

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“)**

(Kurzbericht)

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

Projektteam



Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole	III
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	V
1 Veranlassung und Projektziele	1
2 Versuchsbeschreibung und Ergebnisdarstellung	2
2.1 AP1: Nanofiltration zur Ablaufbehandlung	3
2.1.1 AP1b: MBR-NF	3
2.2 AP2: Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen	7
2.2.1 AP2a: Prozessoptimierung MBR	7
2.2.2 AP2b: Bioaugmentation in Verbindung mit MBR-Technik	10
2.3 AP3: Kombination Adsorption und poröse Membranen	14
2.3.1 AP3a: Kombination Adsorption und poröse Membranen als PAK-MBR	14
2.3.2 AP3d: MBR-GAK	21
3 Fazit	24
4 Literaturverzeichnis	28

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole

Abkürzung	Erläuterung
AP	Arbeitspaket
B _{TS}	Schlammbelastung
BPA	Bisphenol A
BTA	Benzotriazol
CBZ	Carbamazepin
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (Index hom für homogenisiert)
Da	Dalton (Einheit für Molmasse der Membrantrenngrenze)
DCF	Diclofenac
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildner)
EW	Einwohnerwerte
GAK	granulierte Aktivkohle
GKW	Gruppenklärwerk
GOW	gesundheitlicher Orientierungswert
HRT	Hydraulische Verweilzeit (hydraulic retention time)
KA	Kläranlage
MBR	Membranbioreaktor
n	Anzahl der Probenahmen
NF	Nanofiltration
PAK	Pulveraktivkohle
PES	Polyethersulfon
R _A	Anlagenrückhalt
R _M	Membranrückhalt
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient
SMX	Sulfamethoxazol (Antibiotikum)
TCPP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (Flammschutzmittel)
TS	Trockensubstanz
TTNP3	<i>Sphingomonas</i> sp. Stamm TTNP3
ÜSS	Überschussschlamm
VWa	allgemeiner Vorsorgewert

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: 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.....	3
Abbildung 2-2: Fließbild der Versuchsanlage für Bioaugmentationsversuche in Kaarst-Nordkanal; ÜSS: Überschussschlamm.....	11
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des Ablaufs der Kultivierung, Verarbeitung und Verabreichung von <i>Sphingomonas</i> sp. TTNP3 Biomasse für Bioaugmentation	12
Abbildung 2-4: DOC-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des MBRs über alle drei Versuchszeiträume ($n_{V1} = 8$, $n_{V2} = 7$, $n_{V3} = 4$) (24h MP).....	16
Abbildung 2-5: Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK-Straße (10 mg _{PAK} /l _{Zu}) sowie Eliminationen ($n = 9$).....	17
Abbildung 2-6: Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK-Straße (20 mg _{PAK} /l _{Zu}) sowie Eliminationen ($n = 7$).....	18
Abbildung 2-7: Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK-Straße (30 mg _{PAK} /l _{Zu}) sowie Eliminationen ($n = 4$).....	19

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Versuchsplan und Maßstab der Untersuchungen	2
Tabelle 2-2:	Spurenstoffanalytik je Arbeitspaket.....	2
Tabelle 2-3:	Mittlere Konzentrationen sowie Anlagen- und Membranrückhalte und Aufkonzentrierungsfaktoren für Nanofiltration von Ablauf des GWK Nordkanal für alle Probenahmen	4
Tabelle 2-4:	Gemittelte Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf des NF-Konzentrat-GAK und Nachweisgrenzen (Mittelwert aus 20 Probenahmen).....	5
Tabelle 2-5:	Mittlere adsorptive Eliminationen des NF-Konzentrat-Aktivkohlefilters über die gesamte Filterlaufzeit.....	5
Tabelle 2-6:	Oxidative Spurenstoffelimination durch Ozon in Prozent	6
Tabelle 2-7:	Mittlere Eliminationen der drei Versuchszeiträume	8
Tabelle 2-8:	Zu- und Ablaufbedingungen während der drei Versuchszeiträume (Mittelwerte*)	9
Tabelle 2-9:	Mittelwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen ausgewählter Parameter und Elimination. Werte in Klammern: Mittelwert ohne Messungen während gestörter Belüftung.....	13
Tabelle 2-10:	Chronische Qualitätskriterien (JD-UQN) (Vorschläge nach EAWAG/EPFL, 2013), gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) (UBA, 2014) und allgemeine Vorsorgewerte (VWa) nach UBA (2003) und UBA (2012) für die betrachteten Leitsubstanzen.....	20
Tabelle 2-11:	Abgleich der ermittelten Ablaufkonzentrationen der PAK-Straße bei Dosierungen zwischen 10 mgPAK/IZu und 30 mgPAK/IZu mit den vorgeschlagenen JD-UQN, dem GOW und dem VWa nach Tabelle 2-10.....	20
Tabelle 2-12:	Gemittelte Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf des MBR-GAK und Nachweisgrenzen (Mittelwert aus 18 Probenahmen)	21
Tabelle 2-13:	Mittlere adsorptive Eliminationen des MBR-Aktivkohlefilters über die gesamte Filterlaufzeit.....	22
Tabelle 2-14:	Verfahrenskosten für MBR-GAK und MBR-NF mit Konzentratbehandlung (bei Mischwasseranfall, Abwasserbezogen).....	22
Tabelle 3-1:	Erreichbare Eliminationen der untersuchten Verfahren.....	27

1 Veranlassung und Projektziele

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 dieses Teilprojektes 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)

Das Projekt setzt sich aus zwei Projektphasen zusammen. In der ersten Phase des Projektes war gezeigt worden, dass diese Verfahren prinzipiell in der Lage sind, organische Spurenstoffe aus Kläranlagenabläufen zu entfernen. Der vorliegende Abschlussbericht umfasst die Ergebnisse der zweiten Phase des Projektes, in welcher die praktische Anwendung der Verfahren im Fokus stand. 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. Im Fall der dichten Membranverfahren wurde das Problem der Konzentratbehandlung betrachtet. Als Ersatz für die wegfallenden Pilotversuche zu spezifischen Adsorbentien wurde die Aktivkohlefiltration von MBR-Ablauf untersucht.

2 Versuchsbeschreibung und Ergebnisdarstellung

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. Der jeweilige Versuchsmaßstab und Versuchsort ist Tabelle 2-1 zu entnehmen. Aufgrund der Erfahrungen aus Phase 1 wurden im Rahmen der Versuche in Phase 2 eine geringere Anzahl an Spurenstoffen betrachtet. Welche Spurenstoffe in welchem Versuch analysiert wurden ist in Tabelle 2-2 dargestellt. Die jeweils verwendeten Analysemethoden sind der Langfassung des Abschlussberichts zu entnehmen. Die Ergebnisse der zusätzlich untersuchten Standardparameter wie CSB (chemischer Sauerstoffbedarf), DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) und SAK (spektraler Absorptionskoeffizient) sind dort ebenfalls zu finden.

Tabelle 2-1: Versuchsplan und Maßstab der Untersuchungen

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

Tabelle 2-2: Spurenstoffanalytik je Arbeitspaket

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

2.1 AP1: Nanofiltration zur Ablaufbehandlung

Die Versuche zur Nanofiltration als Verfahren der Behandlung von Kläranlagenabläufen gliedern sich in zwei Versuchsstränge. Einerseits wurde die direkte Nanofiltration des Ablaufs einer konventionellen Kläranlage untersucht, andererseits das Permeat eines MBR im Pilotmaßstab nanofiltriert.

2.1.1 AP1b: MBR-NF

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.

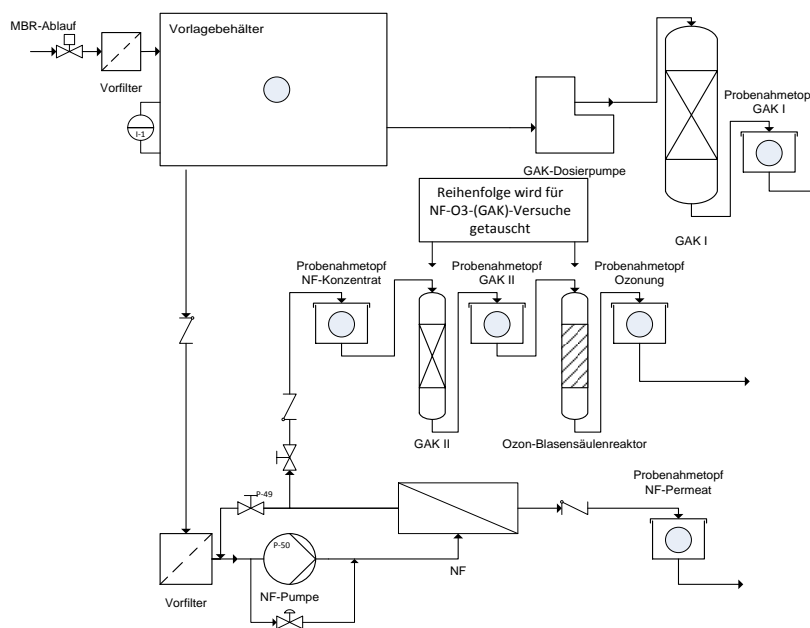


Abbildung 2-1: Fließbild der Versuchsanlage für Nanofiltrationsversuche inklusive Konzentratbehandlung in Kaarst-Nordkanal, NF-O₃- und NF-GAK-Versuche sind in der jeweiligen Dreierkombination (NF-O₃-GAK bzw. NF-GAK-O₃) enthalten

Während in Phase 1 vor allem der Rückhalt der organischen Spurenstoffe und die resultierenden Konzentrationen im Permeat der Nanofiltration von Interesse waren, wurde in Phase 2 insbesondere die Behandlung der bei der Nanofiltration anfallenden Konzentrate betrachtet. Die zu untersuchenden Verfahren sind Ozonung (kurz O₃) und Aktivkohlead-sorption mittels Festbettfilter mit granulierter Aktivkohle (kurz GAK), welche einzeln und in Kombination angewandt 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 Anlagenkonfigurationen 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.

Tabelle 2-3 zeigt die Rückhalte von Anlage und Membran sowie den Aufkonzentrierungsfaktor für die Spurenstoffe und einige andere NF-relevante Parameter nach folgenden Definitionen:

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

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

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

Tabelle 2-3: 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]	5,76	9,01	3,82	21,8	58,1	1,6
Carbamazepin	[µg/l]	1,00	6,46	0,02	> 97,8	> 99,7	6,5
Diclofenac	[µg/l]	4,02	20,73	0,06	> 98,1	> 99,7	5,2
Sulfamethoxazol	[µg/l]	0,28	1,68	0,01	> 97,0	> 99,6	6
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.

Es ist ersichtlich, dass sich BTA nur mäßig durch Nanofiltration zurückhalten lässt, während für alle anderen Spurenstoffe mit Membranrückhalten über 99% sehr gute Ergebnisse erzielt werden können.

Die Zu- und Ablaufkonzentrationen der einzelnen Spurenstoffe sowie die jeweiligen Nachweisgrenzen während der MBR-NF-GAK Versuche sind in Tabelle 2-4 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass BTA, CBZ und DCF sehr gut adsorbierbar sind, während SMX nur mäßig gut adsorbiert wird. Die Elimination für die gut adsorbierbaren Spurenstoffe ist außerdem deutlich besser als für Organiksummenparameter (vgl. Langfassung Kapitel 6.1.2). 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).

Tabelle 2-4: Gemittelte Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf des NF-Konzentrat-GAK und Nachweisgrenzen (Mittelwert aus 20 Probenahmen)

	BTA	CBZ	DCF	SMX
C₀ [µg/l]	8,35	7,14	20,92	1,89
C₁ [µg/l]	0,70	1,02	6,93	1,61
LOQ [µg/l]	0,05	0,01	0,05	0,025

Tabelle 2-5 zeigt die erreichbaren Bettvolumina und mittleren adsorptiven Eliminationen der übrigen Spurenstoffe, wenn ein bestimmter Stoff im Mittel zu 90% eliminiert werden soll. Auffallend ist hier, dass für den Durchbruch von SMX durch den Filter im Vergleich zu den anderen Spurenstoffen die mit Abstand geringsten Bettvolumina erreicht werden und, sofern eine 90%ige CBZ oder DCF Elimination angestrebt wird, insgesamt kein SMX adsorptiv eliminiert werden kann.

Tabelle 2-5: 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 (dies bedeutet bei Startelimination von 100% und Annahme linearer Kurvenverläufe bei der Adsorption (=Abschätzung zur sicheren Seite) eine mittlere Elimination von 90%).

Die Behandlung des Konzentrats durch Ozonung ist im Vergleich mit anderen, ähnlichen Untersuchungen in Tabelle 2-6 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine spezifische Ozondosis von 0,25 g O₃/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.

Tabelle 2-6: Oxidative Spurenstoffelimination durch Ozon in Prozent

	O₃-Dosis	BTA	CBZ	DCF	SMX
MIKROMEM Phase 2	0,6 g O 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 g O ₃ /g DOC	<20	62±15	86±10	61±20
Joss et al., 2011	0,85 g O ₃ /g DOC	97±2	>94	>98	>93

Die Versuche zu unterschiedlichen Verfahrensführungen der Konzentratbehandlung (MBR-NF-GAK-O₃, MBR-NF-O₃-GAK) ergaben, dass es bei den meisten Spurenstoffen irrelevant ist, ob die Ozonung vor oder nach der Aktivkohlefiltration erfolgt. Nur bei BTA ist zu beobachten, dass mit O₃-GAK höhere Eliminationen erzielt werden als mit GAK-O₃ (vgl. Langfassung Kapitel 6.1.3).

2.2 AP2: Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen

2.2.1 AP2a: Prozessoptimierung MBR

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. Das Einzugsgebiet der Kläranlage entwässert ausschließlich über Mischwassersysteme. Das Abwasser ist ausschließlich kommunal geprägt und beinhaltet keine Krankenhausabwässer.

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.

Für die Probenahme waren drei automatische Probenehmer in Betrieb, die mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben des Zulaufs und der beiden Abläufe lieferten.

Die Versuchseinstellungen, Betriebszustände und Ergebnisse der Spurenstoffanalysen sind in Tabelle 2-7 dargestellt. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse des Versuchszeitraumes (V) 1 erfolgte im Rahmen des Abschlussberichtes der Phase 1; im Folgenden werden die Werte dieser Versuchsphase nur vergleichend mit dargestellt.

In den V2 und V3 war anlagenbedingt nur ein geringer Zulaufvolumenstrom zu realisieren, wodurch sich hohe hydraulische Aufenthaltszeiten (HRT) zwischen 23 und 48 h ergaben.

Das als gut abbaubar geltende Bisphenol A konnte in allen Versuchseinstellungen zu über 86% eliminiert werden. TCPP war durchgehend nicht eliminierbar. Gleiches gilt für Carbamazepin, mit Ausnahme des V2, in dem eine geringfügige Elimination stattfand. Hinsichtlich einiger Stoffe, wie Metoprolol, Sulfamethoxazol, Benzotriazol und EDTA zeigte sich für V2 und V3 eine für diese Stoffe untypisch hohe Elimination. Ob dies auf die für konventionelle MBR ungewöhnlich 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 2-7: Mittlere Eliminationen der drei Versuchszeiträume

Randbedingungen			Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Bisphenol A	TCPP	EDTA
V1	Zulauf [$\mu\text{g/l}$]		2,194	3,157	4,754	2,136	3,985	0,102	0,313	12,100
	TS _{BB,S1} = 16 g/l B _{TS,S1} = 0,022 kg BSB _s /(kg TS·d) t _{TS,S1} = 45 d HRT = 19 h	Elimination Straße 1 [%]	-23,9	-9,5	7,5	43,1	5,7	> 90,2	-28,7	21,8
	TS _{BB,S2} = 8 g/l B _{TS,S2} = 0,045 kg BSB _s /(kg TS·d) t _{TS,S2} = 34 d HRT = 19 h	Elimination Straße 2 [%]	-16,5	-14,1	7,4	26,5	6,9	86,1	-77,7	5,5
V2	Zulauf [$\mu\text{g/l}$]		3,551	5,630	11,377	0,782	2,559	5,245	0,375	11,150
	TS _{BB,S1} = 16 g/l B _{TS,S1} = 0,012 kg BSB _s /(kg TS·d) t _{TS,S1} = 56 d HRT = 24 h	Elimination Straße 1 [%]	19,9	41,0	71,0	78,4	54,5	99,4	-45,3	89,2
	TS _{BB,S2} = 8 g/l B _{TS,S2} = 0,012 kg BSB _s /(kg TS·d) t _{TS,S2} = 41 d HRT = 48 h	Elimination Straße 2 [%]	25,4	60,8	86,4	81,5	74,6	93,6	-46,7	49,8
V3	Zulauf [$\mu\text{g/l}$]		2,182	2,382	10,995	0,337	5,375	3,460	0,390	9,850
	TS _{BB,S1} = 12 g/l B _{TS,S1} = 0,017 kg BSB _s /(kg TS·d) t _{TS,S1} = 35 d HRT = 23 h	Elimination Straße 1 [%]	-27	12,3	35,3	13,4	45,1	96,9	-5,1	57,9
	TS _{BB,S2} = 12 g/l B _{TS,S2} = 0,008 kg BSB _s /(kg TS·d) t _{TS,S2} = 100 d HRT = 46 h	Elimination Straße 2 [%]	-24,2	40,8	94,9	79,5	72,7	93,8	-32,1	52,8

In Tabelle 2-8 sind die Ergebnisse der Stickstoffmessungen in Zu- (NH₄-N) und Ablauf (NH₄-N, NO_x-N) dargestellt.

In V2 zeigte sich, dass geringere TS-Konzentrationen (Straße 2) keine signifikanten Auswirkungen auf die NH₄-N-Konzentrationen im Ablauf mit sich brachten; die Elimination in Straße 1 betrug 97,3% und in Straße 2 99,7%. Während des V3 lag die Elimination in beiden Straßen auf vergleichbarem Niveau mit > 99,5% in Straße 1 und 99,4% in Straße 2.

Die $\text{NO}_x\text{-N}$ -Konzentrationen im Ablauf waren in allen 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.

Tabelle 2-8: Zu- und Ablaufbedingungen während der drei Versuchszeiträume (Mittelwerte*)

Versuchs- zeitraum	Zulaufvolumen- strom [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 $n = 2$

Zur Ermittlung der Adsorption der Spurenstoffe an den belebten Schlamm bei unterschiedlichen Randbedingungen im MBR wurden aus beiden Straßen Schlammproben entnommen und analysiert. Grundsätzlich ist aufgrund der K_d -Werte der betrachteten Spurenstoffe (für alle $K_d < 0,5 \text{ l/g}_{\text{TS}}$) keine hohe Sorption derer an den belebten Schlamm zu erwarten, sodass dem Eliminationsmechanismus durch Sorption für die untersuchten organischen Spurenstoffe eine eher untergeordnete Bedeutung zugesprochen werden kann.

Der Vergleich zeigte, dass die unterschiedliche Betriebsführung der Straßen innerhalb eines Versuchszeitraums für fast alle betrachteten Spurenstoffe keine signifikanten Auswirkungen auf die Höhe der sorbierten Stoffmenge pro kg_{TS} hatte. Lediglich für Bisphenol A wurde in V2 in Straße 2 eine wesentlich höhere Sorption als in Straße 1 ermittelt; die Spannweite der ermittelten Konzentrationen betrug zwischen 62 und $1.421 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$. Die Konzentrationen im belebten Schlamm von Carbamazepin lagen mit $167 - 1.149 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ oberhalb der Literaturspannweite von $10 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}} - 140 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ (Pinnekamp et al., 2009; Chenxi et al., 2008; Carballa et al., 2008). Gleiches gilt für Benzotriazol, das in Konzentrationen zwischen $64 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ und $486 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ ermittelt wurde (Literaturspannweite $26 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}} - 32 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ (Stasinakis et al., 2013; Asimakopoulos et al., 2013)). Diclofenac lag mit Konzentrationen von $139 - 392 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ innerhalb der Literaturspannweite von $20 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}} - 450 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ (Pinnekamp et al., 2009; Carballa et al., 2008; Kimura et al., 2007; Ternes et al., 2004; Ternes et al., 2005). Die geringste Sorption wurde mit einer maximalen Konzentration von $101 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ für Metoprolol verzeichnet. Die Konzentrationen von Sulfamethoxazol lagen

zwischen $62 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ und $231 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$; dabei wurden die Werte der Literaturspannweite für Sulfamethoxazol von $0 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ – $113 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TS}}$ (Carballa et al., 2008; Göbel, 2005; Li et al., 2013; Yan et al., 2013) in allen Proben der V2 und V3 überschritten.

2.2.2 AP2b: Bioaugmentation in Verbindung mit MBR-Technik

Zielsetzung

Aufbauend auf den Erkenntnissen der ersten Phase des Projektes war das Ziel dieser Aktivität, den Einsatz von Spezialorganismen in Membranbioreaktoren zu untersuchen und dabei auf den Abbau von organischen Spurenstoffen im Pilotmaßstab zu fokussieren. Als Zielsubstanz wurde gemäß den Ergebnissen der ersten Phase Bisphenol A (BPA) gewählt. Der vollständige Biomasserückhalt in Membranbioreaktoren bietet gute Voraussetzungen für die Bioaugmentation. Unter Bioaugmentation wird dabei die Zugabe von Mikroorganismen in ein bestehendes Behandlungssystem verstanden. Es handelt sich dabei um Spezies, die befähigt sind, bestimmte Spurenstoffe bevorzugt abzubauen.

Material und Methoden

Für Untersuchungen im AP2b 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 $0,7 \text{ m}^3$ Reaktorvolumen auf dem GWK Kaarst-Nordkanal verwendet, mit dem in Phase 1 bereits PAK-MBR-Versuche durchgeführt wurden.

Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 2-2 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.

Die Membrankammer verfügt über zwei getrennt zu betreibende Membranbündel (Koch Membrane Systems, Membranmaterial PES, $0,05 \mu\text{m}$ Porengröße, je $1,7 \text{ m}^2$ Membranfläche). 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 elf Monaten erreicht werden. 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 (vgl. Abbildung 2-2).

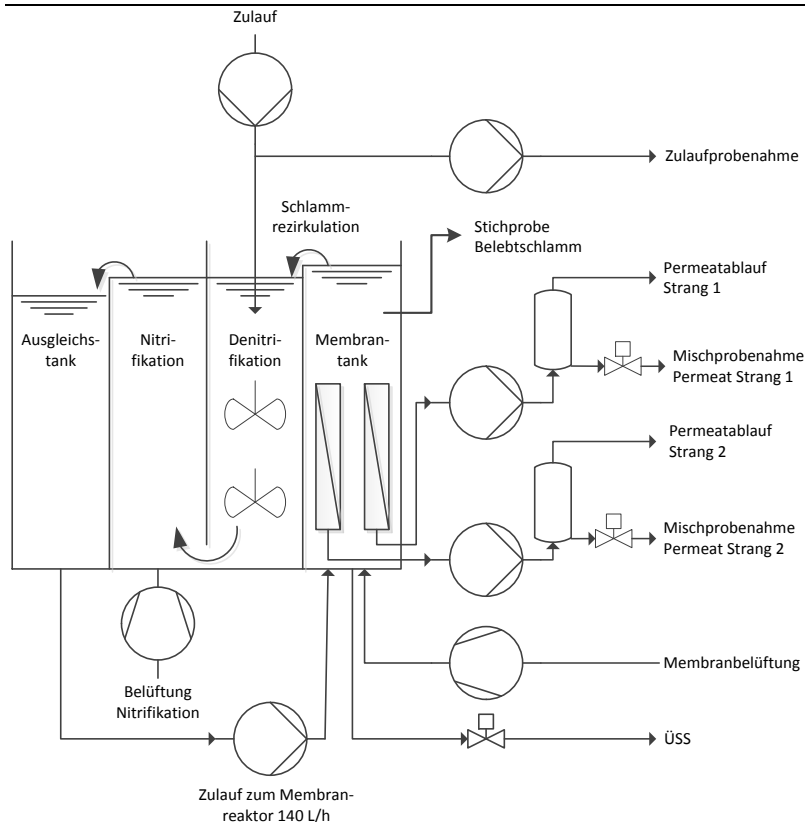


Abbildung 2-2: Fließbild der Versuchsanlage für Bioaugmentationsversuche in Kaarst-Nordkanal; ÜSS: Überschussschlamm

Der überwachte Betrieb des MBR im Rahmen der Bioaugmentationskampagne erstreckte sich über einen Zeitraum von etwa sechs Wochen, vom 29. Juli - 18. September 2014. Bei Inbetriebnahme am 25.10.2013 wurde der MBR mit belebtem Schlamm aus dem GWK Kaarst-Nordkanal befüllt und mit diesem belebten Schlamm bis Versuchsbeginn betrieben. Während einer Versuchsdauer von zwei 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.

Biomasse von *Sphingomonas* sp. TTNP3 für die Bioaugmentation wurde im halbtechnischen Maßstab im Batchprozess kultiviert und wie in Abbildung 2-3 dargestellt weiterverarbeitet.

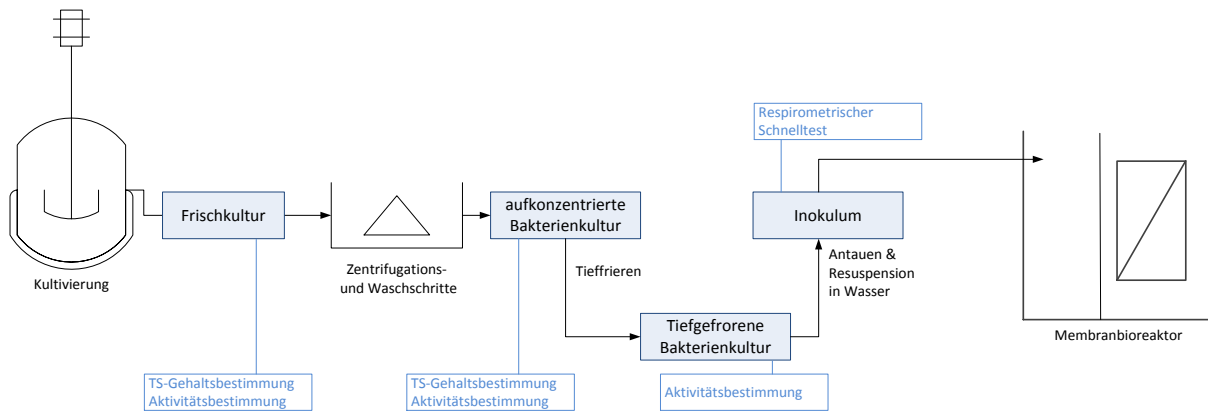


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des Ablaufs der Kultivierung, Verarbeitung und Verabreichung von *Spingomonas* sp. TTNP3 Biomasse für Bioaugmentation

Die produzierte Biomasse wurde bis zur Verwendung tiefgefroren bei -20°C gelagert. Die Bioaugmentation von *Spingomonas* 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 *Spingomonas* 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.

Zur spurenanalytischen Bestimmung von Bisphenol A wurden 300 ml behandeltes Abwasser oder 100 ml unbehandeltes Abwasser durch eine Kombination aus Membranfilter mit Porengröße $0.45\ \mu\text{m}$ 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 erfolgt mittels SPE (Oasis HLB-Kartuschen, 200 mg, 6 ml; Waters, Eschborn, Deutschland). Vor Gebrauch wurden die Kartuschen konditioniert. Die Analyten wurden mit Methanol eluiert, anschließend das Lösungsmittel im Stickstoffstrom vollständig abgeblasen und der verbleibende Rückstand wieder in Acetonitril-Lösung genommen. In einem Derivatisierungsschritt wurden BPA und BPA-d16 in ihre Trimethylsilylether überführt und später als solche bestimmt. Die chromatographische Analyse erfolgte mittels eines GC-MS-Systems. 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.

Ergebnisse und Diskussion

Die allgemeine Reinigungsleistung des MBR während der Referenz- (V1) und Bioaugmentationsphase (V2) ist in Tabelle 2-9 gezeigt. Der CSB wurde um ca. 95% reduziert. Die Gesamtstickstoffentfernung betrug in beiden Phasen 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 2-9: 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%)

Die Mischproben von Zulauf und Permeat wurden auf BPA analysiert. Für den Zulauf wurden dabei BPA-Werte bis in den unteren zweistelligen Mikrogrammbereich gemessen (5 – 26 µg/l). Die Werte im Ablauf liegen zwischen unterhalb der Bestimmungsgrenze bis maximal 0,200 µg/l. Die Mittelwerte der Ablaufwerte beider Versuchszeiträume belaufen sich auf 0,053 µg/L (V1) bzw. 0,089 µg/l (V2). Aus den Ergebnissen lässt sich nicht auf eine veränderte Elimination von BPA während der Bioaugmentation schließen.

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% ± 4 gegenüber 69% ± 10.

In der Literatur finden sich eine Reihe von Untersuchungen über die Anwendung von Bioaugmentation zur Entfernung von pharmazeutischen Wirkstoffen und Industriechemikalien aus Abwasser und Oberflächenwasser. 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 zudosierte Substanzen in einem synthetischen Abwasser oder in realem Industrieabwasser. Limitierte Wachstumsraten als Resultat niedriger Substratkonzentrationen werden oft als Grund für eine wirkungslose Bioaugmentation 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. 2004, MC LAUGHLIN et al., 2006; FU et al., 2009; HERRERO & STUCKEY, 2015).

2.3 AP3: Kombination Adsorption und poröse Membranen

Da poröse Membranen nicht in der Lage sind, organische Spurenstoffe aufgrund einer Siebwirkung zurückzuhalten, wurde der Spurenstoffrückhalt durch Membranverfahren in Kombination mit der Adsorption an Adsorbentien (Pulveraktivkohle) untersucht. Bei Zugabe von Adsorbentien in den Feedstrom der Membran (belebten Schlamm bei PAK-MBR) werden die mit den Spurenstoffen beladenen Adsorbentien von der Membran sicher zurückgehalten und gelangen nicht ins Gewässer.

2.3.1 AP3a: Kombination Adsorption und poröse Membranen als PAK-MBR

Die Untersuchungen zum simultanen Einsatz von PAK im MBR zur Spurenstoffelimination wurden ebenfalls am MBR der Kläranlage Xanten-Vynen (vgl. Kapitel 2.2.1) durchgeführt. 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 (V) „PAK-MBR“ mit zwölf Ultrafiltrationsmodulen des Typs Maxflow U70-003 (Membranmaterial PES, Trenngrenze 150 kDa) über eine Membranfläche von insgesamt 799 m². Straße 2 verfügte mit vier Mikrofiltrationsmodulen (Maxflow M70-002) sowie acht Ultrafiltrationsmodulen (Maxflow U70-002) über eine Membranfläche von insgesamt 815 m².

Während Straße 1 (Referenzstraße) konventionell ohne PAK-Dosierung betrieben wurde, erfolgte in Straße 2 (PAK-Straße) die mengenproportionale PAK-Dosierung (10 mg_{PAK}/l_{Zu}, 20 mg_{PAK}/l_{Zu} und 30 mg_{PAK}/l_{Zu}, Produkt Carbopal AP der Firma Donau Carbon). Dabei wurde die PAK als Suspension mit einer Schlauchpumpe des Typs ISMATEC ECOLINE VC-381 aus einem 500 l-Behälter mit Rührwerk zudosiert.

Mit Start der PAK-Dosierung erfolgte zunächst eine Einmaldosierung von 42 kg PAK zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration bei $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$. Dieses Vorgehen erfolgte für die weiteren Dosierstufen nicht.

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 Referenz- und PAK-Straße gezogen werden.

Die Entwicklung der Permeabilität war i.d.R. in beiden Straßen qualitativ vergleichbar. 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. Eine leichte Permeabilitätsverbesserung gegen Mitte des V2 bei einer Dosierung von $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ sowie im Verlauf des V3 (Dosierung von $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$), gegenüber den vorangegangenen Untersuchungen des V1 und der ersten Hälfte des V2 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 führte, zumal sich die Permeabilitäten beider Straßen in diesen Phasen angleichen, während vorab die Permeabilität der Referenzstraße durchweg viel höher lag.

In Abbildung 2-4 sind die DOC-Konzentrationen in Zu- und Ablauf des MBRs für die Referenz- und die PAK-Straße dargestellt. Während die DOC-Ablaufkonzentrationen in der Referenzstraße in V1 und V2 im Mittel bei $7,5 \text{ mg/l}$ und in V3 bei $7,0 \text{ mg/l}$ lagen, konnten in der PAK-Straße deutlich geringere DOC-Ablaufkonzentrationen von $5,1 \text{ mg/l}$ in V1, $4,7 \text{ mg/l}$ in V2 und $3,6 \text{ mg/l}$ in V3 erreicht werden. In beiden Straßen war der Effekt einer prozentual höheren DOC-Elimination 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 V1, 79% in V2 und 81% in V3. 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 V1 ($10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$), $+8\%$ in V2 ($20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$) und $+9\%$ in V3 ($30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$).

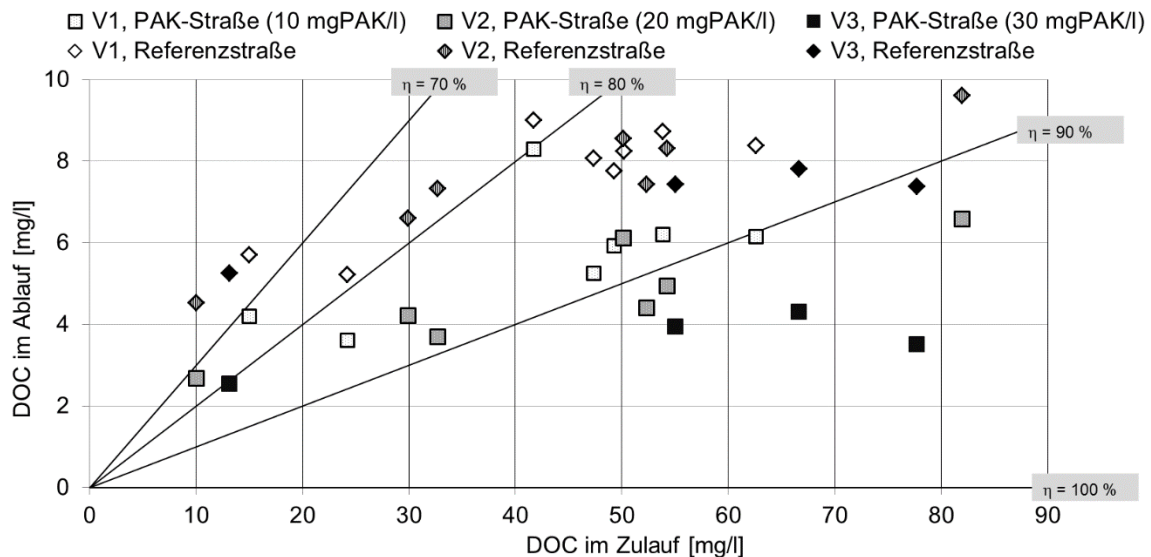


Abbildung 2-4: DOC-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des MBRs über alle drei Versuchszeiträume ($n_{V1} = 8$, $n_{V2} = 7$, $n_{V3} = 4$) (24h MP)

In Abbildung 2-5 bis Abbildung 2-7 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 $\mu\text{g/l}$) sowie die lineare Skalierung der Sekundärachse (Eliminationen in %). Die Bestimmungsgrenze lag für alle untersuchten Spurenstoffe bei $0,010 \mu\text{g/l}$.

Bei Dosierung von $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ (Abbildung 2-5) in V1 konnten die biologisch schwer abbaubaren Stoffe Carbamazepin und Diclofenac im Mittel zu 9% bzw. 11% in der Referenzstraße eliminiert werden; unter Einfluss der PAK betrug die Elimination 76% bzw. 67%. TCP-PP wurde in der PAK-Straße zu 53% eliminiert, während die Substanz in der Referenzstraße kaum eliminiert (6%) wurde. Die geringe mittlere TCP-PP-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 wurde eine 78%-ige Elimination erreicht.



Abbildung 2-5: Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK-Straße ($10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$) sowie Eliminationen ($n = 9$)

Bei Erhöhung der Dosierung auf $20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ (V2) war für alle Parameter, mit Ausnahme von TCP-PP, eine deutlich höhere Elimination zu verzeichnen (Abbildung 2-6). TCP-PP wurde mit 52% in der PAK-Straße in etwa der gleichen Höhe eliminiert wie in V1, 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 V1. Dennoch zeigte sich eine höhere Elimination

in der PAK-Straße mit im Mittel 89%. 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. Benzotriazol konnte zu 85% eliminiert werden. Eine sehr gute Elimination in Höhe von 97% zeigte sich für Metoprolol in der PAK-Straße.

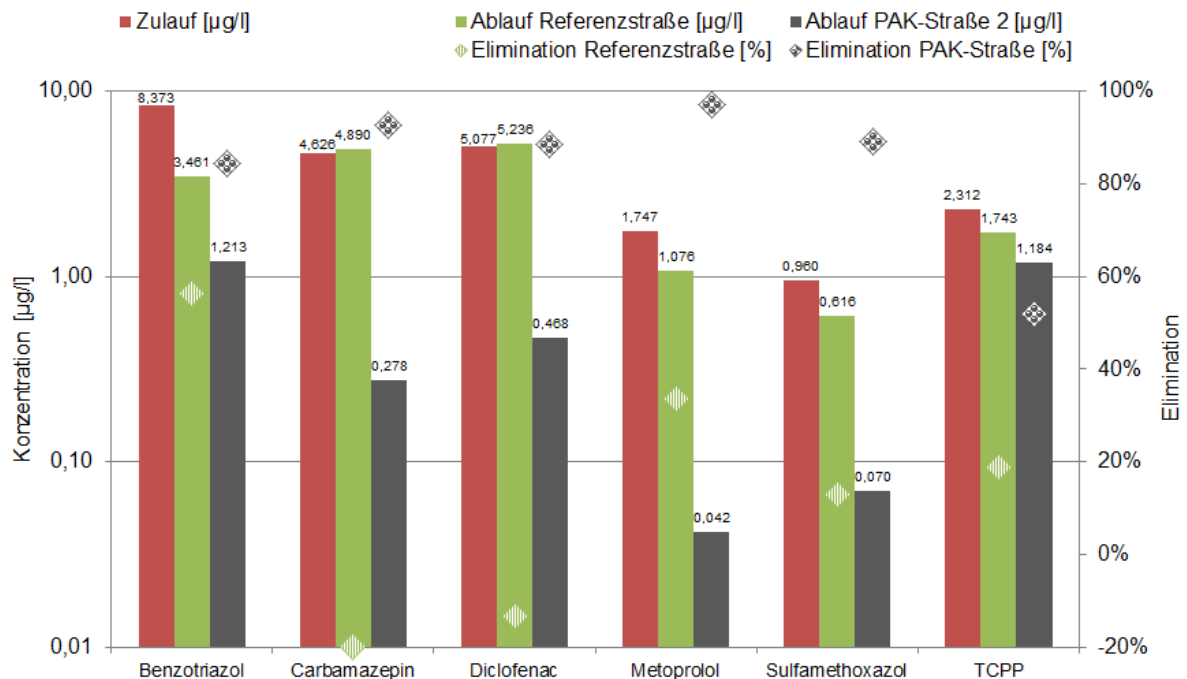


Abbildung 2-6: Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK-Straße ($20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$) sowie Eliminationen ($n = 7$)

Bei Dosierung von $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ (V3) 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 in V2. Lediglich für TCP 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. TCP 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 TCP, eliminiert werden. Alle anderen Stoffe wurden in der PAK-Straße zu $> 94\%$ eliminiert (Abbildung 2-7).

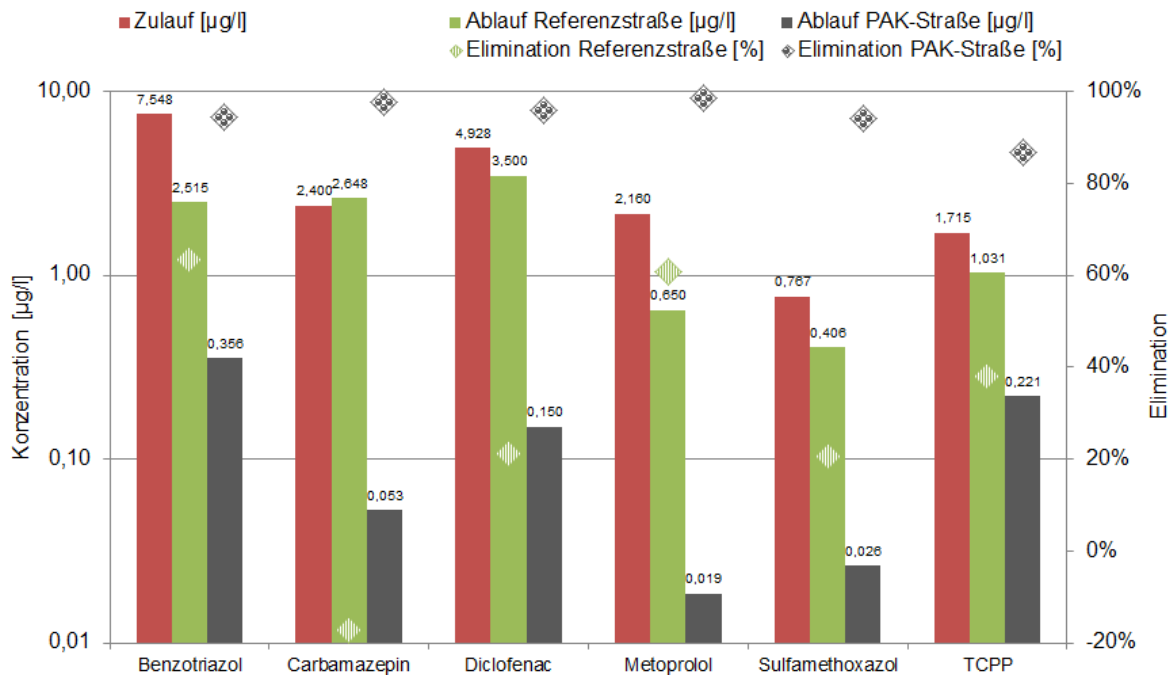


Abbildung 2-7: Spurenstoffkonzentration im Zulauf und Ablauf der Referenz- und PAK-Straße ($30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$) sowie Eliminationen ($n = 4$)

Zur Bewertung der Ablaufkonzentrationen im Hinblick auf öko- und humantoxikologische Wirkungen wurden die substanzspezifischen Vorschläge für chronische Qualitätskriterien als zulässige durchschnittliche Jahreskonzentration (JD-UQN), der „allgemeine Vorsorgewert (VWa)“ und, wo vorhanden, der „gesundheitliche Orientierungswert (GOW)“ herangezogen. Bei den beiden letztgenannten handelt es sich um trinkwasserspezifische Bewertungskriterien; die JD-UQN ermöglicht die direkte Risikoabschätzung auf Wasserorganismen. 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 2-10 dargestellten Konzentrationen in Höhe der vorgeschlagenen JD-UQN, führt dies also nicht zwangsläufig zu einer Überschreitung der vorgeschlagenen JD-UQN im Gewässer.

Tabelle 2-10: Chronische Qualitätskriterien (JD-UQN) (Vorschläge nach EAWAG/EPFL, 2013), gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) (UBA, 2014) und allgemeine Vorsorgewerte (VWa) nach UBA (2003) und UBA (2012) für die betrachteten Leitsubstanzen

	JD-UQN [$\mu\text{g/l}$]	GOW [$\mu\text{g/l}$]	VWa [$\mu\text{g/l}$]
Benzotriazol	30,000	3,000	0,100
Carbamazepin	0,500	0,300	0,100
Diclofenac	0,050	0,300	0,100
Metoprolol	64,000	k.A.	0,100
Sulfamethoxazol	0,600	k.A.	0,100
TCPP	k.A.	k.A.	0,100

In Tabelle 2-11 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 2-11: Abgleich der ermittelten Ablaufkonzentrationen der PAK-Straße bei Dosierungen zwischen 10 mgPAK/l_{Zu} und 30 mgPAK/l_{Zu} mit den vorgeschlagenen JD-UQN, dem GOW und dem VWa nach Tabelle 2-10

Dosierung	10 mg _{PAK} /l _{Zu}			20 mg _{PAK} /l _{Zu}			30 mg _{PAK} /l _{Zu}		
	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

2.3.2 AP3d: MBR-GAK

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 GW Nordkanal mit einem Aktivkohlefestbettfilter behandelt.

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 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.

Die gut adsorbierbaren Substanzen BTA, CBZ und DCF werden auch nach über 17.000 BV noch zu ca. 40% (CBZ) bis 90% (BTA, DCF) eliminiert. Das schlechter adsorbierbare SMX dagegen wird ab etwa 10.000 BV nicht mehr adsorbiert. Die Ablaufkonzentrationen sind dann sogar höher als die Zulaufkonzentrationen, was bedeutet, dass bereits adsorbiertes SMX von der Aktivkohle desorbiert. Dies wird auch anhand der gemittelten Spurenstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf des MBR-GAK (vgl. Tabelle 2-12) deutlich, welche zeigen, dass BTA, CBZ und DCF zu über 85% adsorbiert werden, während SMX über den Versuchszeitraum nur zu etwa 30% adsorptiv eliminiert wird.

Tabelle 2-12: 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

Aus Tabelle 2-13 lassen sich die erreichbaren Bettvolumina sowie die mittleren Eliminationen der übrigen Spurenstoffe ablesen, wenn ein bestimmter Spurenstoff zu 90% adsorptiv eliminiert werden soll. Im Vergleich zur analog aufgebauten Tabelle 2-5 in Kapitel 2.1.1 fällt auf, dass die Reihenfolge hinsichtlich erreichbarer Bettvolumina sich leicht verändert (CBZ und DCF tauschen die Plätze), wobei der Unterschied zwischen CBZ und DCF weitaus geringer ist, als bei der Konzentratbehandlung.

Tabelle 2-13: 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 bei der Adsorption (=Abschätzung zur sicheren Seite) eine mittlere Elimination von 90%).

Die abgeschätzten Verfahrenskosten für MBR-GAK und MBR-NF mit Konzentratbehandlung (Tabelle 2-14) zeigen, dass eine Nanofiltration mit Konzentratbehandlung weitaus kostenintensiver als die MBR-GAK Variante ist, da die Kosten der Nanofiltration alleine schon etwa um den Faktor 3,5 höher sind als die Kosten der Aktivkohleadsorption. Außerdem wird festgestellt, dass beim MBR-GAK Verfahren die Kosten für Aktivkohle den größten Anteil an den Gesamtverfahrenskosten ausmachen.

Tabelle 2-14: Verfahrenskosten für MBR-GAK und MBR-NF mit Konzentratbehandlung (bei Mischwasseranfall, Abwasserbezogen)

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

Eine durchgeführte Sensitivitätsanalyse hat zudem gezeigt, 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.

3 Fazit

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. 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 (z.B. als Brauchwasser) 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. Der Einsatz von Organismen, die eine reduktive Dehalogenierung, z.B. von Diclofenac oder TCPP, durchführen, könnte 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 3-1 dargestellt.

Tabelle 3-1: Erreichbare Eliminationen der untersuchten Verfahren

	BTA	CBZ	DCF	SMX	Metroprolol	T CPP
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

4 Literaturverzeichnis

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.

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, *I2gfp*. *Applied and environmental microbiology*, July 2000, Vol. 66, No. 7 p. 2906–2913.

CARBALLA, M.; FINK, G.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; TERNES, T. (2008): Determination of the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Research* 42 (1–2), S. 287-295. DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.012.

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 (2008), S. 511-518. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.026.

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

<http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index>.

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.

[http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62396-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62396-7).

GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; MCARDELL, C. S.; ALDER, A. C.; GIGER, W.; THEIß, N.; LÖFFLER, D.; TERNES, T. A. (2005): Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge. *Journal of Chromatography A* 1085 (2), S. 179-189. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.05.051.

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.

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.

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.

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, S. 306-313. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.12.050.

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.

PINNEKAMP, J.; BEIER, S.; CRAMER, C.; SCHRÖDER, H. F.; MAUER, C.; SELKE, D. (2009): Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren – Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl. Förderkennzeichen IV – 9 – 042 1B4 0020, RWTH Aachen, Abschlussbericht im Auftrag des MUNLV NRW. URL:

<http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussberichtpilotprojektw.pdf>.

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

STASINAKIS, A.; THOMAIDIS N. S.; ARVANITI, O. S.; ASIMAKOPOULOS, A. G.; SAMARAS, V. G.; AJIBOLA, A.; MAMAS, D.; LEKKAS, 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. DOI: 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.

TERNES, T. A.; HERRMANN, N.; BONERZ, M.; KNACKER, T.; SIEGRIST, H.; JOSS, A. (2004): 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_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.

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. DOI: 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. DOI: 10.1007/s00103-011-1388-9.

UBA (2014): Liste der nach GOW bewerteten Stoffe.

http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe.pdf.

YAN, Q.; GAO, X.; HUANG, L.; GAN, X.-G.; 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, S. 160-170. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.062.