1
€	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1
€/d	0,71	0,89	1,07	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	1
kWh	45.747	45.747	45.747	9.149	9.149	9.149	11.437	11.437	11.437	6
€/kWh	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	
€/a	7.269	7.334	7.400	1.532	1.532	1.532	1.882	1.882	1.882	
MJ	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	geschätzt
€/MJ	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	1
€/a	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	1
€	42.116	61.069	73.783	8.423	12.214	14.757	10.529	15.267	18.446	1
€/a	101.786	147.590	178.317	35.073	50.856	61.444	43.842	63.571	76.805	1
€/a	3.455	5.009	6.052	1.190	1.726	2.085	1.488	2.158	2.607	1
€/a	6.909	10.018	12.104	2.381	3.452	4.171	2.976	4.315	5.213	1
€/a	193.665	251.919	290.976	99.982	119.122	131.927	110.917	134.766	150.727	
	270.531	358.962	417.995	119.613	145.780	163.138	134.257	166.559	188.012	
€/m²	0,107	0,142	0,166	0,047	0,058	0,065	0,053	0,066	0,075	
€/m³	0,056	0,074	0,086	0,025	0,030	0,034	0,028	0,034	0,039	

Quellen:

1TP_5, 2012 Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle (MIKROFLOCK)

2 IVASHECHKIN (2006) Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser

6 FAHLENKAMP (2008) Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen

Anhang IV: Kostenberechnung Nanofiltration nach HINTZSCHE (2013), beispielhaft am GWK

	Permeatflux Umrechnungskurs \$:€	20 l/m ² h 0,893	Rückföhrfaktor Kosten je Modul	1,25 CEPCI 2001 839,99 CEPCI 2015	394,3 570,5		
	ohne Konzentratrückföhrung			mit Konzentratrückföhrung			Quellen
	Einheit	Betriebsfall a)	Betriebsfall b)	Betriebsfall c)	Betriebsfall a)	Betriebsfall b)	Betriebsfall c)
Auslegungsgrößen							
Jährlicher Schmutzwasseranfall	m ³ /a	2.521.806	2.521.806	2.521.806	3.152.258	3.152.258	3.152.258
Jährlicher Trockenwetterwasseranfall	m ³ /a	3.354.003	3.354.003	3.354.003	4.192.503	4.192.503	4.192.503
Jährlicher Abwasseranfall	m ³ /a	4.863.304	4.863.304	4.863.304	6.079.130	6.079.130	6.079.130
Mischwasseranfall	m ³ /a	5.875.809	5.875.809	5.875.809	7.344.761	7.344.761	7.344.761
Konzentratanteil	%	20	20	20	20	20	20
Flux	l/(m ² ·h)	20	20	20	20	20	20
Permeatanfall	m ³ /a	2.683.202	3.890.643	4.700.647	3.354.003	4.863.304	5.875.809
Permeatfluss	m ³ /h	306	444	537	383	555	671
Membranfläche	m ²	15.315	22.207	26.830	19.144	27.759	33.538
Kosten der Membrantrennstufe	€/(37m ²)	750,11	750,11	750,11	750,11	750,11	750,11
Anzahl der benötigten Membran	-	414	601	726	518	751	907
Durchschnittlicher Feeddruck	bar	7	7	7	7	7	7
Investitionskosten							
Bautechnik	€	1.219.689	1.769.804	2.138.043	1.951.292	2.364.115	2.640.511
Maschinenteknik	€	1.362.917	1.912.771	2.272.877	2.248.588	2.551.124	2.753.681
E-MSR Technik	€	2.055.530	2.068.991	2.078.022	2.066.745	2.066.745	2.066.745
Membranen	€	310.546	450.817	544.581	388.558	563.333	680.351
Summe der Investitionskosten	€	4.948.682	6.202.383	7.033.522	6.655.182	7.545.317	8.141.287
Nutzungszeitraum Bautechnik	a	30	30	30	30	30	30
Nutzungszeitraum Maschinenteknik	a	15	15	15	15	15	15
Nutzungszeitraum E-MSR Technik	a	10	10	10	10	10	10
Nutzungszeitraum Membranen	a	5	5	5	5	5	5
Zinssatz	%	3	3	3	3	3	3
Diskontierungsfaktor Bautechnik	1/a	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41
Diskontierungsfaktor Maschinenteknik	1/a	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
Diskontierungsfaktor E-MSR Technik	1/a	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
Diskontierungsfaktor Membranen	1/a	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86
Investitionskostenbarwert Bautechnik	€	502.496	729.136	880.845	803.907	973.984	1.087.855
Investitionskostenbarwert Maschinenteknik	€	874.805	1.227.735	1.458.873	1.443.283	1.637.470	1.767.483
Investitionskostenbarwert E-MSR-Technik	€	1.529.507	1.539.524	1.546.243	1.537.852	1.537.852	1.537.852
Investitionskostenbarwert Membranen	€	267.880	388.878	469.760	335.173	485.936	586.877
Summe der Investitionskostenbarwerte	€	8.123.370	10.087.657	11.389.244	10.775.397	12.180.559	13.121.354
Kapitalwiedergewinnungsfaktor (30 Jahre)	1/a	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510
Abzinsfaktor	€	0,4120	0,4120	0,4120	0,4120	0,4120	0,4120
Summe der jährlichen Kapitalkosten	€/a	414.448	514.665	581.071	549.753	621.443	669.442
Betriebskosten							
Instandhaltungskosten(2% der Investitionskosten)	€/a	98.974	124.048	140.670	133.104	150.906	162.826
Energieverbrauch	kWh	1.341.601	1.945.322	2.350.324	2.937.905	2.937.905	2.937.905
Energiekosten Strom	€/kWh	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Summe der jährlichen Energiekosten	€/a	205.533	298.023	360.070	450.087	450.087	450.087
Benötigte Personenjahre	MJ	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Personalkosten pro Personenjahr	€/MJ	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000	55.000
Jährliche Personalkosten	€/a	165.000	165.000	165.000	165.000	165.000	165.000
Chemikalien	€/a	67.080	97.266	117.516	83.850	121.583	146.895
Summe der jährlichen Betriebskosten	€/a	536.587	684.337	783.256	832.041	887.576	924.808
Jahreskosten							
Summe jährlicher Kosten		951.035	1.199.002	1.364.327	1.381.793	1.509.019	1.594.250
spezifische Kosten(schmutzwasserbezogen)	€/m ³	0,377	0,475	0,541	0,548	0,598	0,632
spezifische Kosten(abwasserbezogen)	€/m ³	0,196	0,247	0,281	0,284	0,310	0,328

Quellen:

- 2 IVASHECHKIN (2006) Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser
- 3 VAN DER BRUGGEN (2001) Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation
- 5 BIG BRAND WATER FILTER (2015) www.bigbrandwater.com/nf90-400.html
- 6 FAHLENKAMP (2008) Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen