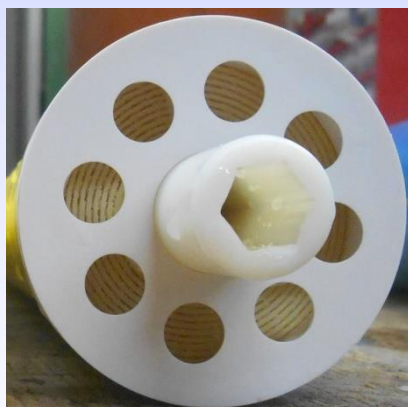


Bastian Büning

**Elimination von Mikroschadstoffen im
kommunalen Abwasser durch Nano-
filtration in Kombination mit dem bio-
logischen Schadstoffabbau in einem
Festbettreaktor**



**Elimination von Mikroschadstoffen im kommunalen Abwasser durch
Nanofiltration in Kombination mit dem biologischen Schadstoffabbau
in einem Festbettreaktor**

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur(in) (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Bastian Büning

aus

Mettingen

2021

ORCID iD:

Bastian Büning

<https://orcid.org/0000-0002-9187-5376>

DOI:

<https://doi.org/10.15480/882.3702>

Creative Commons Lizenzvertrag:

Der Text steht, soweit nicht anders gekennzeichnet, unter der [Creative-Commons-Lizenz Namensnennung 4.0 \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.de). Das bedeutet, dass er vervielfältigt, verbreitet und öffentlich zugänglich gemacht werden darf, auch kommerziell, sofern dabei stets der Urheber, die Quelle des Textes und o. g. Lizenz genannt werden. Die genaue Formulierung der Lizenz kann unter <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.de> aufgerufen werden.

Erstgutachter:

Professor Dr.-Ing. Ralf Otterpohl

Zweitgutachter:

Professor Dr.-Ing. Jörn Einfeldt

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Professor Dr.-Ing. Matthias Ernst

Tag der mündlichen Prüfung:

01.07.2021

Danksagung

„Nicht die Glücklichen sind dankbar. Es sind die Dankbaren, die glücklich sind.“

(Francis Bacon, 16. Jahrhundert)

Die Fertigstellung meiner Dissertation verdanke ich zu einem sehr großen Teil den Personen, die mich dabei unterstützt haben.

Als allererstes möchte ich einen sehr großen Dank an Dr.-Ing. Dorothea Rechtenbach richten. Vom ersten Arbeitstag an war sie eine nicht zu ersetzende Unterstützung und eine ganz hervorragende Betreuerin. Dann danke ich Dr.-Ing. Joachim Behrendt für interessante Diskussionen und der mir mit seiner umfangreichen fachlichen Expertise stets weiterhalf. Auch die Forschungsidee für diese Promotion stammt von Joachim, welche ich nach wie vor für durchdacht und reich an Potential halte.

Professor Dr.-Ing. Ralf Otterpohl danke ich für die Möglichkeit, die Forschung am Institut durchzuführen und für die umfassende Unterstützung. Zudem danke ich Professor Dr.-Ing. Jörn Einfeldt dafür, die Aufgabe des Zeitgutachters zu übernehmen.

Ich danke Dr.-Ing. Zhiqiang Li, Thomas Giese und den weiteren Mitarbeiter*innen von *Hamburg Wasser* für die Unterstützung und die überaus fruchtbare Zusammenarbeit. Darüber hinaus bedanke ich mich bei der *Rosa-Luxemburg-Stiftung*, welche mich sowohl während meines Studiums als auch während der Promotion durch Stipendien und ideelle Förderung unterstützt hat. Zudem möchte ich mich bei Dr.-Ing. Torben Blume und Heino Burwieck von *R.T.S. Rochem* für die vielseitige Unterstützung bedanken.

Alina Stahl, Anna-Lena Schulze und Dr. rer. nat. Heike Frerichs vom *Zentrallabor* der *TUHH* danke ich nicht nur für die Probenauswertung, sondern auch für den sehr freundlichen und produktiven Austausch.

Ich danke Susanne Eggers, Dorothea Heinze, Mamadu Boy Bari und Andreas Wiebusch und allen weiteren Kolleg*innen für die Unterstützung. Insbesondere möchte ich Lukas Huhn danken, der mir den Weg in das Institut ermöglichte und mir insbesondere in den ersten Monaten bei Fragen immer zur Seite stand. Auch danke ich Claas Menke und Professor Dr.-Ing. Sreenivasan Ramaswami, die mir im Büro 0510 Gesellschaft geleistet haben und immer für Fragen und Diskussionen offen waren.

Vergessen möchte ich auch nicht die Studierenden, durch dessen Studierendenarbeiten (oder Tätigkeiten als studentische Hilfskraft) die praktischen Versuche durchgeführt und sehr viele

spannende Diskussionen geführt wurden. Die Arbeit der folgenden Studierenden stellt die Basis meiner Dissertation dar: Lena Miriam Beutin, Erick Antonio Burgueño Salas, Tatjana Grimm, Mallika Dandela, Farooq Moin Jalal Uddin, Berenice Lopez Mendez, Shravya Hebbur Murali, Sri Devi Musunuru, Jessica Rumpca, Lena Schultheiss und Jon Wullenweber. Sarah Lohn und Birthe Stricker danke ich neben ihren hervorragenden Masterarbeiten auch für den späteren Austausch als Institutskolleginnen.

Meinen Eltern danke ich zunächst einmal sowieso. Sie waren immer für mich da. Haben mir immer den Rücken gestärkt und mir klargemacht, dass ich meinen Weg gehen soll, um glücklich zu sein. Es wurden nie Erwartungen bezüglich Karriere, Noten oder sonstigen Oberflächlichkeiten an mich gestellt. Es wurde immer kommuniziert: Ich bin gut so wie ich bin. Und mehr ist nicht nötig. Ich danke meinem Vater, der meine Begeisterung für Technik schon früh hervorgerufen hat. Mit großer Ausdauer wurden mir von ihm Dinge gezeigt und erklärt. Meiner Mutter danke ich zunächst einmal dafür, dass sie mich zur Welt gebracht hat. Und dafür, dass sie den Samen für die Faszination für den Umweltschutz und die Natur in mir gelegt hat. Auch meiner wunderbaren Schwester danke ich für die Begleitung in meinem Leben seit 29 Jahren. Zudem möchte ich die Großfamilien Büning und Roling nicht vergessen und mich für das stetig sehr nette Miteinander bedanken.

Danke an Dr. Benedikt Buchspies, mit dem ich nicht nur auf dem Campus viele tolle Stunden verbringen durfte und der mir eine große Hilfe u. a. bei der Fertigstellung des Journal Papers war. Zudem Danke an Dr.-Ing. Sebastian Timmerberg und Anas Sanna für die abwechslungsreichen Mittagspausen mit spannenden Gesprächen. Ansonsten danke ich folgenden Menschen, die in den letzten Jahren eine wichtige Rolle für mich gespielt haben: Dr. med. Anh-Thy Nguyen, Jan Schneider, Lars Schween, Oliver Schnapp und allen, die ich jetzt vergessen habe.

Dann danke ich Luise Krejcik. Ich danke ihr dafür, dass sie in mein Leben gekommen ist und dieses in einem nicht in Worte zu fassenden Ausmaß bereichert hat.

Abstract (deutsch)

Einleitung - Die derzeitige Abwasserbehandlung ist nicht auf die Eliminierung von Mikro-schadstoffen (MSS) wie z. B. Pharmazeutika, Pestizide und Mikrokunststoffe ausgelegt, weshalb diese über das kommunale Abwasser in die Oberflächengewässer gelangen.

Konzept - Das Projekt *MicroStop* untersucht eine Kombination aus einem Festbettreaktor (FBR) und einer Nanofiltrationsanlage (NF) zur Eliminierung von MSS. Die NF wirkt als Barriere für MSS, während im FBR der biologische Abbau der Schadstoffe induziert wird. Eine gleichzeitige Behandlung des Retentats soll durch dessen Rückführung in den FBR realisiert werden. Die NF soll durch eine weitgehende Abtrennung der organischen Substanz in der Vorklärung mit Energie versorgt werden. Eine Kombinationsanlage der beiden Prozesse (KNF) soll eine umfassende Elimination von MSS verschiedenster Form realisieren.

Ergebnisse - Die Experimente zeigen, dass die NF im Durchschnitt mehr als 93 % der ausgewählten und nachgewiesenen MSS abscheiden kann, sodass diese Methode eine geeignete Barriere für diese Schadstoffe darstellt. Das Retentat der NF wurde verwendet, um das Potential des biologischen Abbaus im FBR zu testen. Ein signifikanter biologischer Abbau verschiedener MSS konnte im FBR induziert werden. Die Abbaubarkeit der Substanzen konnte verifiziert werden, indem keine signifikante Adsorption an Schlamm und Festbett festgestellt wurde. Für bestimmte MSS (Sulfamethoxazol und Carbamazepin) konnte nur ein geringes Potential des biologischen Abbaus nachgewiesen werden, was durch Werte aus der Literatur bestätigt wird. Abgesehen von diesen beiden Substanzen lag die durchschnittliche Abbaurate bei 78 %. Die Ergebnisse der Kombinationsanlage (KNF) belegen das Potential des Konzepts. So konnte der wasserchemische Parameter SAK_{270} , welchem eine große Aussagekraft bezüglich der Menge an MSS und deren Metaboliten zugeschrieben wird, zu 89 % eliminiert werden. Zwei MSS konnten zu > 80 % eliminiert werden, während Carbamazepin nur zu einem Grad von 57 % eliminiert werden konnte, was vermutlich neben der schlechten biologischen Abbaubarkeit dieser Substanz auch auf schlechtere Rückhaltegrade des Membrankissens zurückzuführen ist.

Abstract (english)

Introduction - Current wastewater treatment is not designed to eliminate micropollutants (MP) such as pharmaceuticals, pesticides, and microplastics, so they enter surface waters via municipal wastewater.

Concept – The project *MicroStop* is investigating a combination of a fixed-bed Reactor (FBR) and a nanofiltration (NF) system for the elimination of MP. The NF acts as a barrier to MP, while biodegradation of the contaminants is induced in the FBR. Simultaneous treatment of the retentate is to be realized by returning it to the FBR. The NF is to be supplied with energy by an extensive separation of the organic matter in the primary clarification. A combination plant of the two processes (KNF) shall realize a comprehensive elimination of MP of various forms.

Results – The experiments show that NF can separate on average more than 93% of the selected and detected MP, making this method a suitable barrier for these contaminants. The retentate of NF was used to test the potential of biodegradation in the FBR. Significant biodegradation of various MP could be induced in the FBR. The degradability of the compounds could be verified by finding no significant adsorption to sludge and fixed bed. For certain MP (sulfamethoxazole and carbamazepine), only a low potential of biodegradation could be demonstrated, which is confirmed by values from the literature. Apart from these two substances, the average degradation rate was 78%. The results of the combination plant (KNF) prove the potential of the concept. For example, the water chemistry parameter SAK₂₇₀, which is considered to have great significance with regard to the amount of MP and their metabolites, was eliminated at a rate of 89 %. Two MP could be eliminated to > 80 %, while carbamazepine could only be eliminated to a degree of 57 %, which is presumably due to poor biodegradability of this substance as well as poorer retention levels of the NF-membrane cushion.

Inhaltsverzeichnis

Abstract (deutsch)	I
Abstract (english)	II
Inhaltsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Mikroschadstoffe	3
2.1.1 Definition und Hintergründe	3
2.1.2 Eintragspfade der Mikroschadstoffe	4
2.1.3 Probleme und Risiken von Mikroschadstoffen	5
2.2 Elimination von Mikroschadstoffen in der konventionellen Abwasserreinigung	6
2.3 Elimination von Mikroschadstoffen durch Nanofiltration (NF)	9
2.3.1 Funktionsweise und technische Hintergründe Nanofiltration	9
2.3.2 Nanofiltration in der Abwasserbehandlung	12
2.3.3 Abscheidung von Mikroschadstoffen via Nanofiltration	12
2.3.4 Konzentratbehandlung	14
2.3.5 Membranfouling	15
2.4 Biologischer Abbau von Mikroschadstoffen in Festbettreaktoren	16
2.4.1 Biologischer Abbau von Mikroschadstoffen	16
2.4.2 Funktionsweise und technische Hintergründe Festbettreaktoren	24
2.4.3 Festbettreaktoren in der Abwasserbehandlung	25
2.5 Weitere Verfahren zur Elimination von Mikroschadstoffen	26
2.5.1 Ozonung	26
2.5.2 Aktivkohle	27
2.6 Kostenabschätzung verschiedener Mikroschadstoffeliminationsverfahren	29
3 Material und Methoden	30
3.1 Konzept	30

3.1.1	Allgemeiner Hintergrund.....	30
3.1.2	Einzelne Schritte des Konzepts.....	31
3.2	Versuchsanlagen: Aufbau, Betrieb und Versuchsablauf	32
3.2.1	Versuchsanlage 1: Nanofiltration (NF)	32
3.2.2	Versuchsanlage 2: Festbettreaktoren (FBR)	35
3.2.3	Versuchsanlage 3: Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor (KNF)	37
3.3	Auswahl der Mikroschadstoffe als Referenzstoffe.....	40
3.4	Zusammensetzung des verwendeten Abwassers	42
3.5	Analysemethoden.....	42
3.5.1	Spektraler Absorptionskoeffizient $SAK_{270/254}$	44
3.5.2	Analyse der Mikroschadstoffe: Prinzip LC-MS/MS	45
3.6	Verwendete Formeln.....	47
3.6.1	Nanofiltration	47
3.6.2	Festbettreaktor bzw. allgemeiner biologischer Abbau.....	50
3.6.3	Kombination Nanofiltration Festbettreaktor	52
4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Versuchsanlage 1: Aufkonzentrierung in Nanofiltration.....	53
4.1.1	Wasserchemische Parameter und Permeabilität	53
4.1.2	Abscheidung der Mikroschadstoffe	58
4.2	Versuchsanlage 2: Retentat als Feed für Festbettreaktoren	61
4.2.1	Festbettreaktoren: Wasserchemische Parameter	61
4.2.2	Wasserchemische Parameter.....	61
4.2.3	Biologischer Abbau der Mikroschadstoffe	70
4.2.4	Verifizierung der biologischen Abbauraten	74
4.2.5	Vergleiche der beiden Reaktoren.....	77
4.3	Versuchsanlage 3: Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor.....	78
4.3.1	Vorversuche mit dem Membrankissenmodul (NF270).....	79
4.3.2	Wasserchemische Parameter.....	79
4.3.3	Elimination der Mikroschadstoffe.....	87
5	Schlussbetrachtung.....	93

5.1	Fazit.....	93
	Nanofiltration (NF).....	93
	Festbettreaktoren (FBR).....	93
	Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)	94
5.2	Ausblick.....	95
A.1	Literaturverzeichnis	97
A.2	Anhang	111
A.1.1	Rohdaten der durchgeführten Versuche	111
A.1.2	Offene Fragen und noch durchzuführende Versuche	111
A.1.3	Diagramme: Verlauf Mikroschadstoffe in FBR/KNF	113
A.1.4	Feed und Zuläufe der Versuchsanlagen.....	119
A.1.5	Literaturwerte in tabellarischer Form.....	121
A.1.6	Analyse Mikroschadstoffe vom Zentrallabor: Analyten und Parameter (MS/MS)....	123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mikroschadstoffe in unterschiedlichen Stoffgruppen (Abegglen und Siegrist 2012; Luo et al. 2014; Ebert et al. 2014).....	3
Tabelle 2: Eintragspfade der Mikroschadstoffe (Abegglen und Siegrist 2012; Götz et al. 2011; Luo et al. 2014).....	5
Tabelle 3: Strukturelle Charakterisierung von leicht und schwer abbaubaren Molekülen (Luo et al. 2014; Camacho-Muñoz et al. 2012).....	20
Tabelle 4: Betriebsparamater der Nanofiltration (modifiziert nach Büning et al. 2020)	34
Tabelle 5: Betriebsparameter der Festbettreaktoren (modifiziert nach Büning et al. 2020).....	36
Tabelle 6: Betriebsparameter der Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor (KNF)	39
Tabelle 7: Referenzstoffe zur Evaluation der Mikroschadstoffelimination; Werte für Molekulare Masse vom (National Center for Biotechnology Information 2020); Detektionsgrenzen vom Zentrallabor der TUHH (Stahl 2019); * bei pH=7,4 von (van Baar 2015); * bei pH=7 von (Sterkele und Gujer 2009).....	41
Tabelle 8: Zusammensetzung vom Ablauf Kläranlage Seevetal; Durchschnittswerte von 6 Proben im Zeitraum von Januar bis Oktober 2018 (mit Standardabweichung N)	42
Tabelle 9: Parameter der Wasseranalytik, dessen Einheit und die zur Analyse verwendete Methode bzw. das Messgerät	43
Tabelle 10: Verfahren der photometrischen Messung.....	44
Tabelle 11: Parameter der HPLC-Methode zur Trennung der Proben (Stahl 2019)	47
Tabelle 12: Ø Abscheidegrade chemischer Parameter [%], Permeabilität- und Versuchsaufbau von Experimenten mit NF270 (Durchschnittswerte von 6 Experimenten; jeder Wert mit Konfidenzintervall [95 %]) im Vergleich mit Literaturwerten	54
Tabelle 13: Ø Abscheidegrade MSS [%] und Versuchsaufbau von Experimenten mit NF270 im Spiralwickelmodul (Durchschnittswerte von 5 Experimenten; jeder Wert mit Konfidenzintervall [95 %]) im Vergleich mit Literaturdaten; Werte des Molekulargewichts nach National Center for Biotechnology Information 2020 (modifiziert nach Büning et al. 2020)	59
Tabelle 14: Ø Anteilsmäßige Veränderung chemischer Parameter während 14-tägiger Experimente, (Durchschnittswerte von 7 Experimenten; jeder Wert mit Konfidenzintervall [95 %]) im Vergleich mit Literaturwerten von konventionellen Kläranlagen [%]	62
Tabelle 15: C/N - Verhältnis der verschiedenen FBR-Zuläufe (bzw. NF-Retentat) mit dem jeweiligen Versuchszeitraum	68
Tabelle 16: Ø Biologischer Abbau [%] von MSS in Versuchen mit Festbettreaktoren (Mittelwerte von 20 Messungen in einem Zeitraum von 637 Tagen; jeweils mit Konfidenzintervall [95 %]) im Vergleich mit Literaturdaten über den Grad der Elimination von MSS in konventionellen Kläranlagen [%] (modifiziert nach Büning et al. 2020).....	71

Tabelle 17: Ø Eliminationsraten der chemischen Parameter und Veränderung des pH-Werts durch KNF, (Durchschnittswerte von 4-6 Experimenten; jeder Wert mit Konfidenzintervall [95 %]); Vergleich mit Literaturwerten Kombination MBR mit NF [%]	80
Tabelle 18: Ø Eliminationsraten der MSS [%] und Versuchsaufbau von Experimenten mit KNF (Durchschnittswerte von 11 Experimenten; jeder Wert mit Konfidenzintervall [95 %]) im Vergleich mit Kombination MBR mit NF	87
Tabelle 19: Ø Wasserchemische Parameter vom Zulauf Festbettreaktoren (Retentat Nanofiltration).....	119
Tabelle 20: Ø Mikroschadstoffkonzentrationen vom Zulauf Festbettreaktoren (Retentat Nanofiltration).....	120
Tabelle 21: Wasserchemische Parameter vom Zulauf Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor (Ablauf Kläranlage).....	120
Tabelle 22: Mikroschadstoffkonzentrationen vom Zulauf Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor (Ablauf einer großen Kläranlage Deutschlands); für Verlauf: siehe auch Abbildung 32.....	121
Tabelle 23: Eliminationsgrad bestimmter Mikroschadstoffe in konventionellen Kläranlagen [%]	121
Tabelle 24: Biologische Abbaukonstante k_{biol} [lgss * d]	122
Tabelle 25: Abscheidegrad bestimmter Mikroschadstoffe mit der Nanofiltration NF 270 von DOW Filmtec [%]	122
Tabelle 26: Abschätzungen der Gesamtkosten bestimmter Abwasserbehandlungsverfahren bezogen auf deutschsprachigen Anwendungsraum.....	123
Tabelle 27: Analyten und Parameter der gekoppelten Massenspektrometrie (MS/MS) zur Bestimmung der Mikroschadstoffe.....	123

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Eintragspfade der Mikroschadstoffe (Abegglen und Siegrist 2012).....	4
Abbildung 2: Fließbild einer typischen mechanisch-biologischen Kläranlage (Gujer 2007).....	7
Abbildung 3: Eliminationsraten bestimmter Mikroschadstoffe in konventionellen Kläranlagen [%] (Luo et al. 2014; Abegglen und Siegrist 2012; Wei et al. 2020; Besha et al. 2017); Werte in tabellarischer Form: siehe Tabelle 23 im Anhang.....	8
Abbildung 4: Darstellung der Einsatzbereiche unterschiedlicher Membranen (modifiziert nach Förtsch und Meinholz 2014)	9
Abbildung 5: Aufbau eines Spiralwickelmoduls (Melin und Rautenbach 2007).....	10
Abbildung 6: Aufbau eines Kissenmodul für Ultra- und Nanofiltration (Melin und Rautenbach 2007).....	11
Abbildung 7: Bereiche des Abscheidegrads bestimmter Mikroschadstoffe mit der Nanofiltration <i>NF 270</i> von <i>DOW Filmtec</i> [%] (Dang et al. 2014; Ge et al. 2017; Zhao et al. 2017; Wei et al. 2020; Arola 2020); Werte in tabellarischer Form: siehe Tabelle 25 im Anhang.....	14
Abbildung 8: Biofilm in drei Schichten (modifiziert nach Wiesmann et al. 2007)	18
Abbildung 9: Bereiche der biologischen Abbaukonstante k_{biol} [$\lg ss \cdot d$] bestimmter Mikroschadstoffe in logarithmischer Darstellung (Hembrock-Heger 2007; Besha et al. 2017; Tran et al. 2018; Falås et al. 2013); Werte in tabellarischer Form: siehe Tabelle 24 im Anhang	22
Abbildung 10: Aufbau Carbamazepin (Nieber 2004)	22
Abbildung 11: Fließbild eines aeroben Festbettreaktors mit Zweiphasen-Strömung (modifiziert nach Duduković et al. 2002).....	24
Abbildung 12: Fließbild einer typischen Ozonung (Abegglen und Siegrist 2012).....	27
Abbildung 13: Fließbild Granulierte Aktivkohle (Abegglen und Siegrist 2012).....	28
Abbildung 14: Fließbild Pulveraktivkohle (Abegglen und Siegrist 2012)	28
Abbildung 15: Abschätzungen der Gesamtkosten bestimmter Abwasserbehandlungsverfahren bezogen auf deutschsprachigen Anwendungsraum (Abegglen und Siegrist 2012; Meier 2008; Kazner 2011; Jekel und Ruhl 2016; Bartnik und Metzner 2014); Werte in tabellarischer Form: siehe Tabelle 26 im Anhang.....	29
Abbildung 16: Fließbild für die technische Umsetzung der Nanofiltration in Kombination mit dem Biofilmreaktor und vorgeschalteter Erstbehandlung (Projekt <i>MicroStop</i>) (modifiziert nach Büning et al. 2020).....	30
Abbildung 17: Fließbild und Foto der Nanofiltration (modifiziert nach Büning et al. 2020)	33
Abbildung 18: Füllmaterialien der Festbettreaktoren	35
Abbildung 19: Fließbild und Foto der Festbettreaktoren (modifiziert nach Büning et al. 2020) ..	35
Abbildung 20: Fließbild und Foto Kombination Nanofiltration Festbettreaktor (modifiziert nach Büning et al. 2020)	38
Abbildung 21: Aufsummierte Mikroschadstoffkonzentration (Gabapentin und Carbamazepin- 10,11-Epoxid nicht enthalten) in Relation zur photometrischen Messung von SAK_{270}	56

Abbildung 22: Verhalten der Konzentration von Mikroschadstoffen im Permeat im Verhältnis zur Konzentration im Retentat (modifiziert nach Büning et al. 2020).....	61
Abbildung 23: Verlauf elektrische Leitfähigkeit in Festbettreaktoren.....	63
Abbildung 24: Verlauf SAK ₂₇₀ in Festbettreaktoren.....	64
Abbildung 25: Verlauf TOC in Festbettreaktoren.....	65
Abbildung 26: Verlauf TIC in Festbettreaktoren.....	66
Abbildung 27: Verlauf TN in Festbettreaktoren.....	67
Abbildung 28: Verlauf pH-Wert in Festbettreaktoren.....	70
Abbildung 29: Aufsummierte Konzentration der Mikroschadstoffe (ohne Clarithromycin und Gabapentin).....	72
Abbildung 30: Verlauf Konzentration Carbamazepin in Festbettreaktoren.....	73
Abbildung 31: Verlauf Konzentration Sulfamethoxazol in Festbettreaktoren.....	74
Abbildung 32: Verlauf MSS-Konzentration der Lagerung von Ablauf Kläranlage in lichtoffener und ungekühlter Versuchshalle in IBC-Container (Zulauf KNF; 10.09.2019 bis 24.02.2020).....	76
Abbildung 33: Verlauf elektrische Leitfähigkeit in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch den Corona-Lockdown.....	81
Abbildung 34: Verlauf SAK ₂₇₀ in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch den Corona-Lockdown.....	82
Abbildung 35: Verlauf TOC in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch Corona-Lockdown.....	83
Abbildung 36: Verlauf TIC in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch den Corona-Lockdown.....	84
Abbildung 37: Verlauf TN in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch den Corona-Lockdown.....	85
Abbildung 38: Verlauf pH-Wert in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch den Corona-Lockdown.....	86
Abbildung 39: Verlauf Konzentration Carbamazepin in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF).....	89
Abbildung 40: Verlauf Konzentration Diclofenac in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF).....	90
Abbildung 41: Verlauf Sulfamethoxazol in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF).....	91
Abbildung 42: Verlauf Konzentration Bezafibrat in Festbettreaktoren.....	113
Abbildung 43: Verlauf Konzentration Carbamazepin-10,11-Epoxid in Festbettreaktoren.....	113
Abbildung 44: Verlauf Konzentration Clarithromycin in Festbettreaktoren.....	114
Abbildung 45: Verlauf Konzentration Diclofenac in Festbettreaktoren.....	114
Abbildung 46: Verlauf Konzentration Gabapentin in Festbettreaktoren.....	115
Abbildung 47: Verlauf Konzentration Iomeprol in Festbettreaktoren.....	115
Abbildung 48: Verlauf Konzentration Metoprolol in Festbettreaktoren.....	116

Abbildung 49: Verlauf Konzentration Terbutryn in Festbettreaktoren	116
Abbildung 50: Verlauf Carbamazepin-10,11-Epoxid in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF).....	117
Abbildung 51: Verlauf Metoprolol in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)	117
Abbildung 52: Verlauf Iomeprol in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF) ..	118
Abbildung 53: Verlauf Gabapentin in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)	118

Abkürzungsverzeichnis

AG	Abscheidegrad
AW	Abwasser
BA	Biologischer Abbau der Mikroschadstoffe
CF	Aufkonzentrationsfaktor
EG	Eliminationsgrad wasserchemischer Parameter/Mikroschadstoffe
FBR.....	Festbettreaktor
IBC.....	Intermediate Bulk Container (1000 l Tank)
KA.....	Kläranlage
KNF	Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor
L _p	Permeabilität
MBR	Membranbioreaktor
n.d.....	non detectable/nicht nachweisbar
NF	Nanofiltration
REC.....	Water Conversion Factor
SAK ₂₅₄	Spektraler Absorptionskoeffizient (Wellenlänge 254 nm)
SAK ₂₇₀	Spektraler Absorptionskoeffizient (Wellenlänge 270 nm)
SK	Summierte Mikroschadstoffkonzentration
TIC.....	Gesamter Anorganischer Kohlenstoffgehalt
TMF.....	Transmembranfluss
TMF _{25°C}	Transmembranfluss; korrigiert
TMP	Transmembrandruck
TN	Gesamter Stickstoffgehalt
TOC	Gesamter Organischer Kohlenstoffgehalt
VWP.....	Veränderungsraten wasserchemischer Parameter

1 Einleitung

Während Mikroschadstoffe (MSS) bereits in früheren Zeiten im Wasserkreislauf enthalten waren, ermöglichen präzise Analysemethoden heutzutage diese Substanzen auch in sehr geringen Konzentrationen (wenige $\mu\text{g/l}$) nachzuweisen (Luo et al. 2014). Zu MSS zählen Substanzen wie Arzneimittelwirkstoffe, Hormone, Röntgenkontrastmittel, Pestizide und Mikroplastik. Ersichtliche Einflüsse dieser Schadstoffe in Oberflächengewässern auf Lebewesen und Pflanzen verleihen der Problematik mehr Aufmerksamkeit und zeigen, dass Handlungsbedarf besteht (Ebert et al. 2014).

Da die konventionelle mechanisch-biologische Abwasserreinigung nicht darauf ausgelegt ist, MSS effektiv zu eliminieren, stellen kommunale Kläranlagen einen der bedeutendsten Eintragspfade von MSS in Oberflächengewässer (und dadurch in einigen Regionen in das Trinkwasser) dar (Kasprzyk-Hordern et al. 2009). So kann bei Trockenwetter der Anteil des Kläranlagenablaufs in Oberflächengewässern bis zu 90 % betragen (zum Beispiel in Lahr in Süddeutschland) (Anders 2016).

Eine Gefährdung für den Menschen durch das Trinkwasser konnte bisher bei den nachgewiesenen MSS-Konzentrationen (noch) nicht nachgewiesen werden, wobei Langzeitwirkungen kaum absehbar sind. Jedoch wurden in diversen Oberflächengewässern Deutschlands (wie zum Beispiel in der Hamburger Elbe und der Außenalster) bereits multiresistente Keime gefunden, welche eine Gefahr für den Menschen darstellen (Abendblatt 2018). Diese Keime können ebenfalls durch Abwasser eingetragen werden und die Wirkung von Antibiotika in Oberflächengewässern im Hinblick auf ihre Rolle bei der Entwicklung multiresistenter Keime wird viel diskutiert (Barbosa et al. 2016). Erste ökotoxikologische Auswirkungen wie zum Beispiel eine Verweiblichung männlicher Tiere in Fischpopulationen oder die Beeinträchtigung des Wachstums von Nutzpflanzen durch Arzneimittel sind bereits bekannt. Folglich stellen MSS im Ablauf kommunaler Kläranlagen ein besonderes Problem dar. (Harmjanßen und Rummler 2015; Thaler 2011; Ebert et al. 2014)

Maßnahmen zur Verminderung des Eintrags von MSS in Oberflächengewässer können z. B. Verbote bestimmter Stoffe, Entwicklungen von Medikamenten ohne Gewässergefährdung, eine separate Behandlung von Krankenhaus- und Industrieabwässern und eine Aufklärung der sachgemäßen Abfallentsorgung (z. B. von Pflanzenschutzmitteln, Chemikalienresten, Lösemitteln, Arzneimitteln) sein (Siegrist et al. 2005). Auch Eliminationsmaßnahmen von MSS zum Schutz der Gewässerökosysteme und Trinkwasserressourcen sind notwendig. In den letzten Jahren wurde daher die Erweiterung kommunaler Kläranlagen um eine sogenannte vierte Reinigungsstufe intensiv untersucht und zum Teil bereits umgesetzt (Götz et al. 2011; Ebert et al. 2014).

Es existieren verschiedene erprobte Verfahren zur Elimination von MSS wie zum Beispiel die Ozonung oder die Aktivkohleadsorption. Diese Reinigungsverfahren sind zwar in der Lage, große Teile der Schadstoffe zu eliminieren. Jedoch weisen diese Verfahren verschiedene Nachteile wie z. B. die Bildung gefährlicher Umwandlungsprodukte (bei der Ozonung) oder die fehlende Elimination von multiresistenten Keimen und Mikrokunststoffen (bei der Aktivkohleadsorption) auf. (Thaler 2011; Bartnik und Metzner 2014; Luo et al. 2014)

Seit Mai 2017 wird am Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz der TU Hamburg intensive Forschung auf dem Gebiet der MSS-Elimination aus kommunalen Abwässern betrieben (Forschungsprojekt *MicroStop*). Die Versuchsanlage besteht aus einem Festbettreaktor (FBR) kombiniert mit einer Nanofiltrationsanlage (NF). Die NF wirkt als Barriere, um die Umwelt vor MSS zu schützen und die Konzentration dieser Stoffe im FBR durch die Rückführung des Retentats zu erhöhen. Diese Barriere ist notwendig, um die Induktionskonzentration zu erreichen, wodurch eine Veränderung des Nahrungsspektrums der Bakterien erwartet wird. Dadurch soll ein großer Teil der MSS im FBR biologisch abgebaut werden. Antworten auf die Forschungsfrage, in welchem Ausmaß MSS im FBR abgebaut werden, sind in der Literatur bislang nicht auffindbar. Die Kombination dieser beiden Methoden (KNF) stellt ein neuartiges Konzept dar. Das *MicroStop*-Verfahren ist hinsichtlich verschiedener Aspekte den konkurrierenden Verfahren wie z. B. Aktivkohle oder Ozonung überlegen:

- Das Verfahren ist in der Lage, verschiedene Formen von MSS allumfassend zu eliminieren. So werden neben den üblicherweise adressierten MSS wie Arzneimittelrückständen auch deren Metaboliten, Mikroplastik und pathogene Keime weitgehend zurückgehalten und eliminiert.
- Das Retentat, das normalerweise als Rückstand der NF anfällt, wird direkt im FBR behandelt. Der einzige Rückstand des *MicroStop*-Verfahrens wäre der Überschussschlamm, der problemlos in der konventionellen Schlammbehandlung verwertet werden kann.
- Die hohe Ablaufqualität dieses Aufbereitungskonzeptes würde eine Wasserwiederverwendung ermöglichen (d.h. Infiltration, Landwirtschaft, Industrie, in ariden und semiariden Regionen auch zur direkten oder indirekten Wiederverwendung). Mit zusätzlicher Nachbehandlung könnte es ebenfalls als Leitungswasser infrage kommen.
- Der erhöhte Energieverbrauch des neuartigen Konzeptes (z. B. durch die NF) soll durch eine vermehrte Kohlenstoff-Extraktion (in Form des *Powerstep*-Verfahrens) in der Vorklä rung zumindest teilweise ausgeglichen werden.
- Durch den Einsatz einer Barriere in Form von einer NF wird auch Phosphor zurückgehalten, welches daraufhin ggf. als wertvolle Ressource zurückgewonnen werden kann.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Mikroschadstoffe

2.1.1 Definition und Hintergründe

Das Umweltbundesamt definiert Mikroschadstoffe (MSS) folgendermaßen (Umweltbundesamt 2018):

„Als Mikroverunreinigungen bezeichnen wir Stoffe, die in der Regel in geringen Konzentrationen (meist $\mu\text{g-ng/l}$) in den Gewässern vorkommen und in diesen Konzentrationen negative Auswirkungen auf Mensch, Umwelt oder die Trinkwassergewinnung haben können. Dies schließt auch Transformations- und Abbauprodukte (Metaboliten) der Ausgangssubstanzen mit ein.“

MSS sind feste oder gelöste Substanzen, die sowohl anorganischer als auch organischer Natur sein können. Der Begriff umfasst eine ganze Reihe von Substanzen mit unterschiedlicher Herkunft, chemischer Struktur und physio-chemischen Eigenschaften, die in unterschiedliche Stoffgruppen eingeteilt werden können (Luo et al. 2014; Mertsch 2017). In der Tabelle 1 werden MSS-Gruppen mit jeweiligen Beispielen abgebildet.

Tabelle 1: Mikroschadstoffe in unterschiedlichen Stoffgruppen (Abegglen und Siegrist 2012; Luo et al. 2014; Ebert et al. 2014)

Gruppe der Mikroschadstoffe	Beispiele
Arzneimittel	Antibiotika, Schmerzmittel, (synthetische) Hormone, Betablocker, Röntgenkontrastmittel, Lipidsenker
Lebensmittel (-zusätze)	Künstliche Süßstoffe
Reinigungsmittel	Tenside
Körperpflegeprodukte	Duftstoffe, UV-Filter aus Sonnencremes, Insektenschutzmittel
Multiresistente Keime	Bakterien
Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel	Biozide, Herbizide, Pestizide, Insektizide, Fungizide
Industriechemikalien	Plastifizierungsmittel
Anstriche	Brandschutzmittel

Im Zuge des demografischen Wandels der Gesellschaft und einer Steigerung des Lebensstandards wird der Arzneimittelverbrauch auf lange Sicht voraussichtlich weiter zunehmen, womit

einhergehend ein Anstieg an der Konzentration von MSS im Abwasser wahrscheinlich ist. Die Gewässer in Deutschland werden regelmäßig in Bezug auf Arzneimittelrückstände gemessen und es werden nahezu flächendeckend Rückstände gefunden. (Ebert et al. 2014; Luo et al. 2014)

Insbesondere Pharmazeutika aus der medizinischen Behandlung von Menschen und der Tierhaltung weisen eine große Vielfalt an Substanzen auf (Umweltbundesamt 2015). Neben den rund 30.000 verwendeten synthetischen Stoffen existieren zusätzlich daraus resultierende unzählige Umwandlungsprodukte. Rückstände dieser Stoffe werden in unbehandelter oder behandelter Form in Oberflächengewässer transportiert. (Ebert et al. 2014)

2.1.2 Eintragspfade der Mikroschadstoffe

Bei Eintragspfaden von MSS in die Natur wird zwischen diffusen und punktuellen Quellen unterschieden. Signifikante Quellen dieser Form werden in der Abbildung 1 bzw. Tabelle 1 dargestellt.



Abbildung 1: Eintragspfade der Mikroschadstoffe (Abegglen und Siegrist 2012)

Damit Arzneimittel größtmögliche Wirkung im Organismus erzielen und nicht bereits vorher im Verdauungstrakt abgebaut werden, sind die Arzneimittel besonders resistent konzipiert. Dies

führt dazu, dass ein Großteil der Medikamente unverändert (oder in Form eines Abbau- bzw. Transformationsprodukts) wieder ausgeschieden wird und so ins Abwasser gelangen. (Umweltbundesamt 2015; Ebert et al. 2014)

In der konventionellen kommunalen Abwasserreinigung kann lediglich ein Teil der zumeist synthetisch hergestellten Stoffe eliminiert werden (siehe Kapitel 2.2), sodass der Kläranlagenablauf die Hauptquelle von MSS in Oberflächengewässern und somit auch in Trinkwasserressourcen darstellt (Kasprzyk-Hordern et al. 2009; Götz et al. 2011; Ternes et al. 2017).

Sowohl bei Arzneimitteln als auch bei Pflanzenschutzmitteln ist eine komplexe Eintragsdynamik mit starken Schwankungen zu beobachten. So werden z. B. UV-Filter in Sonnencremes vor allem während der Sommermonate und Arzneimittel gegen Grippe/Erkältung vorrangig in den Wintermonaten konsumiert (Luo et al. 2014). Auch Herbizide wie z. B. Terbutylazin werden vorrangig in den Sommermonaten appliziert und bei stärkeren Regenereignissen direkt in die Oberflächengewässer eingetragen (Abegglen und Siegrist 2012).

Tabelle 2: Eintragspfade der Mikroschadstoffe (Abegglen und Siegrist 2012; Götz et al. 2011; Luo et al. 2014)

Diffuse Quellen	Punktuelle Quellen
Landwirtschaft Gleis- und Straßenabwasser Altlasten Landwirtschaft Leckagen in der Kanalisation Nicht behandeltes kommunales Abwasser Aktivitäten in und am Wasser Atmosphärische Deposition	Kommunale Kläranlagen Industrie und Gewerbe Deponien Aquakultur oder industrielle Tierzuchtbetriebe

2.1.3 Probleme und Risiken von Mikroschadstoffen

MSS gelangen u.a. durch den Kläranlagenablauf kontinuierlich in Fließgewässer und damit durch Versickerung zwangsläufig in das Trinkwasser. Eine Gefährdung für den Menschen durch das Trinkwasser konnte bisher bei den nachgewiesenen Konzentrationen (noch) nicht nachgewiesen werden, wobei Langzeitwirkungen (wie z. B. die Auswirkungen von multiresistenten Keimen) kaum absehbar sind. (Ebert et al. 2014; Ternes et al. 2017)

Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen unterliegen durch die MSS einer chronischen Belastung, welche auch bereits bei Konzentrationen von ng/l stattfindet (Abegglen und Siegrist 2012). Die

folgende beispielhafte Auflistung von ökotoxikologischen Auswirkungen von MSS in Oberflächengewässern soll darlegen, warum Gesundheits- und Umweltschutz in diesem Zusammenhang unabdingbar sind:

- Allgemein toxische Auswirkungen auf Lebewesen (Ternes et al. 2017); wie z. B. Schädigung des Nervensystems durch Insektizide (Abegglen und Siegrist 2012)
- Pflanzen (Ebert et al. 2014)
 - o Hemmung von Keimung und Wachstum
 - o Abtöten von Pflanzen
- Insekten (Ebert et al. 2014)
 - o Abtöten von Eiern und Larven/generelle Vermehrungsstörungen
 - o Verschiebung der Artenzusammensetzung
- Fische (Ebert et al. 2014)
 - o Schädigung der Leber und Nieren und anderer innerer Organe
 - o Weibliche Merkmale und Veränderung der Geschlechtsorgane bei männlichen Exemplaren
 - o Aktivitätssteigerung und Änderung des Fressverhaltens
 - o Wachstumshemmung
 - o Populationsreduktion oder -zusammenbruch
- Einschränkung der Photosynthese von Algen durch Herbizide (Abegglen und Siegrist 2012)
- Änderung von Zusammensetzungen der Bakteriengemeinschaften (Ebert et al. 2014).

Einzelne MSS können auch in Trinkwasser nachgewiesen werden (Wei et al. 2020). Eine hochqualitative Trinkwasserversorgung ist elementar und umschließt auch soziale Aspekte.

So besitzt das deutsche Leitungswasser verglichen mit Mineralwasser in Flaschen oft eine ähnlich gute bzw. sogar eine bessere Qualität [test.de 02/2020], was einen kostengünstigen Zugang zu Trinkwasser ermöglicht. Somit sollte langfristig garantiert werden können, dass die Trinkwasserqualität nicht durch einen erhöhten Mikroschadstoffgehalt beeinträchtigt wird. (Umweltbundesamt 2015)

2.2 Elimination von Mikroschadstoffen in der konventionellen Abwasserreinigung

In der Abbildung 2 wird ein Fließbild einer konventionellen KA (auch „dreistufig“ genannt) dargestellt. Der Reinigungsprozess setzt sich aus den folgenden Schritten zusammen:

Mechanischen Reinigung: Der Fokus liegt darauf, Grobstoffe und Stoffe mit einer Dichte, die sich deutlich von der von Wasser unterscheidet, abzutrennen. (Abegglen und Siegrist 2012)

Biologischen Reinigung: Es werden organische Stoffe durch Bakterien unter Verwendung von Sauerstoff biologisch abgebaut bzw. transformiert. Die Bakterien verwenden Teile der Stoffe zum Wachstum des Belebtschlammes, während ein anderer Teil in CO₂ metabolisiert wird. Eine kleine

Menge an Reststoffen (wozu u.a. die MSS zählen) gelangt durch den Ablauf in Oberflächengewässer. In dieser Stufe werden zudem gelöste Stickstoffverbindungen durch Nitrifikation und Denitrifikation in Luftstickstoff umgewandelt. (Abegglen und Siegrist 2012; Gujer 2007)

Schlammbehandlung: Der Klärschlamm wird im Anschluss an die Biogasgewinnung mit darauffolgender Entwässerung und evtl. Trocknung üblicherweise verbrannt. Teilweise wird der Schlamm auch auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen (Abegglen und Siegrist 2012).

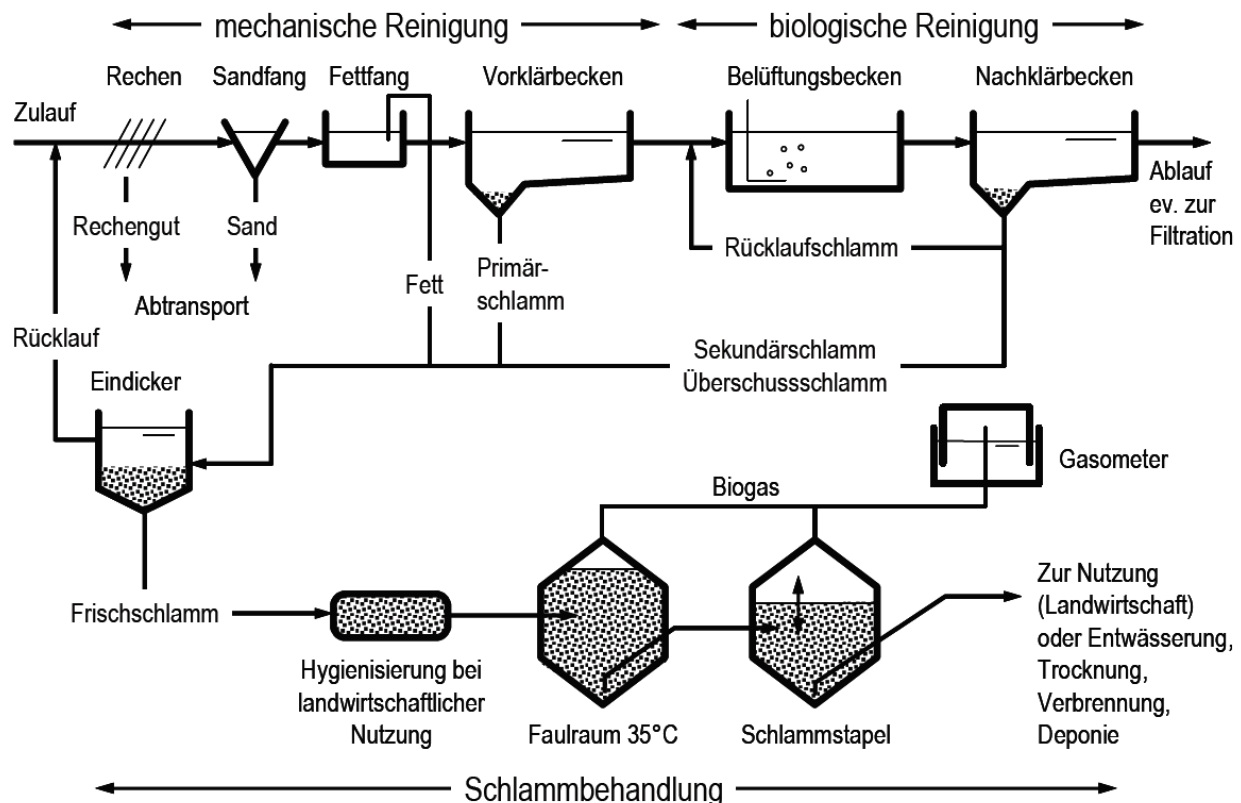


Abbildung 2: Fließbild einer typischen mechanisch-biologischen Kläranlage (Gujer 2007)

Heutige KA sind in der Lage, Feststoffe zu entfernen/umzuwandeln und Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor zu einem hohen Anteil zu eliminieren. Sie sind jedoch nicht darauf ausgelegt, MSS zu eliminieren, wozu eine sogenannte „4. Reinigungsstufe“ nötig wäre (siehe Kapitel 2.2-2.5). KA sind dennoch in der Lage bestimmte MSS vollständig zu eliminieren, während bei bestimmten Stoffen i.d.R. nur geringe bis keine oder negative Eliminationsraten induziert werden (z. B. Carbamazepin). Die Haupt-Eliminationsverfahren von MSS sind Adsorption an den Schlamm (hauptsächlich im Primärschlamm) und biologischer Abbau bzw. die Umwandlung der Stoffe

(hauptsächlich in biologischer Stufe). Durch die unzulängliche Elimination gelangen die MSS durch den Ablauf in Oberflächengewässer. KA werden als der bedeutendste Pfad für den Eintrag von MSS in Gewässer genannt. (Abegglen und Siegrist 2012; Luo et al. 2014; H. Jones et al. 2005; Wei et al. 2020)

Die Schlammverweilzeit in der biologischen Stufe kontrolliert Größe und Diversität der Mikrobengemeinschaft. Eine höhere Verweilzeit erleichtert die Verbreitung langsam wachsender Bakterien (z. B. nitrifizierende Bakterien), wodurch die Diversität erhöht wird (Luo et al. 2014). Teilweise konnten Eliminationsraten durch Steigerung der Verweilzeit verbessert werden, wobei für bestimmte Stoffe keine Steigerung der Abbauraten (z. B. für endokrine Disruptoren wie Triclosan oder Bisphenol A) induziert werden konnte (Stasinakis et al. 2010). In der biologischen Stufe werden die MSS teilweise nicht vollständig metabolisiert sondern in relativ stabile Transformationsprodukte umgewandelt (Ternes et al. 2017).

In der Abbildung 3 werden Bereiche der Eliminationsgrade bestimmter MSS dargestellt. Die Eliminationsgrade variieren je nach KA stark. So wurde z. B. die Diclofenac-Konzentration durch KA in Korea zu 81,4 % und in Spanien nur zu 5 % reduziert. Die negativen Eliminationsraten sind u. a. auf die Rückbildung von Metaboliten zurückzuführen (Luo et al. 2014).

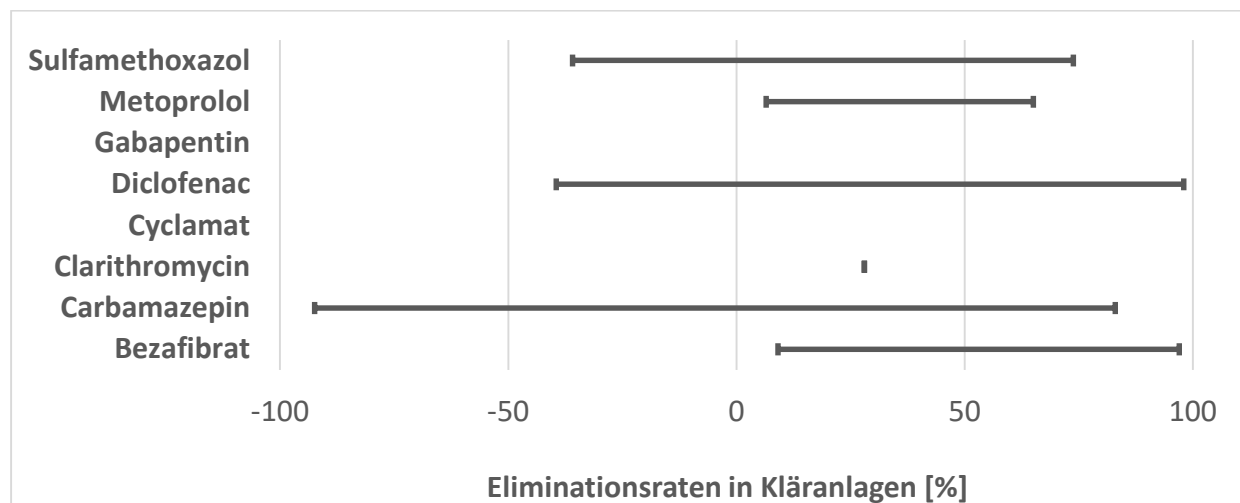


Abbildung 3: Eliminationsraten bestimmter Mikroschadstoffe in konventionellen Kläranlagen [%] (Luo et al. 2014; Abegglen und Siegrist 2012; Wei et al. 2020; Besha et al. 2017); Werte in tabellarischer Form: siehe Tabelle 23 im Anhang

Generell werden konventionellen KA höhere Eliminationsraten von MSS zugeschrieben als Low-Tech Verfahren wie z. B. Tropfkörperbetten oder konstruierten Feuchtgebieten (Camacho-Muñoz et al. 2012).

2.3 Elimination von Mikroschadstoffen durch Nanofiltration (NF)

2.3.1 Funktionsweise und technische Hintergründe Nanofiltration

Die NF beruht auf einer Filtration mittels einer Membran und einer durch eine Pumpe erzeugten Druckdifferenz, durch die ein Stoffstrom in ein Permeat und ein Retentat (Konzentrat) aufgeteilt wird. Wie in der Abbildung 4 zu erkennen, unterscheidet sich die NF von anderen Membranverfahren (Micro-/ Ultrafiltration und Umkehrosmose) in ihrer Porengröße, der trennbaren Teilchen und der Höhe der Druckdifferenz. (Abegglen und Siegrist 2012; Kazner 2011)

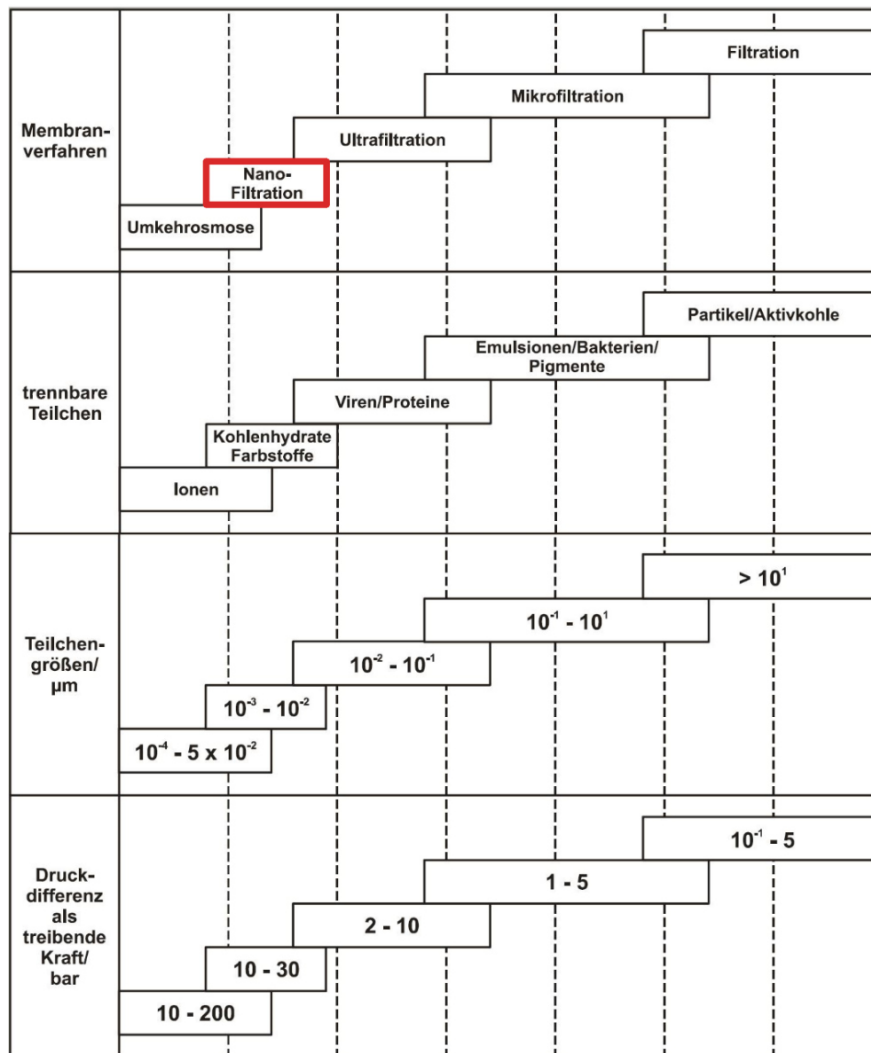


Abbildung 4: Darstellung der Einsatzbereiche unterschiedlicher Membranen (modifiziert nach Förtsch und Meinholz 2014)

Es existieren unterschiedliche Membrantypen in unterschiedlichen Modulformen (Hu und Appleby 2014; Pinnekamp und Friedrich 2003):

- Rohrförmige Membranen: Rohr-, Kapillar oder Hohlfasermodule
- Flachmembranen: Kissen-, Wickel-, Scheiben-Rohrmodule.

Es wird sich hier gezielt auf Flachmembranen in Form eines Spiralwickel- und eines Kissenmoduls konzentriert, da Module dieser Art in den praktischen Versuchen der Dissertation verwendet werden.

2.3.1.1 Spiralwickelmodul

Das am häufigsten verwendete Modul bei NF (und Umkehrosmose) ist das Spiralwickelmodul (siehe Wirbel, welche den Stoffübergang verbessern. (Baker 2012; Pinnekamp und Friedrich 2003; Fane et al. 2015))

Abbildung 5). Das Modul fungiert als Trägerelement der Membran und somit auch zur Fluidführung. Flachmembranen werden dabei um ein zentrales Permeatrohr gewickelt. (Fane et al. 2015)

Bei dem Modul tritt der Zustrom (Feed) ein und strömt in axialer Richtung (im Crossflow) an den Spacern (Abstandhaltern) vorbei, um das Modul auf der gegenüberliegenden Seite als Retentat (Konzentrat) zu verlassen. Ein Teil des Feedstroms diffundiert durch die Membran und tritt als gereinigtes Permeat an der anderen Seite der Membran wieder heraus. Permeat- und Feedspacer stellen den Strömungsraum der jeweiligen Fluide bereit. Die Spacer legen die Höhe der Strömungskanäle fest und erzeugen Wirbel, welche den Stoffübergang verbessern. (Baker 2012; Pinnekamp und Friedrich 2003; Fane et al. 2015)

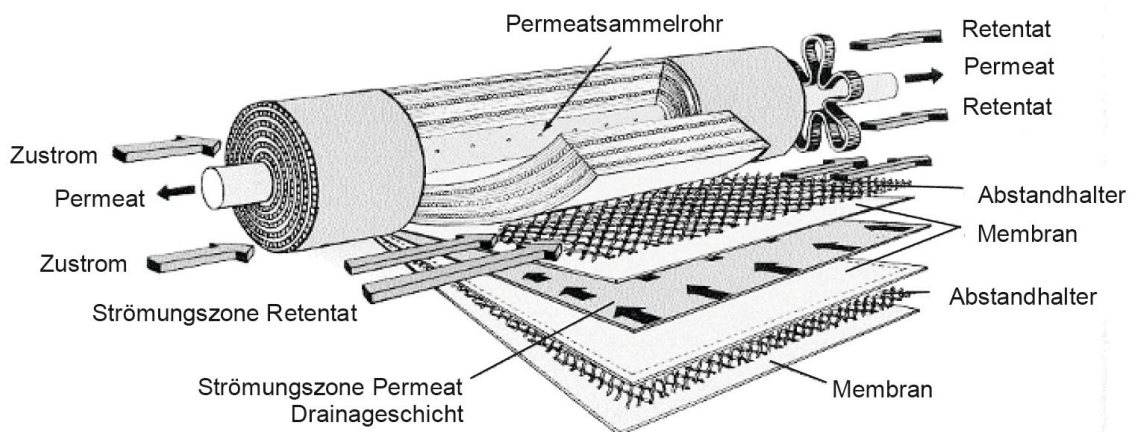


Abbildung 5: Aufbau eines Spiralwickelmoduls (Melin und Rautenbach 2007)

Im Spiralwickelmodul liegen mehrere Schichten übereinander (welche einzeln angesteuert werden), was ein geringeres Modulvolumen bei großer Membranfläche realisiert (Packungsvolumen $< 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (Melin und Rautenbach 2007)). Falls die Permeatausbeute von einem Modul nicht ausreicht, können diese in Reihe geschaltet werden. Zudem existieren noch weitere Modulkombinationen wie z. B. die Parallel- und Tannenbaumschaltung. (Pinnekamp und Friedrich 2003)

2.3.1.2 Kissenmodul

Das Kissenmodul stellt eine Weiterentwicklung des Plattenmoduls dar, bei dem mehrere Flachmembranen mit einem dazwischenliegenden Spacer zu einem Kissen verschweißt oder verklebt werden (Melin und Rautenbach 2007).

Die Umlenkscheiben ermöglichen das Umströmen des Feed um die Membrantaschen (siehe Abbildung 6). Das Permeat fließt über eine oder mehrere Öffnungen im Kissen ab und wird über das zentrale Sammelrohr abgeführt. Das Retentat kann zur weiteren Aufkonzentrierung wieder dem Modul als Feed zugeführt werden. Durch die flexible Stapelhöhe der Membrantaschen und

Umlenkscheiben kann durch eine passende Justierung eine relativ konstante Retentatgeschwindigkeit realisiert werden. (Melin und Rautenbach 2007; Pinnekamp und Friedrich 2003)

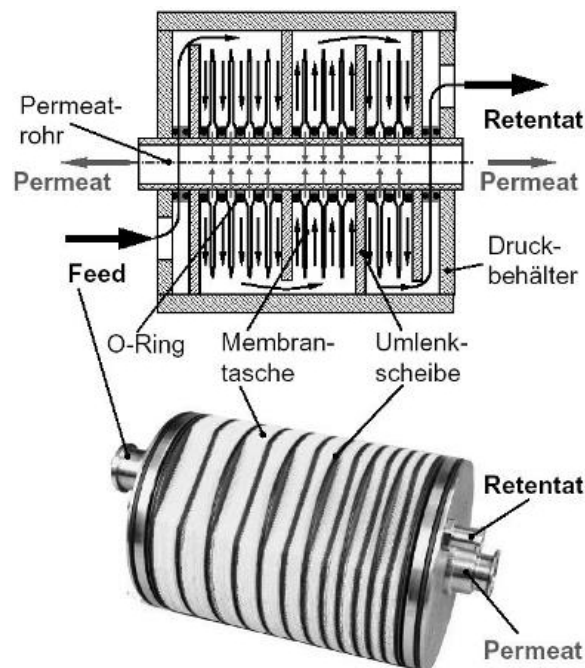


Abbildung 6: Aufbau eines Kissenmodul für Ultra- und Nanofiltration (Melin und Rautenbach 2007)

2.3.2 Nanofiltration in der Abwasserbehandlung

Es existieren verschiedene Einsatzmöglichkeiten von Mikro- und Ultrafiltration in der Abwasserbehandlung (wie z. B. der direkte Membraneinsatz im Belebungsbecken oder der nachgeschalteten Anordnung der Membranstufe) (Abegglen und Siegrist 2012). Diesen beiden Membrantypen werden unzureichende Rückhaltequoten von MSS zugeschrieben. Die Umkehrosmose weist sehr gute Rückhaltequoten auf, wobei diese durch den hohen Energieverbrauch für die Behandlung von kommunalem Abwasser i.d.R. nicht geeignet ist. (Wei et al. 2020)

Hier soll sich auf die Nanofiltration fokussiert werden, welche wenig Raum erfordert und eine signifikante Verbesserung der Gewässergüte des Kläranlagenablaufs ermöglicht (Pinnekamp und Friedrich 2003). Es existieren bereits diverse sich in Betrieb befindende Anlagen, welche eine direkte Wiederverwendung des Abwassers realisieren (z. B. Wulpen (Belgien), Orange County (USA) oder Singapur) (Abegglen und Siegrist 2012).

Während der Ablauf einer biologischen Stufe ca. 5-15 mg/l ungelöste Stoffe (TSS) enthält, muss der Feed der NF möglichst feststofffrei und frei von biologisch aktiven Substanzen sein, um das Verstopfen der Membran und den Aufwuchs eines Biofilms zu verhindern. Aus diesem Grund ist eine Vorfiltration (z. B. Ultrafiltration) notwendig. (Abegglen und Siegrist 2012)

Neben der notwendigen Konzentrat- bzw. Retentatbehandlung wird der hohe Energiebedarf zur Erzeugung des Betriebsdrucks und die damit verbundenen Kosten als Problem angesehen (Mohammad et al. 2015). Der Energieverbrauch liegt nach Schätzungen aus der Trinkwasseraufbereitung bei ca. 1 kWh/m³ (Abegglen und Siegrist 2012). Eine Kostenabschätzung verschiedener MSS-Eliminationsverfahren wird in Kapitel 2.6 aufgeführt.

2.3.3 Abscheidung von Mikroschadstoffen via Nanofiltration

In der Literatur wurde schon häufig der sehr gute Rückhalt von MSS mittels NF gezeigt (Bundesamt für Umwelt 2012; Radjenović et al. 2008).

In Abbildung 4 ist ersichtlich, in welchem Bereich die NF eingesetzt werden kann und welche Stoffe zurückgehalten werden. Bakterien ($\varnothing$ 0,2 bis 10 μ m) und Viren ($\varnothing$ 0,02 bis 0,25 μ m) werden von einer NF mit einer Porengröße von 0,1-1 nm i.d.R. vollständig zurückgehalten (Uragami 2017; Pinnekamp und Friedrich 2003). Moleküle mit einem Gewicht von mehr als 100-200 g/mol werden von NF i.d.R. abgeschieden, während einwertige Ionen die Membran üblicherweise passieren können (Baker 2012; Abegglen und Siegrist 2012).

Bei Nanofiltrationsmembranen hängen die Rückhaltequoten von MSS aus Wasser hauptsächlich vom Größenausschlusseffekt ab, während der elektrostatische Abstoßungseffekt (welcher primär durch die Membranladung bzw. die jeweiligen funktionellen Gruppen erzielt wird) und der Hydrophobie-Adsorptionseffekt erheblich zur Effizienz der Entfernung von MSS beitragen. (Wei et al. 2020; Kazner 2011; Dietrich 2017). Folgende weitere Faktoren haben Einfluss auf den Rückhalt von Substanzen:

- Ionenstärke (Wei et al. 2020)
- pH-Wert und Temperatur (Wei et al. 2020)
- Adsorptive Interaktionen, welche sowohl von stoff- als auch membranseitigen Eigenschaften beeinflusst werden (Kazner 2011)
- Natürliche organische Stoffe (NOM) können sowohl mit MSS interagieren (durch Adsorption wird Molekülgröße und damit Rückhaltequote erhöhen) als auch die Membranleistung z. B. durch Porenverengung verringern (Wei et al. 2020).

Das hohe Eliminationspotential der in diesem Projekt verwendeten NF270-Membran von *Dow Filmtec™* konnte ebenfalls bereits vielfach unter Beweis gestellt werden (siehe Abbildung 7). Der Molecular Weight Cut-Off dieser Membran wird vom Hersteller mit 400 g/mol angegeben (Yusoff et al. 2017).

In Abbildung 7 ist eine deutliche Streuung der Abscheidegrade verschiedener MSS mit der Nanofiltrationsmembran NF 270 zu erkennen. Insbesondere bei Carbamazepin sind mit Abscheidegraden von 15 - 90 % deutliche Unterschiede sichtbar. Generell ist jedoch zu erkennen, dass diese im Verhältnis zu anderen eher durchlässigen NF großes Potential aufweist, MSS zurückzuhalten.

Besonders hervorzuheben ist, dass im Gegensatz zur Verwendung von Aktivkohle oder Ozonung (siehe Kapitel 2.5) mit der NF ebenfalls Röntgenkontrastmittel bis zu 99 % zurückgehalten werden (Kazner 2011). Bei der NF findet eine tatsächliche Elimination und keine Transformation der MSS statt. Auch Bakterien, Viren, Schwermetalle und Phosphate werden entfernt (Abegglen und Siegrist 2012).

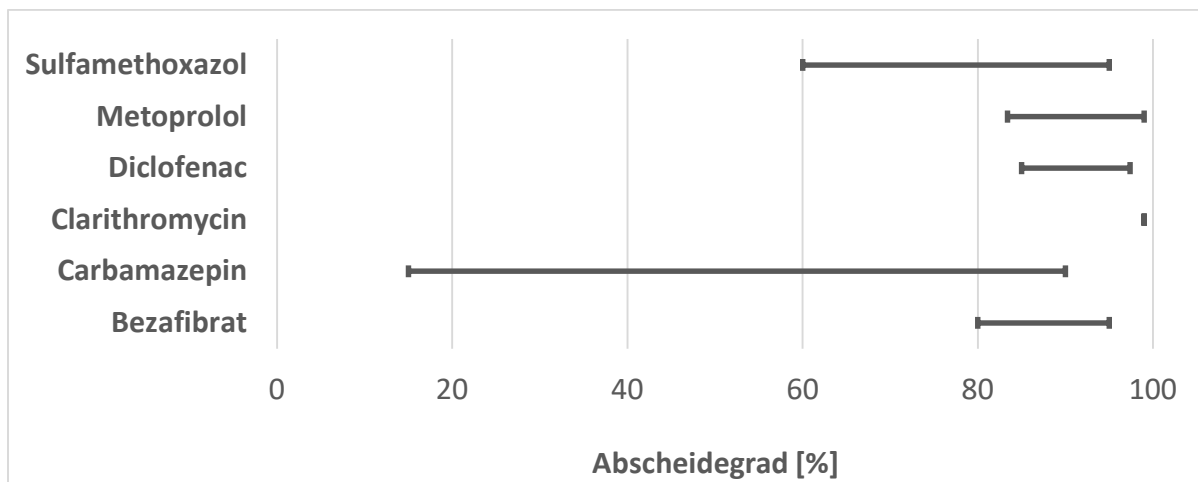


Abbildung 7: Bereiche des Abscheidegrads bestimmter Mikroschadstoffe mit der Nanofiltration NF 270 von DOW Filmtec [%] (Dang et al. 2014; Ge et al. 2017; Zhao et al. 2017; Wei et al. 2020; Arola 2020); Werte in tabellarischer Form: siehe Tabelle 25 im Anhang

2.3.4 Konzentratbehandlung

Ca. 10-25 % des behandelten Abwassers fallen als Konzentrat an, welches von der Membran zurückgehalten wird und weiter behandelt werden muss (Mohammad et al. 2015). Die Behandlung des Konzentrats stellt eine große Hürde für die Umsetzung von Membranverfahren dar, da das Konzentrat i.d.R. unbrauchbar ist (van der Bruggen et al. 2003). Durch passende Konzentratbehandlung kann ein „zero liquid discharge“ erreicht werden (Subramani und Jacangelo 2014).

Die Behandlung kann in eine der folgenden Kategorien klassifiziert werden (van der Bruggen et al. 2003):

- A) Wiederverwendung,
- B) weitere Behandlung durch Entfernung von Schadstoffen,
- C) Verbrennung,
- D) direkte oder indirekte Einleitung in Oberflächengewässer oder Grundgewässer,
- E) Deponierung.

Bezogen auf kommunales Abwasser kommen primär die Optionen B) und C) in Frage. Die gängigsten Methoden zur Schadstoffentfernung aus dem Konzentrat stellen hier die weitere Aufkonzentrierung durch Membranverfahren, Ozonung und Adsorption (siehe Kapitel 2.5) dar.

Zudem existieren neu entwickelte Methoden wie z. B. Fenton-Verfahren, Photokatalyse/ Photooxidation, Sonolyse, Elektrochemische Oxidation, Verdunstungsteiche oder Forward Osmosis. (Pérez-González et al. 2012; Subramani und Jacangelo 2014)

Membranbasierte Technologien zur weiteren Konzentratbehandlung werden im Vergleich zu thermisch basierten Technologien (z. B. Verbrennung) als weniger energieintensiv eingestuft. Generell wird die thermische Behandlung als kostenintensiv bezeichnet. (Subramani und Jacangelo 2014)

2.3.5 Membranfouling

Mit zunehmender Betriebsdauer kommt es zu einer Deckschichtbildung. Diese kann zu einer Verbesserung des Abscheidegrades beitragen, wobei sie i.d.R. zu einem Rückgang des Flux/Volumenstroms der Membran führt. Die Deckschichtbildung muss überwacht werden, da sonst die Gefahr des Foulings besteht. (Pinnekamp und Friedrich 2003)

Fouling ist definiert als eine irreversible Flux-Abnahme, welche durch eine chemische Reinigung nicht beseitigt werden kann (Uragami 2017). Fouling werden negative Auswirkungen auf Performance und Lebensdauer der Membran zugeschrieben (Pinnekamp und Friedrich 2003).

Folgende verschiedene Foulingmechanismen bzw. Ursachen für die Deckschichtbildung sind bekannt (Pinnekamp und Friedrich 2003; Uragami 2017):

Biofouling: Durch die Adhäsion entsteht Wachstum von Mikroorganismen auf der Membranoberfläche. Die Gefahr einer schlagartigen Veränderung ist dadurch gegeben, dass Bakterienstämme sich auch sprunghaft vermehren können.

Kolloidales Fouling: Kolloidal gelöste Stoffe werden auf der Membran angelagert, wodurch ein Film bzw. Schleim entsteht.

Scaling: Anorganische Ausfällungen (Kristallisation) z. B. von CaCO_3 oder CaSO_4 .

Der Rückgang der Membranperformance wird bei NF und Umkehrosmose vorrangig durch Konzentrationspolarisation gelöster Inhaltsstoffe hervorgerufen, dessen Konzentration mit steigender Betriebsdauer zunimmt. Adsorption, Porenverblockung und die Bildung einer Deckschicht direkt auf der Membran ist eher bei Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen relevant. (Pinnekamp und Friedrich 2003)

Zur Verringerung des Foulings stehen verschiedene Methoden zur Verfügung (Pinnekamp und Friedrich 2003; Uragami 2017; Fane et al. 2015):

- Vorbehandlung: z. B. durch Vorfiltration
- Prozessoptimierung: z. B. durch Modifizierung der Betriebsart
- Konstruktive Gestaltung: z. B. durch Membranoptimierung
- Rückspülung: das Permeat wird i.d.R. zurück auf die Retentatseite gedrückt
- Reinigung: chemisch (in Form von speziellen Reinigungsmitteln) oder physikalisch
- Antibakteriellen Eigenschaften der Membranen und/oder der Abstandhalter.

2.4 Biologischer Abbau von Mikroschadstoffen in Festbettreaktoren

2.4.1 Biologischer Abbau von Mikroschadstoffen

2.4.1.1 Biologischer Abbau in aquatischem Milieu

Beim biologischen Abbau werden Substanzen durch Mikroorganismen (Bakterien, Pilze, Algen) biologisch umgesetzt (Abegglen und Siegrist 2012; Förtsch und Meinholz 2014). Wasser stellt die Grundvoraussetzung für das Wachstum der Mikroorganismen dar. Des Weiteren sollten die für den Zellaufbau nötigen Elemente (Makroelemente wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Natrium, etc.) in verwertbarer Form vorhanden sein. (Schlegel und Zaborosch 1992)

Der biologische Abbau von Wasserinhaltsstoffen erfolgt durch den Stoffwechsel von Mikroorganismen, welche eine große Anzahl an chemischen Prozessen in Gewässern ermöglichen (Manahan 2010). Große und komplex strukturierte Moleküle werden so als Energiequelle und Baustein für das Wachstum genutzt, wodurch dessen Verbindungen in immer kleinere und einfacher gebaute Strukturen zerlegt werden. Es kann ein vollständiger Abbau zu energiearmen Endprodukten wie Kohlendioxid und Wasser oder zu stabilen Verbindungen (Metaboliten) erfolgen. Für den Abbau sind substratspezifische Enzyme, welche als Katalysatoren fungieren, notwendig. (Drews 2015; Kümmerer 2008; Schrader 2007)

Die Größe der Bakterien variiert zwischen 0,1 und 700 µm, wobei die meisten bekannten Arten einen Durchmesser zwischen 0,6 bis 1,0 µm aufweisen. (Gujer 2007; Schrader 2007).

Mikroorganismen müssen permanent biologischen Abbau betreiben, um am Leben zu bleiben. Mangelsituationen und schnelle Änderungen der Lebensbedingungen sind für Bakterien alltäglich (Fuchs et al. 2007). Falls keine Nährstoffe zur Verfügung stehen, werden für den Prozess zellinterne Stoffe „veratmet“, um daraus Energie zu gewinnen und damit wird die Biomasse reduziert. Folglich findet in der Abwasserreinigung z. B. jede Nacht durch weniger Nährstoffzufuhr eine Reduktion der Biomasse statt. (Gujer 2007)

2.4.1.2 Biologischer Abbau in konventionellen Kläranlagen

Ein Ziel der Abwasserreinigung stellt nicht die Vermehrung einzelner Bakterien/Bakterienstämme, sondern das Wachstum der gesamten Biomasse (Masse der Organismen) dar. (Gujer 2007; Schrader 2007).

Der Abbau kann unter aeroben oder anaeroben Bedingungen stattfinden, welcher mit steigendem Schlammalter zunimmt. Der Grund dafür ist, dass durch das zunehmende Alter sich auch langsam wachsende Bakterien bilden können und dadurch die bakterielle Biozönose vielfältiger wird. Durch Organismen können nur solche Substanzen abgebaut werden, die zum Aufbau der körpereigenen Substanz oder zur Energiegewinnung geeignet sind. (Bever 2002)

Das Wachstum der Biomasse stellt den eigentlichen Reinigungsprozess in der Abwasserreinigung dar, sodass durch eine schnellere Vermehrung umso mehr Schmutzstoffe entzogen werden. Teilweise werden organische Stoffe in diesem Zuge in die Biomasse eingebaut oder zu mineralischen Stoffen (Kohlendioxid, Wasser, Sulfat, Nitrat, etc.) abgebaut, um Energie zu gewinnen. (Gujer 2007)

Es findet nicht immer eine vollständige Degradierung statt und der Prozess stoppt, bevor die Mineralisierung abgeschlossen ist. Diese Produkte können stabiler sein als die Stammverbindungen. Sie variieren oft auch bezüglich Toxizität und Akkumulation im Vergleich zur Ausgangsverbindung. Es ist davon auszugehen, dass der mikrobielle Abbau in Oberflächengewässern aufgrund der niedrigeren Konzentration der Substanzen langsamer abläuft als in KA. (Kümmerer 2008)

2.4.1.3 Biofilm

Der Biofilm, der sich auf der Oberfläche des Mediums bildet, besteht aus verschiedenen Arten von Bakterien, Pilzen, Algen, Protozoen und anderen Lebensformen (Guo et al. 2012). Der Biofilm stellt z. B. in Biofilmreaktoren das maßgebliche Element dar, um biologischen Abbau zu induzieren. Verfahren mit festsitzender Biomasse (als dünner Biofilm) sind kleinen Bächen nachempfunden, wo die Mikroorganismen z. B. Steine, Sedimente oder Blätter besiedeln. Das Wasser fließt darüber hinweg und gibt „Schmutzstoffe“ an diesen Biofilm ab. (Gujer 2007)

In Abbildung 8 werden die verschiedenen Schichten des Biofilms (typische Dicke: 50-200 µm) dargestellt. Dieser besteht i.d.R. aus mehreren Schichten lebender/toter Mikroorganismen und assoziierten extrazellulären polymeren Substanzen, welche durch die Bildung von Multilayer-Matrizen mechanische Stabilität und Abwehr z. B. gegen Biozide ermöglichen. Sauerstoff kann nur in den äußeren Teil des Biofilms bzw. die oberste Schicht gelangen, was zu einem Wachstum von aeroben Mikroorganismen wie nitrifizierenden Bakterien und Protozoen führt. Nitrat und Nitrit, welche in dieser Schicht produziert werden, werden durch anoxischen Metabolismus innerhalb der mittleren Schicht reduziert, was zu einer anaeroben Innenschicht direkt an der festen Oberfläche führt. Hier können die Stickstoffverbindungen zu elementarem Stickstoff umgewandelt werden. Falls kein Sauerstoff zur Verfügung steht, vergrößert sich die anoxische Schicht. Durch die anoxische/anaerobe Zone können Zellen auch „im schlafenden Zustand“ verweilen, sodass Biofilme sehr haltbar und schwer zu zerstören sind. (Wiesmann et al. 2007; Schrader 2007; Guo et al. 2012)

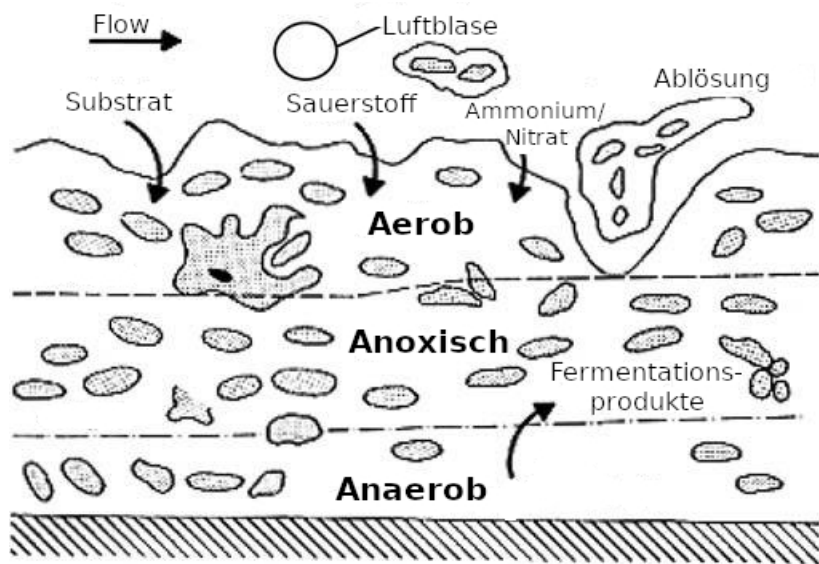


Abbildung 8: Biofilm in drei Schichten (modifiziert nach Wiesmann et al. 2007)

Verglichen mit suspendierten Mikroorganismen werden dem anhaftenden Biofilm bezüglich des Abbaus von Schadstoffen folgende Vorteile zugeschrieben (Guo et al. 2012):

- Höhere Biomassenkonzentration
- Höhere Stoffwechselaktivität
- Größere Resistenz gegenüber Toxizität
- Bessere Schlammeigenschaften.

2.4.1.4 Einflussfaktoren auf den biologischen Abbau

Die Forschung bezieht sich oftmals auf den biologischen Abbau in KA, wobei die Zusammenhänge zumindest teilweise auf Biofilmreaktoren übertragbar sind. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Biomasse und damit der biologische Abbau in der aquatischen Umwelt bzw. in KA sind von vielen Faktoren abhängig (Gujer 2007; Schrader 2007; Bever 2002; Abegglen und Siegrist 2012; Wei et al. 2020; Girijan und Kumar 2020; Joss et al. 2006; Ternes et al. 2006):

- Temperatur (und somit Jahreszeit)
- Nährstoffangebot
- Sauerstoff
- pH-Wert
- Zusammensetzung der Biomasse/Nährstofflösung bzw. der Biozönose
- Struktur der abzubauenden Moleküle
- Redoxbedingungen (aerob, anoxisch, anaerob)
- Verdünnung des Abwassers führt zu Verminderung des biologischen Abbaus
- Belastung der Mikroorganismen: im Idealfall ist diese kontinuierlich
- Konzentration an Giftstoffen: z. B. Substanzen aus der (chemischen) Industrie können starke Einwirkungen auf den pH-Wert haben oder direkt/indirekt toxisch sein und somit hemmend auf biologische Abbauprozesse wirken
- Aufenthaltszeit: eine Erhöhung kann durch steigendes Schlammalter und somit einer Vergrößerung der Artenvielfalt der Bakterienpopulation zu erhöhten Abbauraten führen.

Insbesondere die Zusammensetzung der Nährstofflösung spielt eine entscheidende Rolle. Im Idealfall lautet das Verhältnis C:N = 12:1 und C:P = 30:1. Durch diese Verhältnisse könnten die Kohlenstoffverbindungen die passende Menge an Energie bereitstellen, sodass die restlichen Verbindungen zusammen mit Phosphor und Stickstoff rückstandlos in organische Masse umgewandelt werden kann. In der Praxis (auch nicht in KA) sind diese Umstände jedoch selten gegeben. (Bever 2002)

2.4.1.5 Potential des biologischen Abbaus von Mikroschadstoffen

Biologische Methoden zur Eliminierung von MSS werden im Vergleich zu anderen Verfahren (siehe Kapitel 2.5) als kostengünstiger und weniger energieintensiv eingestuft. Biologischer Abbau stellt für die meisten MSS (mit Ausnahme von hydrophoben Verbindungen) neben Adsorption das Hauptfeld der Elimination dar (Förstner 2008). Jedoch werden Pharmazeutika gegen biologischen Abbau resistent konzipiert, so dass sie ihren vorgesehenen Zweck erfüllen und daher der biologische Abbau oftmals schwierig ist. Des Weiteren wird während dieser Prozesse die Entwicklung von antibiotikaresistenten Bakterien als gefährlich angesehen. (Girijan und Kumar 2020)

Die Struktur der Moleküle spielt eine wichtige Rolle bezüglich der biologischen Abbaubarkeit (siehe Tabelle 3). Insbesondere die Komplexität der Komponenten und deren funktionelle Gruppen stellen einen wichtigen Faktor dar. Gleichzeitig existieren jedoch auch MSS, bei denen es keine offensichtliche Beziehung zwischen der chemischen Struktur, den funktionellen Gruppen und der Abbaubarkeit besteht. So zeigen zum Beispiel die beiden Arzneimittel Ibuprofen und Ketoprofen ähnliche Strukturen, wobei sich Ibuprofen deutlich besser abbauen lässt. (Camacho-Muñoz et al. 2012; Luo et al. 2014)

Tabelle 3: Strukturelle Charakterisierung von leicht und schwer abbaubaren Molekülen (Luo et al. 2014; Camacho-Muñoz et al. 2012)

Einfach abbaubare Moleküle	Schwer abbaubare Moleküle
Einfache Struktur mit kurzen Seitenketten	Verbindungen mit langen, verzweigten Seitenketten
Ungesättigte, aliphatische Verbindungen	Gesättigte oder polycyclische Verbindungen
Verbindungen mit elektronenspenden funktionellen Gruppen	Verbindungen mit elektronenabstoßenden funktionellen Gruppen

Biologischer Abbau von MSS ist nur möglich, wenn ein primäres Substrat verfügbar ist. Bei dem biologischen Abbau von MSS wird unterschieden zwischen (Siegrist et al. 2005):

- Co-Metabolismus: Bakterien verwenden MSS als Kohlenstoffquelle und bauen diese nur teilweise ab oder wandeln sie um
- Gemischtes Substratwachstum: Bakterien verwenden MSS als Kohlenstoff- und Energiequelle und es geschieht eine vollständige Mineralisierung.

Um eine biologische Elimination der Substanzen zu induzieren, werden hohe Konzentrationen gleichartiger Stoffe benötigt. MSS liegen in KA jedoch in niedrigen Konzentrationen vor, sodass die zum biochemischen Abbau benötigten Konzentrationen (Induktionsschwellen) oftmals nicht erreicht werden. Daraufhin setzt oftmals ein Co-Metabolismus ein, bei dem diese Substanzen „zufällig“ abgebaut werden. Aus diesem Grund werden bei der biologischen Abwasserbehandlung gerade diese Verbindungen zu den schwer abbaubaren Stoffen gezählt. Eine Aufkonzentrierung der MSS könnte folglich einen biologischen Abbau ermöglichen. Der Abbau findet am besten unter aeroben Bedingungen statt, wobei einzelne Stoffe nur unter anoxischen/anaeroben Bedingungen (z. B. Iopromoid, Sulfamethoxazol) umgewandelt werden. (Abegglen und Siegrist 2012; Schröder 2004)

Der biologische Abbau von MSS geht in behandeltem Abwasser schneller vonstatten als in rohem Abwasser, was höchstwahrscheinlich auf das konkurrierende Substratangebot für Mikroorganismen im Rohabwasser zurückzuführen ist (Tiehm et al. 2011).

In KA werden viele Stoffe im Teilabbau transformiert und nicht vollständig mineralisiert. So bleibt die chemische Ausgangsstruktur mehr oder weniger erhalten und die Stoffe werden in meist unbekannte Transformationsprodukte (Metaboliten) umgewandelt. So wurden für das Röntgenkontrastmittel Iomeprol im Ablauf einer KA 12 Transformationsprodukte registriert. Jedoch sind diese Transformationsprodukte i.d.R. weniger toxisch als deren Ausgangssubstanz. So wird z. B. 17 β -Estradiol unter aeroben Bedingungen zu Estriol umgewandelt, welches weniger hormonaktive Wirkung aufweist. (Abegglen und Siegrist 2012; Schulz et al. 2008)

Unter ungünstigen, möglicherweise lebensbedrohlichen Lebensbedingungen (z. B. Nahrungsmangel) reagieren Bakterien mit der Produktion von einem zentralen Regulatorprotein (Sigma-S). Dieses Protein ermöglicht eine erhöhte Anpassungsfähigkeit und somit auch eine Erweiterung des Nahrungsspektrums (Hengge-Aronis 1999). Die DNA der Bakterien ist mit einer modulationsfähigen Software vergleichbar, die sich immer wieder an veränderte Bedingungen anpassen kann (Drews 2015).

2.4.1.6 Biologischer Abbau bestimmter Mikroschadstoffe

Die biologische Abbaubarkeit einzelner Komponenten wird oft mit deren kinetischer Konstante $k_{biol} [\frac{1}{g_{ss} \cdot d}]$ angegeben (Tran et al. 2018). MSS können bezüglich ihrer biologischen Abbaubarkeit in drei Kategorien eingeteilt werden (Joss et al. 2006):

- Sehr gut abbaubar (biol. Abbaurate i.d.R. > 90 %): $k_{biol} > 10$
- Teilweise abbaubar (biol. Abbaurate i.d.R. zwischen 20 und 90 %): $0,1 < k_{biol} < 10$
- Kein wesentlicher biologischer Abbau (biol. Abbaurate i.d.R. < 20 %): $k_{biol} < 0,1$.

In Abbildung 9 ist zu erkennen, dass diverse MSS existieren, welche maximal im Bereich der partiellen Abbaubarkeit liegen. Einige dieser Substanzen (wie Carbamazepin und Gabapentin) lassen sich laut Literaturangaben nur schlecht abbauen. Generell gilt anzumerken, dass sich die Abbaubarkeit je nach Versuchsbedingungen (z. B. in sich im Betrieb befindenden KA oder in einem MBR im Batchversuch) stark unterscheiden. So variiert k_{biol} z. B. für Sulfamethoxazol zwischen 0,1 und 10.

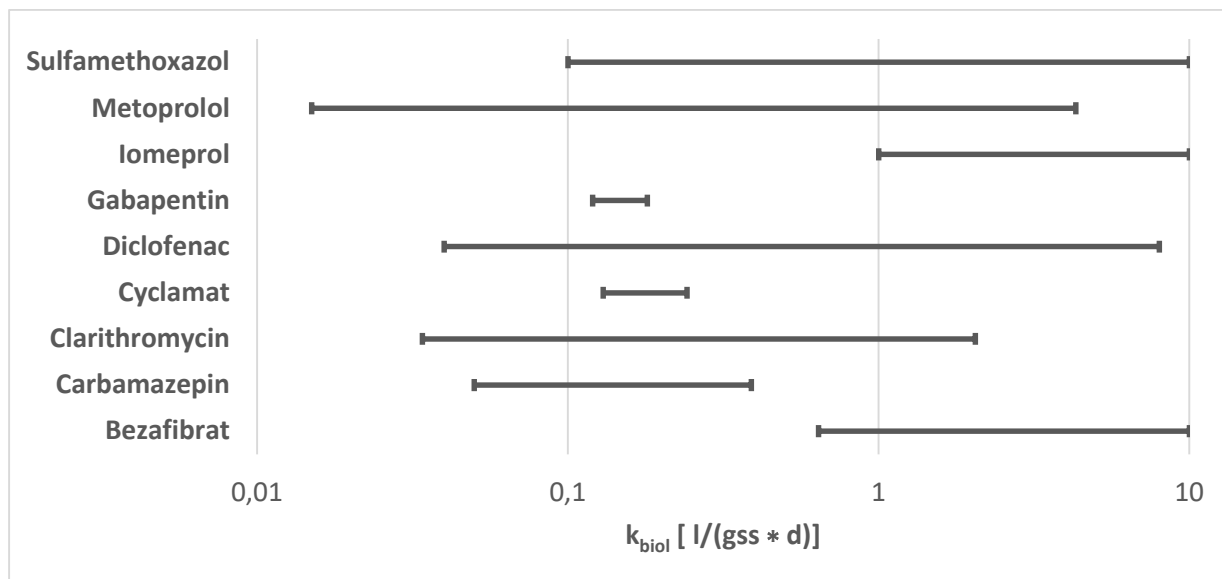


Abbildung 9: Bereiche der biologischen Abbaukonstante $k_{biol} [\frac{l}{g_{ss} * d}]$ bestimmter Mikroschadstoffe in logarithmischer Darstellung (Hembrock-Heger 2007; Besha et al. 2017; Tran et al. 2018; Falås et al. 2013); Werte in tabellarischer Form: siehe Tabelle 24 im Anhang

Carbamazepin

In verschiedenen Versuchen wurde die niedrige biologische Abbaubarkeit von Carbamazepin belegt (Joss et al. 2006; Clara et al. 2004; Kruglova et al. 2014; Hai et al. 2011; Radjenovic et al. 2007; Kassotaki et al. 2018). So wurde z. B. von Joss et al. 2006 Carbamazepin von 35 Pharmazeutika die niedrigste Abbaurate zugeschrieben.

Carbamazepin (siehe Abbildung 10) weist einen aromatischen, polycyclischen Aufbau auf und besteht u.a. aus einer Aminogruppe als basisch funktionelle Gruppe. Beide Zusammenhänge deuten auf einen schweren biologischen Abbau hin (siehe Tabelle 3) (Luo et al. 2014; Fedorova et al. 2016).

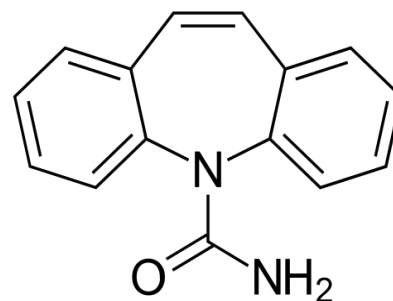


Abbildung 10: Aufbau Carbamazepin (Nieber 2004)

Carbamazepin eignet sich als Tracer/Marker für Abwasser/anthropogene Einflüsse auf die aquatische Umwelt (Clara et al. 2004). Die Substanz konnte bereits im Urin von Menschen nachgewiesen werden, die nie mit diesem Medikament behandelt wurden (Fedorova et al. 2016).

Gleichzeitig stellt die Substanz auch eine Gefahr dar. So wurden z. B. in Tests mit Fischen Schädigungen in der Niere und den Kiemen durch Diclofenac und Carbamazepin in Konzentrationen realitätsnah zur Umwelt nachgewiesen (Triebskorn et al. 2007).

Carbamazepin wird in der Leber abgebaut. Zeitgleich wird es zu Carbamazepin 10,11-epoxid und anderen Derivaten metabolisiert. Auch in der KA kann diese Umwandlung vonstattengehen. Nur 2-3 % der verabreichten Dosis werden in unveränderter Form ausgeschieden. Dennoch konnten Konzentrationen von mehr als 200 ng/l in Oberflächengewässern nahe der KA-Einleitung nachgewiesen werden. (Clara et al. 2004; Abegglen und Siegrist 2012)

In konventionellen KA wurden teilweise höhere Werte im Ablauf im Vergleich zum Zulauf registriert. Dies kann auf Schwankungen im Zulauf zurückgeführt werden. Zudem ist es möglich, dass sich während der Abwasserreinigung gebildete Metaboliten zurückbilden und dadurch negative Abbauraten entstehen. (Clara et al. 2004; Miao et al. 2005)

Antibiotika

Da Antibiotika so konzipiert sind, dass sie gegen Bakterien wirksam sind, ist dieser Punkt von besonderer Bedeutung für die Prüfung der Abbaubarkeit dieser Substanzen. Es wurde festgestellt, dass 20 Verbindungen, welche die wichtigsten Antibiotika-Gruppen darstellen, nicht leicht biologisch abbaubar sind. (Kümmerer 2008)

In Versuchen hat sich herausgestellt, dass insbesondere Antibiotika wie Sulfamethoxazol, Penicillin G oder Ciprofloxacin ein sehr niedriges Potential im biologischen Abbau aufweisen. Des Weiteren können Antibiotika in der aquatischen Umwelt zu einer Erhöhung der Resistenz von pathogenen Keimen beitragen. (Al-Ahmad et al. 1999)

2.4.2 Funktionsweise und technische Hintergründe Festbettreaktoren

Biofilme wachsen z. B. an den Seiten von Schiffen und an Gebäuden in Wassernähe, im Mund von Menschen und Tieren und in den inneren Organen. Sie verursachen häufig Schäden an diesen Oberflächen (z. B. Biokorrosion) und müssen entfernt werden. Im Bereich der Umweltbiotechnologie können sie jedoch in Bioreaktoren mit fixiertem Biofilm vorteilhaft eingesetzt werden (Wiesmann et al. 2007; Duduković et al. 2002; Casas et al. 2015):

- Tropfkörper,
- FBR,
- Drehscheibenreaktoren.
- Fließbett-Biofilmreaktoren (MBBR).

FBR können sowohl anaerob als auch aerob betrieben werden. Aerobe Reaktoren werden üblicherweise am Boden belüftet und beschickt, sodass beide Substanzen aufwärts strömen. (Rosenwinkel et al. 2015; Wiesmann et al. 2007).

Ein typisches Beispiel für das Fließbild eines FBR mit Zweiphasen-Strömung ist in Abbildung 11 zu erkennen. Das Substrat könnte z. B. Abwasser sein, während Luft für die O₂-Versorgung des Biofilms, welcher auf dem Festbett ansässig ist, verwendet werden kann. (Duduković et al. 2002)

Als Trägermaterial werden Schüttungen von Natur- oder (geformten) Kunststoffelementen verwendet (Försch und Meinholz 2014; Schlegel und Koeser 2007). Auf diesem Material bildet sich durch Adsorption Biomasse, welche sich teilweise in Form von Flocken lösen kann und damit zu Reaktorblockaden führen kann. Um dies zu verhindern, muss der Reaktor regelmäßig (z. B. in Form von Rückspülung oder signifikante Erhöhung der Fließgeschwindigkeit) gereinigt werden. (Wiesmann et al. 2007)

Das ideale Trägermaterial sollte (Guo et al. 2012):

- eine große Oberfläche bieten, um die Anhaftung und das Wachstum von Mikroorganismen zu maximieren,

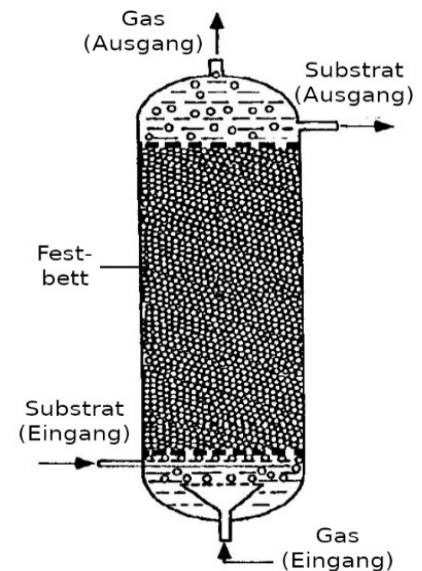


Abbildung 11: Fließbild eines aeroben Festbettreaktors mit Zweiphasen-Strömung (modifiziert nach Duduković et al. 2002)

- einen ausreichenden Hohlraum für die Luftdiffusion und das Passieren des mikrobiellen Biofilms aufweisen,
- nicht toxisch für Mikroorganismen sein,
- chemisch und mechanisch stabil sein.

2.4.3 Festbettreaktoren in der Abwasserbehandlung

FBR eignen sich zum Einsatz in kleinen kommunalen KA und sind relativ einfach zu betreiben. Zudem besitzen sie im Vergleich zu konventionellen KA einen relativ niedrigen Platzbedarf. In der industriellen Abwasserbehandlung eignen sie sich insbesondere zur Vorbehandlung und zum Abbau von schwer abbaubaren Substanzen. (Schlegel und Koeser 2007; Guo et al. 2012)

Im Vergleich zu konventionellen KA werden folgende weitere Vor- und Nachteile aufgeführt:

Vorteile:

- Besserer Sauerstoff-Transfer und höhere Biomasse-Konzentrationen (Guo et al. 2012)
- Effizienter bezüglich Elimination organischer Substanzen (Guo et al. 2012)
- Erlauben das Wachstum von Mikroorganismen mit relativ langsamem Wachstum, welche länger im System bleiben und somit deren Fähigkeiten erhalten bleiben (was insbesondere für die Mikroschadstoffelimination eine entscheidende Rolle spielt) (Guo et al. 2012; Schrader 2007)
- Niedrige Hydraulic Retention Times (Guo et al. 2012; Schulz und Menningmann 1999)
- Niedrige Wartungskosten und hohe Flexibilität (Schulz und Menningmann 1999)
- Niedriger Energiebedarf (Förstner 2008).

Nachteile:

- Schlechte Lastverteilung auf der gesamten Trägersoberfläche (Guo et al. 2012)
- Ein intensiver periodischer Spülluftstrom ist notwendig, um ein Verstopfen des Bettmaterials zu verhindern (Guo et al. 2012)
- Technisch starr -> keine Eingriffe während Betriebs (Förstner 2008).

Biofilmreaktoren (FBR) werden als Reaktoren mit hohem Potenzial für die Stickstoffelimination angesehen (Helmer et al. 2001; Schulz und Menningmann 1999). Dies gilt v. a. für Stoffe, bei denen eine vollständige Nitrifikation, jedoch kein hoher Denitrifikationsgrad erforderlich ist (Guo et al. 2012). Methanol oder biologisch abbaubare Polymere beispielsweise könnten möglicherweise das C:N-Verhältnis im Reaktor so einstellen, dass höhere Stickstoffabbauraten erreicht werden (Cherchi et al. 2009; Chu und Wang 2011).

Schadstoffe können durch FBR auf verschiedene Art und Weisen aus dem Abwasser entfernt werden (Guo et al. 2012):

- Schadstoffe werden in die anhaftende mikrobielle Biomasse eingebaut,
- Schadstoffe werden an das Festbettmaterial oder an den mikrobiellen Biofilm adsorbiert.

Das Potential des biologischen Abbaus von MSS ist bislang wenig erforscht. Das Potential von Aktivkoks- FBR (Reaktoren mit gleichzeitiger Adsorption von MSS und der Bildung eines Biofilms auf dem Aktivkoks) konnte bereits belegt werden (Karl et al. 2013).

2.5 Weitere Verfahren zur Elimination von Mikroschadstoffen

Es existieren bereits verschiedene erprobte Verfahren zur Elimination von MSS. Hier wird sich auf die beiden gängigsten Behandlungsmethoden konzentriert, denen das meiste Potential zugeschrieben wird: Ozonung und Aktivkohleadsorption. Weitere potentielle Verfahren sind z. B. Advanced Oxidation Process (AOP) oder Fällung/Flockung. (Abegglen und Siegrist 2012; Luo et al. 2014)

2.5.1 Ozonung

Bei der Ozonung wird ozonhaltige Luft oder mit Ozon versetzter Sauerstoff in das zu behandelnde Abwasser eingeleitet. Durch die Zugabe des Oxidationsmittels wird die chemische Struktur von MSS verändert, wodurch diese i.d.R. ihre Wirkung verlieren. Bevorzugt werden elektronenreiche Verbindungen auf diese Art gespalten. Zum anderen zerfällt das Ozon in Hydroxyl-Radikale, welche mit den im Abwasser enthaltenen Substanzen reagieren. Dieses Verfahren ist i.d.R. leicht in ein bestehendes System integrierbar und die Toxizität des Abwassers kann nachhaltig reduziert werden. Ozonung wird bereits bei der Trinkwasseraufbereitung zur Desinfektion und Entfernung von Geschmacks- und Geruchsstoffen in großem Umfang eingesetzt. (Bartnik und Metzner 2014; Abegglen und Siegrist 2012; Pinnekamp und Kölling 2010).

Ozon reagiert mit verschiedensten organischen und anorganischen (z. B. Nitrit) Substanzen, sodass das Verfahren i.d.R. an den Ablauf der KA nachgeschaltet wird (siehe Abbildung 12), um gezielt MSS zu behandeln. In einem Ozongenerator wird gasförmiges Ozon erzeugt und ins Abwasser eingetragen. In der darauffolgenden biologischen Stufe sollen Oxidationsprodukte entfernt werden. In der Abgasbehandlung wird das Restozon vernichtet. (Abegglen und Siegrist 2012)

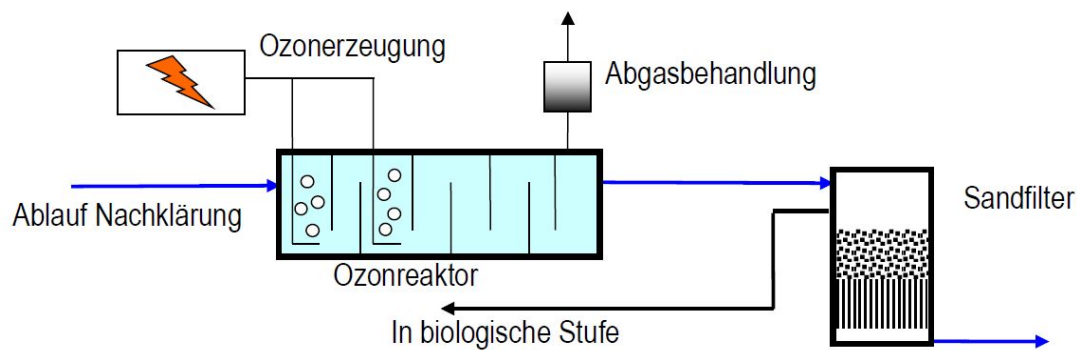


Abbildung 12: Fließbild einer typischen Ozonung (Abegglen und Siegrist 2012)

Das Ergebnis der Umwandlung von MSS sind oftmals unbekannte Transformationsprodukte, dessen Gefährdungspotential i.d.R. ungeklärt ist. Teilweise können auch toxische Substanzen wie z. B. Bromat erzeugt werden (Ternes et al. 2017). Neben dem Energieverbrauch werden auch der unsteuerbare Angriff auf sonstige Organik durch das Ozon als weitere Nachteile deklariert. Zudem können verschiedene MSS wie z. B. der Lipidsenker Clofibrinsäure und das Röntgenkontrastmittel Diatrizoat nur mäßig (zu 10-50 %) eliminiert werden. (Luo et al. 2014; Pinnekamp und Kölling 2010)

2.5.2 Aktivkohle

Bei der Aktivkohleadsorption werden die Substanzen durch elektrostatische Wechselwirkungen an die Aktivkohle (in granuliertem oder pulverförmigem Zustand) gebunden. Aktivkohle besitzt ein weitreichendes Porensystem und somit eine hohe spezifische Oberfläche, an der eine Vielzahl von Substanzen adsorbiert werden können (Bartnik und Metzner 2014). Mit Aktivkohle lässt sich ein breites Stoffspektrum an MSS entfernen und dadurch die Toxizität deutlich reduzieren. Auch die Integrierbarkeit in bestehende Systeme wird als gegeben betrachtet. Das Abwasser sollte schon intensiv vorgereinigt sein, um organische Restverschmutzungen (MSS zu entfernen. Somit ist das Verfahrens vorrangig für den Anschluss an die Nachklärung geeignet, da es sonst nicht ökonomisch sinnvoll wäre. (Pinnekamp und Kölling 2010; Luo et al. 2014)

Bei dem Verfahren kommt es zu einer wirklichen Elimination der Schadstoffe. Jedoch ist die Oberflächenkapazität nach einer bestimmten Zeit erschöpft und die Aktivkohle muss entsorgt oder regeneriert werden. Neben Stein- und Braunkohle eignen sich für die Aktivkohle auch nachwachsende Substanzen wie Kokosnussschalen, Sägemehl oder Olivenkerne als Aktivkohle. (Hillenbrand et al. 2014)

Die Aktivkohle kann in granuliertem oder pulverförmigem Zustand eingesetzt werden:

Granulierte Aktivkohle (GAK; siehe Abbildung 13): Im FBR lagern sich Stoffe auf den Oberflächen der GAK (Korngrößen von mehreren mm) an. Wenn die Sättigungsgrenze der GAK erreicht ist, wird diese entfernt und wiederaufbereitet, woraufhin sie erneut eingesetzt werden kann. (Abegglen und Siegrist 2012)

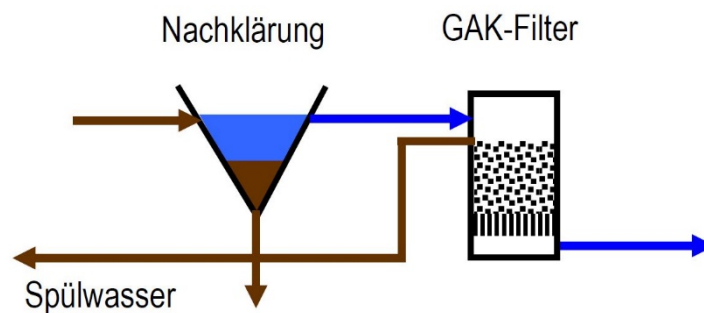


Abbildung 13: Fließbild Granulierte Aktivkohle (Abegglen und Siegrist 2012)

Pulveraktivkohle (PAK; siehe Abbildung 14): Die PAK (Korngrößen im Bereich der μm) wird nach der biologischen Stufe mit dem Abwasser vermischt, abgetrennt und entsorgt. Der Überschuss wird in die biologische Stufe zurückgeführt. Der Sandfilter hält die Feinfraktion zurück. (Abegglen und Siegrist 2012)

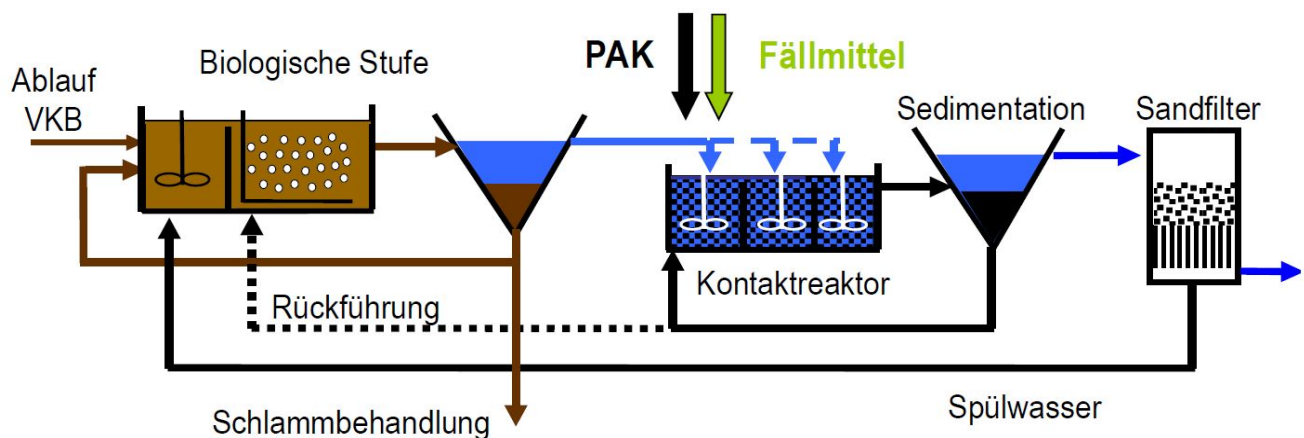


Abbildung 14: Fließbild Pulveraktivkohle (Abegglen und Siegrist 2012)

2.6 Kostenabschätzung verschiedener Mikroschadstoffeliminationsverfahren

In Abbildung 15 werden verschiedene Mikroschadstoffeliminationsverfahren im Kostenvergleich aufgeführt. Die Gesamtkosten spiegeln am ehesten den Gesamtaufwand der Verfahren, während ein Energievergleich Faktoren wie z. B. die Beschaffung der Aktivkohle nicht mit einbeziehen würde. Die biologische Behandlung wird in der Tabelle nicht aufgeführt, da diesbezüglich noch keine umfassenden Untersuchungen existieren.

Die Gesamtkosten der Abwasserreinigung bzw. die durchschnittlichen Gebühren als Vergleichsparameter betrugen in Deutschland 2015 2,5 €/m³ (Barjenbruch und Geyer 2015). Abbildung 15 zeigt die Kosten der verschiedenen Verfahren im Vergleich. Generell gilt anzumerken, dass die relativ hohen Kosten für Ozonung und Aktivkohlebehandlung von Abegglen und Siegrist 2012 sich auf relativ kleine KA (14400 EW) beziehen.

Es ist ersichtlich, dass die NF in einem höheren Bereich anzusiedeln ist. Vor allem der relativ hohe Energieaufwand scheint für die Preisdifferenzen ausschlaggebend zu sein. So würden nach dem Strompreis von 2018 (Ø 29,88 Cent/kWh (BMWi 2019)) die Energiekosten für die NF bei ca. 0,30 €/m³ liegen, während die Kosten für Ozonung und Aktivkohle mit 0,01-0,03 €/m³ deutlich niedriger ausfallen würden (Abegglen und Siegrist 2012; Mousel et al. 2017). In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass die NF ein im Vergleich deutlich breiteres Reinigungspotential aufweist. Die Zunahme an regenerativen Energien im Strommix könnte das relativ energieintensive Nanofiltrations-Verfahren in Zukunft attraktiver werden lassen. Auch könnte z. B. das Photovoltaik-Verfahren die Wasserbehandlung an Orten, welche nicht an das Stromnetz angeschlossen sind, ermöglichen (Mohammad et al. 2015).



Abbildung 15: Abschätzungen der Gesamtkosten bestimmter Abwasserbehandlungsverfahren bezogen auf deutschsprachigen Anwendungsraum (Abegglen und Siegrist 2012; Meier 2008; Kazner 2011; Jekel und Ruhl 2016; Bartnik und Metzner 2014); Werte in tabellarischer Form: siehe Tabelle 26 im Anhang

3 Material und Methoden

3.1 Konzept

Zunächst wird der allgemeine Hintergrund erläutert während im darauffolgenden Unterkapitel die einzelnen Schritte dargestellt werden.

3.1.1 Allgemeiner Hintergrund

Das Konzept stellt die Idee einer grundlegenden Neugestaltung von KA dar, welche in der Lage sind MSS, allumfassend zu eliminieren. Ziel ist es nicht, eine herkömmliche KA um eine vierte Reinigungsstufe zu erweitern, sondern diese neu zu konzipieren. Langfristiges Projektziel ist die Entwicklung eines Abwasserreinigungskonzeptes, das das Abwasser zu vertretbaren Kosten so reinigt, dass es frei von MSS, Mikrounststoffen, multiresistenten Keimen und Partikeln jeglicher Art ist. Zusätzlich sollen Phosphate und Stickstoffverbindungen weitgehend eliminiert werden.

Das Fließbild des Konzepts ist in Abbildung 16 dargestellt. Die NF wirkt als Barriere für verschiedene Arten von MSS und anderen Stoffen im Abwasser (wie C-, N- oder P-Verbindungen). Das andere grundlegende Element des Verfahrens ist der Biofilmreaktor (in unserem Projekt ein FBR), in dem der biologische Abbau der MSS stattfindet. Ein vergleichbares Konzept wird von Melin und Rautenbach 2007 mit ähnlich begründeten Zusammenhängen in dem Buch auf Seite 300 diskutiert. Kappel et al. 2014 verwendet einen Membranbioreaktor mit nachgeschalteter NF und Retentat-Rückführung, welches ein vom Prinzip ähnliches Modell darstellt.

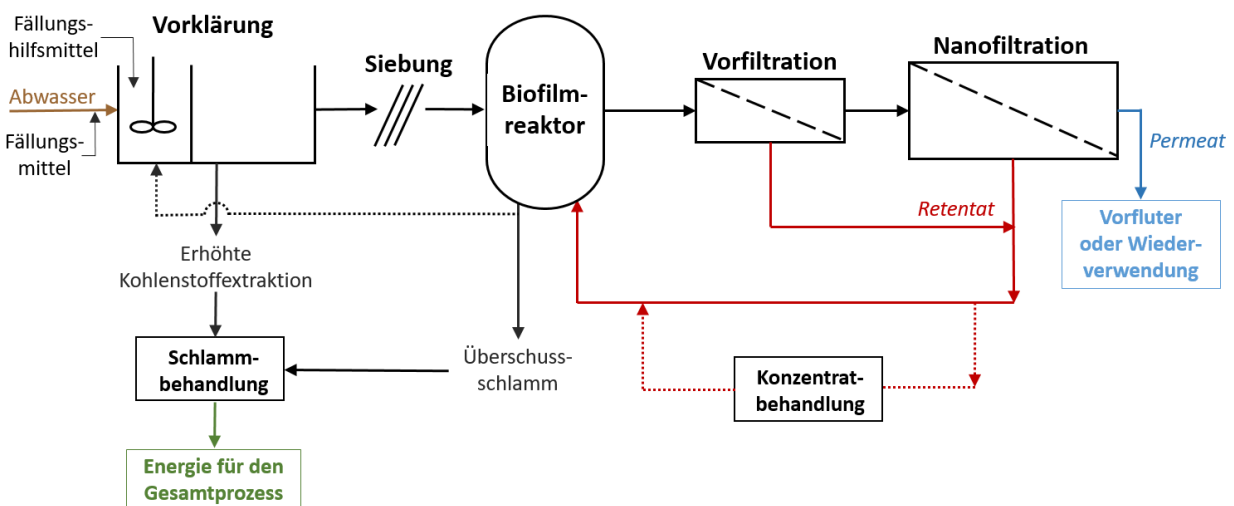


Abbildung 16: Fließbild für die technische Umsetzung der Nanofiltration in Kombination mit dem Biofilmreaktor und vorgeschalteter Erstbehandlung (Projekt *MicroStop*) (modifiziert nach Büning et al. 2020)

Durch eine erhöhte Kohlenstoffextraktion in der Vorklärung kann eine Menge an Energie produziert werden, die einen Teil des energieintensiven Nanofiltrations-Verfahrens wieder auffängt. Darüber hinaus soll der Ablauf dieses Behandlungskonzeptes (Permeat der NF) für die weitere Nutzung in anderen Bereichen geeignet sein (z. B. Landwirtschaft, Industrie, in ariden und semiariden Regionen auch zur direkten oder indirekten Wiederverwendung, etc.).

3.1.2 Einzelne Schritte des Konzepts

Primärbehandlung und Kohlenstoffgewinnung

Das Abwasser gelangt in die Vorklärung, wo eine Flockung (mit Eisen und/oder kationischem Polymer) durchgeführt wird, um den CSB-Gehalt zu reduzieren und eine erhöhte Kohlenstoff-Extraktion zu induzieren. Ziel ist es, durch den Schlammabzug und die anschließende Biogas-erzeugung (zusammen mit dem Überschussschlamm des Bioreaktors) signifikante Mengen an Energie zu erzeugen, welche u. A. für den relativ energieintensiven Nanofiltrationsprozess genutzt werden können. Dieses Konzept wurde in ähnlicher Weise in dem neu konzipierten Kläranlagenmodell *Powerstep* (powerstep.eu) eingesetzt, dessen Potenzial bereits in verschiedenen KA in Europa nachgewiesen wurde (Powerstep 2018).

Da in dem Konzept *MicroStop* kein Belebungsbecken vorgesehen ist, stellt die Stickstoff-elimination ein Problem dar. Aus diesem Grund soll untersucht werden, inwieweit ein Stickstoffabbau im Biofilmreaktor möglich ist. Dies würde eine Kombination des *MicroStop*- und des *Powerstep*-Verfahrens attraktiv machen. (Powerstep 2018; Veolia AG 2016)

Biofilmreaktor (biologischer Mikroschadstoff-Abbau) und Nanofiltration

Nach der Vorklärung und einer Nachsiebung (ca. 200 µm Sieb zum Rückhalt der partikulären Organik) gelangt das Abwasser in den Biofilmreaktor (im Projekt ein FBR; siehe Kapitel 3.2.2). Anschließend durchläuft das Abwasser die Vorfiltration die NF. Das zurückgewonnene Permeat kann in den Ablauf der KA eingeleitet werden, während das Retentat (Konzentrat) in den Biofilmreaktor zurückgeführt wird (Anteil Permeat bzw. REC durch interne Rückführung 80 %). Durch die Rückführung des Retentats in den Reaktor wird die Konzentration der MSS erhöht. Durch diese Maßnahme werden eine Erreichung der Induktionskonzentration und damit eine Veränderung des Nahrungsspektrums der Bakterien erwartet. Dadurch soll ein großer Teil der MSS biologisch abgebaut werden.

Behandlung von Überschussschlamm und Konzentrat

Der Überschussschlamm des Reaktors wird der Schlammbehandlung/Biogaserzeugung zugeführt. Es soll untersucht werden, ob der Schlamm aus dem Reaktor ein erhöhtes Adsorptionspotential aufweist, was die Menge des in der Vorklärung eingesetzten Flockungsmittels reduzieren könnte.

Der Retentatstrom kann gegebenenfalls weiter behandelt werden (z. B. mittels Ozonung, Hochdruck-NF kombiniert mit thermischer Behandlung oder Aktivkohle), um Stoffe, welche im Reaktor nicht biologisch abgebaut werden, zu eliminieren.

Behandlung von Phosphor und Stickstoff

Es sollte eine Membran gewählt werden, die auch für Phosphor eine Barriere darstellt. Dies könnte auch seine Rückgewinnung ermöglichen. Der Biofilmreaktor wird der NF vorgeschaltet, damit z. B. Ammonium, welches in der NF nicht zurückgehalten wird, direkt beim einmaligen Durchlauf durch den FBR abgebaut wird.

3.2 Versuchsanlagen: Aufbau, Betrieb und Versuchsablauf

In diesem Kapitel werden die folgenden drei Versuchsanlagen vorgestellt:

- Versuchsanlage 1: Nanofiltration (Erstbetrieb Januar 2018)
- Versuchsanlage 2: Festbettreaktoren (Dauerbetrieb Juni 2018 bis März 2020)
- Versuchsanlage 3: Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor (Dauerbetrieb September 2019 bis März 2020).

Als Feed/Zulauf für die Versuchsanlagen 1 und 3 wurde der Ablauf von kommunalen KA bestehend aus Vorklärung, biologischer Stufe und Nachklärung (siehe Kapitel 3.4) verwendet. Das Substrat wurde im IBC in der Versuchshalle bei Raumtemperatur gelagert. Partikel wurden direkt nach der Beschaffung des Substrates durch eine Vorfiltration (1 µm Porengröße) entfernt, um die NF zu schützen und die biologischen/chemischen Prozesse während der Lagerung zu reduzieren. Die Verläufe der Konzentrationen in den Reaktoren (für FBR und KNF) und die Messwerte der jeweiligen Feeds/Zuläufe werden im Anhang (Kapitel A.1.4) dargestellt.

3.2.1 Versuchsanlage 1: Nanofiltration (NF)

3.2.1.1 Aufbau und Betrieb der NF

In der Nanofiltrationsanlage (Abbildung 17/Tabelle 4) wurde das Medium aus dem Feed- & Retentatbehälter über eine zweistufige Vorfiltration bestehend aus zwei Polypropylen-Kerzenfiltern dem zylindrischen Spiralwickelmodul (Theorie: siehe Kapitel 2.3.1.1) zugeführt.

Das Abwasser wurde an einer Stirnseite des Moduls eingeleitet und strömt in axialer Richtung durch das Modul. Das Permeat gelangte über die Membran zur Mitte des Moduls und wurde an der anderen Seite ausgetragen. Das Permeat wurde aus dem System abgeleitet, während das Retentat zurück in den Vorlagebehälter geführt wurde. Durch die Rezirkulation des Retentats wurde eine Aufkonzentrierung erzielt.

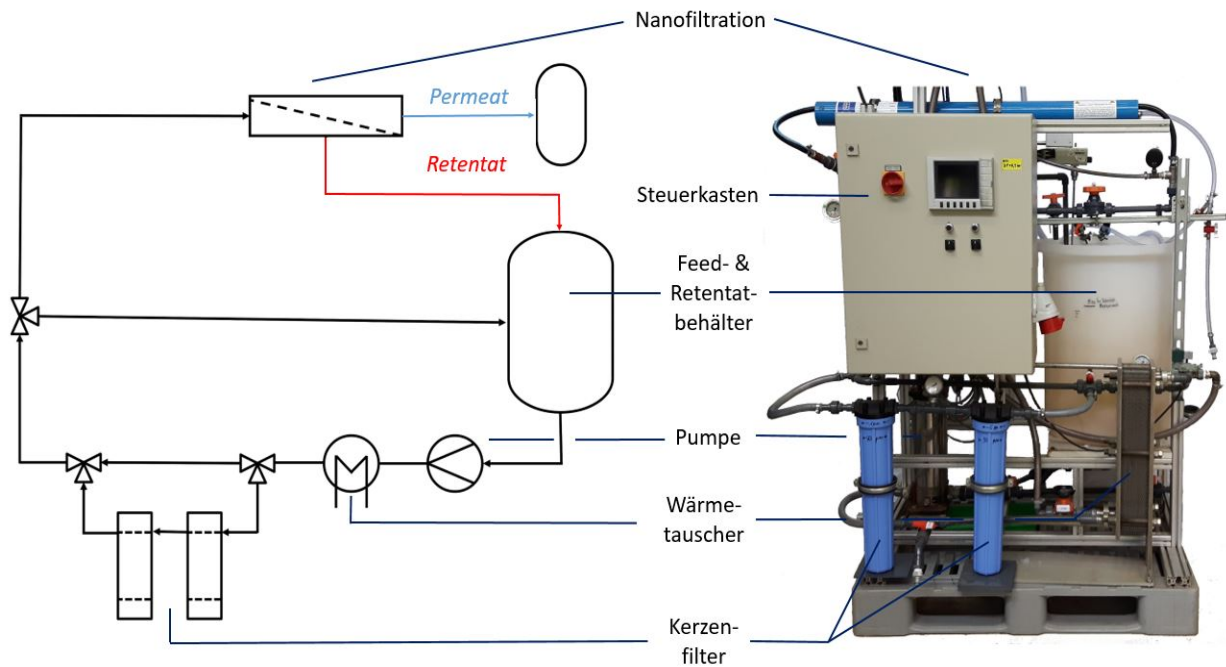


Abbildung 17: Fließbild und Foto der Nanofiltration (modifiziert nach Büning et al. 2020)

Tabelle 4: Betriebsparamater der Nanofiltration (modifiziert nach Büning et al. 2020)

Parameter	Wert
Betriebsdruck (Feeddruck)	4-6 bar
Betriebstemperatur	18-29 °C
pH-Wert	6-9
Feedvolumenstrom	300-500 l/h
Permeabilität bei Ablauf Kläranlage als Feed	9-12 l/(h*m ² *bar)
Permeabilität bei destilliertem Wasser als Feed¹	17.8 l/(h*m ² *bar)
REC (Wiedergewinnung vom Feed)	10-40 %
Membrantyp	NF270-2540 <i>Dow Filmtec</i> TM
Aktive Fläche Membran²	2,6 m ²
Molecular Weight Cut Off^{3 4 5 6}	150-400 g/mol
Ø Porenradius NF 270⁷	0.42 nm
Ø Porengröße Vorfiltration	20 und 1 µm
Zeta potential/mV (pH 7)⁸	-58.3

3.2.1.2 Versuchsablauf

Das primäre Ziel der Versuche mit der verwendeten NF 270 bestand darin zu untersuchen, in wie weit sich diese Membran für die Abscheidung von MSS aus Kläranlagenabläufen eignet. Generell wird dieser Membran ein relativ gutes Verhältnis zwischen niedrigem MWCO und hoher Permeabilität zugeschrieben (Dang et al. 2014; Lin 2018). In diesen Kontext wurden folgende Zusammenhänge wurden in praktischen Experimenten untersucht:

- Abscheidegrade von MSS und verschiedenen Abwasserparamatern (z. B. TOC, TIC, TN, SAK₂₇₀ und elektrische Leitfähigkeit),
- Auswirkungen unterschiedlicher Volumenströme und Betriebsdrücke bzw. die Ermittlung optimaler Parameter in Hinsicht der Permeabilität,
- Erneute Aufkonzentrierung verschiedener Retentate, um Abscheidegrade bei hohen Feed-Konzentrationen und die hydraulische Performance zu untersuchen
- Überprüfung der großen Schwankungen des MWCO der NF270 in der Literatur (siehe Tabelle 4)

¹ Lin 2018.

² Pinnekamp und Friedrich 2003.

³ Yusoff et al. 2017.

⁴ H. Jones et al. 2005.

⁵ Kümmerer 2008.

⁶ Joss et al. 2006.

⁷ Lin 2018.

⁸ Zhao et al. 2017.

- Abhängigkeit des Abscheidegrades von Molekülgröße und -ladung.
- Abhängigkeit der MSS-Konzentration im Permeat zu der im Retentat.

3.2.2 Versuchsanlage 2: Festbettreaktoren (FBR)

3.2.2.1 Aufbau und Betrieb der FBR

Zwei FBR (Theorie: siehe Kapitel 2.4.2) wurden unabhängig voneinander betrieben. Die identisch betriebenen Reaktoren (siehe Abbildung 19/Abbildung 18) unterschieden sich durch unterschiedliche Füllmaterialien und Größe. Die Unterschiede der Reaktorvolumina (Flüssigphase) ergaben sich durch die Porösität der Füllmaterialien und die Höhe des Festbetts.

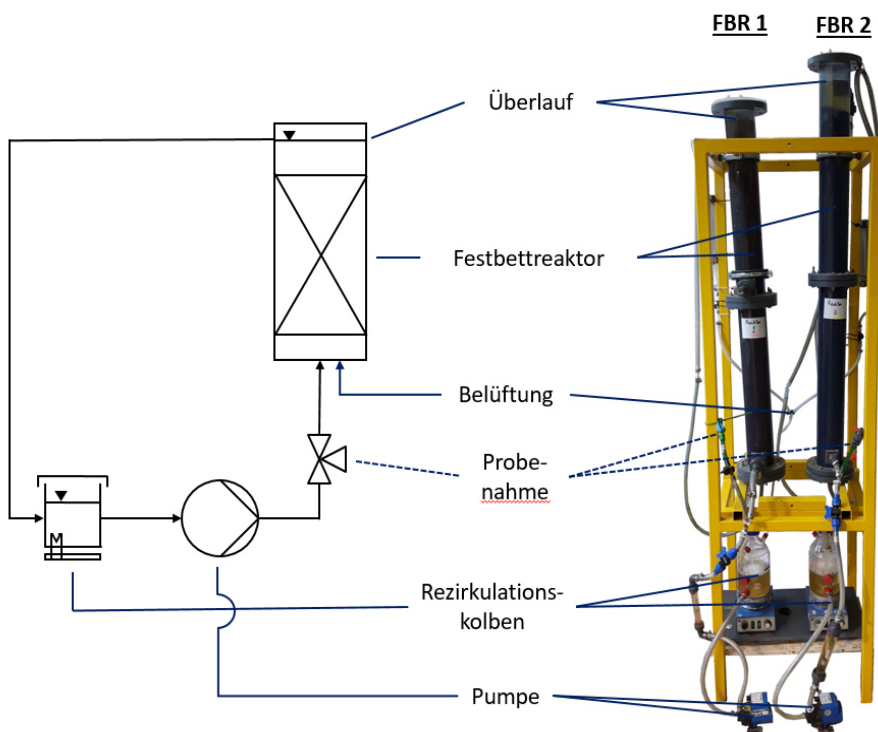


Abbildung 19: Fließbild und Foto der Festbettreaktoren (modifiziert nach Büning et al. 2020)

Reaktor 1



Reaktor 2



Abbildung 18: Füllmaterialien der Festbettreaktoren

Das Substrat bestand aus dem durch die NF erzeugten Retentat, welches mithilfe einer Kreislumpumpe in den Sumpf des Reaktors gepumpt wurde. Aus dem Kopf des Reaktors floss das Substrat zurück in den Rezirkulationskolben, welcher als Puffer diente.

Tabelle 5: Betriebsparameter der Festbettreaktoren (modifiziert nach Büning et al. 2020)

Parameter	Reaktor 1 + 2	
Upstream-Geschwindigkeit	15 m/h	
Zulaufvolumenstrom	100-200 l/h	
pH-Wert	6-8	
Gelöster Sauerstoff	> 6 mg/l	
Belüftung	10-20 l/h	
Innerer Durchmesser	0.1 m	
Parameter	Reaktor 1	Reaktor 2
Höhe Festbett	1,15 m	1,35 m
Volumen Reaktor (Flüssigphase)	2,8 l	4,7 l
Volumen Rezirkulationskolben	2,2 l	2,2 l
Pumpe	Totton NDP 14/2 Kreisel-Pumpe	Totton NDP 14/2 Kreisel-Pumpe
Füllmaterialien	Blähton (Liapor GmbH & Co. KG; 8 4/8)	Polyethylen (Stöhr GmbH & Co.KG; Hel-X HXF12KLL)
Partikelform	kugelförmig	hexagonal
Partikelgröße	4-8 mm	12 x 12 mm
Spezifische Oberfläche ⁹	900 m ² /m ³	859 m ² /m ³
Lückengrad	0,33	0,55

3.2.2.2 Versuchsablauf der FBR

Zum Versuchsstart (Juni 2018) wurde das durch die NF (Versuchsanlage 1) erzeugte Retentat (Konzentrat) den FBR unter Animpfung mit Belebtschlamm aus KA Seevetal (Verhältnis 1:20) zugeführt. Nach der Einfahrphase (Versuchstag 1-30) mit zusätzlichem Rohabwasser wurde ausschließlich Retentat (Zulauf) aus der NF zugeführt, um einen Substratmangel zu erzeugen und die Bakterien somit unter Stress zu setzen. Dadurch sollte eine Erweiterung des Nahrungsspektrums der Bakterien und somit ein biologischer Abbau der MSS erreicht werden (siehe Kapitel 2.4.1).

Das Retentat (Feed) wurde in folgenden Abständen zugeführt: 500 ml pro Reaktor jeweils in Versuchswoche 1 und 2. In Woche 3 wurde mit 1000 ml pro Reaktor beschickt, während in Woche 4 keine Beschickung stattfand. In dieser zweiwöchigen Beschickungspause (Woche 3 und 4)

⁹ Ramaswami et al. 2018.

wurde speziell untersucht, wie sich der Reaktorinhalt verhält. Danach wurde der Beschickungsrhythmus wieder von vorne begonnen.

Die Menge an zugeführtem Retentat pro 4-wöchigem Zyklus wurde während der gesamten Versuchslaufzeit konstant gehalten, wobei am Versuchstag 143 das Retentat gewechselt wurde. Anhand des SAK_{270} wurde versucht, die Reaktorbelastung ungefähr gleich zu halten. Vom Versuchstag 351 bis zum Versuchsende (Tag 667) wurde die Verdünnung des Retentats halbiert und somit die Konzentration verdoppelt, um erste Tests bezüglich der Reaktorauslastung durchzuführen (siehe Tabelle 19 und Tabelle 20 im Anhang).

Folgende Zusammenhänge wurden in praktischen Experimenten untersucht:

- Biologische Abbauraten der MSS während 14-tägiger Versuche und Verlauf der MSS-Konzentrationen über Gesamtversuchslaufzeit,
- Generelle Performance der Reaktoren bzw. des Biofilms bezüglich verschiedener Abwasserparameter (z. B. TOC, TIC, TN, SAK_{270} und elektrische Leitfähigkeit),
- Verifizierung der biologischen Abbauraten durch Untersuchungen von anderen Faktoren, die zur Reduktion der Mikroschadstoffkonzentrationen führen könnten (z. B. durch Adsorption von MSS auf Schlamm und Festbett oder den Lichteinfluss).

3.2.3 Versuchsanlage 3: Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor (KNF)

3.2.3.1 Aufbau und Betrieb der KNF

Das konkrete Ziel besteht darin, eine Kombinationsanlage zu errichten, die der Idee des Gesamtkonzepts (siehe Kapitel 3.1) nahekommt. Bei der Behandlung des Substrates (Zulauf der Anlage: Ablauf einer großen Kläranlage aus Deutschland) wurde direkt gereinigtes Permeat erzeugt.

Daraufhin wurde der sich im Dauerbetrieb befindende FBR 1 (siehe Kapitel 3.2.2) mit einer NF in Form eines Membrankissens kombiniert. Die Funktionsweise der verwendete Membrankissen-NF wird in Kapitel 2.3.1.2 dargestellt. Die NF-Anlage mit einer Membranfläche von $1,1 \text{ m}^2$ ist für den Reaktor zu leistungsstark. So liegt der ideale Volumenstrom im Reaktor bei ca. 100-200 l/h, während die nicht justierbare Pumpe einen Zulauf von ca. 450 l/h (bei 0 bar Betriebsdruck) erzeugt. Da keine passende NF zur Verfügung stand, wurde zunächst diese Anlage verwendet. Die NF würde bei Dauerbetrieb auch eine zu hohe Belastung des Reaktors erzeugen. Somit wurde die NF lediglich im Beschickungsbetrieb (Kreislauf 2) in den Kreislauf integriert. In der restlichen Versuchszeit wurde der in Kapitel 3.2.2 beschriebene Ablauf (hier als Kreislauf 1 markiert) betrieben. Die beiden Versuchskreisläufe, welche im Folgenden erklärt werden, sind in der

Abbildung 20 zu sehen.

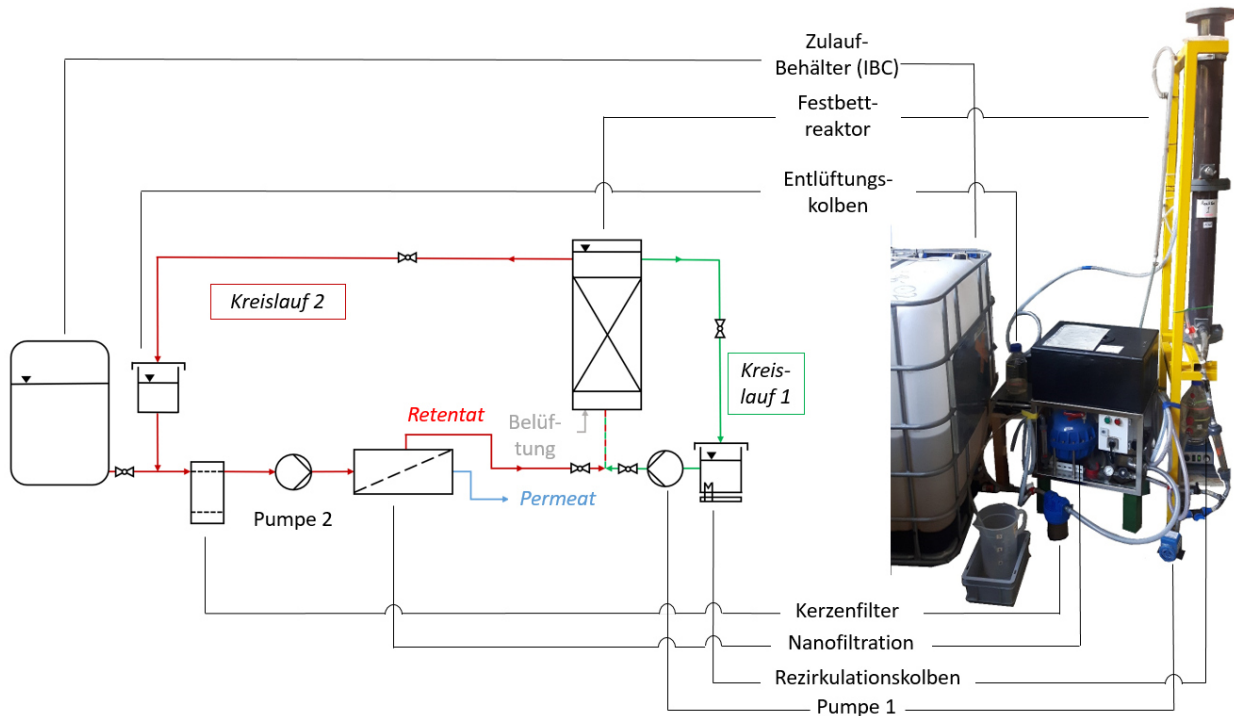


Abbildung 20: Fließbild und Foto Kombination Nanofiltration Festbettreaktor

Kreislauf 1: Alleinbetrieb Festbettreaktor

Der Kreislauf 1 war identisch mit dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren.

Kreislauf 2: Beschickungsbetrieb

Im Kreislauf 2 ermöglichte die Pumpe der NF den Kreislauf des Fluides. Das Fluid wurde durch die NF geführt, welche permanent Permeat erzeugte. Im Zuge des Ausgleichs der kommunizierenden Röhren (Böge 2006) strömte eine identische Menge Zulauf für die Versuchsanlage aus dem IBC (Ablauf KA) nach. Sobald die gewünschte Menge an Permeat erzeugt wurde (also gleichzeitig die identische Beschickungsmenge aus dem IBC nachgeflossen ist), wurde der Kreislauf geschlossen und der Betrieb des Kreislaufs 1 fortgeführt. Über die eingebaute Laborhebebühne konnte der Pegelstand des Entlüftungskolbens dem Pegel des IBC angeglichen werden.

Tabelle 6: Betriebsparameter der Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor (KNF)

Parameter	Wert
Upstream-Geschwindigkeit	15 – 25 m/h
pH-Wert	6-8
Gelöster Sauerstoff	> 6 mg/l
Beschickung gemessene MSS	180 µg/Woche
Beschickung Ablauf Kläranlage	9 l/Woche
Betriebsdruck	2,5-3 bar
REC (Wiedergewinnung vom Zulauf)	ca. 8 – 10 %
Membrantyp	NF270-2540 <i>Dow Filmtec™</i>
Aktive Fläche Membrankissen	1,1 m ²
Kreiselpumpentyp	AFT mit 750 W; max. 800 l/h bei 0 bar; max. 15 bar

3.2.3.2 Versuchsaufbau der KNF

Es sollte zu Versuchsbeginn nicht das Heranführen der Versuchsanlage an die Belastungsgrenze anvisiert werden, sondern zunächst getestet werden, ob das Konzept in dieser Form umsetzbar ist. Das Heranführen an die Belastungsgrenze hätte verschiedene Risiken, wie z. B. das Absterben der Bakterien, dargestellt. Die Beschickungsmenge wurde mit der aufsummierten Mikroschadstoffkonzentration an die vorige Belastung des Reaktors 1 angeglichen (siehe Feed 3 bzw. Zulauf KNF in Anhang).

Folgende Beschickungszeiträume wurden realisiert:

Phase 1 (20.09.2019 – 18.12.2019; Versuchstag 1-89): Beschickung 3-mal pro Woche; montags, mittwochs freitags mit je 3 l Ablauf KA.

Phase 2 (06.01.2020 – 17.03.2020; Versuchstag 108-179): Beschickung 1-mal pro Woche; wöchentlich mit je 9 l Ablauf KA.

In der Phase 1 wurde versucht, eine möglichst gleichmäßige Belastung zu realisieren, während in der Phase 2 getestet wurde, ob mit einer wöchentlichen Beschickung der Versuchsaufbau mit geringerem Personalaufwand zu realisieren ist.

In der Phase 1 wurden Proben freitags nach und montags vor der Beschickung entnommen. So konnte die Performance des Reaktors über das Wochenende bestimmt werden. In der Phase 2 wurden Proben nach der Beschickung gezogen. Sämtliche Proben wurden aus dem Rezirkulationskolben (Kreislauf 1) genommen.

Folgende Zusammenhänge wurden in praktischen Experimenten untersucht:

- Allgemeine Tauglichkeit des Konzepts: Lässt sich aus dem verwendeten Substrat (Ablauf KA) direkt gereinigtes Permeat bei gleichzeitigem biologischem Mikroschadstoffabbau erzeugen?
- Generelle Performance der KNF bzw. des Biofilms bezüglich verschiedener Abwasserparameter (z. B. TOC, TIC, TN, SAK₂₇₀ und elektrische Leitfähigkeit).
- Tauglichkeit der Membrankissen-NF für die Kombination mit dem FBR.

Bei der Auswertung wurden die Systemgrenzen beim Input (Zulauf KNF vom IBC-Container aus) und Output (Permeat der NF) des Gesamtsystems gezogen (siehe Abbildung 20). Die Berechnung der Eliminationsraten wird in Kapitel 3.6.3 dargestellt.

3.3 Auswahl der Mikroschadstoffe als Referenzstoffe

In Kapitel 2.1 wurde auf verschiedene problematische Zusammenhänge von MSS eingegangen. Im Zuge der immensen Vielfalt an MSS war es nötig, bestimmte Referenzstoffe als Stellvertreter (Leitsubstanzen) für die Untersuchung der Abbau- und Eliminationsgrade auszuwählen. Folgende Zusammenhänge wurden bei der Auswahl berücksichtigt:

- **Insuffizienz konventioneller Kläranlagen:** MSS, welche konventionelle KA passieren und so in Oberflächengewässer gelangen und dort nachweisbar sind, sollen besonders fokussiert werden.
- **Insuffizienz von Ozonung/Aktivkohle:** Insbesondere sollen Stoffe untersucht werden, welche durch diese bereits umfassend erforschten Verfahren der 4. Reinigungsstufe nicht eliminiert werden.
- **Ökotoxizität:** MSS, bei denen diese bereits bekannt ist und in der aquatischen Umwelt nachgewiesen wurden, werden in der Auswahl prioritär eingestuft.
- **Analytische Bestimmung:** Generell gilt zu berücksichtigen, inwieweit analytische Methoden zur Bestimmung der Stoffe zur Verfügung stehen (siehe Kapitel 3.5.2). Auch Aufwand und Kostenfaktoren spielen eine Rolle.
- **Mikroschadstoffrückhalt der Nanofiltration:** Der MWCO der NF270 variiert je nach Literaturangabe (siehe Tabelle 4). Es soll überprüft werden, in wie weit auch kleine Moleküle wie z. B. Carbamazepin (236,3 g/mol) zurückgehalten werden.

Darüber hinaus wurde sich bei der Auswahl der MSS an Institutionen orientiert, die bestimmte Substanzen als problematisch bezeichnet haben. So existieren bei den von uns gewählten Referenzstoffen mit dem *Umweltbundesamt* sieben und mit dem *Bundesrat der Schweizer Regierung* vier Überschneidungen (Umweltbundesamt 2018; Hubaux et al. 2017).

In der Tabelle 7 werden neben den Referenzstoffen auch deren Molekulare Masse und deren Detektionsgrenzen zur Bestimmung der Mikroschadstoffkonzentrationen (siehe Kapitel 3.5.2) aufgeführt. Es wurden weitere MSS gemessen, deren Konzentrationen jedoch unter den Detektionsgrenzen lagen. Zu diesen Substanzen gehören Ibuprofen (Schmerzmittel), Mecoprop (Herbizid), Triclosan (Biozid) und Glyphosat bzw. dessen Abbauprodukt AMPA (Herbizide). Es gilt anzumerken, dass Glyphosat und AMPA nur zu Beginn der Versuchsreihen gemessen wurden. Im Zuge der mangelnden Auffindbarkeit der Substanzen im Substrat und der hohen Kosten wurde die Messung der Stoffe dann eingestellt.

Tabelle 7: Referenzstoffe zur Evaluation der Mikroschadstoffelimination; Werte für Molekulare Masse vom (National Center for Biotechnology Information 2020); Detektionsgrenzen vom Zentrallabor der TUHH (Stahl 2019); * bei pH=7,4 von (van Baar 2015); * bei pH=7 von (Sterkele und Gujer 2009)

Mikro-schadstoff	Abkür-zung	Klasse	Molekulare Masse [g/mol]	Ladung Molekül	Detektions-grenzen [µg/l]
Bezafibrat	BZF	Lipidsenker	361,8	anionisch*	0,02
Carbamazepin	CMP	Antiepileptikum	236,3	neutral*	0,01
Carbamazepin-10,11-Epoxid	CMP-10,11	Metabolit Antiepileptikum	252,3	-	0,01
Clarithromycin	CLA	Antibiotikum (macrolid)	748,0	kati-onisch**	0,02
Cyclamat	CYC	Künstlicher Süßstoff	179,2	-	0,1
Diclofenac	DIC	Schmerzmittel	296,1	anionisch*	0,02
Gabapentin	GBP	Antiepileptikum	171,2	zwitter-ionisch*	0,05
Iomeprol	IOM	Röntgenkontrast-mittel	777,1	neutral*	0,1
Metoprolol	MET	Betablocker	267,4	kationisch*	0,01
Sulfame-thoxazol	SMX	Antibiotikum (sulfonamid)	253,3	anionisch*	0,01
Terbutryn	TER	Herbizid	241,4	-	0,002

3.4 Zusammensetzung des verwendeten Abwassers

Als Feed für die NF wurde das Abwasser des Ablaufs der KA Seevetal verwendet. Das Retentat dieser Versuche wurde dann dem FBR zugeführt. Die Werte verschiedener Parameter zur Zusammensetzung des Ablaufs der KA Seevetal wird in der Tabelle 8 aufgeführt. Gabapentin und Carbamazepin-10,11-Epoxid wurden in diesem Zeitraum noch nicht gemessen. Für die KNF wurde der Ablauf einer großen Kläranlage Deutschlands verwendet.

Tabelle 8: Zusammensetzung vom Ablauf Kläranlage Seevetal; Durchschnittswerte von 6 Proben im Zeitraum von Januar bis Oktober 2018 (mit Standardabweichung N)

Mikroschadstoff	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Parameter	Konzentration
Bezafibrat	$0,18 \pm 0,09$	SAK 270 [1/m]	$16,9 \pm 2,0$
Carbamazepin	$0,76 \pm 0,11$	Leitfähigkeit [$\mu\text{S/cm}$]	$945,5 \pm 32,0$
Clarithromycin	$1,40 \pm 1,59$	pH-Wert [-]	$7,1 \pm 0,3$
Cyclamat	Non detectable	Trübung [NTU]	$2,3 \pm 0,6$
Diclofenac	$4,10 \pm 1,07$	TOC [mg/L]	$26,6 \pm 29,5$
Iomeprol	$3,56 \pm 4,37$	TIC [mg/L]	$27,2 \pm 9,9$
Metoprolol	$3,69 \pm 0,93$	TN [mg/L]	$14,0 \pm 11,0$
Sulfamethoxazol	$0,36 \pm 0,16$	PO_4^{3-} [mg/L]	$0,3 \pm 0,1$
Terbutryn	$0,02 \pm 0,02$	Ca^{2+} [mg/L]	$67,8 \pm 3,3$
		Mg^{2+} [mg/L]	$12,6 \pm 1,8$

3.5 Analysemethoden

Die untersuchten Parameter und deren Messverfahren werden in der Tabelle 9 dargestellt. Hinzukommend wird die Absorption der Proben mit einer photometrischen Messung (siehe Kapitel 3.5.1) und die Mikroschadstoffkonzentration nach dem Prinzip LC-MS/MS bestimmt (siehe Kapitel 3.5.2.).

Falls Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, wird die jeweilige Detektionsgrenze (für MSS siehe Tabelle 7) als Konzentrationswert verwendet und Werte, wie z. B. der berechnete Abscheidegrad als Minimalwert (>) gekennzeichnet. Genommene Proben werden i.d.R. direkt ausgewertet oder eingefroren.

Tabelle 9: Parameter der Wasseranalytik, dessen Einheit und die zur Analyse verwendete Methode bzw. das Messgerät

Parameter	Einheit	Messgerät/Methode
pH- Wert	-	Messgerät inoLab® Multi 9620 IDS (WTW), Sonde SenTix® 980 (WTW)
Redox Potential	mV	Multiparameter Labormessgerät (WTW Multi 340i)
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	Messgerät inoLab® Multi 9620 IDS (WTW), Sonde TetraCon® 925 (WTW); automatische Korrektur 25 ° C
Gelöster Sauerstoff/Temperatur	mg/L	Multi-Parameter HQ 40 D; DIN ISO 17289
Trübheit	NTU	Turbidimeter Hach 2100P
Trockensubstanz (TS)	mg/L	Filtration durch Filter mit 0,45 µm Porendurchmesser (Ciro, CA4547)
org. Trockensubstanz (OTS)	mg/L	Filtration durch Filter mit 0,45 µm Porendurchmesser; bei 550 °C verglüht; DIN EN 12260:2003-12
Gesamter organischer /anorganischer Kohlenstoff (TOC/TIC); Gesamter Stickstoff (TN)	mg/L	Analysegerät Multi N/C 3000 von Analytik Jena; DIN EN 12260 / DIN EN 1484
Gelöster organischer/anorganische r Kohlenstoff (DOC/DIC)	mg/L	Analysegerät Multi N/C 3000 Analytik Jena
Ammonium (NH₄⁺)	mg/L	Jasco V-550; DIN 38406-5:1983-10
Nitrat (NH₃⁻)	mg/L	Küvettest von Hach, Messbereich 0,23 - 13,5 mg/l; DIN 38405-9
Orthophosphat (PO₄³⁻)	mg/L	Jasco V-550; EN ISO 6878, 880 nm
Calcium (Ca₂⁺)	mg/L	Küvettest LCK 427 von Hach, Messbereich 0,1 - 2 mg/l; Titration nach DIN 38406-E3
Magnesium (Mg²⁺)	mg/L	Küvettest LCK 427 von Hach, Messbereich 0,15 - 2 mg/l
Sulfate (SO₄²⁻)	mg/L	Küvettest LCK 353 und 153 von Hach; Spektralphotometer DR3900
Resthärte	°dH	Küvettest LCK 427 von Hach, Messbereich 0,02 - 0,6 °dH
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/L	DIN 38409-7

3.5.1 Spektraler Absorptionskoeffizient $SAK_{270/254}$

Ziel der photometrischen Absorptionsmessung ist eine schnelle Bestimmung des Aufkonzentrierungs- bzw. Abbaugrades von MSS und sonstigen Substanzen im Abwasser. Das Absorptionsspektrum ist die Summe der Wirkung der angeregten Molekülgruppen. Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe und viele anthropogene Stoffe in Gewässern weisen π - und n-Elektronen auf. Dies ermöglicht durch die Absorptionsmessung bei den genannten Wellenlängen eine Überprüfung des Vorhandenseins von MSS im Abwasser und deren Veränderung durch Versuche. Allerdings ist hier zu beachten, dass das Vorhandensein einer Vielfalt an organischen Stoffen (und nicht nur MSS) die Absorption

beeinflusst. Tabelle 10 zeigt die technischen Hintergründe des Verfahrens. (Thomas und Burgess 2017; Matsché 1999; Jekel und Ruhl 2016; Nießner und Höll 2010)

Tabelle 10: Verfahren der photometrischen Messung

Messgerät	Spektrophotometer Modell V-550 von Jasco
Küvetten	Quarz-Suprasil-Küvetten Modell QS 100-10-40 von Hellma; Länge: 1 cm
Lichtweg	10 mm
Wellenlängenbereich	190 bis 900 nm
Wellenlängen-Fokus	270 nm
Proben-volumen	3 ml
Detektionsgrenze	0,002 Abs
Nullprobe	Destilliertes Wasser
Einheit der Absorption	Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) in m^{-1}

Als Fokus der Wellenlänge wurde der Wert 270 nm („ SAK_{270} “) ausgewählt, um diesen als Vergleichsparameter zu nutzen. Der Wert wurde nach der DIN EN ISO 7887 berechnet (der Wert vom Spektrophotometer mit einem 1 cm breiten Glasröhrchen wird mit 100 multipliziert, um die gängige Einheit 1/m zu erhalten). Der Wellenlängenbereich von 260-270 nm charakterisiert u. a. anthropogene organische Verbindungen, die häufig aromatische Verbindungen enthalten. So liegt zum Beispiel der Peak der Absorption von Sulfamethoxazol bei 265 nm. Auch die Peaks von Carbamazepin mit 276 nm und Diclofenac mit 285 nm liegen nicht weit davon entfernt. (Thomas und Burgess 2017)

Generell wurde die vereinheitlichte Wellenlänge $\lambda = 254$ nm gewählt, um absorbierende, organische Stoffe summarisch zu erfassen (Nießner und Höll 2010). Die Reinigungsleistung von Mikroschadstoffeliminationsverfahren wird vor Allem in der Schweiz anhand der SAK_{254} charakterisiert. Ab einer Elimination dieses Wertes von mindestens 80 % wird eine 4.

Reinigungsstufe z. B. von Schweizer Behörden als einsetzbar deklariert (Rensch et al. 2017; Bundesamt für Umwelt 2016). So wird dieser Parameter z. B. auch in der Live-Messung zur Steuerung und Regulierung von Ozon- und Aktivkohleanlagen eingesetzt (Rensch et al. 2017; Bundesamt für Umwelt 2016). SAK₂₇₀ und SAK₂₅₄ unterscheidet sich in unseren Untersuchungen nur geringfügig. So fällt SAK₂₅₄ im Durchschnitt um ca. 15 % höher aus als SAK₂₇₀. Das Verhältnis zwischen diesen Werten und dessen Verlauf fallen sehr ähnlich aus, sodass diesbezüglich ähnliche Schlüsse gezogen werden können.

3.5.2 Analyse der Mikroschadstoffe: Prinzip LC-MS/MS

Die Konzentration der 16 zuvor gewählten, stellvertretenden Referenzstoffe (siehe Kapitel 3.3 bzw. Tabelle 7) werden mit einer Kombination aus Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (LC bzw. HPLC) und Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) bestimmt. Dem Verfahren werden u. a. sehr gute Eigenschaften bezüglich der Bestimmung von Pharmazeutika-Konzentrationen zugewiesen (Lim und Lord 2002; Pitt 2009; Ferrer und Thurmann 2003). Dadurch lässt sich eine große Bandbreite von Substanzen analysieren: von niedermolekularen Medikamenten und Metaboliten (< 1000 u) bis hin zu hochmolekularen Biopolymeren (> 100 000 u) (Ardrey 2003). Die Proben werden vom Zentrallabor der TUHH ausgewertet, wo eine Kalibrierung für Massen zwischen 59 und 907 g/mol zur Verfügung steht (Stahl 2019).

3.5.2.1 Theoretischer Hintergrund

Die Flüssigchromatographie (LC oder auch HPLC: High Performance Liquid Chromatography) kann verschiedene Komponenten eines Substanzgemisches voneinander trennen. Über Vergleiche mit Standards kann eine Identifizierung und über eine externe Kalibrierung auch eine Quantifizierung der Substanzen stattfinden. Dies reicht jedoch nicht aus, um eine eindeutige Identifizierung zu ermöglichen, da mehr als ein Analyt (Molekül) identische Retentionen aufweisen kann. Eine eindeutige Bestimmung ermöglicht im nächsten Schritt die Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS). (Ardrey 2003)

Flüssigchromatographie (LC bzw. HPLC)

Es handelt sich um eine analytische Methode, in der Substanzen getrennt und über Standards identifiziert und quantifiziert (Konzentrationsbestimmung) werden. Chromatographie ist ein physikalische Trennverfahren, bei dem die zu trennenden Komponenten auf zwei Phasen verteilt sind: eine stationäre und eine sich in eine bestimmte Richtung bewegend mobile Phase. Die zu untersuchende Substanz wird zusammen mit dem Eluent (mobile Phase) durch die Trennsäule (stationäre Phase: Feststoff, Gel oder Flüssigkeit) gepumpt. Je nach Wechselwirkung der Substanz mit der stationären Phase, verbleibt diese unterschiedlich lange in der Trennsäule. Mit einem

UV/Vis-Detektor kann die Substanz dann in Abhängigkeit von der Verweilzeit nachgewiesen werden. (Ardrey 2003; Hug 2015)

Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS)

Die Massenspektrometrie (MS) beruht auf einer durch die Ionenquelle vollzogenen Ionisierung der zu analysierenden Moleküle. Der Analysator trennt dann die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis. Der Detektor ist daraufhin in der Lage, die zuvor separierten Ionen zu erfassen. Die angefügte weitere Stufe der Tandem Massenspektrometrie (MS/MS) stellt Informationen der Beziehung des Ions zu Anderen, von denen es erzeugt wurde oder die es bei der Zersetzung erzeugen kann, bereit. Durch die Kopplung lassen sich die Nachweisgrenzen deutlich verbessern und auch große Moleküle fragmentieren. (Ardrey 2003; Hug 2015)

Das verwendete Tandem-Massenspektrometer verfügt über drei Quadrupole (Triple Quad Instrument). In dem ersten Quadrupol werden die Muttermassen der Analyten separiert. Nur diese Massen gelangen in den zweiten Quadrupol. Hier werden die Analyten fragmentiert. Jedes Molekül hat einen spezifischen Zerfall. Der dritte Quadrupol separiert die spezifischen Fragmente. (Stahl 2019)

3.5.2.2 Analytik im Zentrallabor der TU Hamburg

Als HPLC wird das Model 1260 von Agilent und in der anschließenden Massenspektrometrie das Triple-Quad Massenspektrometer von Sciex (5500 Q TRAP) verwendet (Stahl 2019). Die betreffenden MSS und deren Detektionsgrenzen werden in der Tabelle 7 aufgeführt.

In der Tabelle 11 werden die Parameter der HPLC-Methode (Hochdruck-Flüssigchromatographie) dargestellt. Es wird eine Gradientenmethode, die mit Eluent A und B startet, verwendet. Um eine gute Trennung zu erreichen wird nach sechs Minuten die Konzentration erhöht (Eluent C), bevor die Säule nach 11,1 Minuten wieder zur Startkonzentration zurückgespült wird. In Tabelle 27 im Anhang werden Ionisationsmodus, Quantifier und Qualifier der MSS aufgeführt.

Tabelle 11: Parameter der HPLC-Methode zur Trennung der Proben (Stahl 2019)

Art der Methode	Gradientenmethode (15 min)
Säule	Phenomenex Synergi Hydro RP, 150 x 3 mm, 4 µm
Eluent A	96 % H ₂ O + 1 mmol Ammoniumformat + 0,05 % Ameisensäure
Eluent B	4 % Acetonitril/Methanol (50/50) + 0,05 % Ameisensäure
Eluent C	95 % Acetonitril/Methanol (50/50) + 0,05 % Ameisensäure
Fluss	350 µL/min
Injiziertes Volumen	50 µL
Säulentemperatur	40 °C

3.6 Verwendete Formeln

Im Kapitel 4 werden die Abweichungen von Mittelwerten mit dem Konfidenzintervall [95%] angegeben.

3.6.1 Nanofiltration

3.6.1.1 Transmembranfluss (TMF)

Der Transmembranfluss (TMF; auch Flux genannt) beschreibt den Permeatvolumenstrom bezogen auf die aktive Membranfläche (Pinnekamp und Friedrich 2003):

$$TMF \left[\frac{l}{h * m^2} \right] = \frac{\dot{V}_P}{A_{active}} \quad (1)$$

mit

A_{active} = Aktive Membranfläche [m²]

$\dot{V}_P$ = Permeatvolumenstrom [l/h].

3.6.1.2 Korrektur Transmembranfluss (TMF_{25°C}) via Temperaturkorrekturfaktor

Die Viskosität von Wasser hängt stark von der Temperatur ab, woraufhin 1°C einen Einfluss von bis zu 2,5 % auf den Transmembranfluss haben kann (Uragami 2017). Die konventionelle Referenztemperatur für NF- und RO- Systeme beträgt 25°C (Shammas und Wang 2011). Mithilfe der folgenden Gleichungen kann eine Temperaturkorrektur des Transmembranflusses vorgenommen werden (DUPONT 2020):

$$TCF_1 = EXP \left[2640 * \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T_{exp}} \right) \right]; T \geq 25 \quad (2)$$

$$TCF_2 = EXP \left[3020 * \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T_{exp}} \right) \right]; T \leq 25 \quad (3)$$

$$TMF_{25^\circ C} \left[\frac{l}{h * m^2} \right] = \frac{TMF_{exp}}{TCF_{exp}} \quad (4)$$

mit

TCF = Temperaturkorrekturfaktor; als Referenz ($TCF_{25^\circ C} = 1$) oder im Experiment (TCF_{exp}).

T_{exp} = Durchschnittliche Temperatur während Versuchsdurchführung.

TMF = Transmembranfluss; korrigiert ($TMF_{25^\circ C}$) oder im Experiment (TMF_{exp}).

3.6.1.3 Transmembrandruck (TMP)

Der Transmembrandruck ist die treibende Kraft für Membranprozesse. Es handelt sich dabei um die Druckdifferenz zwischen der Feed- und Permeatseite, welche in den verwendeten Versuchsanlagen über den feedseitigen Überdruck erzeugt wird. Der Permeatdruck ist in einem einstufigen Nanofiltrationssystem mit offenem Auslass ähnlich zum Umgebungsdruck, sodass dieser als ein bar angenommen werden kann. Da es sich bei dem TMP um eine Druckdifferenz handelt, kann der Permeatdruck in diesem Zusammenhang als Referenzwert gewählt und damit gleich null gesetzt werden. (Kazner 2011; Shammass und Wang 2011)

Mit Hilfe des Differenz- und des Feeddrucks (beide Werte werden von der Versuchsanlage direkt gemessen) kann der TMP bestimmt werden:

$$\begin{aligned} TMP [bar] &= \frac{P_F + P_R}{2} - P_P \approx \frac{P_F + P_R}{2} = \frac{P_F + (P_F - DP)}{2} \\ &= P_F - 0,5 * DP \end{aligned} \quad (5)$$

mit

P_P = Permeatdruck [bar] = $P_{Umgebung}$

P_F = Feeddruck [bar] = ΔP zu $P_{Umgebung}$

P_R = Retentatdruck [bar]

DP = Differenzdruck [bar] = $P_F - P_R$ (also $P_R = P_F - DP$).

3.6.1.4 Permeabilität (L_p)

Die Permeabilität (L_p) wird mit dem korrigierten Transmembranfluss berechnet (siehe Kapitel 3.6.1.2). Der Parameter stellt die Durchlässigkeit der Membran dar (Pinnekamp und Friedrich 2003):

$$L_p \left[\frac{l}{h * m^2 * bar} \right] = \frac{\dot{V}_P}{TMP * A_{active}} = \frac{TMF_{25^\circ C}}{TMP} \quad (6)$$

mit

$\dot{V}_P$ = Permeatvolumenstrom [l/h]

TMP = Transmembrandruck [bar]

A_{active} = Aktive Membranfläche [m²]

$TMF_{25^\circ C}$ = Transmembranfluss, korrigiert auf 25 °C (siehe Kapitel 3.6.1.2) $\left[\frac{l}{h * m^2} \right]$.

3.6.1.5 Water Conversion Factor/Rückgewinnung (REC)

Die Rückgewinnung gibt an, welchen Anteil der Permeatvolumenstrom in Bezug auf den Feedvolumenstrom aufweist (van der Bruggen et al. 2003; Shammass und Wang 2011):

$$REC [\%] = \frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_F} * 100 \% = \frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_P + \dot{V}_R} * 100 \% \quad (7)$$

mit

$\dot{V}_P$ = Permeatvolumenstrom [l/h]

$\dot{V}_F$ = Feedvolumenstrom [l/h]

$\dot{V}_R$ = Retentatvolumenstrom [l/h].

3.6.1.6 Abscheidegrad (AG)

Der Abscheidegrad gibt an, zu wie viel Prozent bestimmte MSS aus dem Substrat (Feed) abgeschieden werden. Die Feedkonzentration (c_F) wurde zu Beginn des Versuchs gemessen, während die MSS-Konzentration im Permeat (c_P) am Ende der Aufkonzentration bestimmt wurde. Da das Retentat in den Zulaufbehälter zurückgeführt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass der Abscheidegrad am Ende des Versuchs höher war als in den Versuchsergebnissen gezeigt (es könnte als "Worst-Case-Szenario" bezeichnet werden). Folgende Formel wurde zur Bestimmung verwendet (Haan und Bosch 2013):

$$AG [\%] = \left(1 - \frac{c_P}{c_F}\right) * 100 \% \quad (8)$$

mit

c_P = Mikroschadstoffkonzentration im Permeat zum Ende eines Experiments [$\mu\text{g/l}$]

c_F = Mikroschadstoffkonzentration im Feed zum Start eines Experiments [$\mu\text{g/l}$].

3.6.1.7 Aufkonzentrationsfaktor (CF)

Der Aufkonzentrationsfaktor gibt an, um welchen Faktor ein Substrat (Feed) aufkonzentriert wird (Park et al. 2015):

$$CF [-] = \frac{V_R}{V_F} \quad (9)$$

mit

V_R = Volumen Retentat [l]

V_F = Volumen Feed [l].

3.6.2 Festbettreaktor bzw. allgemeiner biologischer Abbau

3.6.2.1 Veränderungsraten wasserchemischer Parameter (VWP)

Verschiedene wasserchemische Parameter (wie z. B. TOC, TIC, TN, SAK270 und elektrische Leitfähigkeit) eines Fluides werden zu unterschiedlichen Zeitpunkten miteinander verglichen (Kruglova et al. 2014):

$$VWP [\%] = \left(\frac{C_{APEnd}}{C_{APStart}} \right) * 100 - 100 [\%] \quad (10)$$

mit

$C_{APStart}$ = Parameter im Reaktor zum Start eines Experiments [Einheit je nach Parameter]

C_{APEnd} = Parameter im Reaktor zum Ende eines Experiments [Einheit je nach Parameter].

3.6.2.2 Biologischer Abbau der Mikroschadstoffe (BA)

Die MSS-Konzentration in den Reaktoren wurde nach der Beschickung ($C_{MSS Start}$) bestimmt. Daraufhin wurde 14 Tage später ($C_{MSS Start}$) eine Probe entnommen, um deren Entfernung durch Abbau während dieser Zeit zu berechnen. Aufgrund der niedrigen MSS-Konzentrationen wurde ein lineares Abbauverhalten angenommen, sodass folgende Formel für den Abbau verwendet werden konnte (Mazioti et al. 2015):

$$BA [\%] = \left(1 - \frac{C_{MSS End}}{C_{MSS Start}} \right) * 100 [\%] \quad (11)$$

mit

$C_{MSS Start}$ = Mikroschadstoffkonzentration im Reaktor zum Start eines Experiments [$\mu\text{g/l}$]

$C_{MSS End}$ = Mikroschadstoffkonzentration im Reaktor zum Ende eines Experiments [$\mu\text{g/l}$].

3.6.2.3 Summierte Mikroschadstoffkonzentration (SK)

Mikroschadstoffkonzentrationen werden aufsummiert, um Zusammenhänge zwischen verschiedenen Fluiden und/oder zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu bewerten:

$$SK \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{l}} \right] = C_1 + C_2 + \dots + C_n \quad (12)$$

mit

$C_{1...n}$ = Konzentrationen spezifischer MSS [$\mu\text{g/l}$].

3.6.3 Kombination Nanofiltration Festbettreaktor

3.6.3.1 Elimination wasserchemische Parameter/Mikroschadstoffe (EG)

Der Eliminationsgrad (EG) gibt an, zu wie viel Prozent ein bestimmter Parameter/ein MSS aus dem Substrat (Zulauf vom IBC-Container) eliminiert wurde. Die Zulaufkonzentration des Kläranlagenablaufs im IBC-Container (c_Z) wurde während der Versuchslaufzeit teilweise mehrfach gemessen, während die MSS-Konzentration im Permeat (c_P) zu bestimmten Zeiten während der Versuche bestimmt wurde. Folgende Formel wurde zur Bestimmung verwendet:

$$EG [\%] = \left(1 - \frac{c_P}{c_Z}\right) * 100 \% \quad (13)$$

mit

c_P = Konzentration wasserchemischer Parameter/MSS im Permeat [$\mu\text{g/l}$]

c_Z = Konzentration wasserchemischer Parameter/MSS im Zulauf (bzw. Kläranlagenablauf) [$\mu\text{g/l}$].

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Versuchsergebnisse der drei Versuchsanlagen dargestellt und diskutiert. Die Darstellung verläuft in ähnlicher Reihenfolge wie die Beschreibung der Versuchsanlagen und des Betriebs in Kapitel 3.2.

In Kapitel 4.1 werden die Ergebnisse der Aufkonzentrierung des Kläranlagenablaufs dargelegt. In Kapitel 4.2 wird das im vorigen Unterkapitel erzeugte Retentat in den FBR behandelt, um den biologischen Abbau von MSS und wasserchemischen Parametern zu untersuchen. In Kapitel 4.3 werden die Ergebnisse des Betriebs einer Kombination der in den beiden vorigen Unterkapiteln beschriebenen Anlagen dargestellt.

4.1 Versuchsanlage 1: Aufkonzentrierung in Nanofiltration

Die Nanofiltrationsversuche wurden sowohl mit als auch ohne Aufkonzentration durchgeführt. Bei einer Aufkonzentration wurde das Retentat als Feed rezirkuliert und das Permeat gesammelt, während bei den anderen Versuchen beide Membranausgänge rezirkuliert wurden.

Aufkonzentrationen wurden in verschiedenen Umfängen mit Aufkonzentrationsfaktoren von 8 bis 96 vorgenommen (siehe Formel in Kapitel 3.6.1.7). Das Feed wurde zu Versuchsbeginn und das Permeat am Ende gemessen. Da das Retentat in den Zulaufbehälter zurückgeführt wurde, ist anzunehmen, dass die Feedkonzentration im Versuchsverlauf zugenommen hat. Daraus würde folgen, dass die Abscheidegrade (siehe Formel in Kapitel 3.6.1.6) am Ende des Versuchs höher waren als in den Versuchsergebnissen angegeben wird (es wird als "Worst-Case-Szenario" bezeichnet).

4.1.1 Wasserchemische Parameter und Permeabilität

In Tabelle 12 werden Permeabilität und Abscheidegrade verschiedener chemischer Wasserparameter der durchgeführten Versuche im Vergleich mit Literaturwerten aufgeführt. Zudem wird der jeweilige Versuchsaufbau dargestellt, um die Vergleichswerte einordnen zu können.

Bei der Auswertung dieser Versuche wurde festgestellt, dass die Abscheidegrade der wasserchemischen Parameter teilweise stark von den Aufkonzentrationsfaktoren abhängen. Um mit den Literaturwerten vergleichbare Mittelwerte zu bilden, wurde sich auf Werte ohne oder mit nur geringer Aufkonzentration bezogen (4 Versuche mit Rückführung Retentat und Permeat sowie 2 Versuche mit geringen Aufkonzentrationsfaktoren von 8,6 und 9,6).

Tabelle 12: Ø Abscheidegrade chemischer Parameter [%], Permeabilität- und Versuchsaufbau von Experimenten mit NF270 (Durchschnittswerte von 6 Experimenten; jeder Wert mit Konfidenzintervall [95 %]) im Vergleich mit Literaturwerten

Quelle Aufbau Versuche/ Parameter	Eigene Ergebnisse [%]	Bunani et al. 2013 [%]	Dolar et al. 2019 [%]	Azaïs et al. 2014 [%]	Kappel et al. 2014 [%]
Feed	Ablauf kon- ventionelle KA	Ablauf kon- ventionelle KA	Ablauf MBR	Ablauf MBR	Ablauf MBR
Betriebsmodus	Rezirkulation Retentat + Permeat; teilweise Sammlung Permeat	Rezirkulation Retentat + Permeat	Rezirkulation Retentat + Permeat	Rezirkulation Permeat + Retentat	Rezirkulation Retentat zum Zulauf MBR, Permeat gesammelt
Vorfiltration	Kerzenfilter (Porengröße 20 und 1 µm)	Keine Vorfiltration	Ultrafiltration in MBR (Porengröße 0,02 µm)	Ultrafiltration in MBR (Porengröße 0,035 µm)	Papierfilter in MBR (Porengröße 0,4 µm)
Betriebstemp. [°C]	18-29	22,9–24,8	26.8 ± 0,8	20 ± 0,5	-
TMP [bar]	4-6	10	12	4-12	4
Permeabilität $\left[\frac{1}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}} \right]$	9,8 ± 0,6 (bei 25 °C)	8,1	-	14,7 (mit H ₂ O)	11,1
Elektrische Leitfähigkeit	24,6 ± 14,4	52,6	62,6	37,1	-
SAK_{270/254}	> 99,1 ± 0,5 ₍₂₇₀₎	-	-	99 ₍₂₅₄₎	-
Trübung	88,2 ± 5,6	62,1	-	78,3	-
TOC	> 82,8 ± 12,4	88,1	-	-	92,8
TIC	> 63,2 ± 10,8	-	-	-	-
TN	4,2 ± 2,8	-	-	-	11
PO₄³⁻	> 67,8 ± 22,6	-	-	-	78
Ca₂₊	49,0 ± 19,3	58,3	73,2	73,8	60
Mg₂₊	-	84,5	86,4	86,5	68
SO₄²⁻	-	99,9	98,6	99,2	98

Zum Versuchsende wurde auch das Retentat gemessen. Diese Werte wurden für die Auswertung nicht gezielt herangezogen, konnten aber die Permeatwerte durch den dementsprechenden Anstieg im Verhältnis zum Feed am Versuchsstart verifizieren. Wenn die Permeatwerte unterhalb der Detektionsgrenze lagen, wurden diese Grenzen als Referenz zur Berechnung des Abscheidegrades verwendet und die Werte mit „>“ markiert.

4.1.1.1 Permeabilität

Wie bereits in Kapitel 3.6.1.2 dargelegt, hat die Temperatur einen starken Einfluss auf den Transmembranfluss, sodass dieser auf die festgelegte Standardtemperatur von 25°C umgerechnet wurde (siehe Formel in Kapitel 3.6.1.2). Die durchschnittliche Permeabilität (siehe Formel in Kapitel 3.6.1.4) aus 7 Versuchen lag bei einem TMP zwischen 4 und 6 bar bei $9,8 \pm 0,8 \frac{\text{l}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}}$. Generell ist festzustellen, dass die von uns bestimmte Permeabilität im vergleichbaren Bereich mit den Literaturwerten liegt. Azaïs et al. 2014 misst die Permeabilität mit reinem Wasser und direkt zu Versuchsbeginn, was den deutlich höheren Wert erklärt.

In den Versuchen konnte bestätigt werden, dass die Permeabilität mit steigender Versuchslaufzeit abnimmt. Auch mit steigender Aufkonzentrierung und damit einhergehender höherer Belastung im Feed nahm die Permeabilität ab. So sank die Permeabilität mit einer Verdreifachung der Leitfähigkeit im Feed im Zuge der Aufkonzentrierung um ca. 25 %. Während des kontinuierlichen Betriebs von 35 Tagen nahm die Permeabilität um 15 % ab (primär in den ersten 7 Tagen, danach war sie relativ konstant).

Beide Zusammenhänge können u. A. auf Deckschichtbildung bzw. Foulingerscheinungen zurückgeführt werden. Auch Azaïs et al. 2014 und Kappel et al. 2014 konnten eine Reduzierung des Fluxes durch eine Deckschichtbildung feststellen, welche laut diesen Autor*innen primär durch die Adsorption von Huminsäuren und Polysaccharid herbeigeführt wird. Nach einer chemischen Reinigung konnte die Performance der Membranen wieder weitgehend hergestellt werden, sodass die Permeabilität nur leicht unter den Werten vom Versuchsbeginn lag. Auch Simon et al. 2013 und Kappel et al. 2014 konnten eine deutlich gesteigerte Permeabilität durch eine Membranreinigung feststellen.

4.1.1.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit gibt Auskunft über die gelösten Ionen und damit die Menge an Fremdstoffen bzw. Verunreinigungen in einem Gewässer/Substrat (Nießner und Höll 2010). Während bei Versuchen ohne Aufkonzentrierung der Abscheidegrad bei ca. 40 % lag, nahm dieser bei Aufkonzentrationen signifikant ab und lag sogar teilweise (bei Aufkonzentrationsfaktoren ab 38) im Minusbereich. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Konzentration im Feed

durch die Rezirkulation während der Aufkonzentrationsversuche zunimmt. Die Aufkonzentrationen der Ionen konnte durch die teilweise stark erhöhten Retentatwerte bestätigt werden. Die Literaturvergleichswerte der Abscheidegrade fielen etwas höher aus, was u. A. dadurch erklärt werden kann, dass bei diesen Versuchen keine Aufkonzentrierung stattfand.

Der Rückhalt dieses Parameters wird laut Bunani et al. 2013 neben den Ladungseffekten (siehe Kapitel 2.3.3) auf die Porengröße zurückgeführt. So weist die in dem Paper diskutierte NF 90 (feinporigere Membran) deutlich bessere Abscheidegrade auf.

4.1.1.3 Spektraler Absorptionskoeffizient $SAK_{270/254}$ und Trübung

In Kapitel 3.5.1 werden die Zusammenhänge zwischen SAK_{254} und SAK_{270} dargelegt. Ab einer Elimination dieses Wertes von mindestens 80 % wird eine 4. Reinigungsstufe z. B. von Schweizer Behörden als einsetzbar deklariert (Rensch et al. 2017; Bundesamt für Umwelt 2016). Mit einem Wert von nahezu 100 % wurde dieser Wert mit der NF 270 deutlich übertroffen, womit diese Membran ihre Anwendbarkeit zur MSS-Abscheidung belegt. Auch der Vergleichswert von Azais et al. 2014 liegt in einem ähnlich hohen Bereich.

In Abbildung 21 ist zu sehen, dass bei den durchgeführten Messungen ein direkter Zusammenhang zwischen dem Parameter SAK_{270} und der Konzentration an summierten MSS existiert. Folglich kann vermutet werden, dass anhand des Parameters SAK_{270} auch auf nicht gemessene MSS und evtl. deren Metaboliten geschlossen werden kann (siehe Kapitel 3.5.1).

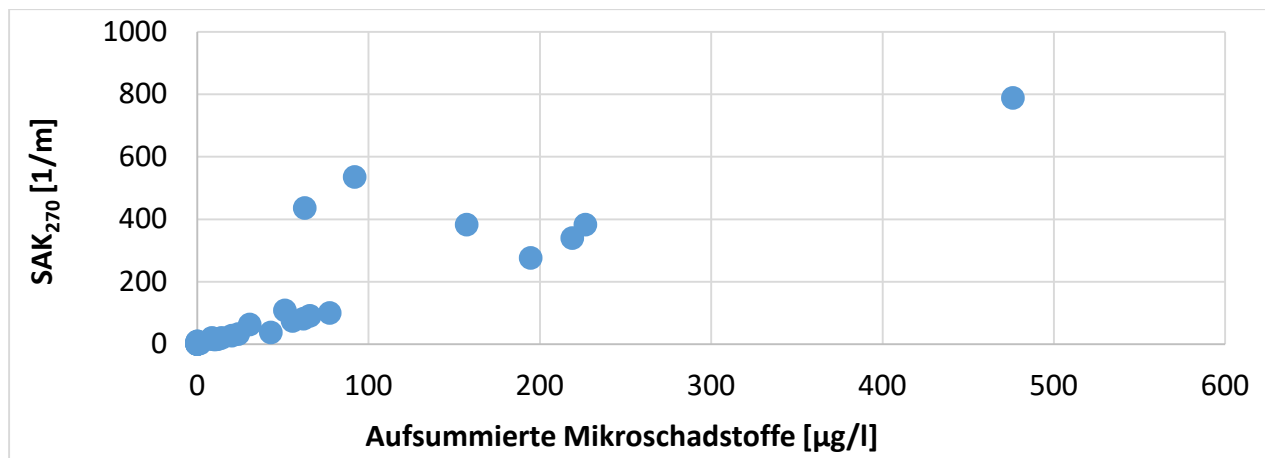


Abbildung 21: Aufsummierte Mikroschadstoffkonzentration (Gabapentin und Carbamazepin-10,11-Epoxid nicht enthalten) in Relation zur photometrischen Messung von SAK_{270}

Auch die Trübung konnte zu einem sehr hohen Grad eliminiert werden, was bereits bei in Augenscheinnahme der Proben zu erkennen war. Auch die Werte aus der Literatur weisen ähnlich

hohe Abscheidegrade auf. Selbst bei Versuchen mit hohen Aufkonzentrationsfaktoren fielen die SAK₂₇₀- und die Trübungswerte im Vergleich zum Feed sehr niedrig aus.

4.1.1.4 TOC, TIC und TN

Der Rückhalt von TOC lag mit über 80 % im hohen und mit anderen Literaturwerten vergleichbaren Bereich. Der Rückhalt von TOC wird laut Bunani et al. 2013 nicht nur auf die Porengröße sondern auch auf den Ladungseffekt zurückgeführt. So ist der Abscheidegrad in diesem Paper von der dichteren NF 90 mit 86 % sogar etwas schlechter als der der NF 270.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich organische Kohlenstoffe (TOC) besser zurückhalten lassen als anorganische (TIC). Auch die Retentatwerte belegen diesen Zusammenhang. In der aufgeführten Literatur wurde dieser Parameter nicht gemessen.

Der schlechte Rückhalt von Stickstoffverbindungen der NF 270 in den durchgeführten Versuchen wird von Kappel et al. 2014 bestätigt. Generell kann dies dadurch begründet werden, dass Stickstoff oftmals als einwertige Ionenverbindung vorliegt, welche von NF-Membranen schlechter zurückgehalten werden als mehrwertig geladene Verbindungen (Abegglen und Siegrist 2012; Melin und Rautenbach 2007; Al-Zoubi und Omar 2009).

4.1.1.5 PO₄³⁻, Ca²⁺ und SO₄²⁻

Die Abscheidegrade von PO₄³⁻ und Ca²⁺ lagen in ähnlich hohem Bereich wie die Literaturwerte. Die Werte von PO₄³⁻ sind insbesondere als Mindestwert zu betrachten, da die Permeatwerte bei den Aufkonzentrationsversuchen unterhalb der Detektionsgrenze lagen. Die Retentatwerte lassen darauf schließen, dass hier signifikante Aufkonzentrierungen stattgefunden haben, sodass Abscheidegrade von > 80 % angenommen werden können.

Bezüglich des Vergleichs von Mg²⁺ und SO₄²⁻ wurden nicht ausreichend Messwerte produziert, um einen validierten Abscheidegrad anzugeben. Zu dem Abscheidegrad von SO₄²⁻-Ionen lässt sich jedoch sagen, dass die Permeatkonzentrationen immer unterhalb der Detektionsgrenze lagen, welche mit 40 mg/l nicht weit vom Feedwert entfernt lag. Da die Retentatkonzentration von SO₄²⁻ am Versuchsende immer deutlich höher ausfiel als das Feed, lässt sich schlussfolgern, dass eine signifikante Abscheidung vollzogen wurde, welche als vergleichbar mit Literaturwerten anzunehmen ist.

Die relativ guten Abscheidegrade der in diesem Unterkapitel untersuchten Moleküle ist generell auch auf ihre mehrwertige Ladung zurückzuführen (siehe Rückhalt von TN in Kapitel 4.1.1.4).

4.1.2 Abscheidung der Mikroschadstoffe

Bei der Auswertung der Versuche zur MSS-Abscheidung wurden nur Aufkonzentrationsversuche ausgewertet. Dies waren insgesamt 5 Versuche mit Aufkonzentrationsfaktoren von 9 bis 96. Es sollte gezielt untersucht werden, in wie weit die Aufkonzentration die Abscheidegrade beeinflusst. Auch in diesen Versuchen wurde das Feed zu Versuchsbeginn mit dem Permeat am Versuchsende in Relation gesetzt (siehe "Worst-Case-Szenario" am Start von Kapitel 4.1). Bei der Berechnung der Eliminationsraten können lediglich Mindestwerte (mit „>“ markiert) angegeben werden, da sich bei mangelnder Nachweisbarkeit von Stoffen im Permeat auf die Bestimmungsgrenze (also auf den schlechtmöglichen Wert) bezogen wurde.

Die Konzentrationen von Cyclamat, Mecoprop, Ibuprofen und Triclosan im Ablauf der KA waren zu niedrig, um dazu repräsentative Aussagen zu machen. Mecoprop und Cyclamat konnten vereinzelt im Retentat nachgewiesen werden, wobei sie im Permeat nicht auffindbar waren, was auf einen guten Rückhalt der Substanzen hindeutet. Ibuprofen und Triclosan waren weder in Permeat noch im Retentat nachweisbar.

In der Tabelle 13 ist zu erkennen, dass die minimalen Eliminationsraten der MSS in der NF mit einem Durchschnittswert von 93 % sehr gut ausfallen. Auch bei hohen Konzentrationen im Feed (Faktor Aufkonzentration bis zu 96) konnten Eliminationsraten von mindestens 85 % für jeden einzelnen MSS erzielt werden. Somit stellt diese Methode eine geeignete Barriere für diese Schadstoffe dar. Die Tabelle zeigt auch, dass die Ergebnisse der durchgeführten Experimente mindestens ähnliche oder oft sogar höhere Abscheidegrade im Vergleich zu den Literaturwerten aufweisen.

In Tabelle 13 sind auch die verschiedenen Versuchsaufbauten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die durchgeführten Versuche im Gegensatz zu den Literaturvergleichswerten mit realem Abwasser, einer Permeatsammlung und einer größeren Membranfläche durchgeführt wurden. Diese Umstände stellen einen Versuchsaufbau dar, der näher an der realen MSS-Elimination liegt. Durch die Permeatsammlung in den durchgeführten Versuchen wären im Zuge einer steigenden Zulaufkonzentration mit einer schlechteren Rückhaltequote zu rechnen, was in den durchgeführten Versuchen nicht beobachtet wurde.

Tabelle 13: Ø Abscheidegrade MSS [%] und Versuchsaufbau von Experimenten mit NF270 im Spiralwickelmodul (Durchschnittswerte von 5 Experimenten; jeder Wert mit Konfidenzintervall [95 %]) im Vergleich mit Literaturdaten; Werte des Molekulargewichts nach National Center for Biotechnology Information 2020 (modifiziert nach Büning et al. 2020)

Quelle Aufbau Versuche/MSS	Eigene Ergebnisse [%]	Zhao et al. 2017 [%]	Dang et al. 2014 [%]	Ge et al. 2017 [%]	Molekulargewicht [g/mol]
Feed	Ablauf konventionelle KA	Künstliches AW mit 20 µg MSS pro Liter	Künstliches AW mit 100 µg MSS pro Liter	Künstliches AW mit 200 µg MSS pro Liter	
Betriebsmodus	Rezirkulation Retentat; Sammlung Permeat	Rezirkulation Retentat + Permeat	Rezirkulation Retentat + Permeat	Rezirkulation Retentat + Permeat	
Betriebs-temperatur [°C]	18-29	25 ± 1	20-40	25 ± 0.5	
Membranfläche	2,6 m ²	42 cm ²	40 cm ²	32 cm ²	
TMP [bar]	4-6	5	nicht	5	
Bezafibrat	>93,1 ± 5,9		95	80 ± 0,5	361,8
Carbamazepin	90,6 ± 1,5	87	74	78,8 ± 0,8	236,3
Clarithromycin	>98,9 ± 1,0	99			748,0
Diclofenac	>97,0 ± 1,3		95	86,3 ± 0.5	296,1
Iomeprol	>98,9 ± 0,7				777,1
Metoprolol	>86,5 ± 3,1	99			267,4
Sulfamethoxazol	>96,0 ± 2,2	93	95	59,7 ± 1.7	253,3
Terbutryn	>84,9 ± 13,7				241,4

Da das Retentat während des Konzentrationsprozesses wiederholt die NF als Feed passiert, ähnelt es dem in Kapitel 3.1 dargestellten Gesamtkonzept. In diesem Gesamtkonzept wird das Retentat in den Biofilmreaktor zurückgeführt und fungiert dann wieder als NF-Feed. Somit kann dieser

Versuchsaufbau aufgrund der positiven Versuchsergebnisse als *Proof-of-Concept* hinsichtlich der MSS-Rückhaltung angesehen werden.

4.1.2.1 Abhängigkeit des Abscheidegrades von Molekülgröße und -ladung

Der Molecular Weight Cut-Off (MWCO) der NF 270, welcher eine entscheidende Rolle hinsichtlich des MSS-Rückhalts spielt, variiert je nach Quelle zwischen 150 und 400 g/mol (Joss et al. 2006; H. Jones et al. 2005; Kümmerer 2008; Al-Ahmad et al. 1999). In den durchgeführten Experimenten wurden selbst die kleinsten getesteten Moleküle wie z. B. Carbamazepin (236,6 g/mol) in hohen Maßen zurückgehalten, was die Aussage von einem MWCO unter 300 g/mol unterstützt. Obwohl alle MSS in hohen Maßen zurückgehalten wurden, kann eine Abhängigkeit zwischen Molekülgröße und jeweiligem Abscheidegrad festgestellt werden. Zum Beispiel sind die Abscheidegrade von proportional größeren Molekülen wie Iomeprol oder Clarithromycin höher als die von kleineren wie Carbamazepin oder Metoprolol.

Die NF 270 ist üblicherweise im pH-Bereich zwischen 6 und 8 negativ geladen (Garcia-Ivars et al. 2017). Gemäß Besha et al. 2017 und Zhao et al. 2017 werden negativ geladene Substanzen wie Diclofenac und Sulfamethoxazol von negativ geladenen Membranen besser zurückgehalten als neutral (z. B. Carbamazepin) oder positiv (z. B. Metoprolol) geladene Substanzen, was in den durchgeführten Experimenten bestätigt werden konnte.

4.1.2.2 Abhängigkeit der Mikroschadstoffkonzentration im Permeat von der Konzentration im Retentat

Abbildung 22 zeigt die Beziehung zwischen der aufsummierten Konzentration von MSS im Retentat und der Konzentration im Permeat. Es ist zu erkennen, dass die Konzentration im Permeat mit der Konzentration im Retentat ansteigt. Die Retentatkonzentration fällt durch die Rezirkulation ähnlich zu der Konzentration im Feed aus. Da durch diesen Zusammenhang von einer Steigung der Permeatkonzentration auszugehen ist, entsprechen die Ergebnisse den Erwartungen.

Die Steigungsrate der Trendlinie mit 0,02 weist darauf hin, dass die MSS-Konzentration im Permeat im Verhältnis zur Konzentration im Retentat nur langsam ansteigt. Aus dieser Trendlinie kann geschlossen werden, dass die MSS auch bei hohen Konzentrationen im Retentat/Feed in hohem Maße zurückgehalten werden.

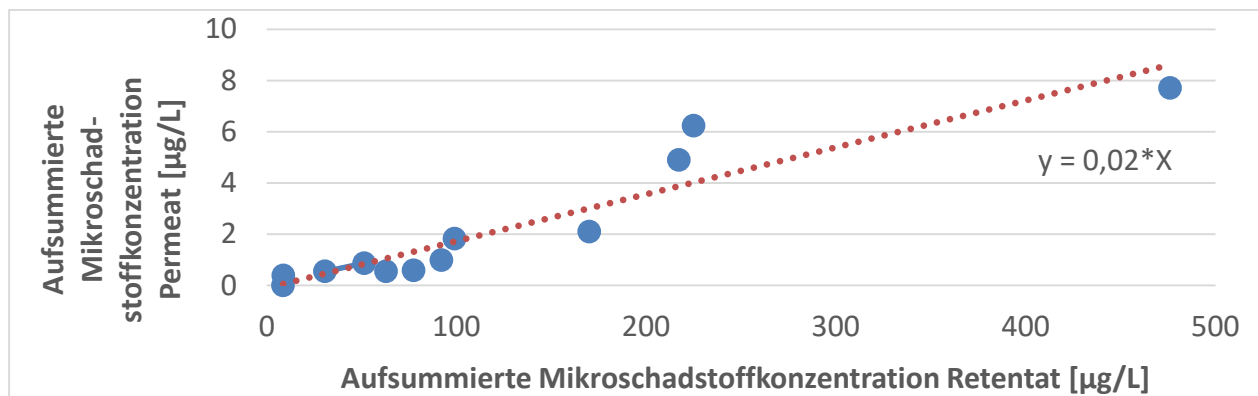


Abbildung 22: Verhalten der Konzentration von Mikroschadstoffen im Permeat im Verhältnis zur Konzentration im Retentat (modifiziert nach Büning et al. 2020)

4.2 Versuchsanlage 2: Retentat als Feed für Festbettreaktoren

Das Retentat aus den NF-Experimenten wurde gesammelt und als Zulauf für den FBR zur Untersuchung des biologischen Abbaus verwendet. Zudem wurden die wasserchemischen Parameter untersucht. Die anteilmäßige Veränderung der chemischen Parameter bzw. die Abbauraten der MSS beziehen sich jeweils auf 14-tägige Versuche. Dabei wurde jeder Reaktor mit einem Liter Retentat beschickt. Direkt nach der Durchmischung und zum Versuchsende nach 14 Tagen wurde jeweils eine Probe entnommen und die jeweiligen Veränderungen bzw. Abbaugrade berechnet (siehe Kapitel 3.6.2.1 und 3.6.2.2).

In diesem Kapitel werden erst die wasserchemischen Parameter und biologischen Abbauraten diskutiert und verifiziert und in Kapitel 4.2.5 erfolgt ein Vergleich zwischen der Performance der beiden Reaktoren.

4.2.1 Festbettreaktoren: Wasserchemische Parameter

4.2.2 Wasserchemische Parameter

In der Tabelle 14 werden die durchschnittlichen anteilmäßigen Veränderungen der wasserchemischen Parameter in den beiden Reaktoren während der 14-tägigen Experimente aufgeführt. Da Vergleichswerte von Biofilmreaktoren diesbezüglich nicht verfügbar waren, wurden Werte von konventionellen KA herangezogen, welche ebenfalls in der Tabelle aufgeführt werden.

In der Tabelle ist ersichtlich, dass (bis auf den TIC und den TN-Wert) in den Reaktoren nur relativ wenig Veränderung der Parameter während der 14 Tage vorstättenging. Dies ist zunächst einmal darauf zurückzuführen, dass es sich bei dem Zulauf um einen per NF aufkonzentrierten Ablauf

einer KA handelt. In KA wurden bereits sehr große Mengen an Kontaminationsstoffen durch die Hauptpfade Sorption und biologischer Abbau eliminiert (Gujer 2007). Da in dem Ablauf dadurch nur noch Reststoffe übrig sind, welche durch diese beiden Verfahren nicht mehr so leicht eliminiert werden können, erscheint es logisch, dass in einem FBR, welcher ebenfalls einen dieser Mechanismen nutzt, keine hohen Eliminationsraten erzielt werden können.

Während der Versuchslaufzeit wurden drei verschiedene Zuläufe verwendet, wobei die Fremdstoff-Konzentration tendenziell zunahm (siehe Tabelle 19 und Tabelle 20 im Anhang). Zwischen dieser Konzentrationszunahme und den Änderungsraten in den Reaktoren konnte kein direkter Zusammenhang hergestellt werden, was darauf hindeutet, dass die Reaktoren noch nicht ausgelastet waren.

Tabelle 14: Ø Anteilmäßige Veränderung chemischer Parameter während 14-tägiger Experimente (Durchschnittswerte von 7 Experimenten; jeder Wert mit Konfidenzintervall [95 %]) im Vergleich mit Literaturwerten von konventionellen Kläranlagen [%]

Quelle KA-Typ/ Parameter	Eigene Ergebnisse; Ø Reaktor 1 + 2	LANUV NRW 2018	Gujer 2007	Levin 2010	Howard et al. 2004	Gruber 1999
	FBR (siehe Kapitel 3.2.2)	Verschiedene konventionelle KA in NRW	Typische KA-Werte	Verschiedene KA in Schweden	Konventionelle KA in Granada, Spanien	Typische KA-Werte
Elektrische Leitfähigkeit [%]	+6,9 ± 2,3			-1,6 bis -28 (je nach KA)	-4,4	
SAK₂₇₀ [%]	-4,3 ± 3,1					
TOC [%]	+4,0 ± 10,6					-83 bis -93
TIC [%]	-49,9 ± 19,6					
TN [%]	+25,5 ± 12,8	-86			-30	
pH-Wert [absolut]	-0,4 ± 0,1		-0,5 bis -0,8		-0,1	

Um die Prozesse in den Reaktoren besser beurteilen zu können, wäre es zusätzlich sinnvoll gewesen, Parameter wie DOC (evtl. auch BOD), Ammonium, Nitrat und Phosphor zu messen. Im Folgenden werden die untersuchten Parameter einzeln diskutiert. Im Anhang werden die einzelnen Verläufe der Parameter in den Reaktoren und die jeweilige Zulauf-Konzentrationen dargestellt (Abbildung 23 bis Abbildung 28).

4.2.2.1 Elektrische Leitfähigkeit

Reines Wasser hat eine relativ niedrige Leitfähigkeit von ca. 0,001 mS/cm, während natürliches Wasser (Talsperrenwasser) mit ca. 0,05 mS/cm und Meerwasser mit ca. 30 mS/cm höhere Leitfähigkeiten aufweisen (Nießner und Höll 2010). In schwedischen KA wurden Leitfähigkeiten von unbehandeltem Abwasser zwischen 0,58 mS/cm und 1,37 mS/cm gemessen (Levin 2010).

Die Leitfähigkeit in den Reaktoren lag zwischen 3,0 und 5,0 mS/cm, während der Wert des Zulaufs unterhalb des Reaktorinhalts lag (zwischen 1,8 und 3,5 mS/cm; siehe Abbildung 23). Die Leitfähigkeit des aufkonzentrierten Kläranlagenablaufs liegt folglich oberhalb der Leitfähigkeit von unbehandeltem Abwasser. Dies entspricht den Erwartungen, da die Leitfähigkeit durch die Behandlung in KA nur geringfügig reduziert wird, während durch eine NF eine Aufkonzentration stattfindet (siehe Kapitel 4.1.1.2). Ab Tag 350 wurde ein Feed mit einer höheren Aufkonzentration verwendet. In Abbildung 23 ist in etwa ab diesem Versuchstag auch ein Anstieg der Leitfähigkeit im Reaktor erkennbar, was einen logischen Zusammenhang darstellt.

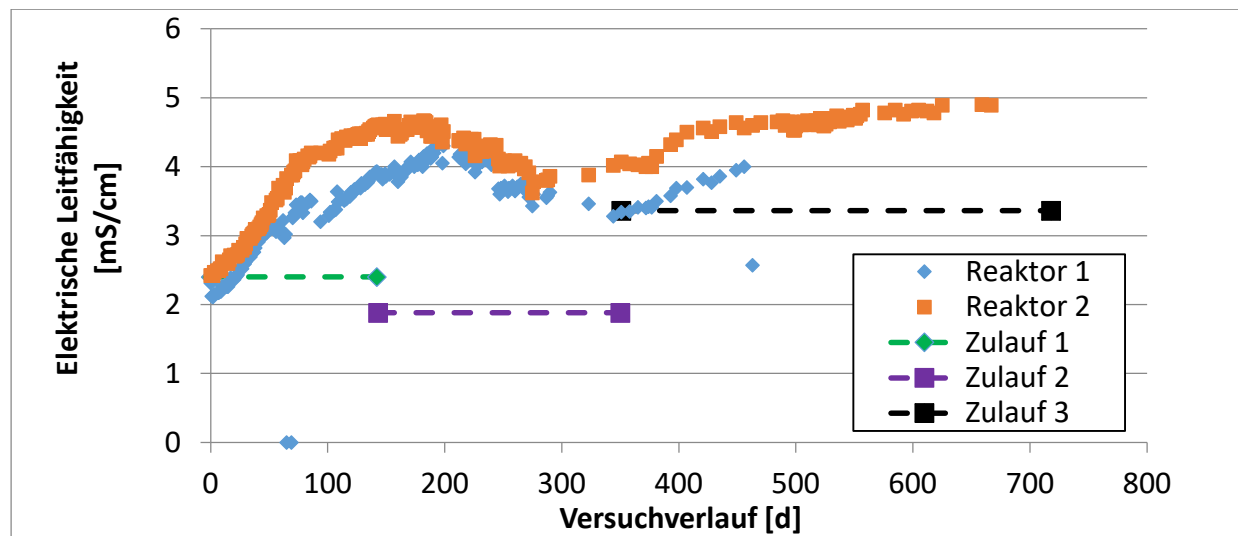


Abbildung 23: Verlauf elektrische Leitfähigkeit in Festbettreaktoren

In Tabelle 14 ist zu erkennen, dass während der 14-tägigen Versuche die Leitfähigkeit in den Reaktoren tendenziell um wenige Prozent zunimmt. Im Vergleich zu dem Vorgang in KA ist dort eher eine Reduktion zu erkennen. In KA ohne Stickstoffentfernung wurde teilweise keine Leitfähigkeitsreduktion durch die Abwasserbehandlung beobachtet (Levin 2010). Da der TN-Wert in den Reaktoren zugenommen hat (siehe Kapitel 4.2.2.3), könnte ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Parametern existieren. Wie dieser Zusammenhang genau zu bewerten ist, lässt sich nicht eindeutig erklären, da weder die Ammonium- noch die Nitratkonzentration gemessen wurde.

4.2.2.2 Spektraler Absorptionskoeffizient SAK_{270}

Der photometrische Adsorptionswert SAK_{270} konnte in beiden Reaktoren während der 14-tägigen Versuche um wenige Prozentpunkte reduziert werden. In Abbildung 24 ist auch zu erkennen, dass der Reaktorinhalt bei allen Messungen unterhalb der Zulauf-Werte lag. Bezogen auf den Zulauf wäre die Eliminationsrate folglich höher. Dennoch wurde die angestrebte Reduktionsrate des Parameters von 80 % von den FBR (siehe Kapitel 3.5.1) nicht erreicht. In Anbetracht dessen, dass die NF deutlich höhere Eliminationsraten erzielt (siehe Kapitel 4.1.1.3), könnte eine Kombination der beiden Anlagen die anvisierten 80 % erreichen. Dieser Umstand wird in Kapitel 4.3.2.2 untersucht.

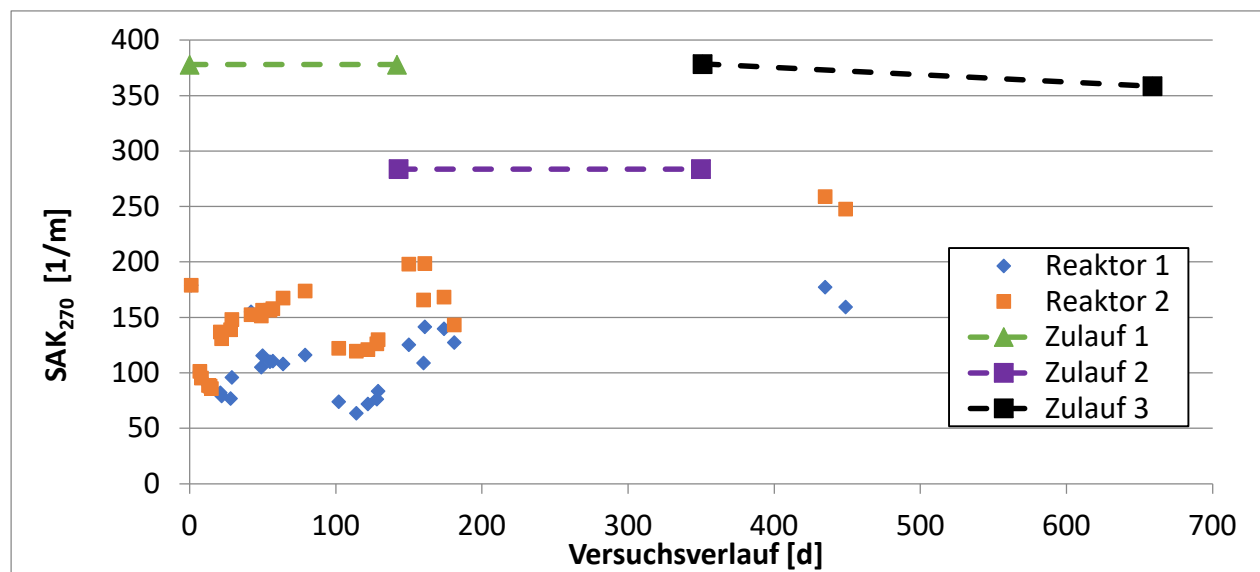


Abbildung 24: Verlauf SAK_{270} in Festbettreaktoren

4.2.2.3 TOC, TIC und TN

TOC

Der TOC-Gehalt nahm während der 14-tägigen Versuche in beiden Reaktoren leicht zu, obwohl die TOC-Konzentrationen im FBR- Zulauf und KA-Zulauf in einem ähnlichen Bereich liegen, während in KA üblicherweise eine deutliche Reduktion dieses Parameters stattfindet (TOC in FBR-Zulauf: 90-191 mg/l und im KA-Zulauf laut Winter 1999: 90-300 mg/l; siehe Tabelle 14). Die ausbleibende Reduktion ist vermutlich u. A. darauf zurückzuführen, dass im Ablauf der KA keine leicht abzubauenen Substanzen mehr auffindbar sind. Dies ist auch dadurch ersichtlich, dass in der Einfahrphase noch zusätzlich mit unbehandeltem Abwasser beschickt wurde und große Abbauraten erzielt werden konnten, während diese ausblieben, sobald die Beschickung nur noch mit NF-Retentat fortgeführt wurde (siehe Abbildung 25). So ist in der Abbildung 25 ersichtlich, dass in der Startphase eine Reduktion der TOC-Werte zu erkennen ist, was auf ein Wachstum an Bakterien und den Aufbau eines Biofilms zurückzuführen ist.

In der Abbildung 25 ist zu erkennen, dass der Reaktorinhalt während der Beschickung mit Zulauf 1 und 2 in einem ähnlichen Bereich im Vergleich zu den Zuläufen lag. Während die Reaktoren mit dem Zulauf 3 beschickt werden, liegt die TOC-Konzentration im Reaktor unterhalb der Konzentration im Zulauf. Eine Verbesserung der Performance des Biofilms in den FBR während der Versuchslaufzeit ist in diesem Zusammenhang nicht auszuschließen.

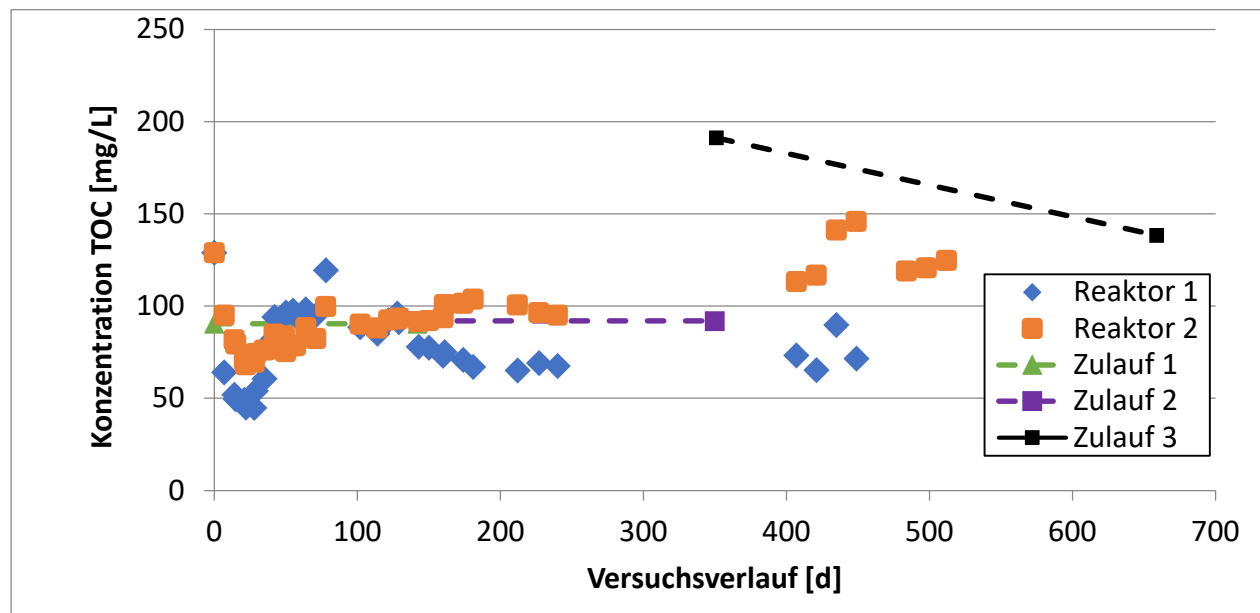


Abbildung 25: Verlauf TOC in Festbettreaktoren

Trotz allem wäre aufgrund der Reduktion des SAK_{270} -Wertes und des biologischen Abbaus verschiedener MSS (siehe Kapitel 4.2.3) eine Zunahme des TOC-Wertes nicht zu erwarten gewesen. Generell deutet es daraufhin, dass die organischen Kohlenstoffsubstanzen, die die KA passiert haben, auch in aufkonzentrierter Form im FBR nur schwer biologisch abzubauen sind. Des Weiteren sind Messfehler nicht auszuschließen.

TIC

Der anorganische Kohlenstoff (TIC) wurde mit durchschnittlich ca. 50 % in relativ hohen Maßen reduziert. Auch in Abbildung 26 ist ersichtlich, dass die TIC-Konzentrationen in den Reaktoren im Vergleich zu den Zuläufen deutlich niedriger ausfallen. Ähnlich wie bei den TOC-Werten hätte vermutet werden können, dass auch bei diesem Parameter die leicht abzubauenden Substanzen bereits in der KA eliminiert wurden und somit die Eliminationsraten in den FBR kleiner ausfallen (siehe voriges Unterkapitel). Vergleichswerte dazu waren in der Vergleichsliteratur nicht auffindbar. Die hohen Abbauraten können u. A. den aufsteigenden Luftblasen im Reaktor zugeschrieben werden, welche das Strippen von anorganischem Kohlenstoff induzieren (Wett und Rauch 2003). Zu bedenken ist, dass durch TIC in der Regel keine Schadstoffe erfasst werden. Zudem kann der Wert auch durch biologische Abbauvorgänge ansteigen.

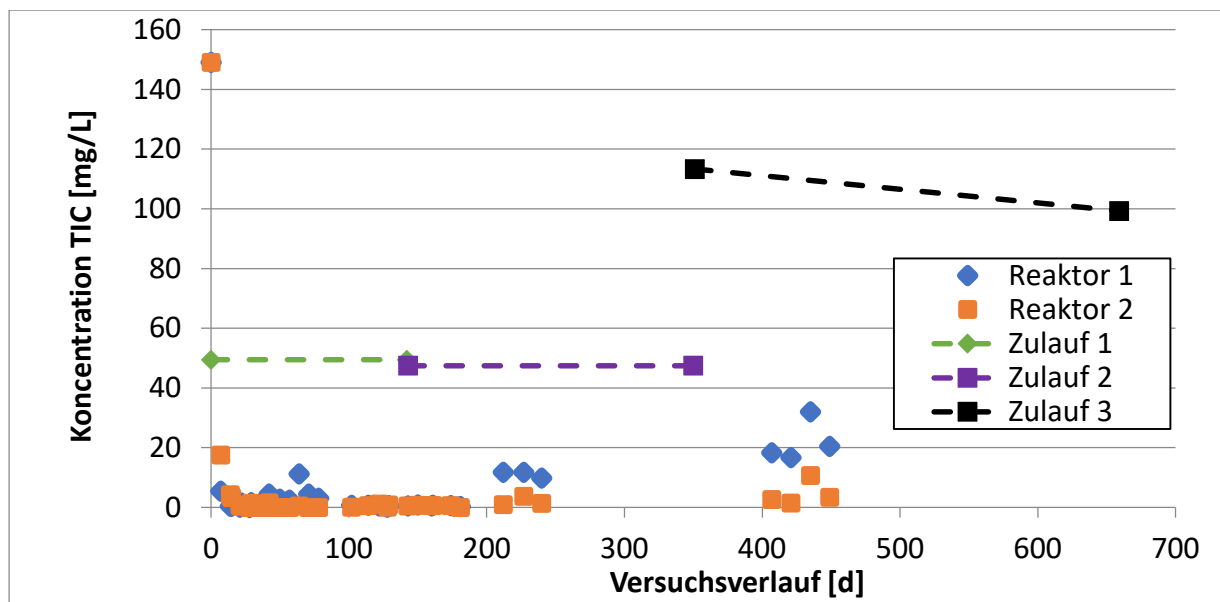


Abbildung 26: Verlauf TIC in Festbettreaktoren

TN

Beim gesamten Stickstoffgehalt (TN) war während der 14-tägigen Versuche eine deutliche Zunahme der Werte in den Reaktoren zu verzeichnen, die auch über dem TN-Wert des Zulaufs lagen. Auch in der Abbildung 27 ist ersichtlich, dass die TN-Werte in den Reaktoren während der gesamten Versuchslaufzeit deutlich über den Konzentrationen in den Zuläufen lagen.

Diese Werte widersprechen den Erwartungen, da FBR auch zur Stickstoffelimination eingesetzt werden (Rosa et al. 1998; Upadhyaya et al. 2012). Vor Allem bei der aeroben Nitrifikation von kommunalem AW werden Eliminationsgrade von 80-90 % erreicht (Sundaresan und Philip 2008). Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, wäre eine Nitrat- und Ammonium-Messung notwendig gewesen, welche nicht durchgeführt wurde.

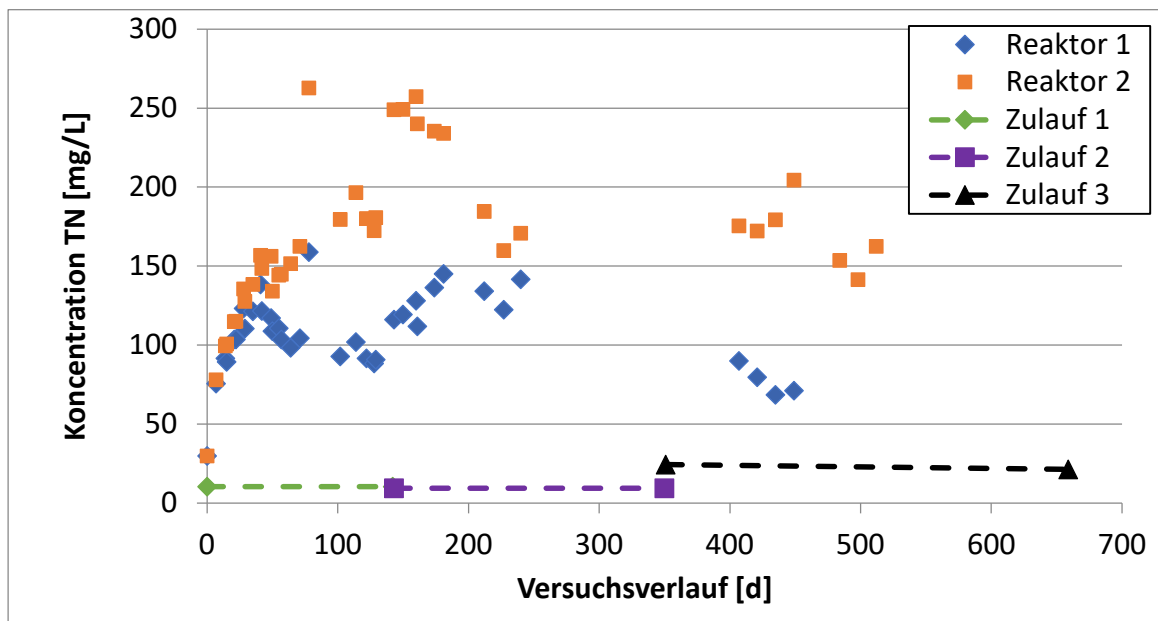


Abbildung 27: Verlauf TN in Festbettreaktoren

Folgende Zusammenhänge könnten für die Stickstoff-Zunahme bzw. die erhöhte Konzentration in den Reaktoren verantwortlich sein:

- Biomasse besteht unter Anderem aus stickstoffhaltigen Verbindungen (so macht Stickstoff z. B. zu etwa 15 % des Trockengewichts von Bakterien aus (Fuchs et al. 2007)). Durch Anreicherung der Biomasse könnte diese sich durch hohe Überströmgeschwindigkeit vom Festbett lösen und in die Probe gelangen. Da die Proben vor der Messung bislang nicht gefiltert wurden, könnte die Biomasse in Partikelform für die hohen Stickstoffwerte in den Reaktoren mitverantwortlich sein.

- Nicht bzw. schlecht abbaubare Stickstoffverbindungen könnten sich in den Reaktoren aufsummiert haben. Im Allgemeinen sind die Abbauraten während der Versuchslaufzeit tendenziell besser geworden, sodass die Mikroorganismen ihre Performance verbessert haben könnten. So ist in der Abbildung 27 vor Allem in Reaktor 2 während der ersten 150 Versuchstage eine Zunahme der TN-Konzentration ersichtlich, was auf eine Anreicherung hindeuten könnte.
- Bestimmte Bakterien sind in der Lage, Stickstoff aus der Luft zu Ammoniak zu reduzieren (Fuchs et al. 2007). Dies scheint jedoch allgemein in Biofilmreaktoren kein üblicher Prozess zu sein, sodass dies wahrscheinlich als kaum relevant eingestuft werden kann.
- Im Allgemeinen sind Messfehler nicht auszuschließen.

4.2.2.4 C/N-Verhältnis im Zulauf

In der Tabelle 15 werden die C/N-Verhältnisse der jeweiligen Zuläufe der FBR aufgeführt. Das C/N-Verhältnis der verschiedenen Kläranlagenabläufe bzw. des NF-Feed lag bei $(7,2 \pm 6,4)/1$ (Ergebnis aus 8 Proben mit Konfidenzintervall [95 %]). Das NF-Feed hat demnach ein niedrigeres C/N-Verhältnis als das Retentat, was vorrangig auf den relativ schlechten Stickstoff-Rückhalt der NF 270 zurückzuführen ist (siehe Kapitel 4.2.2.3).

Tabelle 15: C/N - Verhältnis der verschiedenen FBR-Zuläufe (bzw. NF-Retentat) mit dem jeweiligen Versuchszeitraum

Zulauf 1 (Tag 1 – 142)	Zulauf 2 (Tag 142 - 350)	Zulauf 3 (Tag 351 – 667)
13,6/1	14,9/1	12,5/1 bis 11,2/1

Das C/N-Verhältnis von Kläranlagenzuläufen liegt bei ca. 4/1 (Winter 1999). Das optimale C/N-Verhältnis für biologische Abbauvorgänge wird mit 12/1 angegeben (Winter 1999; Bever 2002), sodass in KA keine optimalen Bedingungen für biologische Abbauvorgänge herrschen, während die Zuläufe der FBR deutlich näher am Optimalwert liegen. Auch die Phosphorkonzentration spielt bei den Bedingungen für die Mikroorganismen eine entscheidende Rolle, welche bislang noch nicht untersucht wurde.

4.2.2.5 pH-Wert

Der pH-Wert nimmt im 14-tägigen Versuchsverlauf in beiden Reaktoren leicht ab. Auch in den Literaturwerten ist eine Reduktion der pH-Werte durch die Abwasserbehandlung in KA zu erkennen. Ein Grund für die Abnahme könnte sein, dass Abbauvorgänge der Mikroorganismen zur Lösung von CO₂ führen, welches als sauer einzuordnendes Gas den pH-Wert senkt. Folglich würde das Ausmaß der Veränderung des pH-Wertes je nach der Menge der verfügbaren Nährstoffe ausfallen. (Ratzke und Gore 2018)

Der Temperaturverlauf in den Reaktoren lässt teilweise auf einen Zusammenhang mit dem pH-Wert schließen (siehe Abbildung 28). So lässt sich in verschiedenen Bereichen (vor Allem im Bereich von Versuchstag 1 bis 100) eine konträre Entwicklung, also bei einer Temperatursteigerung eine Abnahme des pH-Werts, feststellen. Mit zunehmender Temperatur steigt die Leistungsfähigkeit der Bakterien (Sperling 2007). So kann eine Temperatursteigerung um 10°C zu einer Verdopplung der enzymatischen Aktivität der Bakterien führen (Gerardi 2006). Eine Steigerung der Performance der Mikroorganismen kann durch die beiden im Absatz zuvor genannten Punkte zu einer Reduktion des pH-Wertes führen.

Der pH-Wert in kommunalem Abwasser liegt zwischen 6,6 und 8,6 (Winter 1999), in dessen Bereich sowohl der Zulauf der FBR als auch die Reaktorinhalte liegen. Generell liegt der pH-Wert in beiden Reaktoren oftmals in einem Bereich oberhalb von 7,5 (vor Allem in Reaktor 1 liegt der pH-Wert hoch). Für die meisten Bakterien liegt der optimale pH-Wert im neutralen Bereich zwischen 6,8 und 7,2 (Gerardi 2006). Auch für die TOC- und TN-Elimination wird ein optimaler pH-Wert im Bereich von 6-7 angegeben, sodass die pH-Werte in den Reaktoren tendenziell als zu hoch eingeordnet werden können (Tadkaew et al. 2010).

Wie in Abbildung 28 ersichtlich ist liegt der pH-Wert in Reaktor 1 bei einer Beschickung mit dem gleichen Zulauf in einem teilweise deutlich höheren Bereich als in Reaktor 2 (teilweise liegt der pH-Wert in R1 bei 7,8 und in R2 bei 6,0; siehe Abbildung 28 im Anhang). Für die Unterschiede in den beiden Reaktoren konnten keine stichhaltigen Begründungen gefunden werden. Nicht auszuschließen ist ein Zusammenhang mit der Nitrifikation bzw. einer potentiellen Deammonifikation in einem der beiden Reaktoren, welche jedoch durch mangelnde Messergebnisse nicht eindeutig untersucht werden konnte (siehe Kapitel 4.2.2.3). Ein Zusammenhang mit der Abbauphormance der beiden Reaktoren ergibt keine schlüssige Begründung. So wird dem Reaktor 1 eine tendenziell bessere Performance zugeschrieben (siehe Kapitel 4.2.5). Anhand von einer höheren Abbauphormance müsste der pH-Wert in Reaktor 1 jedoch unterhalb des Wertes in Reaktor 2 liegen (siehe erster Abschnitt dieses Unterkapitels). Jedoch ist ein umgekehrter Zusammenhang zu erkennen. Zudem existierte noch die Vermutung, dass der größere Lichteinfluss auf Reaktor 1 durch die nähere Platzierung am Fenster eine Begründung darstellen könnte. Jedoch hat die Verdunkelung des Reaktors 2 zu keiner nennenswerten Veränderung des pH-Wertes geführt, sodass dieser Grund tendenziell ausgeschlossen werden kann (siehe Kapitel 4.2.4).

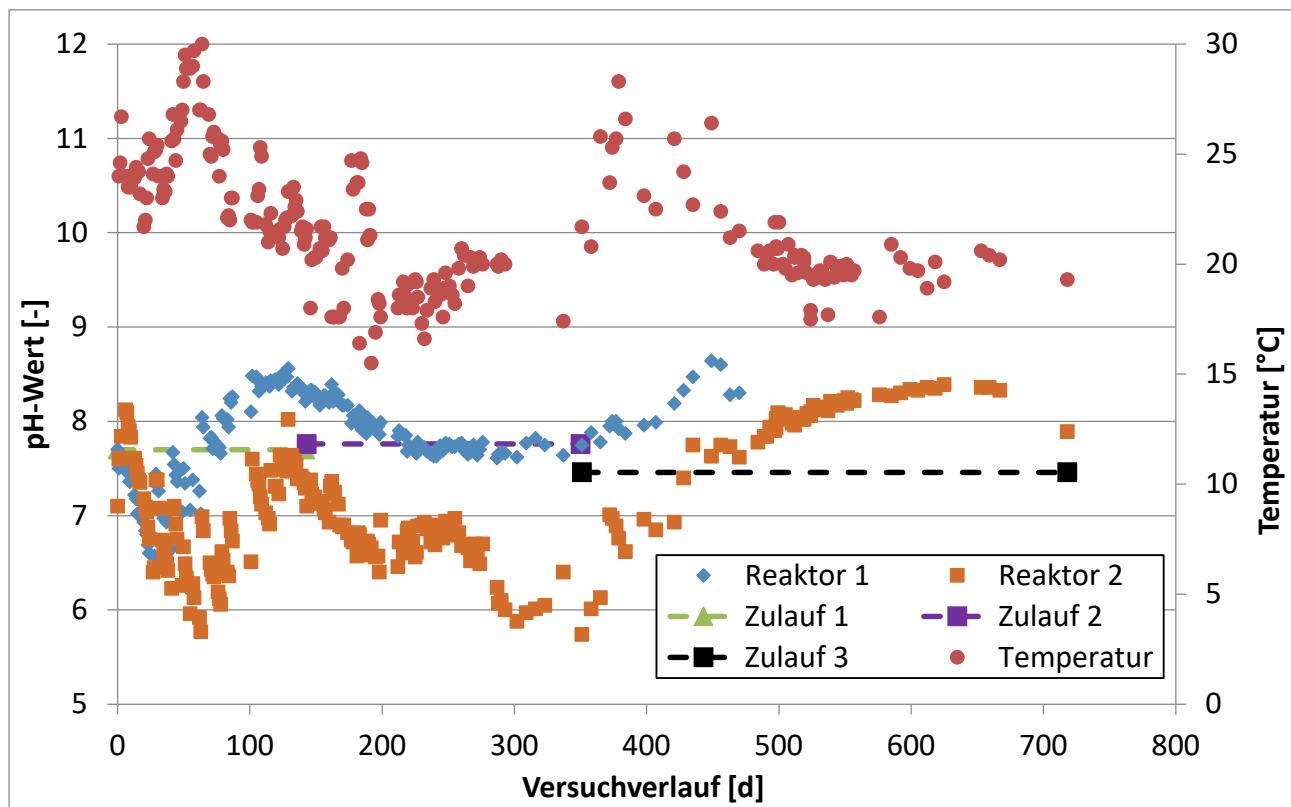


Abbildung 28: Verlauf pH-Wert in Festbettreaktoren

4.2.3 Biologischer Abbau der Mikroschadstoffe

Das Retentat aus den NF-Experimenten wurde gesammelt und als Zulauf für den FBR zur Untersuchung des biologischen Abbaus verwendet. Tabelle 16 zeigt die durchschnittlichen biologischen Abbauraten der untersuchten MSS. Da es keine umfassenden Literaturwerte für spezifische MSS für den biologischen Abbau in Biofilmreaktoren gibt, werden die Werte mit der Elimination in konventionellen KA verglichen.

Die Tabelle zeigt, dass die meisten MSS im FBR in höherem Maße eliminiert werden als in KA. Abgesehen von den beiden Substanzen Sulfamethoxazol und Carbamazepin, die hier mit einem geringen oder sogar negativen Abbaugrad auffallen, lag der Durchschnittswert bei 78 %. Diese beiden MSS erzielen auch in den KA teilweise höhere Abbauraten.

Tabelle 16: Ø Biologischer Abbau [%] von MSS in Versuchen mit Festbettreaktoren (Mittelwerte von 20 Messungen in einem Zeitraum von 637 Tagen; jeweils mit Konfidenzintervall [95 %]) im Vergleich mit Literaturdaten über den Grad der Elimination von MSS in konventionellen Kläranlagen [%] (modifiziert nach Büning et al. 2020)

Quelle Mikro- schadstoff	Eigene Ergebnisse; Ø Reaktor 1 + 2	Luo et al. 2014 in konventionellen Kläranlagen	Abegglen und Siegrist 2012 in konventionellen Kläranlagen	Besha et al. 2017 in konventionellen Kläranlagen
Bezafibrat	92,4 ± 3,7	41,2 ± 21,9	68 ± 27	9,1 - 97
Carbamazepin	-5,9 ± 5,8	32,7 ± 17,9	0 ± 36	0 – 9,5
Clarithromycin	72,9 ± 28,7		28 ± 22	
Diclofenac	53,1 ± 10,9	35,8 ± 23	27 ± 34	2 - 51
Gabapentin	86,9 ± 19,1			
lomeprol	75,4 ± 17,2			
Metoprolol	88,9 ± 10,0	37,6 ± 2,4		6,5 - 65
Sulfamethoxazol	21,6 ± 17,0	64,6 ± 20,4	47 ± 29	12 – 73,8

Während der Versuchslaufzeit wurden drei verschiedene Zuläufe verwendet, wobei die MSS-Konzentration tendenziell zunahm (siehe Tabelle 19 und Tabelle 20 im Anhang). Zwischen dieser Konzentrationszunahme und den Abbauraten konnte kein Zusammenhang hergestellt werden, was darauf hindeutet, dass die Reaktoren nicht ausgelastet waren.

Auch in Abbildung 29 ist zu erkennen, dass die MSS-Konzentrationen in den Reaktoren deutlich unter den Konzentrationen in den Zuläufen lagen. Bei den MSS, welche in relevanten Konzentrationen in den Reaktoren zu finden waren, handelte es sich vorrangig um Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol. Während die Konzentrationen von Carbamazepin und Sulfamethoxazol in den FBR in Kapitel 4.2.3.1 und 4.2.3.2 aufgeführt und diskutiert werden, ist der Verlauf von Diclofenac im Anhang auf Abbildung 45 zu finden. Generell werden die Verläufe der in diesem Kapitel nicht näher diskutierten Substanzen im Anhang von Abbildung 42 bis Abbildung 49 dargestellt.

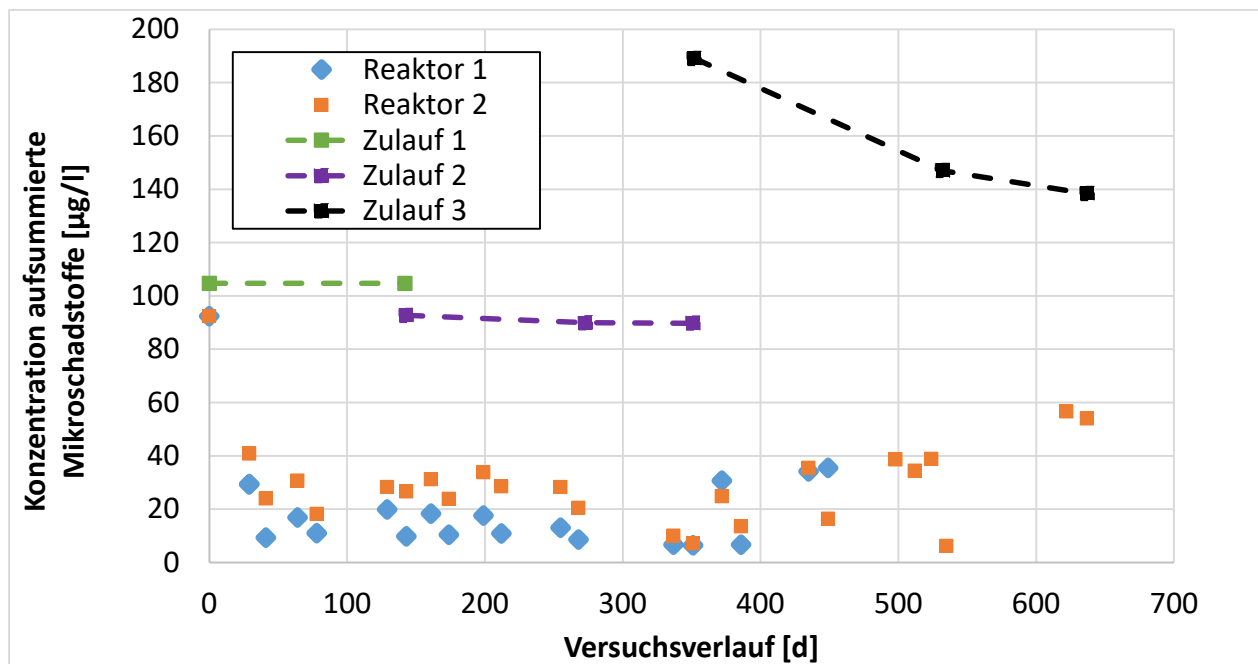


Abbildung 29: Aufsummierte Konzentration der Mikroschadstoffe (ohne Clarithromycin und Gabapentin)

Bei den MSS Bezafibrat, Diclofenac, Gabapentin, lomeprol, Metoprolol, Sulfamethoxazol und Terbutryn ist klar zu erkennen, dass die Konzentrationen in beiden Reaktoren eindeutig unterhalb der Konzentrationen im Zulauf lagen. In Anbetracht der Tatsache, dass die Inhalte beider Reaktoren durch die jeweils wöchentliche Beschickung von 500 ml während der Versuchslaufzeit mindestens sieben Mal ausgetauscht wurden, verifizieren diese Verläufe die Abbauraten, welche in Tabelle 16 aufgeführt werden. Lediglich bei Carbamazepin, Carbamazepin-10,11-Epoxid und Clarithromycin liegen die Werte nicht unterhalb des Zulaufs.

Für den Vergleich der biologischen Abbauraten der FBR mit dem Abbauraten in KA ist zu bedenken, dass die MSS, welche sich im KA-Ablauf befinden, in KA nicht umfassend eliminiert werden konnten und somit tendenziell schlecht abbaubar sind. Dieser Zusammenhang unterstreicht das hohe Potential der MSS-Elimination durch Biofilmreaktoren. Stoffe, die hier nicht abgebaut wurden, würden dennoch durch die NF in hohem Maße zurückgehalten (siehe Kapitel 4.1). Diese Substanzen könnten dann durch die Adsorption im Schlamm oder durch die Konzentratbehandlung (z. B. Ozonung, siehe Kapitel 3.1) vollständig eliminiert werden. Die Kombination dieser beiden Verfahren wird in Kapitel 4.3 analysiert.

4.2.3.1 Carbamazepin

Von anderen Wissenschaftler*innen durchgeführte Tests haben eine schlechte biologische Abbaubarkeit von Carbamazepin nachgewiesen, welche in den Versuchen bestätigt werden konnte (Radjenovic et al. 2007; Kassotaki et al. 2018; Hai et al. 2011; Kruglova et al. 2014; Clara et al. 2004; Joss et al. 2006) (siehe auch die niedrigen Abbauraten der Literaturwerte in Tabelle 16). In Abbildung 30 ist ersichtlich, dass die Konzentrationen in den FBR während der gesamten Versuchslaufzeit sich kaum von den Zulauf-Konzentrationen unterschieden haben. Dies deutet neben der in Tabelle 16 aufgeführten negativen Abbauraten auf einen ausbleibenden biologischen Abbau dieser Substanz hin. Erste Untersuchungen deuten auch auf eine vernachlässigbar kleine Adsorption dieser Substanz an Schlamm und Festbett hin (siehe Kapitel 4.2.4.2).

Der ausbleibende biologische Abbau von Carbamazepin wird u. A. auf die polyzyklische Struktur und die funktionelle Aminogruppe des Moleküls zurückgeführt (H. Jones et al. 2005). Auch das Metabolit Carbamazepin-10,11-Epoxid konnte in den Versuchen nur sehr schlecht bis gar nicht abgebaut werden (siehe Abbildung 43 im Anhang).

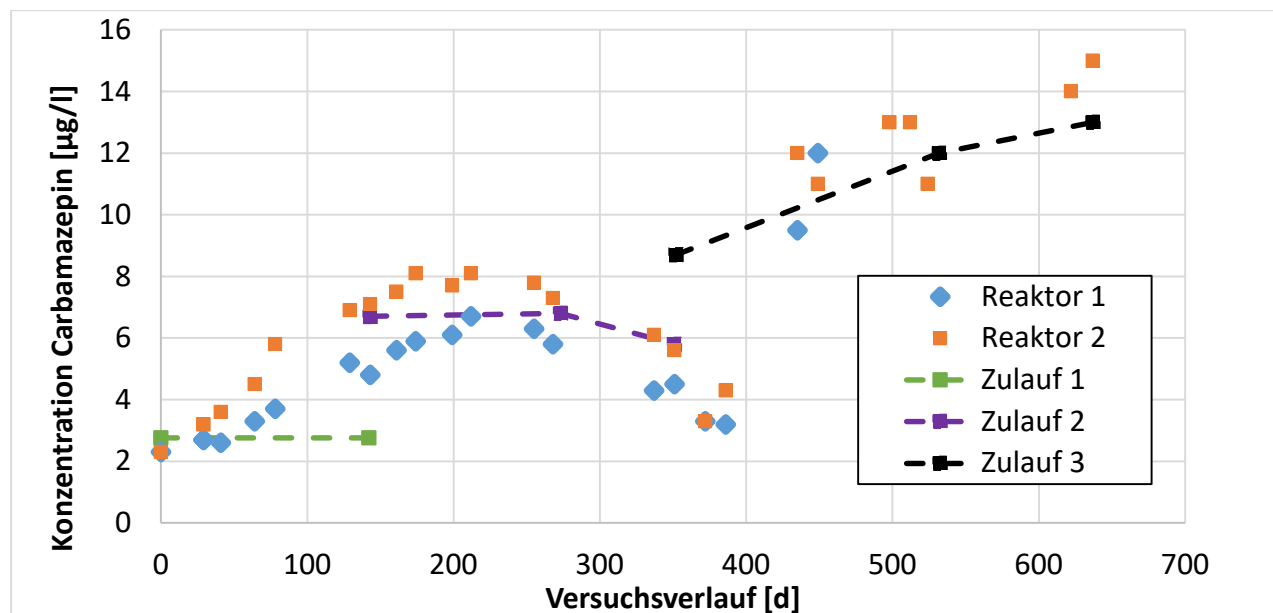


Abbildung 30: Verlauf Konzentration Carbamazepin in Festbettreaktoren

Im Zuge der schlechten Abbaubarkeit von Carbamazepin und dessen Metabolit Carbamazepin-10,11-Epoxid wurden Batchversuche mit dem Bakterium *P. Xenoverans LB 400* durchgeführt, welchem laut Aukema et al. 2017 hohes Potential bezüglich dem Abbau von Carbamazepin zugeschrieben werden. Es konnten in diesen Untersuchungen keine positiven Ergebnisse erzielt werden. Dies kann u. A. darauf zurückgeführt werden, dass die Versuche von Aukema et al. 2017

unter sterilen Bedingungen durchgeführt wurden, während die im *MicroStop*-Projekt durchgeführten Versuche bewusst mit realem Abwasser als Substrat (durch NF aufkonzentrierter Ablauf Nachklärung) realisiert wurden.

4.2.3.2 Sulfamethoxazol

Antibiotika (zu denen auch Sulfamethoxazol zählt) sind aktiv wirksam gegen Bakterien. Verschiedene Literaturwerte belegen ein geringes biologisches Abbau-Potential von Antibiotika (einschließlich Sulfamethoxazol), welches in den Versuchen bestätigt wurde (Kümmerer 2008; Al-Ahmad et al. 1999). So ist neben der in Tabelle 16 aufgeführten niedrigen Abbauraten auch in der Abbildung 31 ersichtlich, dass die Konzentrationen von Sulfamethoxazol auch im Reaktor relativ nahe der Konzentrationen der Zuläufe lagen.

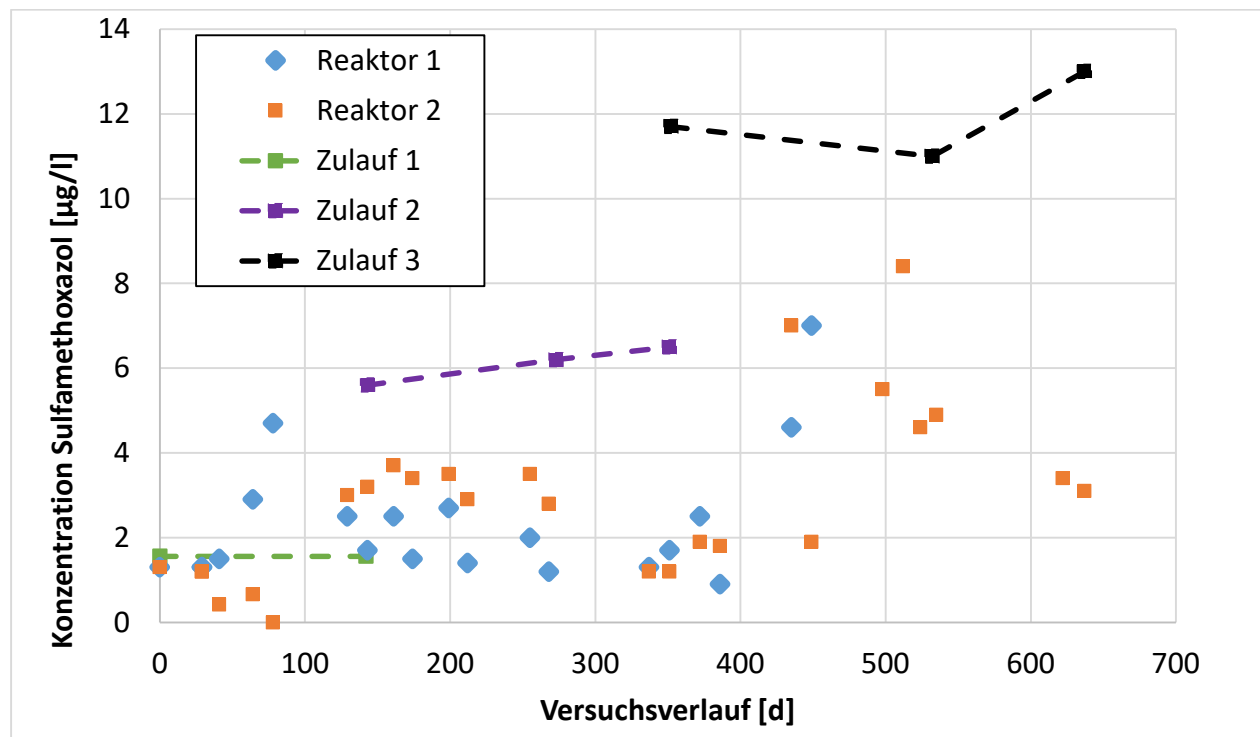


Abbildung 31: Verlauf Konzentration Sulfamethoxazol in Festbettreaktoren

4.2.4 Verifizierung der biologischen Abbauraten

Die Elimination von MSS während der Abwasserbehandlung kann aufgrund einer Vielzahl von Prozessen wie biologischer Abbau, Adsorption, Verflüchtigung und Hydrolyse erfolgen (Girijan und Kumar 2020). In diesem Zuge werden die Konzentrationsveränderungen in den Reaktoren diskutiert bzw. eine Diskussion eröffnet, inwieweit diese Veränderungen eindeutig auf einen biologischen Abbau zurückgeführt werden können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die getesteten und berücksichtigten Umstände auf umfangreiche biologische Abbauvorgänge in den Reaktoren hindeuten, wobei die Metabolitenbildung in den Reaktoren noch durch eine Erweiterung der Messvorgänge geprüft werden müsste.

4.2.4.1 Lichteinfluss auf Reaktorperformance

Bei MSS wie z. B. Paracetamol oder Diclofenac wird in der Literatur eine lichtinduzierte Reduktion oder zumindest eine Abbaubesserung durch Lichteinfluss nachgewiesen (Girijan und Kumar 2020; Peake et al. 2016).

Da das Substrat im FBR in realen Anwendungen keiner Lichteinstrahlung ausgesetzt ist, wurde der Reaktor 2 ab dem Versuchstag 498 für eine fünfmonatige Testphase abgedunkelt. Im Zuge der sechs MSS-Messungen in dieser Phase konnten keine eindeutigen Änderungen der Abbauraten durch das ausbleibende Licht festgestellt werden (siehe auch Abbildung 29). Auch bei der elektrischen Leitfähigkeit und dem pH-Wert konnten keine signifikanten Veränderungen festgestellt werden. Bei den restlichen wasserchemischen Parametern wurden in diesem Zeitraum nicht ausreichend Messungen vorgenommen, um eine valide Aussage zu machen.

Ein Blindversuch wurde zudem durchgeführt, um die Performance der Reaktoren zu verifizieren. Es wurde ein durchsichtiger Behälter mit Reaktor-Zulauf und ohne Festbett für die Standard-Versuchslaufzeit von 14 Tagen neben den Reaktoren platziert. In diese Zeit wurde ein durchschnittlicher Abbau von 4,9 % festgestellt, während in den Reaktoren in dieser Versuchszeit ein Abbau von mindestens 48,9 % induziert werden konnte (siehe Kapitel 4.2.5). Obwohl dieser Versuch zur Verifikation wiederholt werden müsste, deutet es im Vergleich auf wenig Lichteinfluss bezüglich des Abbaus hin.

Dennoch ist zu erkennen, dass bestimmte MSS während der Lagerung in der großen lichtdurchfluteten Halle in dem 1000 l großen IBC-Container abgebaut wurden. In der Abbildung 32 ist ersichtlich, dass während der 87-tägigen Lagerung des Zulaufs der KNF im IBC-Container sich vor Allem die Konzentrationen von Gabapentin, lomeprol und Metoprolol ohne bewusst induzierte Fremdeinwirkung deutlich reduziert haben. Verantwortlich für den Abbau könnten neben Einwirkung von Licht auch vorhandene Mikroorganismen im IBC sein. Unklar ist bislang, wie der Konzentrationsverlauf während dieser 87 Tagen ohne Messung verlaufen ist. Es ist zu berücksichtigen, dass die Lagerung primär während der kälteren und lichtärmeren Wintermonate stattfand (10.09.2019 bis 24.02.2020). In Anbetracht dessen, dass Bakterien eine höhere Performance bei steigenden Temperaturen zugeschrieben wird (Geradi 2006; Sperling 2007), könnten die Abbauraten bei einer Lagerung in Sommermonaten noch höher ausfallen. Generell müssen diese Zusammenhänge noch verifiziert und allgemein näher untersucht werden.

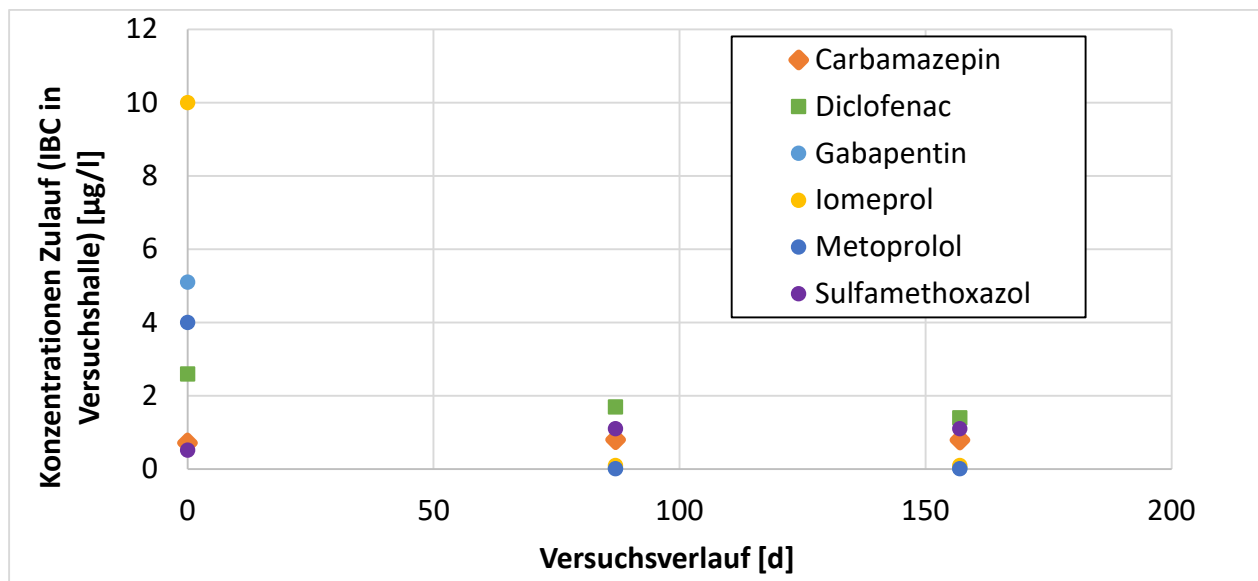


Abbildung 32: Verlauf MSS-Konzentration der Lagerung von Ablauf Kläranlage in lichtoffener und ungekühlter Versuchshalle in IBC-Container (Zulauf KNF; 10.09.2019 bis 24.02.2020)

4.2.4.2 Adsorption bestimmter Mikroschadstoffe

Die Adsorption z. B. an den Schlamm ist in KA neben dem biologischen Abbau ein elementarer Prozess zur Elimination von Schadstoffen (Gujer 2007). In diesem Zuge wird geprüft, in wie weit die Adsorption in den FBR zu der Reduktion der MSS beiträgt.

Erste Messungen zeigen, dass nach 17 Monaten Versuchslaufzeit auf dem gesamten Festbett und Schlamm dreimal weniger MSS nachweisbar waren als in der wöchentlichen Beschickung zu finden ist. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Adsorption eine vernachlässigbare Komponente ist, wobei die Messungen nicht in ausreichendem Maß wiederholt wurden, um eine finale Aussage dazu zu tätigen.

Generell ist zu berücksichtigen, dass den Substanzen, welche die KA passiert haben und im Ablauf zu finden sind, generell ein eher schlechtes Adsorptionsverhalten zuzuordnen ist (Luo et al. 2014). Anhand der niedrigen Adsorptionsraten wird dieser Zusammenhang in den ersten durchgeführten Versuchen bestätigt.

4.2.4.3 Metabolitenbildung

Bezüglich der Umwandlung der MSS in Metaboliten wurde lediglich Carbamazepin-10,11-Epoxid untersucht. Gegenseitige Wechselwirkungen zwischen diesem Metaboliten und Carbamazepin konnten nicht festgestellt werden. Es gibt eine große Anzahl anderer Metaboliten der verschiedenen MSS (Luo et al. 2014), deren Konzentrationen bisher nicht gemessen wurden.

Generell ist es schwierig, die Frage zu beantworten, inwieweit die Mineralisierung der MSS vollständig stattgefunden hat.

Die Eliminationsraten des SAK₂₇₀-Wertes könnten eine Aussage über den Umfang der MSS-Elimination inklusive der Metaboliten treffen (siehe Kapitel 3.5.1). Die in der Tabelle 14 aufgeführten Werte dieses Parameters lassen nur auf geringe Eliminationsraten von unter 5 % schließen. Die Abbildung 24 in Kapitel 4.2.2.2 zeigt jedoch, dass die Reaktorwerte deutlich unterhalb der Werte vom Zulauf liegen. Gleichzeitig wurde in Kapitel 4.1.1.3 festgestellt, dass die photometrisch messbaren Substanzen von der NF in hohen Maßen zurückgehalten werden können und die Vermutung nahe liegt, dass anhand des Parameters SAK₂₇₀ auch auf nicht gemessene MSS und evtl. deren Metaboliten geschlossen werden kann. Folglich kann das Gesamtsystem trotzdem in der Lage sein, hohe Eliminationsraten zu erreichen, wobei die Kombination der beiden Verfahren in Kapitel 4.3 diskutiert wird.

4.2.4.4 Verdunstung

Messungen zufolge liegt die Verdunstung in den Reaktoren bei jeweils ca. 0,2 Liter pro Woche. Dadurch haben die MSS-Konzentrationen in den Reaktoren faktisch zugenommen. Folglich kann der Verdunstungsprozess die Eliminationsraten der MSS verschlechtern.

Dieser Prozess könnte dazu führen, dass bei ausbleibendem biologischen Abbau die MSS-Konzentrationen in den Reaktoren die jeweiligen Zulauf-Werte übersteigen. Das ist bei keinem der MSS bis auf Carbamazepin und dessen Metaboliten aufgetreten (siehe Abbildung 30 und Abbildung 43 im Anhang). Dieser Zusammenhang belegt erneut die schlechte biologische Abbaubarkeit von Carbamazepin (siehe Kapitel 4.2.3).

4.2.5 Vergleiche der beiden Reaktoren

Bei der Inaugenscheinnahme der Substrate in den beiden Reaktoren konnte festgestellt werden, dass die Flüssigkeit in Reaktor 2 trüber aussieht als die in Reaktor 1, was auf eine bessere Performance von Reaktor 1 hindeutet. Sowohl diverse Werte der wasserchemischen Parameter als auch der Mikroschadstoffkonzentrationen bestätigen diesen Zusammenhang.

So konnte bei den folgenden wasserchemischen Parametern eine tendenziell niedrigere Konzentration in Reaktor 1 im Vergleich zu Reaktor 2 festgestellt werden (siehe Abbildung 23 bis Abbildung 28): Elektrische Leitfähigkeit, SAK₂₇₀, TOC und TN. Lediglich die TIC-Werte lagen größtenteils in Reaktor 1 oberhalb der Werte in Reaktor 2.

Bei dem Großteil der gemessenen MSS (Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Iomeprol, Sulfamethoxazol und Terbutryn) lag die Konzentration im Versuchsverlauf in Reaktor 1 tendenziell unterhalb der Konzentration in Reaktor 2 (Abbildung 42 bis Abbildung 49 im Anhang).

Lediglich die Bezafibrat-Werte lagen in Reaktor 1 oberhalb der Werte in Reaktor 2. Ansonsten lagen auch die durchschnittlichen biologischen Abbauraten in Reaktor 1 mit $59,5 \pm 12,3$ % über den Abbauraten in Reaktor 2 mit $48,9 \pm 20,4$ %. Auch in Abbildung 29 ist zu erkennen, dass die MSS-Konzentrationen in Reaktor 1 in der Regel unterhalb der Konzentrationen in Reaktor 2 lagen.

Auch von Ramaswami et al. 2018 wurden in den Versuchen, welche mit den identischen Reaktoren durchgeführt wurden, eine Abhängigkeit zwischen den Füllmaterialien und der Abbauphormance beobachtet. Es wurde belegt, dass Füllmaterialien mit geringerer Partikelgröße und rauer Oberfläche eine schnellere Entwicklung des Biofilms und damit bessere Abbauphormance induzieren. Diese Eigenschaften treffen auf Blähton (Reaktor 1) eher zu als auf Polyethylen-Träger (Reaktor 2).

4.3 Versuchsanlage 3: Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor

Bei der Auswertung der KNF werden die Eliminationsraten der Versuchsanlage berechnet, indem der Zulauf (in Form vom Ablauf KA, welche im IBC-Tank gelagert wird) in Relation zum Permeat der NF270 gesetzt wird. Auch wenn während der Versuche z. B. der Reaktorinhalt gemessen wurde, werden die Systemgrenzen so gewählt, da dies in der Praxis die relevante Eliminationsleistung der Anlage darstellt (siehe Abbildung 20). Es gilt zu beachten, dass der Zulauf der KNF nicht den Feed der NF darstellt, da es zu einer Vermischung des Zulaufs mit dem Reaktorinhalt kommt, bevor das Substrat die NF erreicht (siehe Kapitel 3.2.3). Folglich ist davon auszugehen, dass die Abscheidegrade sich von den in Kapitel 4.1 ausgewerteten Versuchen unterscheiden werden, obwohl bei beiden Versuchsaufbauten die NF270 gewählt wurde.

Als Vergleichswerte wurden gezielt Versuchsanlagen bestehend aus MBR mit nachgeschalteter NF gewählt, da dieses Modell dem Gesamtkonzept der KNF (siehe Kapitel 3.1) am nächsten kommt. Im MBR soll ein biologischer Abbau induziert werden, während die integrierte Mikrofiltration mit der in diesen Versuchen verwendeten Vorfiltration zu vergleichen ist. Ein MBR ist nicht allein in der Lage MSS umfassend zu eliminieren (Radjenovic et al. 2007), sodass eine NF nachgeschaltet wird, welche ähnlich wie im *MicroStop*-Projekt als Barriere fungiert. Es existieren Anlagen, bei denen das Retentat zum MBR zurückgeführt wird (z. B. von Kappel et al. 2014), wobei die von uns gemessenen Parameter dort nicht aufgeführt werden, sodass Vergleichsliteratur ohne Retentatrückführung für den Vergleich gewählt wurde.

Im Folgenden werden zunächst die Vorversuche mit dem in der KNF verwendeten Membran-kissenmodul vorgestellt und mit dem Spiralwickelmodul aus Kapitel 4.1 verglichen. In den darauffolgenden Unterkapiteln werden die Eliminationsraten von wasserchemischen Parametern und MSS dargestellt und diskutiert. Die Ergebnisse werden in Relation zu den Resultaten der einzeln betriebenen FBR und NF gesetzt (siehe Kapitel 4.1 und 4.2).

4.3.1 Vorversuche mit dem Membrankissenmodul (NF270)

Zur Überprüfung des Membrankissenmoduls (NF270 mit einer Membranfläche von 1,1 m²) wurden einige Vorversuche durchgeführt, um die Funktionalität der Anlage zu überprüfen. Bei diesen Versuchen wurde ein Versuchsaufbau verwendet, wie dieser in Kapitel 3.2.1 dargestellt wird. Es wurde Kläranlagenablauf als NF-Feed verwendet und das Permeat gemessen, um diese beiden Parameter miteinander in Relation zu setzen und den jeweiligen Abscheidegrad zu bestimmen. Zudem wurden die Werte mit den in Kapitel 4.1 dargestellten Versuchsergebnissen des Spiralwickelmoduls (Membranfläche 2,6 m²) mit identischer Membran verglichen. Während die Versuche mit den Membrankissen ohne Aufkonzentration durchgeführt wurden, lagen die Aufkonzentrationsfaktoren beim Spiralwickelmodul bei max. 9,6.

Aufgrund der geringen Anzahl der durchgeführten und der nur bedingt vergleichbaren Methodik der Vorversuche (so wurde das Membrankissen z. B. teilweise mit unterschiedlichen Drücken betrieben) sind weitere Untersuchungen nötig, um eindeutige Rückschlüsse bezüglich der Abweichungen zwischen dem Spiralwickelmodul und dem Membrankissen zu ziehen. Wenngleich die Ergebnisse nicht durchgängig kohärent waren, zeigten sich bei den Vorversuchen folgende klare Tendenzen:

- Die Abscheidegrade für Leitfähigkeit und TOC lagen in einem vergleichbaren Bereich wobei TOC vom Membrankissen besser abgeschieden wurde.
- Die MSS Carbamazepin, Diclofenac und Iomeprol konnten auch vom Membrankissen zu einem Wert > 80 % zurückgehalten werden, wobei die Abscheidegrade des Spiralwickelmoduls höher ausfielen.
- Die Trends erster Vorversuche deuten darauf hin, dass die Mikroschadstoffe Gabapentin und Metoprolol vom Membrankissen im Vergleich zum Spiralwickelmodul nur zu niedrigeren Raten (< 80 %) zurückgehalten werden konnten.
- Bei den wasserchemischen Parametern fiel der Abscheidegrad des TIC-Wertes beim Membrankissen im Vergleich zum Spiralwickelmodul niedriger aus. Der Abscheidegrad des TN-Wertes lag im leicht negativen Bereich. Beide Zusammenhänge entsprachen nicht den Erwartungen.

4.3.2 Wasserchemische Parameter

Unter anderem aufgrund des Corona-Lockdowns im März 2020 konnten nicht ausreichend Messungen für die wasserchemischen Parameter durchgeführt werden, um valide Durchschnittswerte anzugeben. Freundlicherweise wurden in diesem Zuge Werte von Birthe Stricker (Doktorandin am AWW der TUHH) aus dem Juli 2020 bereitgestellt, sodass für jeden Parameter

mindestens vier Werte zur Verfügung standen. In der Tabelle 17 werden die Werte aufgeführt und in den folgenden Unterkapiteln diskutiert.

Tabelle 17: Ø Eliminationsraten der chemischen Parameter und Veränderung des pH-Werts durch KNF, (Durchschnittswerte von 4-6 Experimenten; jeder Wert mit Konfidenzintervall [95 %]); Vergleich mit Literaturwerten Kombination MBR mit NF [%]

Quelle Betrieb/ Parameter	Eigene Ergebnisse	Chon et al. 2011	Arola et al. 2017	Chon et al. 2013
Zulauf	Ablauf Nachklärung	Ablauf Vorklärung	Ablauf Vorklärung	Ablauf Vorklärung
Betrieb	NF + FBR	MBR + NF	MBR + NF	MBR + NF
Verwendete Membran	DOW FILMTEC NF270	Woongjin Chemical NE90	DOW FILMTEC NF90	Woongjin Chemical NE70 und NE90
MWCO [g/mol]	150 - 400	210	200	NE 70: 350 NE 90: 210
Membranfl.	1,1 m ²	58 cm ²	-	58 cm ²
TMP [bar]	2,5 - 3	4,1	5,4	3,5
Vorfiltration bzw. Membran MBR	Polypropylen Sedimentfilter (Porengröße 5 µm)	Cleanfil-S30 V Hohlfaser Mikro- filtration (Poreng. 0,1 µm)	MFP2 Mikrofiltration (Porengröße 0,2 µm)	Cleanfil-S30 V Hohlfaser Mikro- filtration (Poren- größe 0,1 µm)
Temperatur	18 – 21	20 ± 2	9 – 17	20
Elektrische Leitföh. [%]	39,0 ± 5,6	32,9		NE70: 41,9 NE90: 71,1
SAK_{254/270} [%]	89,3 ± 5,1 ₍₂₇₀₎	94,3 ₍₂₅₄₎		NE70: 98,7 ₍₂₅₄₎ NE90: 91,9 ₍₂₅₄₎
TOC [%]	93,2 ± 5,7			
TIC [%]	33,6 ± 5,7			
TN [%]	33,9 ± 7,3	56,1	64	NE70: -15,5 NE90: 64
Veränderung pH-Wert [absolut]	+ 0,4 ± 0,1	- 0,5		NE70: -2,1 NE90: -2,0

4.3.2.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit konnte in einem mit den Literaturwerten vergleichbaren Rahmen reduziert werden. Die Eliminationsrate der KNF liegt damit etwas über den Werten der Abscheidegrade der NF270 in Kapitel 4.1.1. In diesem Vergleich gilt erneut zu berücksichtigen, dass es sich bei dem Zulauf der KNF nicht um den Feed der NF handelt, da es zu einer Vermischung mit dem Reaktorinhalt kommt bevor der Zulauf auf die NF trifft.

In der Abbildung 33 ist ersichtlich, dass die Leitfähigkeit des Permeats die meiste Versuchszeit deutlich unterhalb der Werte vom Zulauf und vom Reaktorinhalt lag. Die Reduktion der Leitfähigkeit im FBR ab dem Versuchstag 120 könnte auf eine Steigerung der Reaktorperformance hindeuten. So deuten die Ergebnisse der SAK₂₇₀- und TOC-Parameter ebenfalls daraufhin, dass eine Reduktion der Parameter in diesem Zeitraum stattgefunden hat (siehe Abbildung 35 und Abbildung 34). Da die Permeatwerte jedoch erst gegen Versuchsende bestimmt wurden, lässt sich nicht ausschließen, dass die Rückhaltegrade der verwendeten Membrankissen-NF während der Versuchslaufzeit abgenommen hat.

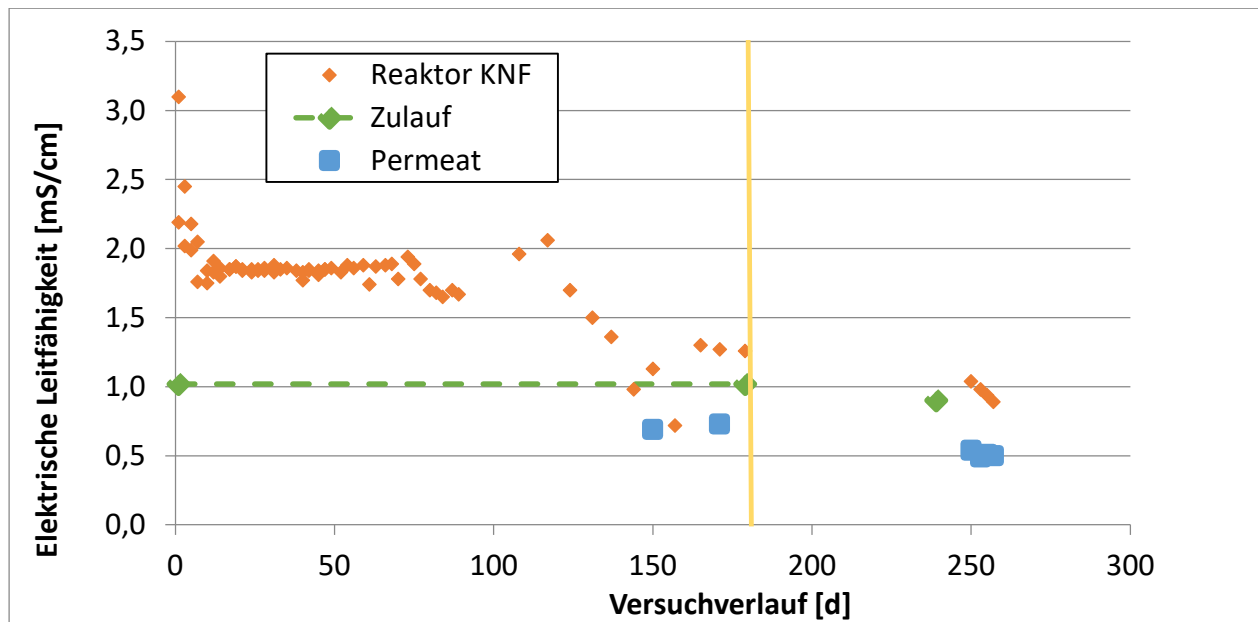


Abbildung 33: Verlauf elektrische Leitfähigkeit in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch den Corona-Lockdown

4.3.2.2 Spektraler Absorptionskoeffizient $SAK_{270/254}$

In Kapitel 4.1.1 konnten hohe Abscheidegrade der NF270 hinsichtlich des Parameters SAK_{270} nachgewiesen werden. Folglich bestanden die Erwartungen, dass die KNF (trotz eher niedriger biologischer Abbauraten dieses Parameters im FBR; siehe Kapitel 4.2.2) als Gesamtmodell hohe Eliminationsraten realisieren kann. Diese Erwartungen konnten bestätigt werden, indem die KNF die Anforderungen einer Eliminationsleistung von über 80 % (siehe Kapitel 3.5.1) eindeutig erfüllen konnte. Auch die Literaturvergleichswerte des Parameters SAK_{254} liegen in einem ähnlich hohen Bereich. Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1 ist davon auszugehen, dass die KNF mithilfe der NF270 auch bei hohen Aufkonzentrierungen im FBR in der Lage ist, die Eliminationsleistung von mindestens 80 % zu erfüllen.

In Abbildung 34 ist ebenfalls zu erkennen, dass die Konzentrationen des Permeats deutlich unter den Zulaufkonzentrationen liegen. Zudem ist der Abbildung zu entnehmen, dass der SAK_{270} -Wert zum Ende der ersten Versuchsphase deutlich unterhalb des Wertes zu Versuchsbeginn lag. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich die Reaktorperformance mit der Zeit verbessert hat. Jedoch wurden in der Zwischenzeit nicht ausreichend Messungen vom Reaktorinhalt, Zulauf und Permeat vorgenommen, um diesbezüglich eine valide Aussage zu treffen. Auch eine Abnahme der Performance der Membrankissen-NF ist nicht auszuschließen.

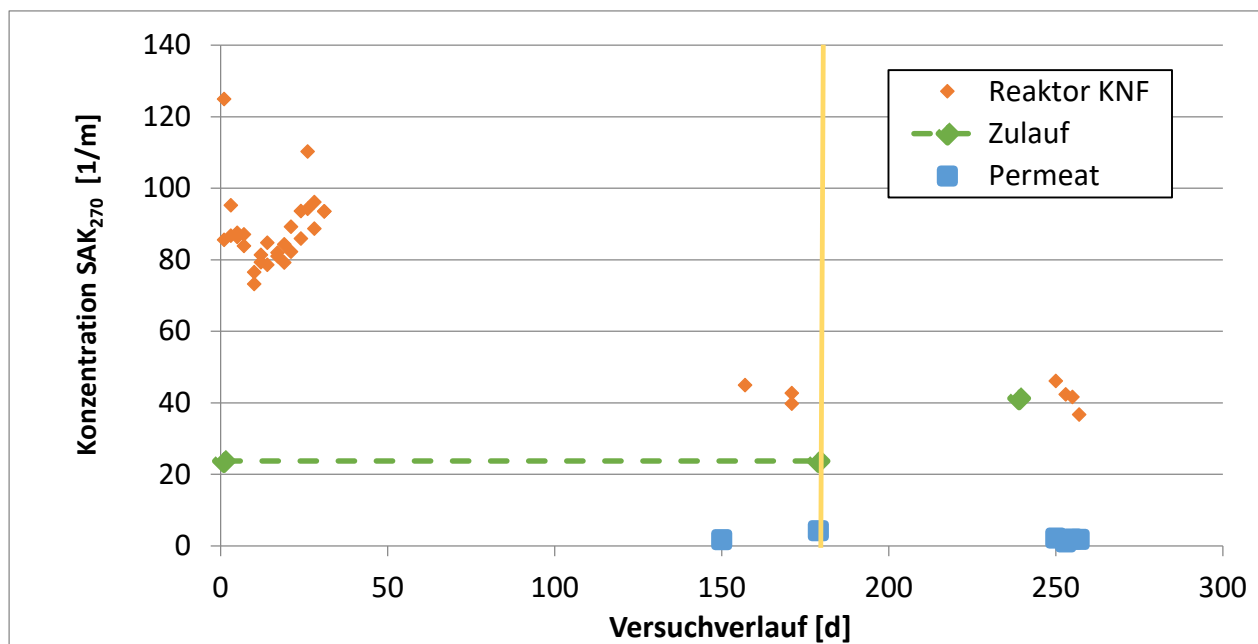


Abbildung 34: Verlauf SAK_{270} in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch den Corona-Lockdown

Wie in Kapitel 3.5.1 dargelegt, kann im Zuge der Elimination des Parameters SAK_{270} darauf geschlossen werden, dass auch die Konzentrationen von nicht gemessenen MSS und deren Metaboliten durch das KNF-Verfahren reduziert werden konnten.

4.3.2.3 TOC, TIC und TN

TOC

Sowohl in der Tabelle 14 als auch in der Abbildung 35 ist klar ersichtlich, dass TOC von der KNF zu einem hohen Wert eliminiert werden konnte. Dies ist primär auf die NF zurückzuführen, da durch die FBR keine Reduktion induziert werden konnte (siehe Kapitel 4.2.2.3). Die Eliminationsraten der KNF des TOC liegen jedoch noch oberhalb der in Kapitel 4.1.1 berechneten Eliminationsraten der NF, was auf eine hohe Performance der KNF hindeutet. Auch in den Vorversuchen liegen die Abscheidegrade der Membrankissen-NF oberhalb der des Spiralwickelmoduls (siehe Kapitel 4.3.1), was einen schlüssigen Zusammenhang darstellt.

Auch der TOC-Wert liegt (siehe Abbildung 35) ähnlich wie der SAK_{270} -Wert zum Versuchsende im Reaktor unterhalb der Werte zu Versuchsbeginn, sodass eine Performance-Steigerung des Reaktors vermutet werden kann. Jedoch kann diese Aussage aufgrund einer nicht ausreichenden Anzahl an Messwerten nicht eindeutig definiert werden.

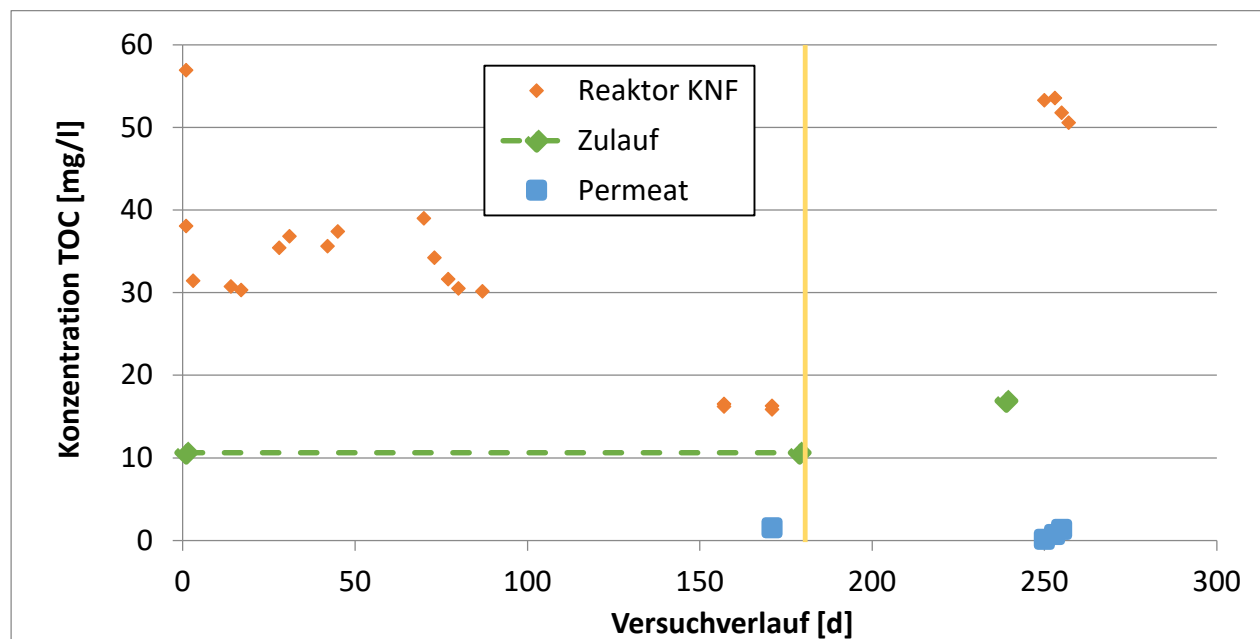


Abbildung 35: Verlauf TOC in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch Corona-Lockdown

TIC

TIC konnte im Vergleich nur zu einem relativ geringen Ausmaß eliminiert werden (siehe Tabelle 14 und Abbildung 36). So konnte TIC sowohl vom Spiralwickelmodul (63,2 %) als auch vom FBR (49,9 %) in einem höheren Maß reduziert werden (siehe Kapitel 4.1.1 und 4.2.2). Die Vorversuche deuten darauf hin, dass die niedrigen Eliminationsraten u. A. auf vergleichsweise geringe Rückhaltequoten des Membrankissenmoduls zurückgeführt werden können (siehe Kapitel 4.3.1). Auch allgemein durch biologische Abbauvorgängen kann der TIC-Wert ansteigen.

In Abbildung 36 ist des Weiteren ein relativ stabiler Verlauf dieses Parameters im Reaktor zu beobachten. In Abbildung 26 ist zu erkennen, dass die TIC-Werte bei den FBR-Versuchen bei einem vergleichbaren Zulauf in einem deutlich niedrigeren Bereich lagen. Dies deutet darauf hin, dass der FBR in Kombination mit der NF eine niedrigere Eliminationsleistung vollzogen hat und somit auch mitverantwortlich ist für die relativ niedrigen Eliminationsraten des Gesamtsystems KNF. Auch hier gilt zu berücksichtigen, dass der TIC-Wert in der Regel keine problematischen Schadstoffe erfasst.

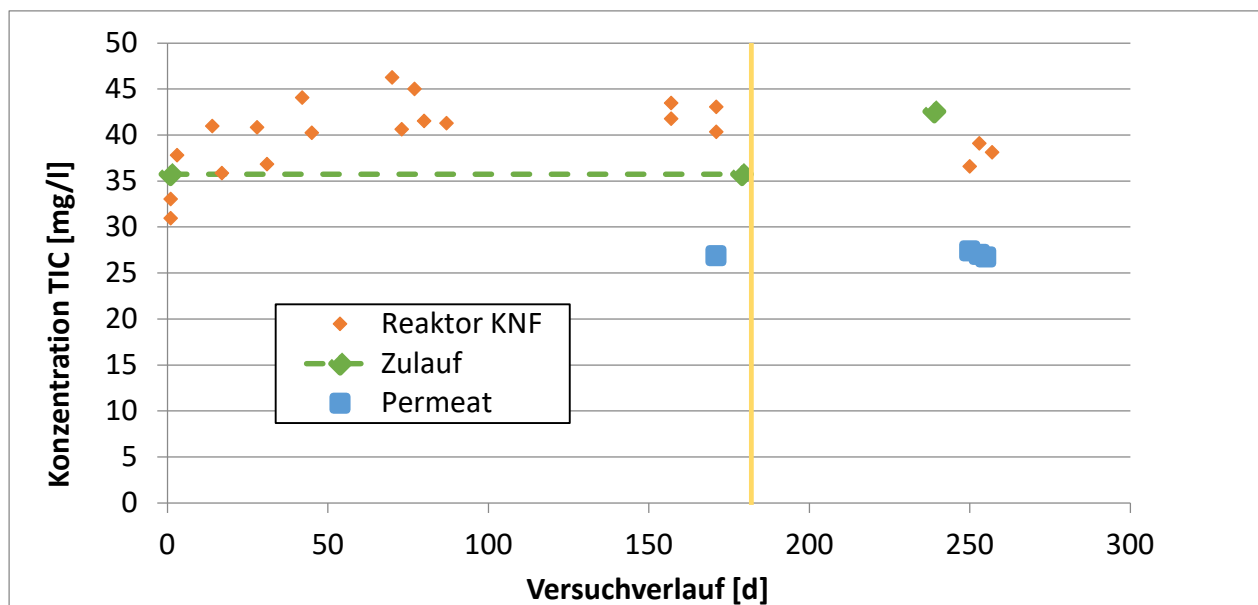


Abbildung 36: Verlauf TIC in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch den Corona-Lockdown

TN

Sowohl das Spiralwickelmodul (4,2 % Elimination), als auch das Membrankissen und die FBR (+25,5 % Zunahme) waren nicht in der Lage, den TN in signifikantem Maße zu eliminieren (siehe Kapitel 4.1.1, 4.2.2 und 4.3.1). Somit liegt der Eliminationswert dieses Parameters von ca. 34 % oberhalb der Erwartungen. In Abbildung 37 ist ersichtlich, dass in der Zeit vor dem Corona-Lockdown sowohl die TN-Werte im Reaktor als auch die Permeat-Werte unterhalb des Zulaufs liegen, was auf erhöhte Eliminationsraten im Reaktor hindeuten könnte. Folglich hätte der FBR in Kombination mit einer NF höhere Abbauraten als im alleinigen Betrieb. Nähere Untersuchungen (z. B. in Form von der Messung von Ammoniak und Nitrat) sind nötig, um diesen Zusammenhang näher zu untersuchen.

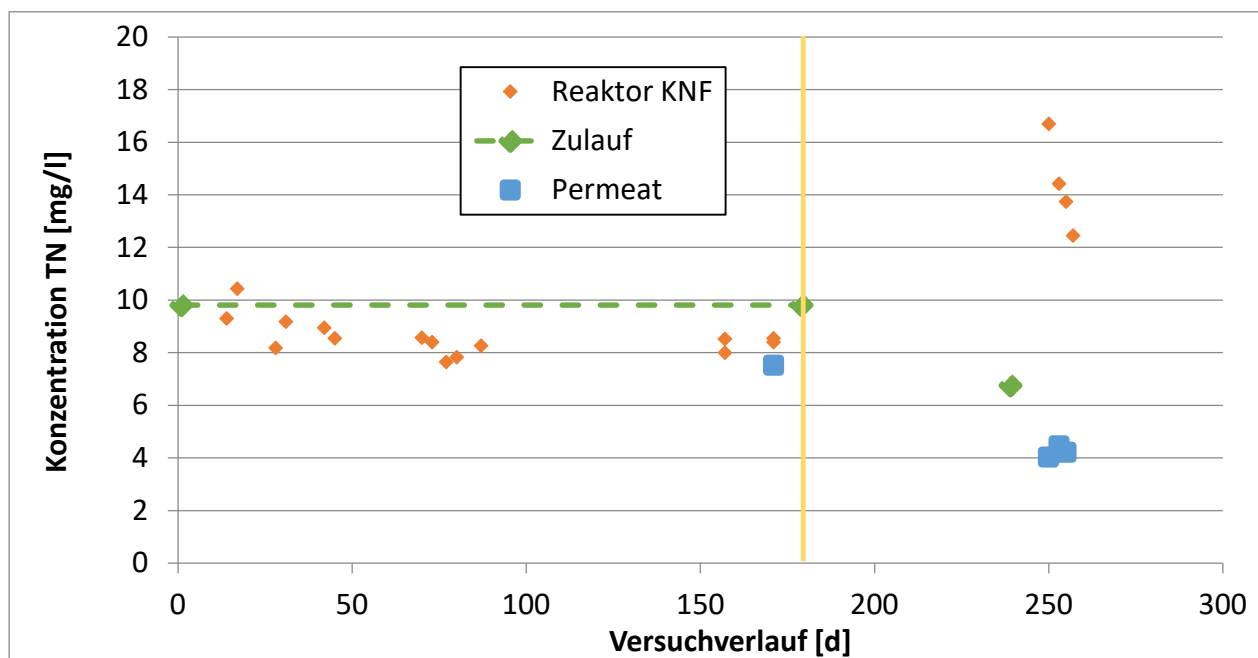


Abbildung 37: Verlauf TN in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch den Corona-Lockdown

Die Vergleichsliteraturwerte der TN-Elimination liegen oberhalb der Werte der KNF. In diesem Zusammenhang gilt zu berücksichtigen, dass es sich um den Versuchsanlagen-Zulauf bei den Literaturvergleichen um den Ablauf der Vorklärung handelt. Somit ist davon auszugehen, dass die Nitrifikation und Denitrifikation noch nicht stattgefunden haben, sodass von einer höheren Stickstoffkonzentration auszugehen ist und diese verfügbare Stickstoffmengen leichter zu eliminieren sind. So lag z. B. die TN-Konzentration vom Ablauf Vorklärung bei Chon et al. 2011 bei 26 mg/l während der Ablauf Nachklärung in diesen Versuchen bei einer Konzentration von 6 bis 9 mg/l lag.

4.3.2.4 pH-Wert

Durch die Membranfiltration mit der NF270 im Spiralwickelmodul war eine Zunahme des pH-Wertes von ca. 0,4 zu verzeichnen, während dieser Wert sich im FBR während der 14-tägigen Versuche um wenige Prozent verringerte (ca. – 0,4). In Anbetracht dessen, dass die Zunahme des pH-Wertes in der KNF in einem ähnlichen Bereich wie der Wert des durch das Spiralwickelmodul induzierten Wertes liegt, könnte die Membranfiltration der relevante Faktor in der KNF für diese Veränderung zu sein. In Abbildung 38 ist ersichtlich, dass sich die Tendenz der Änderung des pH-Wertes (Permeat bezogen auf Zulauf) vor und nach dem Corona-Lockdown verändert hat. Es wäre auch denkbar, dass es sich bei der Veränderung des pH-Wertes um wenige Prozentpunkten um übliche Schwankungen in biologischen Prozessen handelt und auch Messfehler nicht auszuschließen sind.

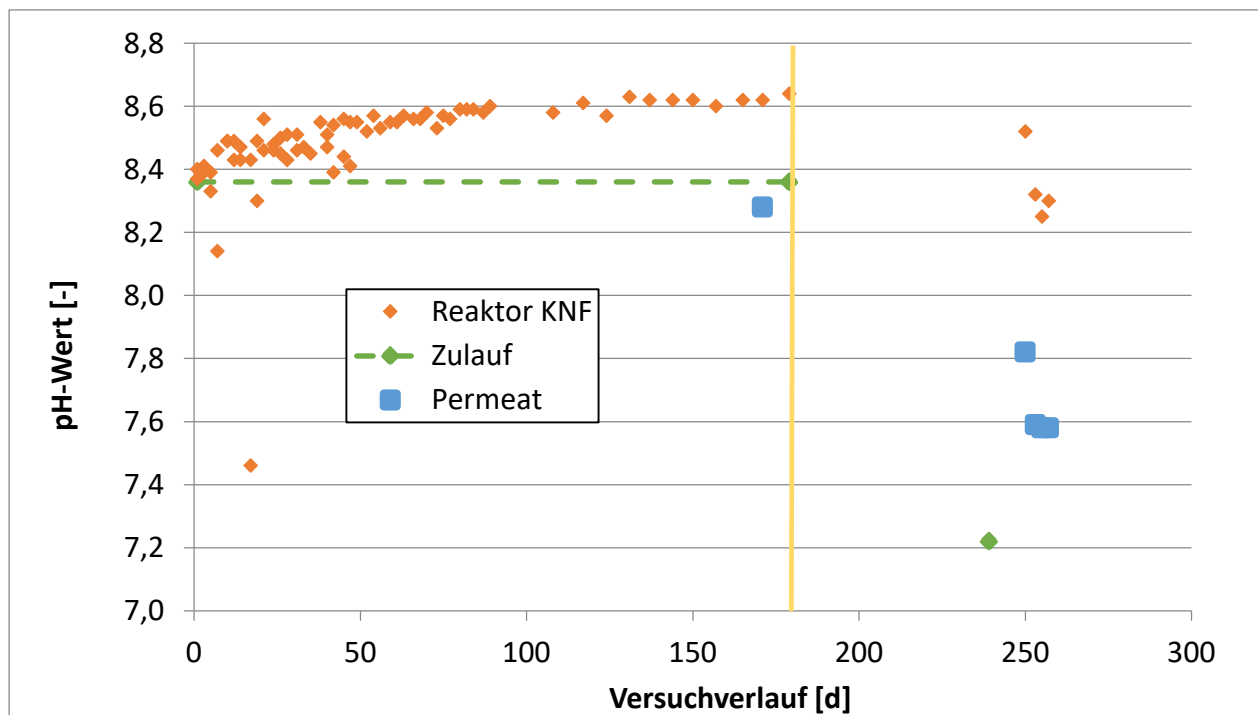


Abbildung 38: Verlauf pH-Wert in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF); gelbe Linie: Versuchspause durch den Corona-Lockdown

In der Vergleichsliteratur ist eine Abnahme des pH-Wertes zu verzeichnen, welches vermutlich u. A. auf die Stickstoffelimination durch nitrifizierende Bakterien in aeroben Milieus zurückzuführen ist, denen eine Reduktion des pH-Wertes zugeschrieben wird (Gerardi 2006). Wie in Kapitel 4.3.2.3 dargelegt, liegt die Menge des eliminierten Stickstoffes in den MBR deutlich höher als in der KNF, da der Zulauf in den MBR aus dem Ablauf Vorklärung besteht.

4.3.3 Elimination der Mikroschadstoffe

In der Tabelle 18 werden die Eliminationsraten verschiedener MSS im Vergleich mit Literaturwerten von Eliminationswerten der Kombination MBR und NF dargestellt. Da nach 87 Tagen Lagerung des KNF-Zulaufs drei der insgesamt sechs Substanzen nicht mehr nachweisbar waren, konnten lediglich die drei verbleibenden Substanzen näher untersucht werden (siehe Kapitel 4.3.3.4).

Tabelle 18: Ø Eliminationsraten der MSS [%] und Versuchsaufbau von Experimenten mit KNF (Durchschnittswerte von 11 Experimenten; jeder Wert mit Konfidenzintervall [95 %]) im Vergleich mit Kombination MBR mit NF

Quelle Aufbau Versuche/MSS	Eigene Ergebnisse [%]	Cartagena et al. 2013	Chon et al. 2011	Arola et al. 2017
Zulauf	Ablauf Nachklärung	Ablauf Vorklärung	Ablauf Vorklärung	Ablauf Vorklärung
Betriebsmodus	NF + FBR	MBR + NF	MBR + NF	MBR + NF
Verwendete Membran	<i>DOW FILMTEC</i> NF270	<i>DOW FILMTEC</i> NF90	<i>Woongjin Chemical</i> NE90	<i>DOW FILMTEC</i> NF90
MWCO [g/mol]	400 ¹⁰	200	210	200
Membranfläche	1,1 m ²	7,6 m ²	58 cm ²	-
TMP [bar]	2,5 - 3	5,5	4,1	5,4
Vorfiltration bzw. Membran MBR (Porengr.)	Kerzenfilter (10 µm)	<i>MicronetR</i> Porous Fibers Hohlfaser (0,4 µm)	<i>Cleanfil-S30</i> V Hohlfaser Mikro- filtration (0,1 µm)	MFP2 Mikrofiltration (0,2 µm)
Temperatur [°C]	18 - 21	20 ± 2	20 ± 2	9 - 17
Carbamazepin	57,0 ± 7,0	81,0 – 92,4	90,7	87,6
Diclofenac	>86,1 ± 10,7	87,5 – 98,1	97,6	97,4
Sulfamethoxazol	>81,4 ± 7,3		91,7	

¹⁰ Yusoff et al. 2017.

4.3.3.1 Carbamazepin

Zur Berechnung der Eliminationsrate von Carbamazepin in Tabelle 18 musste berücksichtigt werden, dass die Konzentration im Reaktor zu Versuchsbeginn mit 8,1 µg/l deutlich über der Konzentration im Zulauf lag (0,71 µg/l; siehe Abbildung 39). In dem Zeitraum bis Versuchstag 157 wurde die Versuchsanlage mit ca. 200 l Ablauf KA beschickt, sodass die Flüssigphase der KNF mehr als 25-mal ausgetauscht wurde. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Angleichung abgeschlossen ist, was die Konzentrationsverläufe in Abbildung 39 bestätigen. Zur Berechnung der Eliminationsrate von Carbamazepin konnten somit die Permeatwerte ab dem Tag 157 verwendet werden, wobei dann mit sieben Werten immer noch ausreichend Werte für eine valide Aussage zur Verfügung standen.

Anhand des Verlaufs der Carbamazepin-Konzentrationen in Abbildung 39 ist anzunehmen, dass die Substanz zu einem gewissen Anteil zurückgehalten wurde. Jedoch deutet der Verlauf vor Allem zu Versuchsende darauf hin, dass die Rückhaltequoten unterhalb von 90,6 % lagen, wie es mit Hilfe des Spiralwickelmoduls realisiert werden konnte (siehe Kapitel 4.1.2). Auch der im Vergleich relativ niedrige Eliminationsgrad der Substanz (siehe Tabelle 18) deutet daraufhin, dass das Membrankissen die Substanz nur zu einem relativ niedrigen Grad zurückhalten konnte (siehe Kapitel 4.3.1).

In Anbetracht dessen, dass mit der NF270 Abscheidegrade von Carbamazepin von 90,6 % erreicht werden konnten, erscheint dieser Membrantyp jedoch grundsätzlich geeignet, diese Substanz zurückzuhalten.

In der Vergleichsliteratur konnten höhere Eliminationsraten erzielt werden, was auf den niedrigeren MWCO der in diesen Versuchen verwendeten Membranen zurückgeführt werden kann (Molekulargewicht von Carbamazepin: 236,3 g/mol).

Vor Allem in Anbetracht dessen, dass kein biologischer Abbau dieser Substanz und dessen Metaboliten Carbamazepin-10,11-Epoxid induziert werden konnte (siehe Kapitel 4.2.3), besteht die Gefahr, dass es zu einer Anreicherung dieser Substanz im FBR bzw. im KNF kommen könnte. Vor diesem Hintergrund wäre es bei einer längeren Versuchsdauer möglich, dass das Permeat einen ähnlich hohen Wert wie der Zulauf erreichen könnte, was zu schlechten oder sogar negativen Eliminationsraten führen könnte. Eine Konzentratsbehandlung, z. B. in Form von einer Ozonung im Teilstrom (siehe Kapitel 3.1), könnte die Konzentration von schlecht biologisch abbaubaren Substanzen dann teilweise reduzieren und hohe Eliminationsraten im Gesamtmodell ermöglichen.

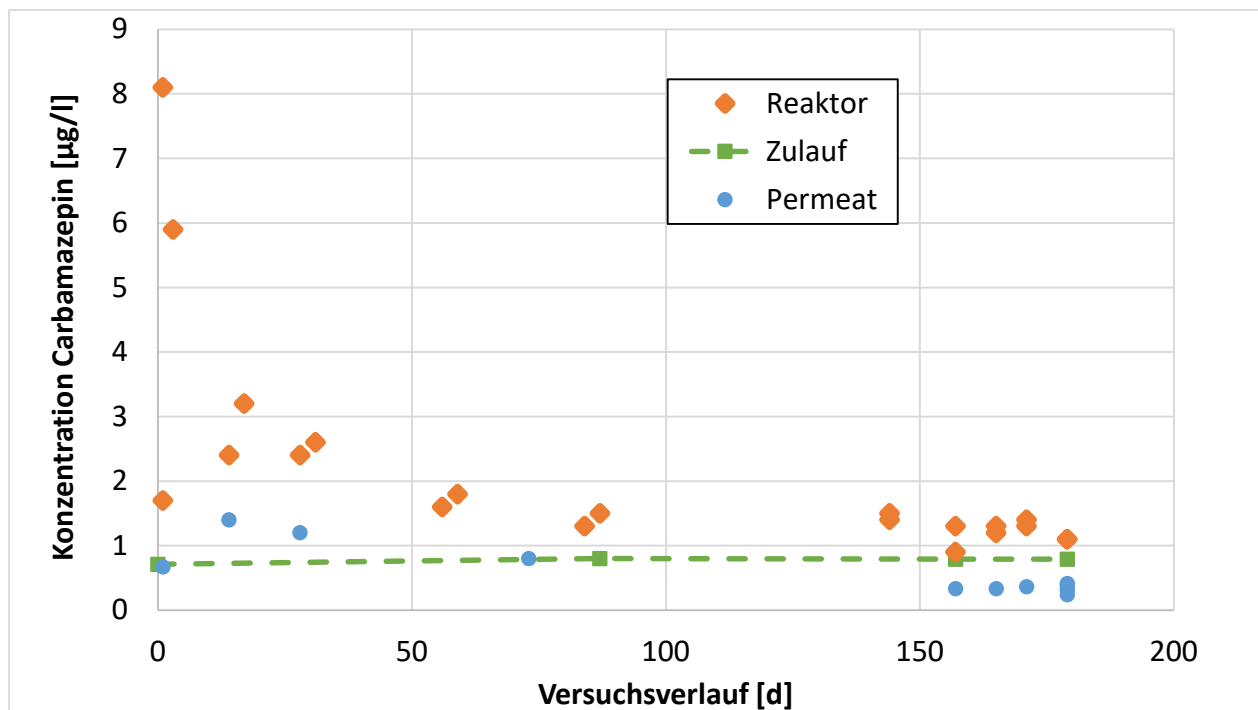


Abbildung 39: Verlauf Konzentration Carbamazepin in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)

4.3.3.2 Diclofenac

Sowohl in der Tabelle 18 als auch in der Abbildung 40 ist ersichtlich, dass hohe Eliminationsraten dieses MSS erzielt wurden. Obwohl in den FBR-Versuchen nur relativ niedrige biologische Abbauraten erzielt werden konnten (53,1 %; siehe Kapitel 4.2.3), wurden in der KNF-Anlage mithilfe der als Barriere fungierenden NF hohe Eliminationsraten erzielt.

Bezüglich der in Tabelle 18 angegebenen Literaturvergleiche gilt festzustellen, dass die Eliminations-Vergleichswerte eher höher ausfallen. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die in der Vergleichsliteratur verwendeten NF einen niedrigeren MWCO aufweisen, sodass vor Allem kleinere MSS von diesen Membranen besser zurückgehalten werden (Molekulargewicht Diclofenac: 296,1 g/mol).

Wie in der Abbildung 40 zu erkennen ist, lag die Konzentration von Diclofenac im Reaktor nach der Startphase größtenteils unterhalb der Zulauf-Konzentration. In Anbetracht dessen, dass von einer Aufkonzentration der Substanz auszugehen ist, scheint ein stetiger biologischer Abbau vorstatten zu gehen, was in Kapitel 4.2.3 bestätigt wurde.

In der Abbildung 40 ist ersichtlich, dass die Permeatwerte zu Versuchsende in einem niedrigeren Bereich lagen. Gleichzeitig hat auch die Zulaufkonzentration abgenommen, sodass diesbezüglich ein Zusammenhang existieren könnte

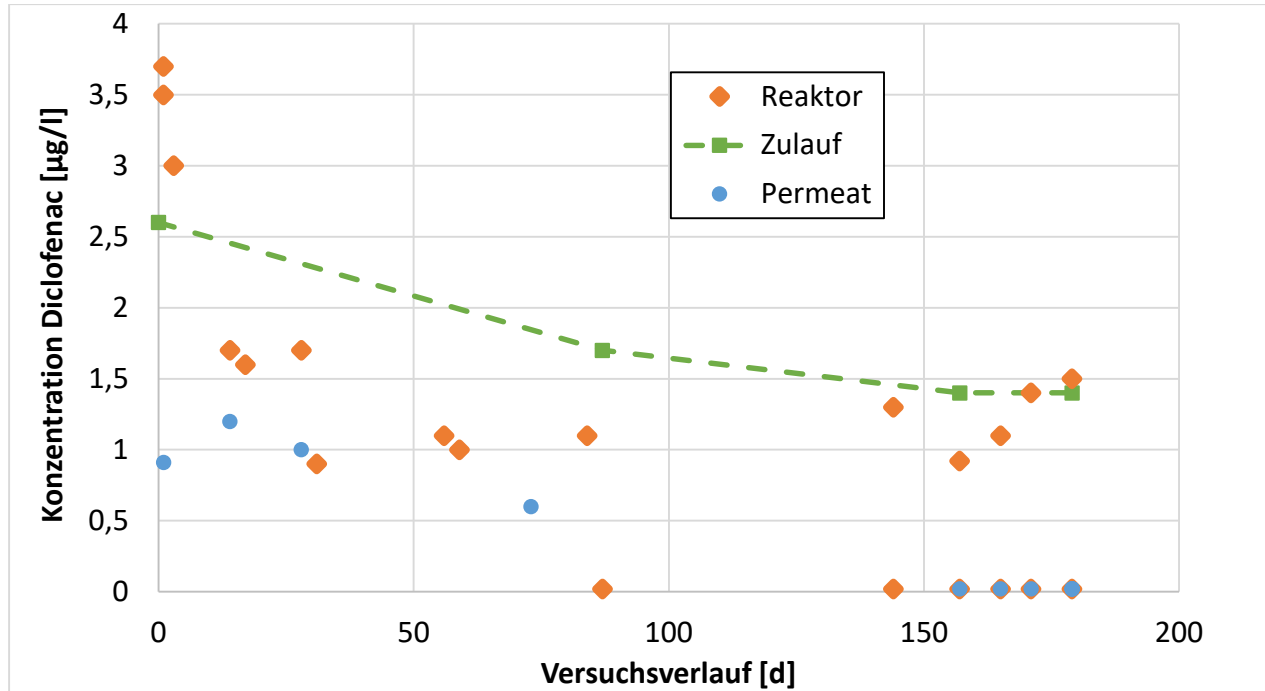


Abbildung 40: Verlauf Konzentration Diclofenac in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)

4.3.3.3 Sulfamethoxazol

Sulfamethoxazol konnte im FBR nur niedrige biologische Abbauraten erzielen (21,6 %). Anhand der Versuchsergebnisse der KNF ist jedoch ersichtlich, dass das Gesamtkonzept mithilfe der als Barriere fungierenden NF in der Lage ist, auch schlecht abbaubare Substanzen zu > 80 % zu eliminieren.

Auch bei Sulfamethoxazol kann beobachtet werden, dass in der Vergleichsliteratur höhere Eliminationsraten erzielt werden konnten. Auch hier gilt zu beachten, dass der von Chon et al. 2011 verwendeten Membran (NE 90) ein niedriger MWCO zugeschrieben wird, sodass das relativ kleine Molekül Sulfamethoxazol (253,3 g/mol) von dieser Membran besser abgeschieden werden kann. Bei den Vorversuchen konnte Sulfamethoxazol im Feed des Membrankissenmoduls nicht nachgewiesen werden, wobei die Substanz mit Abscheidegraden von > 96,0 % durch das Spiralwickelmodul sehr gut abgetrennt werden konnte (siehe Kapitel 4.1.2).

Bezüglich Sulfamethoxazol ist eine Konzentrationsabnahme des Reaktorinhaltes am Ende der Versuchslaufzeit zu erkennen (siehe Abbildung 41), was auf eine Verbesserung der biologischen Abbaupformance im Reaktor schließen lässt, wie sie ähnlich bei SAK₂₇₀ und dem TOC-Parameter zu erkennen war (siehe Kapitel 4.3.2). Gleichzeitig kann jedoch beobachtet werden, dass im Permeat zu Versuchsende auch Sulfamethoxazol auffindbar war, sodass auch die Durchlässigkeit der Membran für niedrigere Werte im Reaktor verantwortlich sein könnte. Generell liegen die Permeatabweichungen während der Versuchslaufzeit mit lediglich ca. 0,2 µg/l in einem kleinen Bereich, sodass dieser Wert als einigermaßen konstant angesehen werden kann.

Die Konzentration der Substanz im Zulauf steigt während der ersten 87 Versuchstagen leicht an (siehe Abbildung 41), was einen unerwarteten Verlauf darstellt. Bei sehr niedrigen Abweichungen von lediglich 0,6 µg/l scheint ein Messfehler eine mögliche Option zu sein.

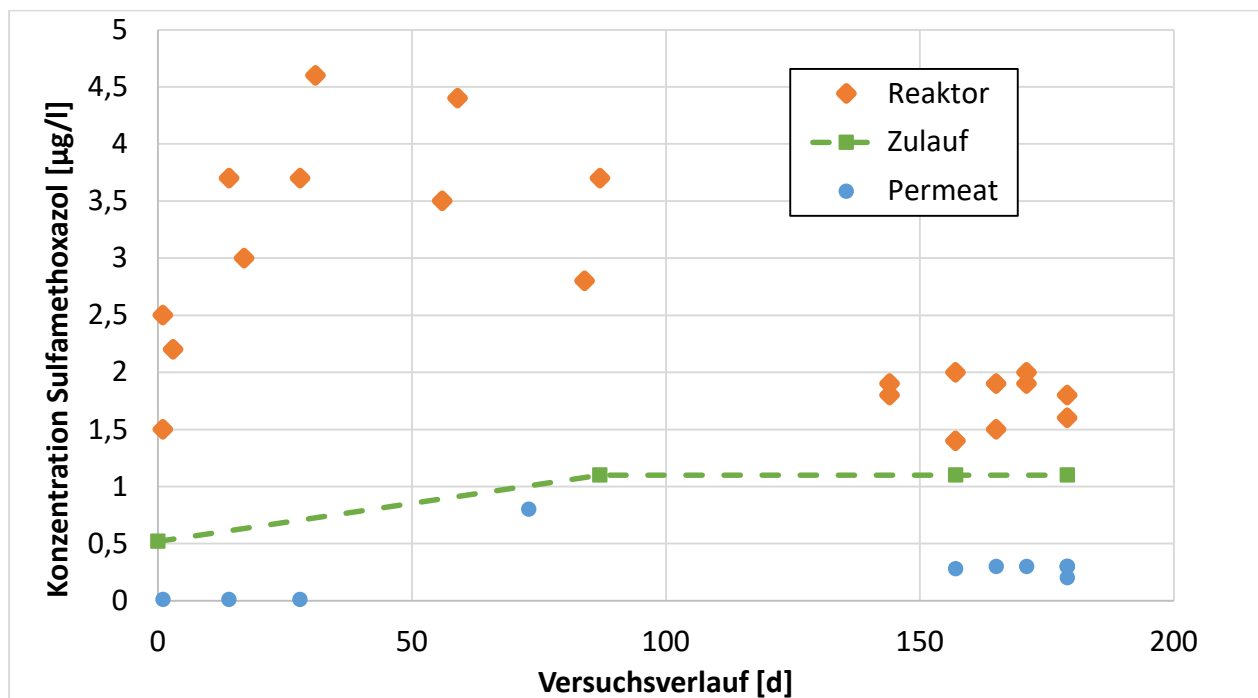


Abbildung 41: Verlauf Sulfamethoxazol in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)

4.3.3.4 Gabapentin, Iomeprol und Metoprolol

In Abbildung 32 ist zu erkennen, dass die Substanzen Gabapentin, Iomeprol und Metoprolol nach 87 Tagen Lagerung im IBC in einer lichtoffenen Versuchshalle bereits nicht mehr nachweisbar waren. Auch im Reaktor der KNF konnten die drei Substanzen ab Versuchstag drei nicht oder nur in vernachlässigbar kleinen Mengen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 51 bis Abbildung 53 im Anhang). Im Permeat konnten lediglich Gabapentin und Metoprolol mit Konzentrationen von $< 1 \mu\text{g/l}$ am ersten Versuchstag nachgewiesen werden, wobei danach keine der Substanzen im Permeat auffindbar waren. Die genannten Zusammenhänge führen dazu, dass obwohl die drei genannten Substanzen im Zulauf zu Versuchsbeginn nachweisbar waren, keine validen Eliminationsraten bestimmt werden konnten. Jedoch deuten die Ergebnisse dieses Kapitels sowie von Kapitel 4.1 und 4.2 auf tendenziell hohe Eliminationsraten dieser Substanzen hin.

5 Schlussbetrachtung

5.1 Fazit

Nanofiltration (NF)

Die NF hat ihre Wirksamkeit als Barriere für MSS mit einer durchschnittlichen Abscheidungsrate von mehr als 93 % unter Beweis gestellt. Die Werte lagen im Vergleich mit den Literaturwerten in einem ähnlichen Bereich. Durch eine Zunahme der MSS-Konzentration im Retentat konnte auch im Permeat eine gesteigerte Konzentration nachgewiesen werden. Jedoch war die Steigerung im Permeat im Vergleich zu der im Retentat sehr niedrig, was darauf hindeutet, dass die NF270 auch bei signifikanten Feed-Konzentrationen in der Lage ist, MSS in hohem Maße zurückzuhalten. So konnten auch bei hohen Feed-Konzentrationen (Faktor der Aufkonzentration bis zu 96) Abscheidegrade von mindestens 85 % für jeden einzelnen MSS erzielt werden. Erwartungsgemäß wurden größere Moleküle durch die NF besser zurückgehalten als kleinere. Auch die Annahme bezüglich der Ladung wurde bestätigt: Negativ geladene MSS wurden von der negativ geladenen NF 270 besser zurückgehalten als positiv oder neutral geladenes MSS.

Auch der photometrische Parameter SAK_{270} konnte durch die NF270 zu > 99 % eliminiert werden, was auf einen hohen Rückhalt von hier nicht detektierten MSS und deren Metaboliten hindeutet. Ein Zusammenhang zwischen dem photometrischen Parameter SAK_{270} und der Summe an aufkonzentrierten MSS konnte nachgewiesen werden.

Die Permeabilität lag mit durchschnittlich $9,8 \frac{l}{h \cdot m^2 \cdot bar}$ in einem mit Literaturwerten vergleichbaren Bereich. Das Fouling der NF hat zu einer Reduktion des Permeatstroms geführt, wobei die MSS weiterhin in hohem Maße zurückgehalten wurden.

Festbettreaktoren (FBR)

Parallel zu den NF-Versuchen wurden Untersuchungen zum biologischen Abbau der MSS in den FBR durchgeführt (unter Verwendung des NF-Retentats als Zulauf). Die Versuchsergebnisse zeigen, dass in den Reaktoren ein signifikanter biologischer Abbau verschiedener MSS stattgefunden hat. Sechs der acht nachgewiesenen MSS wiesen eine durchschnittliche Abbaurate von mehr als 78 % auf. Im Allgemeinen konnte auch festgestellt werden, dass die MSS-Konzentration in den Reaktoren deutlich unterhalb der Zulauf-Konzentration lag, wobei die Reaktorinhalte während der Versuchslaufzeit mehrfach ausgetauscht wurden. Generell lagen die MSS-Abbauraten im Reaktor 1 (Festbett: Polyethylen-Träger) mit durchschnittlich 60 % oberhalb der von Reaktor 2 mit 49 % (Festbett: Blähton). Erste Untersuchungen zu dem Einfluss von Licht auf die Abbauraten und der Adsorption von MSS an Schlamm und Festbett deuten darauf hin,

dass diese beiden Faktoren keine signifikanten Rollen spielen, was eine Verifizierung des biologischen Abbaus der Substanzen darstellen kann. Metabolitenbildung wurde (bis auf einen Metaboliten von Carbamazepin) bislang nicht untersucht. Das Antibiotikum Sulfamethoxazol wurde in geringerem Maße (22 %) abgebaut, während das Antiepileptikum Carbamazepin sogar negative Abbauraten aufwies. Das schlechte Abbaupotential dieser beiden Substanzen wird durch Literaturwerte bestätigt.

Bei den wasserchemischen Parametern konnte während der 14-tägigen Versuche in den FBR (bis auf den TIC- und den TN-Wert) nur relativ wenig Veränderung festgestellt werden. Dies kann vermutlich u. A. darauf zurückgeführt werden, dass es sich beim Zulauf um einen aufkonzentrierten Kläranlagen-Ablauf handelt, wobei bereits in Kläranlagen (KA) hohe Anteile der leicht abzubauenden Substanzen eliminiert wurden. Während der 14-tägigen Versuche war eine Zunahme des TN-Wertes zu verzeichnen, was nicht den Erwartungen entsprach. Es wurden verschiedene Vermutungen wie z. B. die Anreicherung von schlecht abbaubaren Stickstoffverbindungen aufgestellt. Die ausgebliebene Messung von Ammonium und Nitrat erschwerte eine valide Aussage. Während der Versuchslaufzeit wurden die Reaktorbelastungen erhöht, wobei auch zum Versuchsende kaum Änderungen der wasserchemischen Parameter und der Eliminationsgrade der MSS zu erkennen waren. Dies deutet u. A. daraufhin, dass die Reaktoren trotz einer Belastungssteigerung nicht ausgelastet waren.

Bei dem Vergleich mit den MSS-Eliminationsraten in konventionellen KA konnten die FBR bessere Abbauraten erzielen. Dies kann auch u. A. auf die höhere Aufenthaltszeit in den FBR zurückgeführt werden. Bezüglich der wasserchemischen Parameter wurden in den KA höhere Eliminationsraten als in den FBR erreicht. In diesem Zusammenhang gilt zu berücksichtigen, dass die leicht abbaubaren Substanzen tendenziell in den KA eliminiert werden, während im NF-Retentat (also dem FBR-Zulauf) vorwiegend schwer abzubauende Substanzen vorhanden sind.

Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)

In Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass mit dem in der KNF verwendeten Membrankissen sowohl verschiedene wasserchemische Parameter als auch MSS niedrigere Rückhaltequoten im Vergleich zu dem Spiralwickelmodul erzielt wurden, obwohl in beiden Versuchsaufbauten die NF270 verwendet wurde. Jedoch gilt hier zu berücksichtigen, dass es sich lediglich um Vorversuche handelte, sodass weitere Untersuchungen notwendig sind, um diesen Zusammenhang zu validieren und wenn möglich das Membrankissen zu optimieren.

Bei dem wasserchemischen Parameter SAK_{270} konnten Eliminationsraten von durchschnittlich 89 % erzielt werden. In Anbetracht dessen, dass vierte Reinigungsstufen u. A. von Schweizer Behörden einen Eliminationswert von $> 80 \%$ liefern müssen (siehe Kapitel 3.5.1), deuten die

ersten Versuchsergebnisse dieser Anlage auf ein hohes Potential der KNF hin. Auch die TOC-Eliminationsrate lag mit einem Wert von 93 % in einem sehr hohen Bereich.

Bezüglich der MSS-Elimination konnten lediglich drei Substanzen untersucht werden, da im IBC-Container durch die 87-tägige Lagerung in der lichtoffenen und ungekühlten Versuchshalle bereits drei Substanzen nicht mehr nachweisbar waren.

Carbamazepin konnte mit durchschnittlich 57 % nur zu einem unzureichenden Grad eliminiert werden, was sich durch folgende Zusammenhänge erklären lässt:

- Bereits in den FBR-Versuchen konnte die schlechte bis nicht vorhandene biologische Abbaubarkeit belegt werden.
- Das in der KNF verwendete Membrankissen konnte in den Vorversuchen Carbamazepin im Vergleich mit dem Spiralwickelmodul zu einem niedrigeren Grad zurückhalten.
- Die Konzentration im Reaktor war zu Beginn mehr als zehn Mal so hoch wie im Zulauf, sodass in den ersten Versuchswochen zunächst eine Konzentrationsangleichung stattfand und erst Ergebnisse ab Versuchstag 157 für die Auswertung verwendbar waren.

Bei den Substanzen Diclofenac und Sulfamethoxazol konnten jeweils Eliminationsraten von > 80 % realisiert werden, obwohl die biologischen Abbauraten in den FBR mit 53 und 22 % in einem deutlich niedrigeren Bereich lagen. Folglich lässt sich feststellen, dass das Gesamtkonzept KNF mithilfe der als Barriere fungierenden NF in der Lage ist, auch schlecht abbaubare Substanzen zu > 80 % zu eliminieren.

Die Literaturvergleichswerte (Membranbioreaktor mit nachgeschalteter NF) der MSS-Elimination liegen in einem durchschnittlich höheren Bereich. Auch bezüglich der wasserchemischen Parameter werden bessere Eliminationsleistungen erzielt. In diesem Zusammenhang muss berücksichtigt werden, dass bei den Vergleichswerten dichtere Membranen mit einem niedrigeren MWCO (Molecular Weight Cut-Off) verwendet wurden. Zudem wurde bei den Vergleichswerten der Ablauf Vorklärung als Anlagenzulauf verwendet, in dem sich im Vergleich zum KA-Ablauf größere Anteile von leicht zu eliminierenden Substanzen befinden.

5.2 Ausblick

Sowohl die Vorversuche (NF und FBR) als auch der Betrieb der Kombinationsanlage (KNF) deuten darauf hin, dass das Gesamtkonzept viel Potential aufweist, ein neuartiges Kläranlagenkonzept darzustellen. Auch bezüglich den bislang nicht oder nur schlecht abbaubaren Substanzen (Carbamazepin und Sulfamethoxazol) wurde festgestellt, dass die NF dennoch eine Barriere für diese Stoffe darstellen kann. Durch Adsorption an den Schlamm oder eine Konzentratbehandlung

(siehe Kapitel 3.1) könnte das Gesamtkonzept diese unzureichend abgebauten Substanzen somit umfassend eliminieren.

Bislang wurde als Zulauf der Anlage Kläranlagenablauf verwendet während, das langfristige Ziel sein sollte, den Ablauf der Vorklärung zu verwenden. In diesem Zuge könnte dann auch untersucht werden, in wie weit eine erhöhte Kohlenstoffextraktion im Zuge einer erhöhten Bereitstellung von Energie (Konzept *Powerstep*; siehe Kapitel 3.1) Einfluss auf die biologischen Abbauvorgänge im FBR hätte. Generell stellt sich zudem noch die energetische und finanzielle Fragestellung bezüglich des Betriebs des Gesamtkonzepts (KNF), die noch nicht untersucht wurde. Einzelne noch offene Fragen bzw. noch potentiell durchzuführende Versuche werden in stichpunktartiger Form im Anhang A.1.2 aufgeführt.

Bislang handelt es sich bei der Bewertung des Konzepts um erste Laborversuche, die lediglich einen ersten Schritt eines langen Weges zu der Konzept-Überprüfung und das potentielle Umsetzen in einer Pilotanlage darstellen. Auch die Frage, ob die Kombination eines Membranbioreaktors (MBR) mit einer nachgeschalteten NF nicht ein gleichwertiges oder evtl. sogar wirksameres Verfahren darstellt, ist noch nicht geklärt.

Des Weiteren wird in Zukunft in jedem Fall Bedarf existieren, konventionelle KA um eine vierte Reinigungsstufe zu erweitern. Eine NF an den Ablauf der Nachklärung anzubinden und das Retentat in die biologische Stufe zurückzuführen könnte eine gute Erweiterung für konventionelle KA darstellen. Eine Aufkonzentrierung von schlecht zu eliminierenden MSS könnte somit ermöglicht werden und durch biologischen Abbau und Schlammadsorption eliminiert werden.

Die oben aufgeführten Aspekte sollen den Blick für potentielle Alternativkonzepte offenhalten. Die vielen ungeklärten Fragen und Alternativkonzepte sollen jedoch die positive Bilanz der Versuchsergebnisse nicht mindern, welche das Potential des Konzeptes unterstreicht. Die Kombination eines FBR mit einer NF stellt generell ein neuartiges Verfahren dar, welches bislang in der Literatur nicht auffindbar war und somit die Forschung rechtfertigt. Die ersten Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Konzept in der Lage ist, unterschiedliche MSS wie Antiepileptika, Röntgenkontrastmitteln, Antibiotika, Mikroplastik und pathogenen Keimen umfassend zu eliminieren.

A.1 Literaturverzeichnis

Abegglen, C.; Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. In: *BAFU*.

Abendblatt, Hamburger (2018): Multiresistente Keime auch in Elbe und Alster nachgewiesen.

Online verfügbar unter

<https://www.abendblatt.de/hamburg/article214690219/Multiresistente-Keime-auch-in-Elbe-und-Alster-nachgewiesen.html>, zuletzt geprüft am 26.06.2018.

Al-Ahmad, A.; Daschner, F. D.; Kümmerer, K. (1999): Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Waste Water Bacteria. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 37 (2), S. 158–163. DOI: 10.1007/s002449900501.

Al-Zoubi, Habis; Omar, Waid (2009): Rejection of salt mixtures from high saline by nanofiltration membranes. In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 26, S. 799–805.

Anders, G. (2016): Betriebserfahrungen beim Einsatz von PAK und Tuchfiltration auf der Kläranlage Lahr. Arzneimittel und Mikroschadstoffe in Gewässern. Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Düsseldorf, 2016.

Ardrey, Robert E. (2003): Liquid Chromatography – Mass Spectrometry: An Introduction: Wiley.

Arola, Kimmo (2020): Enhanced micropollutant removal and nutrient recovery in municipal wastewater.

Arola, Kimmo; Hatakka, Henry; Mänttari, Mika; Kallioinen, Mari (2017): Novel process concept alternatives for improved removal of micropollutants in wastewater treatment. In: *Separation and Purification Technology* 186, S. 333–341. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.019.

Aukema, Kelly G.; Escalante, Diego E.; Maltby, Meghan M.; Bera, Asim K.; Aksan, Alptekin; Wackett, Lawrence P. (2017): In Silico Identification of Bioremediation Potential: Carbamazepine and Other Recalcitrant Personal Care Products. In: *Environmental science & technology* 51 (2), S. 880–888. DOI: 10.1021/acs.est.6b04345.

Azaïs, Antonin; Mendret, Julie; Gassara, Sana; Petit, Eddy; Deratani, André; Brosillon, Stephan (2014): Nanofiltration for wastewater reuse: Counteractive effects of fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds. In: *Separation and Purification Technology* 133, S. 313–327. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.07.007.

Baker, Richard William (2012): Membrane technology and applications. 3. ed. Chichester, UK: Wiley.

Barbosa, Marta O.; Moreira, Nuno F. F.; Ribeiro, Ana R.; Pereira, Manuel F. R.; Silva, Adrián M. T. (2016): Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. In: *Water research* 94, S. 257–279. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.047.

Barjenbruch, Matthias; Geyer, Pamela (2015): Kosten der weitergehenden Abwasserreinigung bei kommunalen Kläranlagen. In: *Immobilien-und Bauwirtschaft aktuell-Entwicklungen und Tendenzen*: Springer, S. 171–185.

Bartnik, P.; Metzner, K. (2014): Machbarkeitsstudie zur Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Grundsteinheim. Hg. v. Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/Machbarkeitsstudie_Grundsteinheim_445_cd.pdf, zuletzt geprüft am 24.09.2017.

Besha, Abreham Tesfaye; Gebreyohannes, Abaynesh Yihdego; Tufa, Ramato Ashu; Bekele, Dawit Nega; Curcio, Efrem; Giorno, Lidietta (2017): Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (3), S. 2395–2414. DOI: 10.1016/j.jece.2017.04.027.

Bever, Jürgen (Hg.) (2002): Weitergehende Abwasserreinigung. 4. Aufl. München: Oldenbourg Industrieverl.

BMWI (2019): Der Strompreis. BMWI. Online verfügbar unter <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Energie/strompreise-bestandteile.html>, zuletzt aktualisiert am 09.04.2020, zuletzt geprüft am 09.04.2020.

Böge, A. (2006): Technische Mechanik. Seite 394. Wiesbaden: Vieweg.

Bunani, Samuel; Yörükoğlu, Eren; Sert, Gökhan; Yüksel, Ümran; Yüksel, Mithat; Kabay, Nalan (2013): Application of nanofiltration for reuse of municipal wastewater and quality analysis of product water. In: *Desalination* 315, S. 33–36. DOI: 10.1016/j.desal.2012.11.015.

Bundesamt für Umwelt (2016): Erläuternder Bericht zur Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen. In: *Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK*, zuletzt geprüft am 10.03.2020.

Büning, Bastian; Rechtenbach, Dorothea; Behrendt, Joachim; Otterpohl, Ralf (2020): Removal of Emerging Micropollutants from Wastewater by Nanofiltration and Biofilm Reactor (MicroStop). In: *Environ Prog Sustainable Energy*. DOI: 10.1002/ep.13587.

- Camacho-Muñoz, D.; Martín, J.; Santos, J. L.; Aparicio, I.; Alonso, E. (2012): Effectiveness of Conventional and Low-Cost Wastewater Treatments in the Removal of Pharmaceutically Active Compounds. In: *Water Air Soil Pollut* 223 (5), S. 2611–2621. DOI: 10.1007/s11270-011-1053-9.
- Cartagena, Pablo; El Kaddouri, Marouane; Cases, Vicente; Trapote, Arturo; Prats, Daniel (2013): Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment. In: *Separation and Purification Technology* 110, S. 132–143. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.03.024.
- Casas, Mònica Escolà; Chhetri, Ravi Kumar; Ooi, Gordon; Hansen, Kamilla M. S.; Litty, Klaus; Christensson, Magnus et al. (2015): Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). In: *Water research* 83, S. 293–302. DOI: 10.1016/j.watres.2015.06.042.
- Cherchi, Carla; Onnis-Hayden, Annalisa; El-Shawabkeh, Ibrahim; Gu, April Z. (2009): Implication of using different carbon sources for denitrification in wastewater treatments. In: *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation* 81 (8), S. 788–799. DOI: 10.2175/106143009x12465435982610.
- Chon, Kangmin; Cho, Jaeweon; Shon, Ho Kyong (2013): Fouling characteristics of a membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for municipal wastewater reclamation. In: *Bioresource technology* 130, S. 239–247. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.12.007.
- Chon, Kangmin; Sarp, Sarper; Lee, Sungyun; Lee, Jong-Hoon; Lopez-Ramirez, J. A.; Cho, Jaeweon (2011): Evaluation of a membrane bioreactor and nanofiltration for municipal wastewater reclamation: Trace contaminant control and fouling mitigation. In: *Desalination* 272 (1-3), S. 128–134. DOI: 10.1016/j.desal.2011.01.002.
- Chu, Libing; Wang, Jianlong (2011): Nitrogen removal using biodegradable polymers as carbon source and biofilm carriers in a moving bed biofilm reactor. In: *Chemical Engineering Journal* 170 (1), S. 220–225. DOI: 10.1016/j.cej.2011.03.058.
- Clara, M.; Strenn, B.; Kreuzinger, N. (2004): Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. In: *Water research* 38 (4), S. 947–954. DOI: 10.1016/j.watres.2003.10.058.
- Dang, H.; Price, W.; Nghiem, L. (2014): The effects of feed solution temperature on pore size and trace organic contaminant rejection by the nanofiltration membrane NF270. In: *Separation and Purification Technology* 125, S. 43–51. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.12.043.

Dietrich, Günter (2017): Hartinger Handbuch Abwasser- und Recyclingtechnik. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.

DIN EN ISO 7887: DIN EN ISO 7887:2012-04, Wasserbeschaffenheit_- Untersuchung und Bestimmung der Färbung (ISO_7887:2011); Deutsche Fassung EN_ISO_7887:2011.

Dolar, Davor; Racar, Marko; Košutić, Krešimir (2019): Municipal wastewater reclamation and water reuse for irrigation by membrane processes. In: *Chemical and biochemical engineering quarterly* 33 (3), S. 417–425.

Drews, G. (2015): Bakterien - ihre Entdeckung und Bedeutung für Natur und Mensch. 2., überarb. und aktualisierte Aufl. Berlin: Springer Spektrum. Online verfügbar unter http://ebooks.ciando.com/book/index.cfm/bok_id/1868352.

Duduković, Milorad P.; Larachi, Faical; Mills, Patrick L. (2002): Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends. In: *Catalysis Reviews* 44 (1), S. 123–246. DOI: 10.1081/CR-120001460.

DUPONT (2020): FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual. FormNo.45-D01504-en. Online verfügbar unter <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/45-D01504-en.pdf>, zuletzt geprüft am 16.07.2020.

Ebert, I.; Conradi, S.; Hein, A.; Amato, R. (2014): Arzneimittel in der Umwelt–vermeiden, reduzieren, überwachen. In: *Fachgebiet IV* 2, S. 10. Online verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/01.08.2014_hintergrundpapier_arzneimittel_final_.pdf, zuletzt geprüft am 06.07.2018.

Falås, P.; Longrée, P.; La Cour Jansen, J.; Siegrist, H.; Hollender, J.; Joss, A. (2013): Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process. In: *Water research* 47 (13), S. 4498–4506. DOI: 10.1016/j.watres.2013.05.010.

Fane, Anthony G.; Wang, Rong; Hu, Matthew X. (2015): Synthetische Membranen für die Wasseraufbereitung: aktueller Stand und Perspektiven. In: *Angew. Chem.* 127 (11), S. 3427–3447. DOI: 10.1002/ange.201409783.

Fedorova, Ganna; Ben Ari, Julius; Tadmor, Galit; Paltiel, Ora; Chefetz, Benny (2016): Environmental exposure to pharmaceuticals: A new technique for trace analysis of carbamazepine and its metabolites in human urine. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 213, S. 308–313. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.02.027.

Ferrer, I.; Thurmann, M. (2003): Liquid chromatography/time-of-flight/mass spectrometry (LC/TOF/MS) for the analysis of emerging contaminants. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22 (10), S. 750–756. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01013-6.

Förstner, Ulrich (2008): Umweltschutztechnik. 7., vollst. bearb. und aktualisierte Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer (VDI-Buch).

Förtsch, Gabi; Meinholz, Heinz (2014): Handbuch Betrieblicher Gewässerschutz. Wiesbaden: Springer Spektrum (SpringerLink). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10793423>.

Fuchs, Georg; Schlegel, Hans Günter; Eitinger, Thomas (2007): Allgemeine Mikrobiologie. 53 Tabellen. 8., vollst. überarb. und erw. Aufl. Stuttgart: Thieme.

Garcia-Ivars, Jorge; Martella, Lucia; Massella, Manuele; Carbonell-Alcaina, Carlos; Alcaina-Miranda, Maria-Isabel; Iborra-Clar, Maria-Isabel (2017): Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. In: *Water research* 125, S. 360–373. DOI: 10.1016/j.watres.2017.08.070.

Ge, S.; Feng, L.; Zhang, L.; Xu, Q.; Yang, Y.; Wang, Z.; Kim, K. (2017): Rejection rate and mechanisms of drugs in drinking water by nanofiltration technology. In: *Environmental Engineering Research* 22 (3), S. 329–338. DOI: 10.4491/eer.2016.157.

Geradi, Michael (2006): Wastewater Microorganisms. In: Michael H. Gerardi (Hg.): Wastewater bacteria. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience (Wastewater microbiology series), S. 1–10.

Gerardi, Michael H. (Hg.) (2006): Wastewater bacteria. ebrary, Inc. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience (Wastewater microbiology series).

Girijan, Sudeeptha; Kumar, Mathava (2020): Microbial Degradation of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Wastewater. In: Maulin P. Shah (Hg.): Microbial Bioremediation & Biodegradation. Singapore: Springer Singapore, S. 173–201.

Götz, C.; Hollender, J.; Kase, R. (2011): Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. In: *Tech. rept. Studie im Auftrag des BAFU Eawag, Dübendorf*, zuletzt geprüft am 15.09.2017.

Gruber, Günter (1999): Der biologisch abbaubare Kohlenstoffgehalt in der Abwassertechnik. BTOC und BDOC als Alternative zum BSB. Zugl.: Graz, Techn. Univ., Diss., 1999. Graz: Inst. für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau (Schriftenreihe zur Wasserwirtschaft, 33). Online verfügbar unter https://www.tugraz.at/fileadmin/user_upload/Institute/SWW/4_Unterseite_Forschung/4_Dissertationen/Band-033_DISS-Gruber.pdf, zuletzt geprüft am 22.10.2020.

Gujer, Willi (2007): Siedlungswasserwirtschaft. [New York]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Guo, Wenshan; Ngo, Huu-Hao; Vigneswaran, Saravanamuthu (2012): Enhancement of Membrane Processes with Attached Growth Media. In: Tian C. Zhang (Hg.): Membrane

technology and environmental applications. Reston, Va.: American Society of Civil Engineers, S. 603–634.

H. Jones, O. A.; Voulvoulis, N.; Lester, J. N. (2005): Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 35 (4), S. 401–427. DOI: 10.1080/10643380590956966.

Haan, André B. de; Bosch, Hans (2013): Industrial separation processes. Fundamentals. [Elektronische Ressource]. Berlin: DE GRUYTER (De Gruyter Textbook). Online verfügbar unter http://www.degruyter.com/search?f_0=isbnissn&q_0=9783110306729&searchTitles=true.

Hai, Faisal I.; Li, Xueqing; Price, William E.; Nghiem, Long D. (2011): Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions. In: *Bioresource technology* 102 (22), S. 10386–10390. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.019.

Harmjanßen, K.; Rummler, M. (2015): Möglichkeiten der Elimination anthropogener Mikroschadstoffe in der Kläranlage Saerbeck. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/tx_mmkresearchprojects/Machbarkeitsstudie_Saerbeck_Abschlussbericht.pdf, zuletzt geprüft am 05.07.2018.

Helmer, C.; Tromm, C.; Hippen, A.; Rosenwinkel, K.-H.; Seyfried, C. F.; Kunst, S. (2001): Single stage biological nitrogen removal by nitrification and anaerobic ammonium oxidation in biofilm systems. In: *Water Science and Technology* 43 (1), S. 311–320. DOI: 10.2166/wst.2001.0062.

Hembrock-Heger, Annegret (2007): Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt: Literaturstudie: LANUV NRW.

Hengge-Aronis, R. (1999): Warum sind uns Bakterien in Stress-Situationen überlegen? Online verfügbar unter <https://www.brandeins.de/magazine/brand-eins-wirtschaftsmagazin/1999/spione/warum-sind-uns-bakterien-in-stress-situationen-ueberlegen-frau-hengge-aronis>, zuletzt geprüft am 20.06.2018.

Hillenbrand, T.; Tettenborn, F.; Menger-Krug, E.; Marscheider-Weidemann, F.; Fuchs, S.; Toshovski, S. et al. (2014): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer. Umweltbundesamt. Online verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_85_2014_massnahmen_zur_verminderung_des_eintrages_von_mikroschadstoffen_in_die_gewaesser_0.pdf, zuletzt geprüft am 25.09.2017.

Howard, I.; Espigares, E.; Lardelli, P.; Martín, J. L.; Espigares, M. (2004): Evaluation of microbiological and physicochemical indicators for wastewater treatment. In: *Environmental toxicology* 19 (3), S. 241–249. DOI: 10.1002/tox.20016.

Hu, Anming; Apblett, Allen (Hg.) (2014): Nanotechnology for Water Treatment and Purification. Cham, s.l.: Springer International Publishing (Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, 22). Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=809805>.

Hubaux, Nathalie; Schachtler, Max; Götz, Christian W. (2017): Eignung von UV/VIS-Sonden zur Überwachung der Spurenstoffelimination. In: *Korrespondenz Abwasser, Abfall* · 2017.

Hug, Heinz (2015): Instrumentelle Analytik. HPLC: Seite 412 ff; MS/MS: 246 ff. 3. Aufl.: Verlag Europa-Lehrmittel (Europa-Fachbuchreihe für Chemieerberufe).

Jekel, Martin; Ruhl, Aki Sebastian (2016): Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken. In: *Berlin: Universitätsverlag der TU Berlin*.

Joss, Adriano; Zabczynski, Sebastian; Göbel, Anke; Hoffmann, Burkhard; Löffler, Dirk; Mc Ardell, Christa S. et al. (2006): Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. In: *Water research* 40 (8), S. 1686–1696. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.014.

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. In: *Journal of Membrane Science* 453, S. 359–368. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.11.023.

Karl, P.; Martin, E.; Börgers, A.; Türk, J. (2013): Entwicklung eines Verfahrens zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser bis zur Trinkwasserqualität mittels Aktivkoks-Festbettbiologie und UV-Oxidation. Online verfügbar unter <https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-28739.pdf>, zuletzt geprüft am 30.09.2017.

Kasprzyk-Hordern, Barbara; Dinsdale, Richard M.; Guwy, Alan J. (2009): The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. In: *Water research* 43 (2), S. 363–380. DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.047.

Kassotaki, Elissavet; Pijuan, Maite; Joss, Adriano; Borrego, Carles M.; Rodriguez-Roda, Ignasi; Buttiglieri, Gianluigi (2018): Unraveling the potential of a combined nitrification-anammox biomass towards the biodegradation of pharmaceutically active compounds. In: *The Science of the total environment* 624, S. 722–731. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.116.

Kazner, C. (2011): Advanced Wastewater Treatment by Nanofiltration and Activated Carbon for High Quality Water Reuse. In: *RWTH Aachen*. Online verfügbar unter <http://publications.rwth-aachen.de/record/65381/files/4230.pdf>, zuletzt geprüft am 20.09.2017.

Kruglova, Antonina; Ahlgren, Pia; Korhonen, Nasti; Rantanen, Pirjo; Mikola, Anna; Vahala, Riku (2014): Biodegradation of ibuprofen, diclofenac and carbamazepine in nitrifying activated sludge under 12 °C temperature conditions. In: *The Science of the total environment* 499, S. 394–401. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.08.069.

Kümmerer, Klaus (2008): Pharmaceuticals in the Environment. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

LANUV NRW (2018): Kommunale Kläranlagen Kapitel 6. Online verfügbar unter <https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/wasser/abwasser/lagebericht/pdf/2016/Kapitel%206.pdf>, zuletzt geprüft am 22.10.2020.

Levin, E. (Hg.) (2010): Conductivity measurements for controlling municipal waste-water treatment. Proceedings of a Polish-Swedish-Ukrainian Seminar, Utron. Online verfügbar unter https://www.kth.se/polopoly_fs/1.648828.1600689530!/JPSU15p51.pdf, zuletzt geprüft am 22.10.2020.

Lim, Chang-Kee; Lord, Gwyn (2002): Current developments in LC-MS for pharmaceutical analysis. In: *Biological & pharmaceutical bulletin* 25 (5), S. 547–557. DOI: 10.1248/bpb.25.547.

Lin, Yi-Li (2018): In situ concentration-polarization-enhanced radical graft polymerization of NF270 for mitigating silica fouling and improving pharmaceutical and personal care product rejection. In: *Journal of Membrane Science* 552, S. 387–395. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.02.033.

Loukidou, M. X.; Zouboulis, A. I. (2001): Comparison of two biological treatment processes using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment. In: *Environmental Pollution* 111 (2), S. 273–281. DOI: 10.1016/S0269-7491(00)00069-5.

Luo, Yunlong; Guo, Wenshan; Ngo, Huu Hao; Nghiem, Long Duc; Hai, Faisal Ibney; Zhang, Jian et al. (2014): A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. In: *The Science of the total environment* 473–474, S. 619–641. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

Manahan, Stanley E. (2010): Environmental chemistry. Nineth edition. Boca Raton, Florida: CRC Press.

Matsché, Norbert (Hg.) (1999): Der spektrale Absorptionskoeffizient zur Bestimmung der organischen Abwasserbelastung. Technische Universität Wien. Wien: Techn. Univ. Inst. für

Wassergüte und Abfallwirtschaft (Wiener Mitteilungen, 156). Online verfügbar unter https://publishup.uni-potsdam.de/opus4-ubp/frontdoor/deliver/index/docId/1199/file/Frimmel1998_A1b.pdf, zuletzt geprüft am 12.03.2020.

Mazioti, Aikaterini A.; Stasinakis, Athanasios S.; Pantazi, Ypapanti; Andersen, Henrik R. (2015): Biodegradation of benzotriazoles and hydroxy-benzothiazole in wastewater by activated sludge and moving bed biofilm reactor systems. In: *Bioresource technology* 192, S. 627–635. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.06.035.

Meier, Johannes Georg (2008): Auswirkungen von Pulveraktivkohle auf die Nanofiltration von Kläranlagenablauf. In: *Technischen Hochschule Aachen*.

Melin, Thomas; Rautenbach, Robert (2007): Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (VDI-Buch). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10189330>.

Mertsch, V. (2017): Mikroschadstoffe aus kommunalem Abwasser. In: M. Porth und H. Schüttrumpf (Hg.): Wasser, Energie und Umwelt : Aktuelle Beiträge aus der Zeitschrift Wasser und Abfall I. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, S. 199–207. Online verfügbar unter https://doi.org/10.1007/978-3-658-15922-1_27, zuletzt geprüft am 28.09.2017.

Miao, Xiu-Sheng; Yang, Jian-Jun; Metcalfe, Chris D. (2005): Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. In: *Environmental science & technology* 39 (19), S. 7469–7475. DOI: 10.1021/es050261e.

Mohammad, A. W.; Teow, Y. H.; Ang, W. L.; Chung, Y. T.; Oatley-Radcliffe, D. L.; Hilal, N. (2015): Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. In: *Desalination* 356, S. 226–254. DOI: 10.1016/j.desal.2014.10.043.

Mousel, Danièle; Palmowski, Laurence; Pinnekamp, Johannes (2017): Energy demand for elimination of organic micropollutants in municipal wastewater treatment plants. In: *The Science of the total environment* 575, S. 1139–1149. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.197.

National Center for Biotechnology Information (2020): PubChem Database. Online verfügbar unter <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, zuletzt geprüft am 28.01.2020.

Nießner, Reinhard; Höll, Karl (2010): Wasser. Berlin, New York: DE GRUYTER.

Park, Sung Hyuk; Park, Beomseok; Shon, Ho Kyong; Kim, Suhan (2015): Modeling full-scale osmotic membrane bioreactor systems with high sludge retention and low salt concentration

factor for wastewater reclamation. In: *Bioresource technology* 190, S. 508–515. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.03.094.

Peake, B. M.; Braund, Rhiannon; Tong, Alfred Y. C.; Tremblay, Louis A. (2016): The life-cycle of pharmaceuticals in the environment. Amsterdam: Elsevier (Woodhead Publishing series in biomedicine, number 51). Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&AN=1098831>.

Pérez-González, A.; Urtiaga, A. M.; Ibáñez, R.; Ortiz, I. (2012): State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. In: *Water research* 46 (2), S. 267–283. DOI: 10.1016/j.watres.2011.10.046.

Pinnekamp, J.; Friedrich, H. (Hg.) (2003): Membrantechnik für die Abwasserreinigung. RWTH Aachen. 1. Aufl. Aachen: FiW-Verl. (Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen, 1).

Pinnekamp, J.; Kölling, V. (Hg.) (2010): Elimination von Mikroschadstoffen – Stand der Wissenschaft. 17. bis 19. März 2010 in der Messe Essen Ost. Aachen: Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen (Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, 220).

Pitt, James J. (2009): Principles and Applications of Liquid Chromatography-Mass Spectrometry in Clinical Biochemistry. In: *The Clinical Biochemist Reviews* 30 (1), S. 19–34.

Powerstep (2018): Homepage Powerstep. Online verfügbar unter <http://powerstep.eu/>, zuletzt geprüft am 04.07.2018.

Radjenovic, Jelena; Petrovic, Mira; Barceló, Damiá (2007): Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. In: *Anal Bioanal Chem* 387 (4), S. 1365–1377. DOI: 10.1007/s00216-006-0883-6.

Ramaswami, Sreenivasan; Behrendt, Joachim; Kalyanasundaram, Sruthi; Eggers, Susanne; Otterpohl, Ralf (2018): Experiences from an investigation on the potential of packed bed reactors for high rate nitrification of mature landfill leachates. In: *Journal of Water Process Engineering* 22, S. 59–65. DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.01.006.

Ratzke, Christoph; Gore, Jeff (2018): Modifying and reacting to the environmental pH can drive bacterial interactions. In: *PLoS biology* 16 (3), e2004248. DOI: 10.1371/journal.pbio.2004248.

Rensch, D.; Abegglen, Ch.; Dominguez, D. (2017): Konzepte zur Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination. In: *Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“*. Online verfügbar unter https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/02_Faktenblaetter/Konzepte_Betriebs%3BCberwachung_FINAL_07022017.pdf, zuletzt geprüft am 09.03.2020.

- Rosa, Morsyleide F.; Furtado, Angela A.L.; Albuquerque, Ricardo T.; Leite, Selma G.F.; Medronho, Ricardo A. (1998): Biofilm development and ammonia removal in the nitrification of a saline wastewater. In: *Bioresource technology* 65 (1-2), S. 135–138. DOI: 10.1016/S0960-8524(98)00006-6.
- Rosenwinkel, Karl-Heinz; Kroiss, Helmut; Dichtl, Norbert; Seyfried, Carl-Franz; Weiland, Peter (2015): Anaerobtechnik. Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung. 3., neu bearbeitete Auflage. Berlin Germany: Springer Vieweg.
- Schlegel, H.; Zaborosch, C. (1992): Allgemeine Mikrobiologie. 41 Tabellen. 7., überarb. Aufl. Stuttgart: Thieme (Flexibles Taschenbuch Bio).
- Schlegel, S.; Koeser, H. (2007): Wastewater treatment with submerged fixed bed biofilm reactor systems--design rules, operating experiences and ongoing developments. In: *Water Science and Technology* 55 (8-9), S. 83–89. DOI: 10.2166/wst.2007.245.
- Schrader, Corinna (2007): Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser. Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2007. München: Oldenbourg Industrieverl. (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 190).
- Schröder, H. (2004): Wasseraufbereitung-im Roh-und Abwasser. In: *Seminarband Wasser - Reservoir des Lebens*.
- Schulz, Judith M.; Menningmann, Genannt (1999): Submerged Fixed-Bed Reactors. In: J. Winter (Hg.): Wastewater treatment, Bd. 43. Weinheim Germany, New York: Wiley-VCH (Environmental processes, 1), S. 349–363.
- Schulz, Manoj; Löffler, Dirk; Wagner, Manfred; Ternes, Thomas A. (2008): Transformation of the X-ray contrast medium iopromide in soil and biological wastewater treatment. In: *Environmental science & technology* 42 (19), S. 7207–7217. DOI: 10.1021/es800789r.
- Shammas, Nazih K.; Wang, Lawrence K. (2011): Membrane Systems Planning and Design. In: *Membrane and Desalination Technologies*: Springer, S. 333–389.
- Siegrist, Hansruedi; Joss, Adriano; Ternes, Thomas; Oehlmann, Jörg (2005): FATE OF EDCS IN WASTEWATER TREATMENT AND EU PERSPECTIVE ON EDC REGULATION. In: *proc water environ fed* 2005 (13), S. 3142–3165. DOI: 10.2175/193864705783865640.
- Simon, Alexander; McDonald, James A.; Khan, Stuart J.; Price, William E.; Nghiem, Long D. (2013): Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals. In: *Journal of Membrane Science* 447, S. 153–162. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.013.

Sperling, Marcos von (2007): *Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors*. London, New York: IWA Publishing (Biological Wastewater Treatment Series, Volume 5). Online verfügbar unter <http://www.oapen.org/search?identifizier=640169>.

Stahl, A. (2019): *Quantitative Analyse verschiedener Pharmaka und Pestizide in Wasser mittels LC-MS/MS. Methode*. Technische Universität Hamburg, Hamburg. Zentrallabor Chemische Analytik. Online verfügbar unter www.tuhh.de/zentrallabor/methoden/m03026.html, zuletzt geprüft am 28.01.2020.

Stasinakis, Athanasios S.; Kordoutis, Constantinos I.; Tsiouma, Vasiliki C.; Gatidou, Georgia; Thomaidis, Nikolaos S. (2010): Removal of selected endocrine disruptors in activated sludge systems: effect of sludge retention time on their sorption and biodegradation. In: *Bioresour. technology* 101 (7), S. 2090–2095. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.10.086.

Sterkele, B.; Gujer, W. (2009): Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser. Online verfügbar unter https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/01_Berichte/02_Technische_Verfahren/03_Aktivkohle/Eawag_PAK/2009_Eawag_PAK_2-Zwischenbericht.pdf, zuletzt geprüft am 27.07.2020.

Subramani, Arun; Jacangelo, Joseph G. (2014): Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review. In: *Separation and Purification Technology* 122, S. 472–489. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.12.004.

Sundaresan, N.; Philip, L. (2008): Performance evaluation of various aerobic biological systems for the treatment of domestic wastewater at low temperatures. In: *Water Science and Technology* 58 (4), S. 819–830. DOI: 10.2166/wst.2008.340.

Tadkaew, Nitchanan; Sivakumar, Muttucumar; Khan, Stuart J.; McDonald, James A.; Nghiem, Long Duc (2010): Effect of mixed liquor pH on the removal of trace organic contaminants in a membrane bioreactor. In: *Bioresour. technology* 101 (5), S. 1494–1500. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.09.082.

Ternes, T.; Aennes, A.; Johannes, A.; et al (2017): Anthropogene Spurenstoffe, Krankheitserreger und Antibiotikaresistenzen im Wasserkreislauf – Relevanz, Monitoring und Eliminierung –. Online verfügbar unter https://de.dwa.de/files/_media/content/01_DIE%20DWA/Forschung%20und%20Innovation/Anthropogene_Spurenstoffe_Krankheitserreger_TransRisk_Druckfassung_komprimiert-20170130.pdf, zuletzt geprüft am 08.04.2020.

Ternes, T.; Siegrist, H.; Joss, A. (2006): Vorkommen und Herkunft von Arzneistoffen in Fließgewässern. In: F. Frimmel und M. Müller (Hg.): *Heil-Lasten: Arzneimittelrückstände in*

Gewässern 10. Berliner Kolloquium der Gottlieb Daimler- und Karl Benz-Stiftung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 89–103. Online verfügbar unter https://doi.org/10.1007/3-540-33638-9_6, zuletzt geprüft am September 2017.

Thaler, S. (2011): Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf. Hg. v. DWA. Online verfügbar unter http://detest.dwa.de/tl_files/_media/content/PDFs/Abteilung_AuG/Bericht-Workshop-Antropogene-Spurenstoffe.pdf, zuletzt geprüft am 06.07.2018.

Thomas, Olivier; Burgess, Christopher (2017): UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Chapter 3: Organic Constituents. Saint Louis: Elsevier Science. Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=4882831>.

Tiehm, Andreas; Schmidt, Natalie; Stieber, Michael; Sacher, Frank; Wolf, Leif; Hoetzel, Heinz (2011): Biodegradation of Pharmaceutical Compounds and their Occurrence in the Jordan Valley. In: *Water Resour Manage* 25 (4), S. 1195–1203. DOI: 10.1007/s11269-010-9678-9.

Tran, Ngoc Han; Reinhard, Martin; Gin, Karina Yew-Hoong (2018): Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. In: *Water research* 133, S. 182–207. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.029.

Triebkorn, R.; Casper, H.; Scheil, V.; Schwaiger, J. (2007): Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 387 (4), S. 1405–1416. DOI: 10.1007/s00216-006-1033-x.

Umweltbundesamt (2015): Deutsches Trinkwasser erhält wieder die Note „sehr gut“. Unter Mitarbeit von M. Krautzberger, zuletzt geprüft am 26.09.2017.

Umweltbundesamt (2018): Empfehlungen zur Reduzierung von Mikroverunreinigungen in den Gewässern.

Upadhyaya, Giridhar; Clancy, Tara M.; Snyder, Kathryn V.; Brown, Jess; Hayes, Kim F.; Raskin, Lutgarde (2012): Effect of air-assisted backwashing on the performance of an anaerobic fixed-bed bioreactor that simultaneously removes nitrate and arsenic from drinking water sources. In: *Water research* 46 (4), S. 1309–1317. DOI: 10.1016/j.watres.2011.12.034.

Uragami, Tadashi (2017): Science and technology of separation membranes. Chichester, West Sussex, UK: Wiley.

van Baar, Patricia (2015): Entwicklung und Anwendung von UHPLC-MS Verfahren für organische Spurenstoffe zur Bewertung der Sicherheit der Rohwasserressourcen der Wasserwerke der Stadt Berlin. Unter Mitarbeit von Technische Universität Berlin und Uwe Dünnebier.

van der Bruggen, Bart; Lejon, Liesbeth; Vandecasteele, Carlo (2003): Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. In: *Environmental science & technology* 37 (17), S. 3733–3738.

Veolia AG (2016): Powerstep - Die Kläranlage als Kraftwerk. WWW.POWERSTEP.EU. Online verfügbar unter https://www.veolia.de/sites/g/files/dvc166/f/assets/documents/2016/06/160613_PowersteapLeafletDEWeb.pdf, zuletzt geprüft am 20.09.2017.

Wei, Xiuzhen; Xu, Xufeng; Li, Cuixia; Wu, Jiawei; Chen, Jinyuan; Lv, Bosheng; Wang, Jianli (2020): Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Aquatic Environment by Membrane Technology. In: Zhien Zhang, Wenxiang Zhang und Eric Lichtfouse (Hg.): MEMBRANES FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS, Bd. 42. [S.I.]: SPRINGER NATURE (Environmental Chemistry for a Sustainable World), S. 177–242.

Wett, Bernhard; Rauch, Wolfgang (2003): The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater. In: *Water research* 37 (5), S. 1100–1110. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00440-2.

Wiesmann, Udo; Ch'oe, In-su; Dombrowski, Eva-Maria (2007): Fundamentals of biological wastewater treatment. 1. Repr. Weinheim: Wiley-VCH.

Winter, J. (Hg.) (1999): Wastewater treatment. Wiley InterScience (Online service). Weinheim Germany, New York: Wiley-VCH (Environmental processes, 1).

Yusoff, I.; Rosiah, R.; Mohammad, A. (2017): Molecular weight cut-off determination of pressure filtration membranes via colorimetric detection method. In: *MJAS* 21 (2), S. 484–495. DOI: 10.17576/mjas-2017-2102-24.

Zhao, Y.; Kong, F.; Wang, Z.; Yang, H.; Wang, X.; Xie, Yuefeng F.; Waite, T. (2017): Role of membrane and compound properties in affecting the rejection of pharmaceuticals by different RO/NF membranes. In: *Front. Environ. Sci. Eng.* 11 (6), S. 597.

A.2 Anhang

A.1.1 Rohdaten der durchgeführten Versuche

Die gesamten Rohdaten der Versuche sind auf dem Tore-Server der Technischen Universität Hamburg unter dem Link <http://hdl.handle.net/11420/8694> auffindbar.

A.1.2 Offene Fragen und noch durchzuführende Versuche

Während der Versuchslaufzeit wurden weitere offene Forschungsfragen in stichpunktartiger Form festgehalten:

- Gefälltes Rohabwasser oder Ablauf Vorklärung als Zulauf für die KNF (bislang wurde nur Ablauf Nachklärung verwendet)
- Rückhalt der NF270 von Carbamazepin bei hohen Konzentrationen: Carbamazepin konnte bislang nicht biologisch abgebaut werden, sodass die Gefahr besteht, dass eine hohe Aufkonzentration im FBR stattfindet. Da besteht langfristig die Gefahr, dass der Permeatablauf eine ähnliche Konzentration wie der KNF-Zulauf haben könnte.
- Wie gut hält NF 270 Gabapentin und Carbamazepin-10,11-Epoxid zurück? Dazu wurden bislang keine Versuche durchgeführt.
- Adsorptionsvermögen von MSS auf der Membran: Dazu könnte ein Stück Membran in ein Konzentrat gelegt werden, um zu überprüfen, welches Adsorptionsvermögen die Membran aufweist.
- Adsorptionsvermögen von MSS auf dem Festbett dem Schlamm: Dazu wurden erste Batchversuche durchgeführt. Um valide Ergebnisse zu erzielen, müssten diese Versuche jedoch wiederholt werden.
- Stickstoffverhalten bzw. dessen Stickstoffeliminationspotential in den Versuchsanlagen: Im Allgemeinen wurde bislang nur der Totale Stickstoffgehalt (TN) gemessen. Vor Allem Ammoniak- und Nitratmessungen wären relevant, um verschiedene Forschungsfragen dieser Hinsicht zu beantworten. Langfristig macht es Sinn, die KNF umzustrukturieren, indem der Zulauf zunächst den FBR passiert und nicht die NF, um Ammoniak zu eliminieren. Evtl. könnte es sinnvoll sein, die TN-Elimination durch die Zugabe einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle (z. B. Methanol) zu optimieren. Dies wird z. B. von Loukidou und Zouboulis 2001 für Biofilmreaktoren als mögliche Option aufgeführt.
- Ersetzen der Deadend-Kerzenfilter durch Mikro- oder Ultrafiltration, welche im Crossflow-Modus betrieben werden (auch dies eine Annäherung an die Umsetzung des Konzepts in Großformat).
- KNF: warum ist der TIC-Verlauf im FBR der KNF deutlich höher als im alleinigen Betrieb der FBR?

- Der Fokus bei der Auswertung auf die photometrische Messung des Parameters $SAK_{270/254}$ könnte ausgeweitet werden. So ist in Abbildung 21 im Anhang ein Zusammenhang zwischen den aufsummierten MSS und dem photometrischen Parameter erkennbar. Durch $SAK_{270/254}$ könnte z. B. auch ein Rückschluss auf Metaboliten geschlossen werden.
- Es wurde eine Messung der MSS-Konzentration in einem FBR durchgeführt, bei der die Werte mindestens alle drei Tage während eines 14-tägigen Experiments aufgenommen wurden. Um diesbezüglich eine valide Aussage zu treffen, müsste der Versuch in ähnlicher Form wiederholt werden. Generell könnte z. B. eine zusätzliche Messung der MSS-Konzentration nach drei bis fünf Tagen eine Aussage darüber liefern, ob die Reaktoren ausgelastet sind (bislang wurde die Messung erst nach 14 Tagen durchgeführt).
- Die Messvorgänge könnten durch folgende wasserchemische Parameter erweitert werden (die aufgeführten Werte können auch im Vergleich mit Literaturwerten sinnvoll sein):
 - DOC (dissolved oxygen carbon; evtl. auch BOD)
 - Ammonium und Nitrat
 - Phosphor (z. B. Total Phosphorus).
- Durch die Lagerung des Kläranlagenablaufs in der ungekühlten Versuchshalle waren nach einer 87-tägigen Messpause drei MSS nicht mehr auffindbar (siehe Abbildung 32). Um während eines Dauerversuches einen konstanten Zulauf für die Versuchsanlage zu gewährleisten wäre evtl. eine Änderung der Lagerung oder regelmäßiges Spiken mit bestimmten MSS denkbar.
- Bei der KNF sollten regelmäßig auch die wasserchemischen Parameter und MSS-Konzentrationen des Permeats gemessen werden.
- Im Kläranlagenablauf waren zeitweise die Antibiotika Sulfamethoxazol und Clarithromycin auffindbar. Die Frage in wie weit diese Antibiotika (und ab welcher Konzentration) die Performance der Bakterien einschränken, konnte bislang nicht geklärt werden.
- Die einzigen beiden Substanzen, bei denen bislang gar kein biologischer Abbau induziert werden konnten sind Carbamazepin und dessen Metabolit Carbamazepin-10,11-Epoxid. Dazu wurden in der Bachelorarbeit von Jon Wullenweber Batchversuche mit dem Bakterium *P. Xenoverans LB 400* durchgeführt, welchem laut Aukema et al. 2017 hohes Potential bezüglich dem Abbau von Carbamazepin zugeschrieben werden. In dieser Bachelorarbeit konnten keine positiven Ergebnisse erzielt werden, welches auf verschiedene Zusammenhänge zurückgeführt werden kann (siehe Bachelorarbeit). Ein entscheidender Unterschied war, dass die Versuche von Aukema et al. 2017 unter sterilen Bedingungen durchgeführt wurden, während die Versuche von Jon Wullenweber bewusst mit realem Abwasser als Substrat realisiert wurden. Weitere Recherchen und evtl. auch Batchversuche könnten sinnvoll sein, um potentielle Lösungen für das Problem zu finden.

A.1.3 Diagramme: Verlauf Mikroschadstoffe in FBR/KNF

A.1.3.1 Festbettreaktoren: Verlauf Konzentration einzelner Mikroschadstoffe

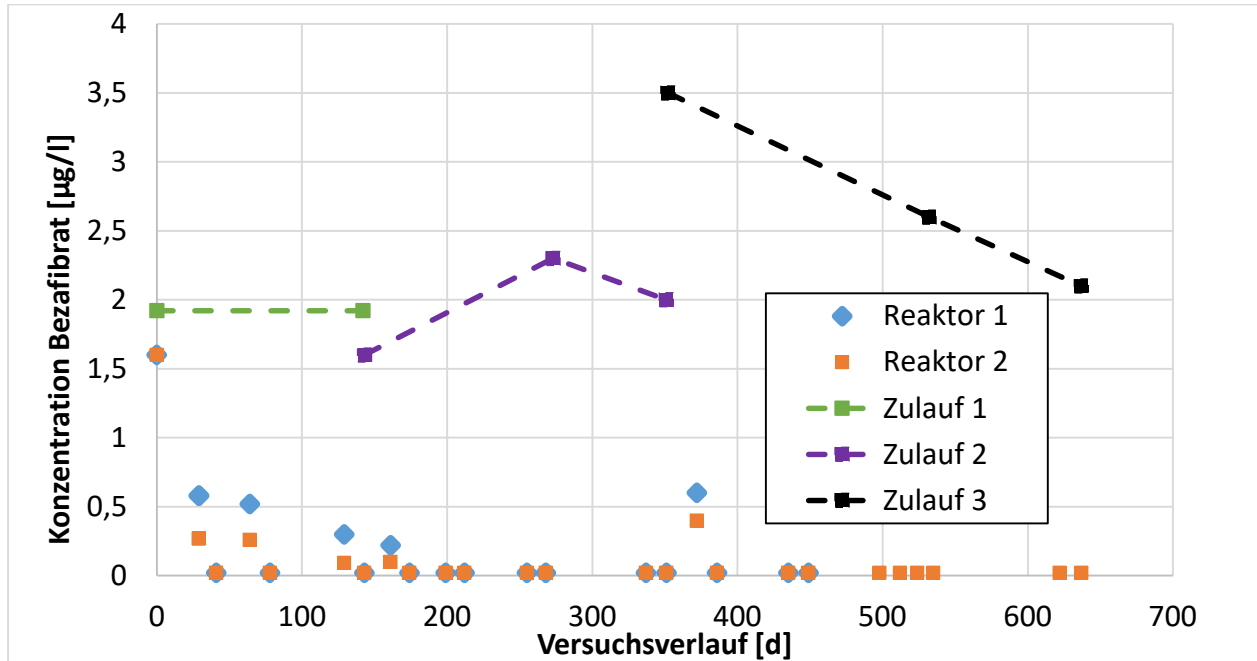
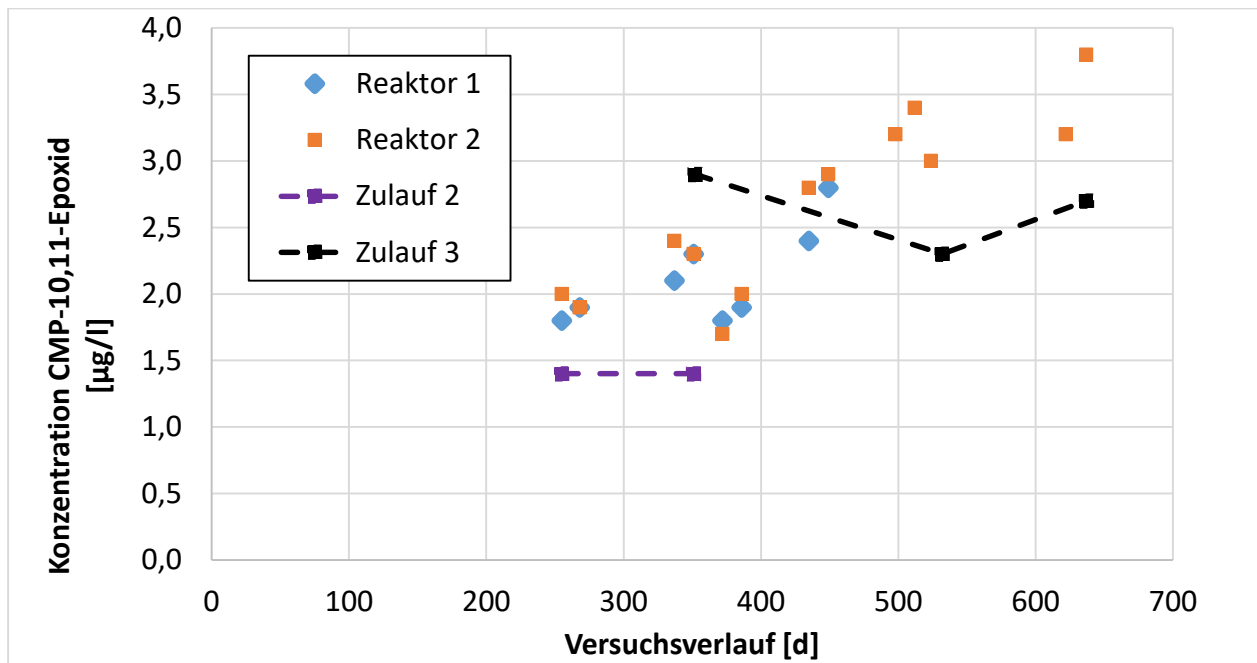


Abbildung 42: Verlauf Konzentration Bezafibrat in Festbettreaktoren



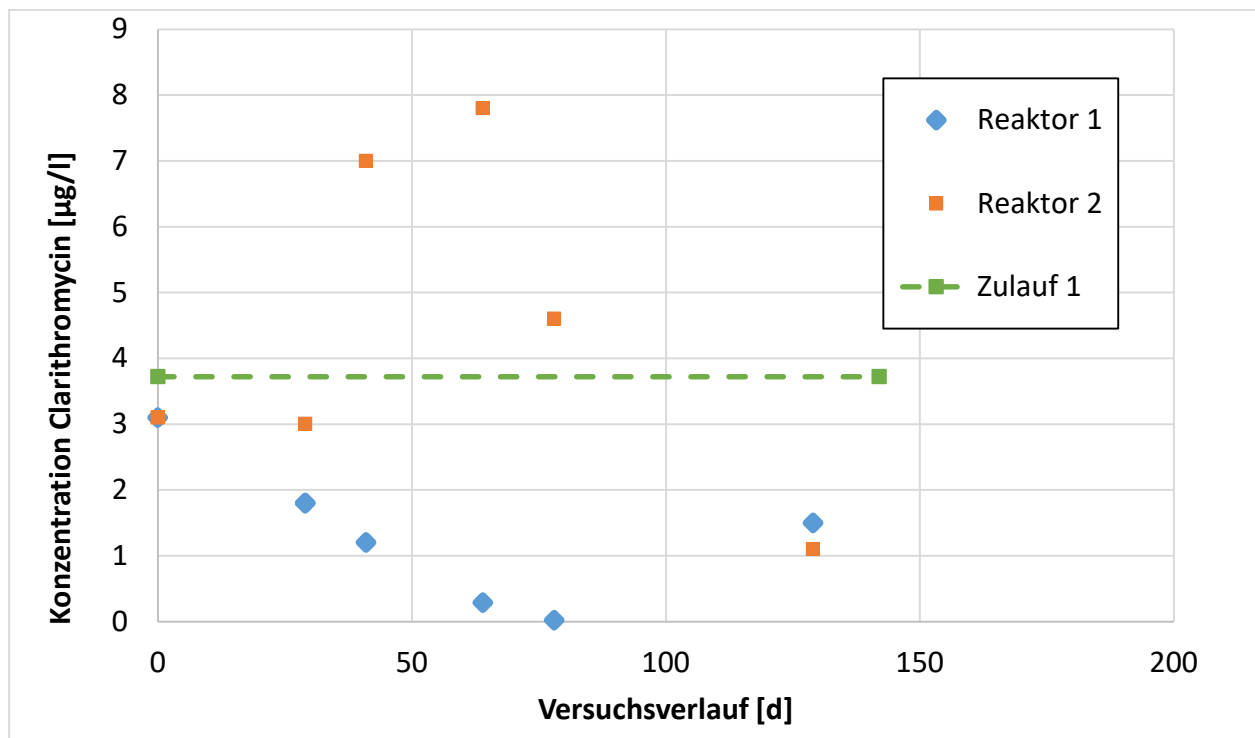


Abbildung 44: Verlauf Konzentration Clarithromycin in Festbettreaktoren

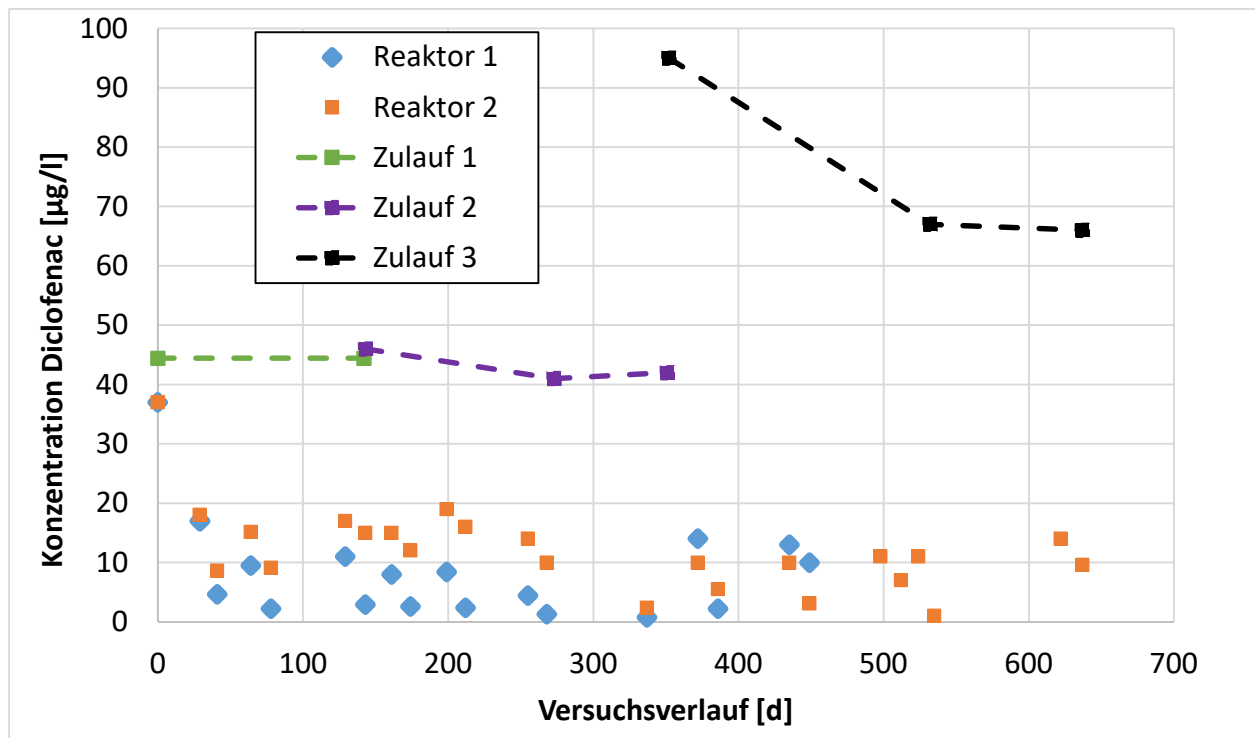


Abbildung 45: Verlauf Konzentration Diclofenac in Festbettreaktoren

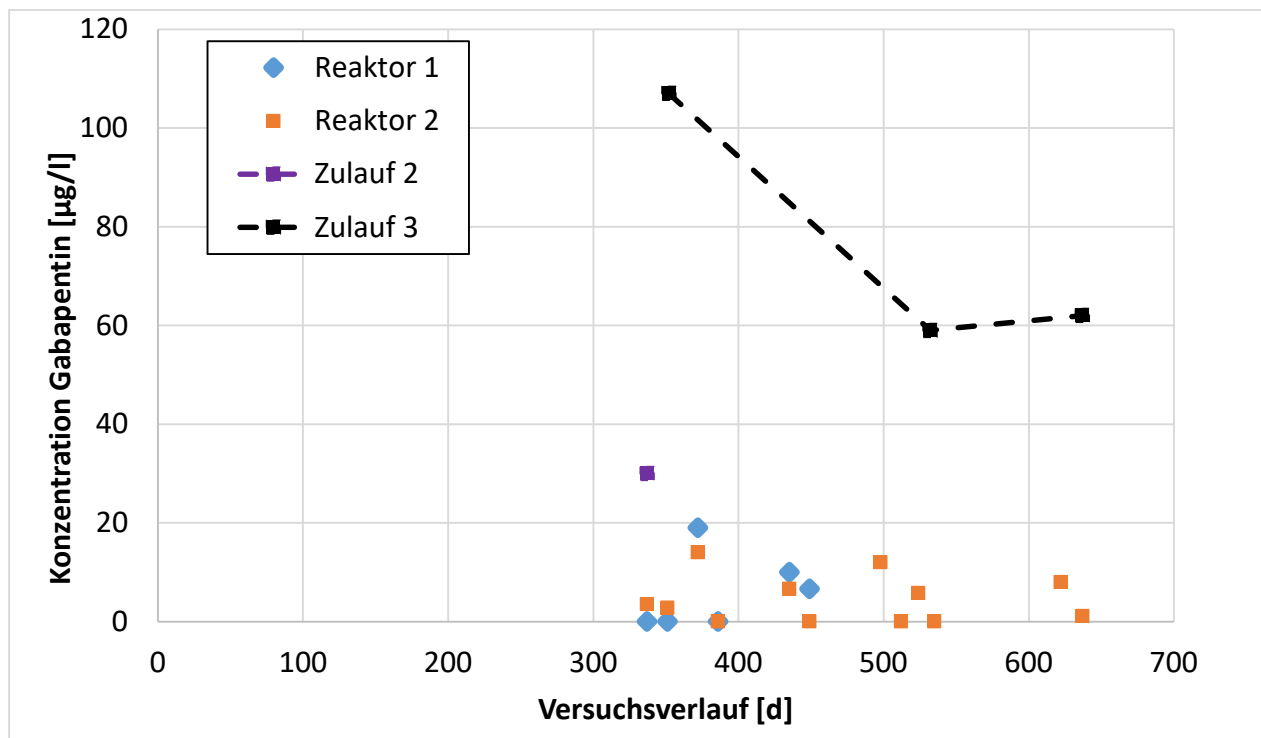


Abbildung 46: Verlauf Konzentration Gabapentin in Festbettreaktoren

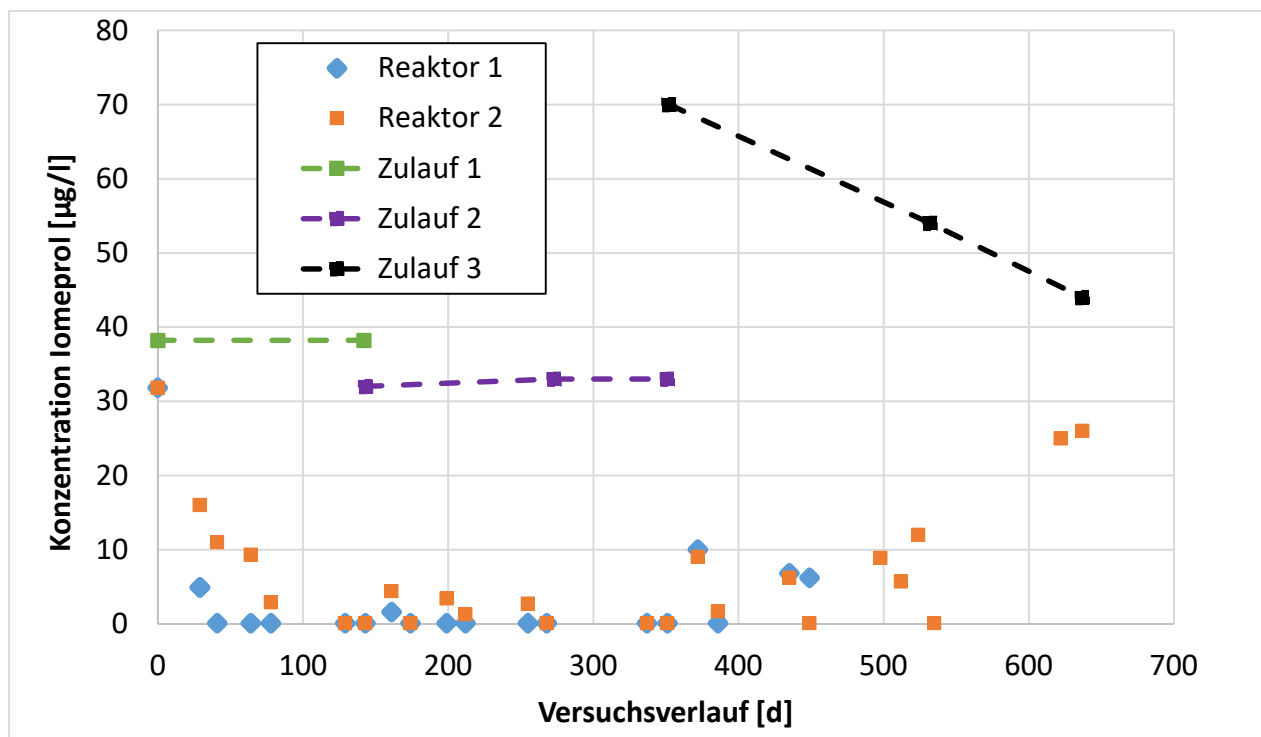


Abbildung 47: Verlauf Konzentration lomeprol in Festbettreaktoren

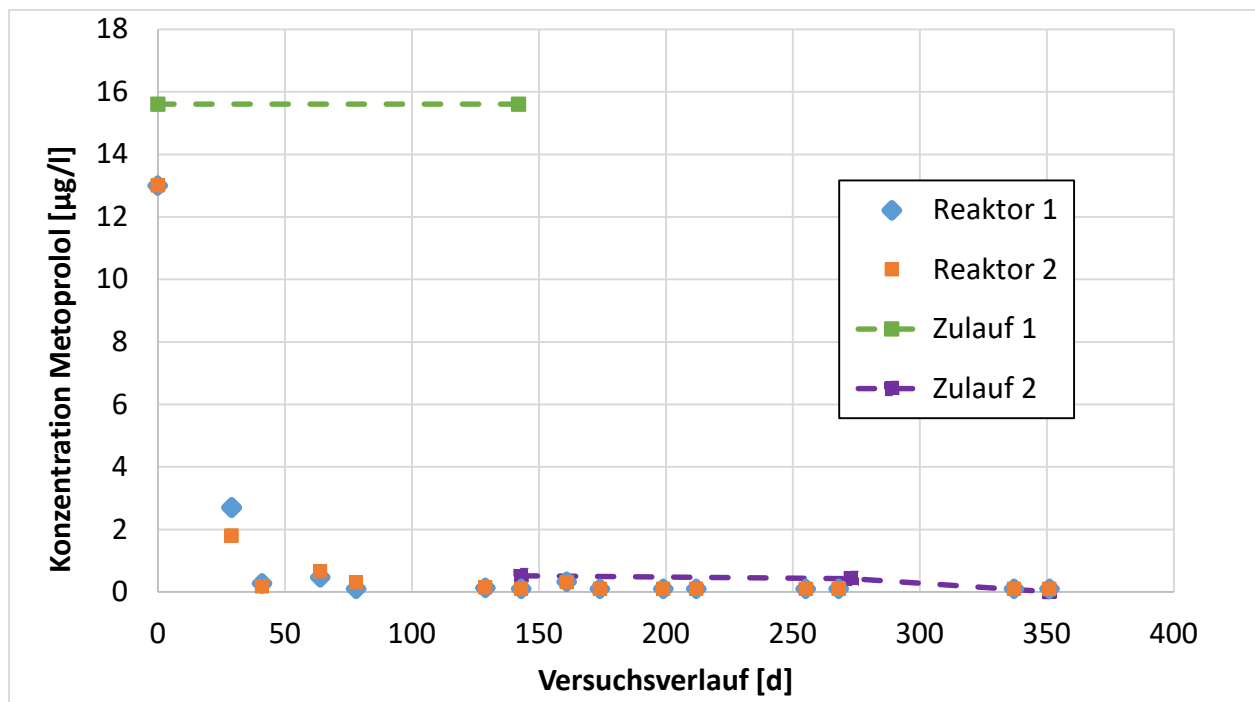


Abbildung 48: Verlauf Konzentration Metoprolol in Festbettreaktoren

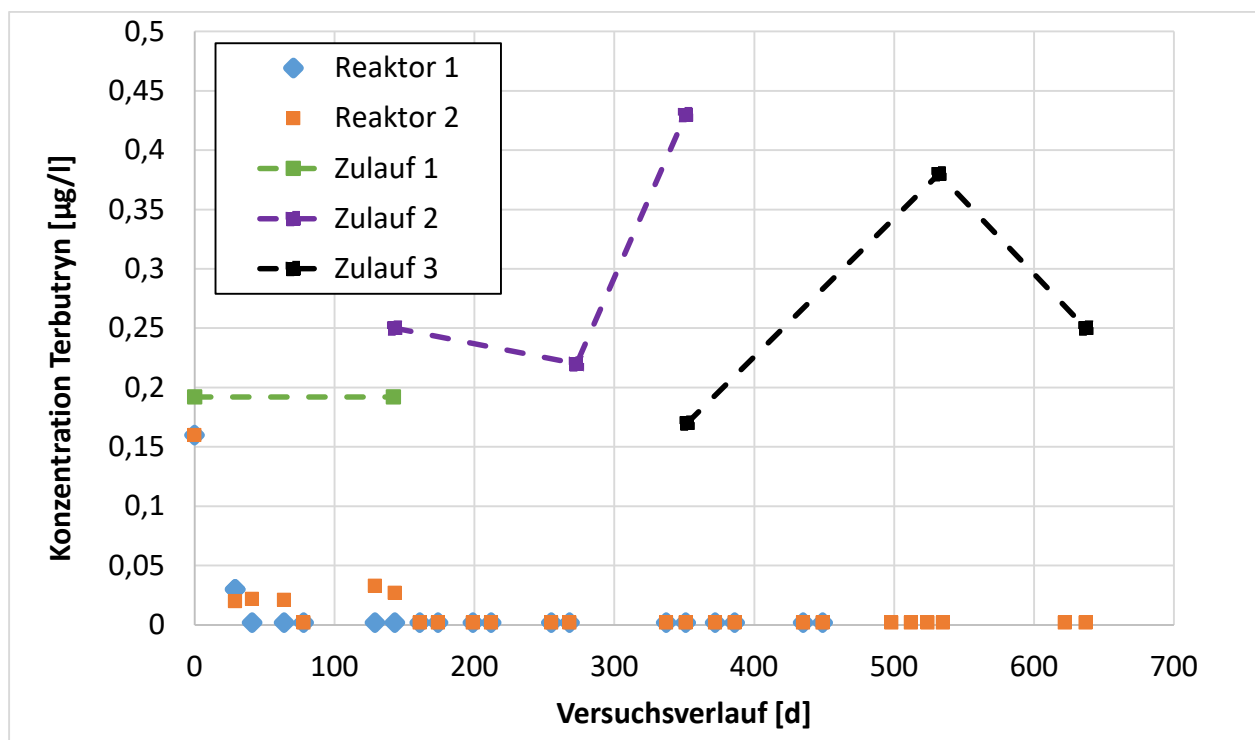


Abbildung 49: Verlauf Konzentration Terbutryn in Festbettreaktoren

A.1.3.2 Kombination NF und FBR (KNF): Verlauf Konzentration einzelner Mikroschadstoffe

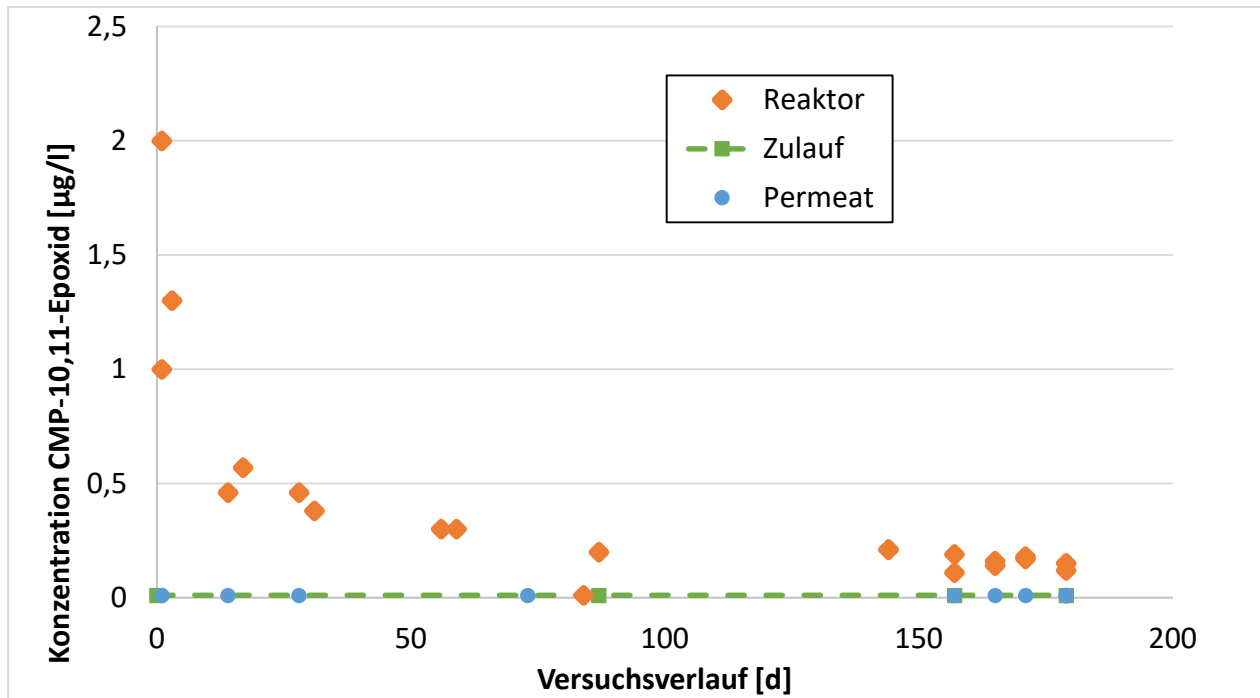


Abbildung 50: Verlauf Carbamazepin-10,11-Epoxid in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)

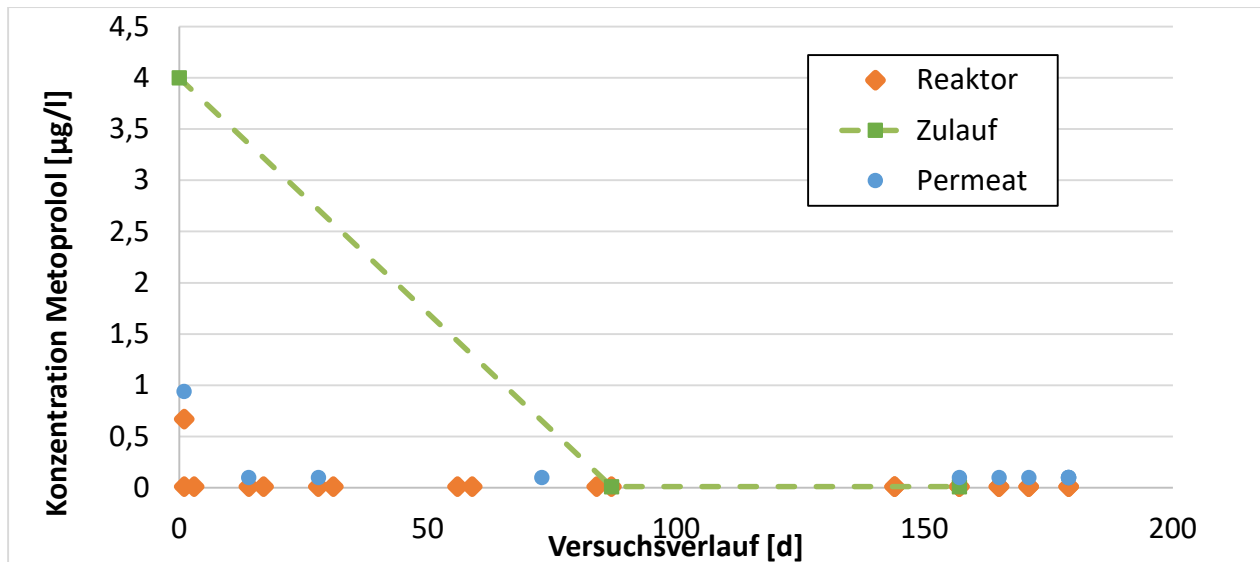


Abbildung 51: Verlauf Metoprolol in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)

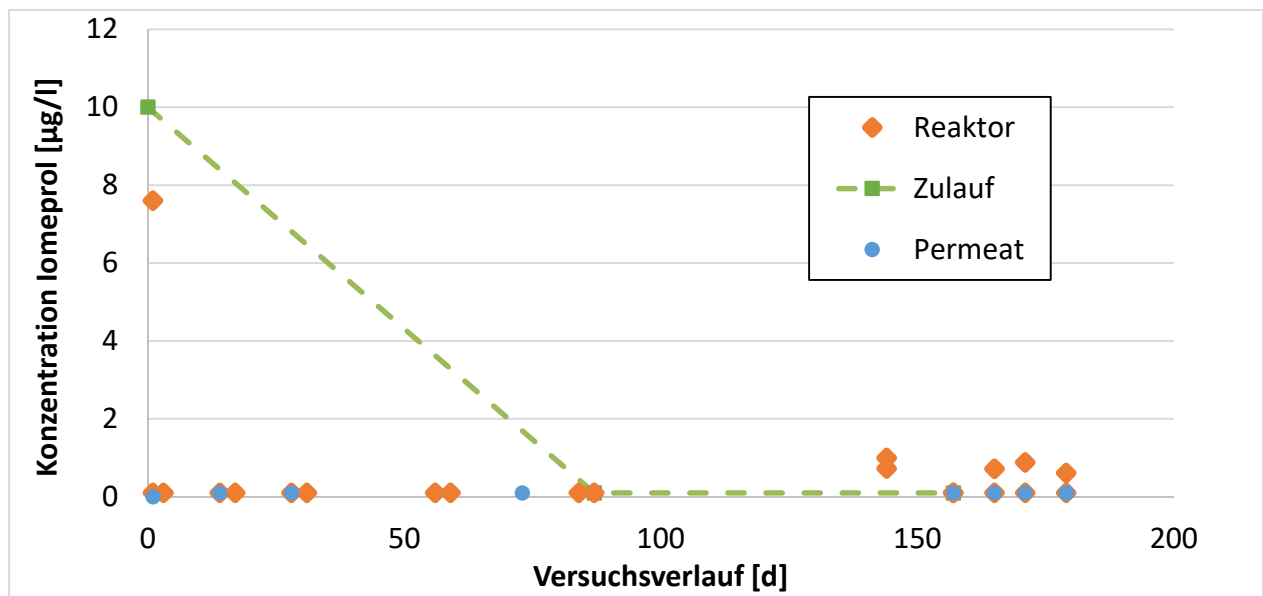


Abbildung 52: Verlauf Iomeprol in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)

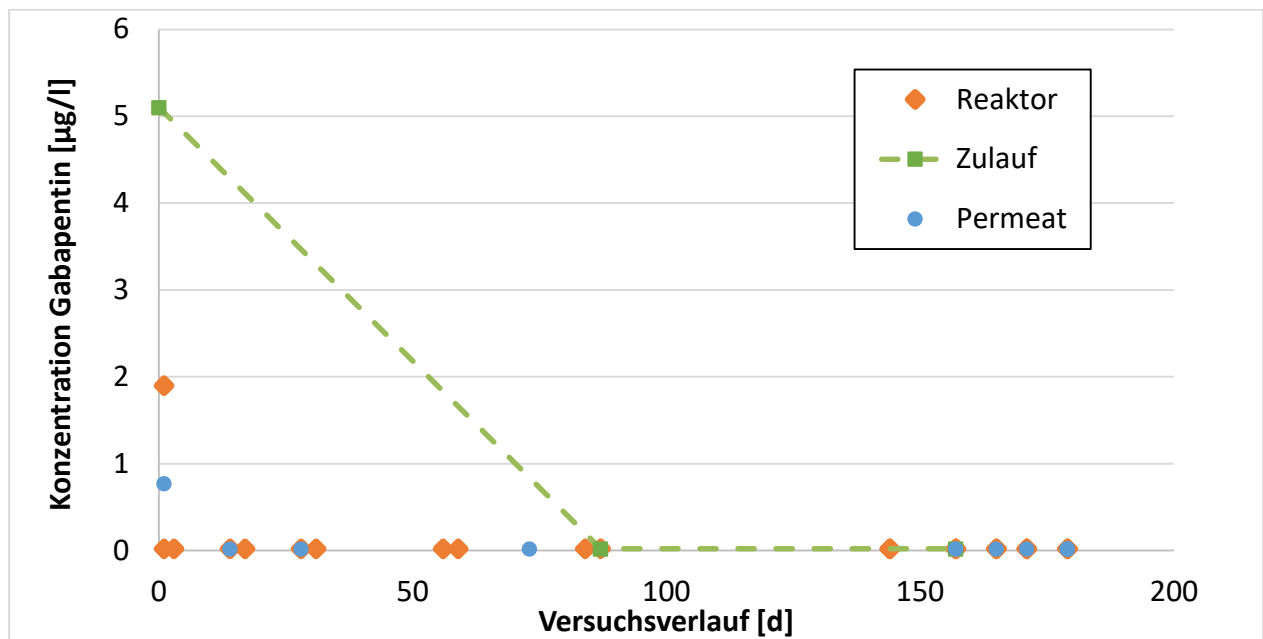


Abbildung 53: Verlauf Gabapentin in Kombination Nanofiltration und Festbettreaktoren (KNF)

A.1.4 Feed und Zulaufe der Versuchsanlagen

Teilweise werden hier nur Spannbreiten und Mittelwerte von Messwerten angegeben. Für die detaillierten einzelnen Feeds/Zulaufe siehe Verweis in Kapitel A.1.1.

A.1.4.1 Feed Nanofiltration

Für die NF-Versuche wurde Abwasser der KA Seevetal verwendet. Werte werden in Kapitel 3.4 aufgeführt.

A.1.4.2 Zulauf Festbettreaktoren

- **5.6.2018 (Start): Zulauf 0**
 - 13,25 Liter *Feed 1*: ein Mix aus V3 (von Sarah) und Exp 1 (von Berenice)
 - 1 Liter Abwasser
 - 0,75 Liter Aktivierter Schlamm (Überstandwasser, gefiltert)
- **5.6.2018 (Start) bis 5.11.2018: Zulauf 1**
 - 13,25 Liter Retentate: ein Mix aus V3 (von Sarah Lohn) und Exp 1 (von Berenice Lopez Mendez)
- **5.11.2018 bis 22.5.2019: Zulauf 2**
 - 7.3.2019 bis 6.4.2019 (Versuchstag 274 bis Tag 303) mit falschem Feed (Retentat von Birthe Stricker) beschickt; sonst alles richtig
- **Ab 22.5.: Zulauf 3**
 - wird die Konzentration vom *Feed 3* verdoppelt

Tabelle 19: Ø Wasserchemische Parameter vom Zulauf Festbettreaktoren (Retentat Nanofiltration)

Parameter	<i>Zulauf 1</i>	<i>Zulauf 2</i>	<i>Zulauf 3</i>
Versuchslaufzeit [Versuchstag]	1-142	143-350	351-667
pH [-]	7,70	7,76	7,46
Temperatur [°C]	22	8,3	15,7
Redox Potential [mV]	-34	-63	-47
Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]	2,4	1,88	3,36
Absorption 270 [-]	2,80	2,83	3,78
TOC [mg/l]	87,76 ± 0,106	91,95 ± 0,914	191,2 ± 17,53
IC [mg/l]	43,57 ± 1,05	47,43 ± 0,980	113,3 ± 0,515
TC [mg/l]	131,3 ± 0,946	139,4 ± 0,066	304,5 ± 17,01
TN [mg/l]	10,09 ± 0,321	9,37 ± 0,366	24,32 ± 2,42

**Tabelle 20: Ø Mikroschadstoffkonzentrationen vom Zulauf Festbettreaktoren
(Retentat Nanofiltration)**

Konzentration MSS	<i>Zulauf 1</i>	<i>Zulauf 2</i>	<i>Zulauf 3</i>
Bezafibrat	1,92	1,97	3,50
Carbamazepin	2,76	6,43	8,70
CMP-10,11-Epoxid	nicht bestimmt	1,40	2,90
Clarithromycin	3,72	0,02	3,00
Cyclamat	6,22	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Diclofenac	44,42	43,00	95,00
Gabapentin	nicht bestimmt	30,00	107,00
Iomeprol	38,21	32,67	70,00
Metoprolol	15,61	0,48	nicht nachweisbar
Sulfamethoxazol	1,56	6,10	11,70
Terbutryn	0,19	0,30	0,17

A.1.4.3 Zulauf Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor (KNF)

**Tabelle 21: Wasserchemische Parameter vom Zulauf Kombination Nanofiltration und
Festbettreaktor (Ablauf Kläranlage)**

Parameter	<i>Zulauf KNF</i>
pH [-]	7,22 - 8,36
Temperatur [°C]	17,5 - 20,3
Redox Potential [mV]	85 - -23
Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]	0,9 - 1,02
Absorption 270 [-]	0,2376 - 0,41267
TOC [mg/l]	10,61 – 16,9
IC [mg/l]	35,75 – 42,57
TN [mg/l]	6,76 – 9,81

Tabelle 22: Mikroschadstoffkonzentrationen vom Zulauf Kombination Nanofiltration und Festbettreaktor (Ablauf einer großen Kläranlage Deutschlands); für Verlauf: siehe auch Abbildung 32

Konzentration MSS	<i>Zulauf KNF</i>
Bezafibrat	n.d.
Carbamazepin	0,71 – 0,8
CMP-10,11-Epoxid	n.d.
Clarithromycin	n.d.
Cyclamat	n.d.
Diclofenac	1,4 – 2,6
Gabapentin	n.d. – 5,1
Iomeprol	n.d. – 10,0
Metoprolol	n.d. – 4,0
Sulfamethoxazol	0,52 – 1,1
Terbutryn	n.d.

A.1.5 Literaturwerte in tabellarischer Form

A.1.5.1 Literaturwerte Eliminationsgrade Kläranlagen

Tabelle 23: Eliminationsgrad bestimmter Mikroschadstoffe in konventionellen Kläranlagen [%]

Mikroschadstoff	Luo et al. 2014	Abegglen und Siegrist 2012	Wei et al. 2020	Besha et al. 2017
Bezafibrat	41,2 ± 21,9	68 ± 27	9,1-70,5	9,1 - 97
Carbamazepin	32,7 ± 17,9	0 ± 36	46,3; 23,1; 52,0; -92,4	0 – 9,5
Clarithromycin		28 ± 22		
Diclofenac	35,8 ± 23	27 ± 34	66,8; 81,4; 45; 74,0; -39,5-79,3	2 - 51
Metoprolol	37,6 ± 2,4		19,0; 23,0	6,5 - 65
Sulfamethoxazol	64,6 ± 20,4	47 ± 29	51,9; 52; -35,9	12 – 73,8

A.1.5.2 Literaturwerte Biologische Abbaukonstante k_{biol}

Tabelle 24: Biologische Abbaukonstante $k_{biol} [\frac{1}{g_{ss} * d}]$

Mikroschadstoff	Hembrock-Heger 2007	Besha et al. 2017	Tran et al. 2018	Falås et al. 2013
Bezafibrat	4-10	2,1-4,5	0,64-4,5	
Carbamazepin	< 0,1	0,008-0,07	0,005-0,389	
Clarithromycin	0,1-1		0,034-2,050	
Cyclamat			0,13-0,242	
Diclofenac	0,25 ± 0,2	0,04-1,2	0,02-8,0	
Gabapentin				0,12-0,18
Iomeprol	1 – 10			
Metoprolol			0,01-4,32	
Sulfamethoxazol	0,1-10	0,2-0,6	0,1-5,0	

A.1.5.3 Literaturwerte: Abscheidegrade NF270

Tabelle 25: Abscheidegrad bestimmter Mikroschadstoffe mit der Nanofiltration NF 270 von DOW Filmtec [%]

Mikroschadstoff	Dang et al. 2014	Ge et al. 2017	Zhao et al. 2017	Wei et al. 2020	Arola 2020
Bezafibrat	95	80			
Carbamazepin	74	80	87	15,0; 69,0; >90,0; >80,0; >30,0	87,6
Clarithromycin			99		
Diclofenac	95	85			97,4
Metoprolol			99		84,3
Sulfamethoxazol	95	60	93	>85,0; >80,0; >80,0	

A.1.5.4 Literaturwerte: Abschätzung verschiedener MSS-Eliminationsverfahren

Tabelle 26: Abschätzungen der Gesamtkosten bestimmter Abwasserbehandlungsverfahren bezogen auf deutschsprachigen Anwendungsraum

Behandlungsverfahren	Kosten [€/m ³]	Quelle
Nanofiltration	> 0,50 0,30 – 0,50 0,43 – 0,73 (+PAK)	Abegglen und Siegrist 2012 Meier 2008 Kazner 2011
Ozonung	0,12 – 0,16 0,08 – 0,30	Jekel und Ruhl 2016 Abegglen und Siegrist 2012
Aktivkohle	0,06 – 0,19 (PAK) 0,11 – 0,23 (PAK) 0,12 – 0,39 (PAK) 0,09 – 0,20 (GAK)	Bartnik und Metzner 2014 Jekel und Ruhl 2016 Abegglen und Siegrist 2012 Jekel und Ruhl 2016

A.1.6 Analyse Mikroschadstoffe vom Zentrallabor: Analyten und Parameter (MS/MS)

Tabelle 27: Analyten und Parameter der gekoppelten Massenspektrometrie (MS/MS) zur Bestimmung der Mikroschadstoffe

Analyt	Ionisationsmodus	Quantifier	Qualifier
Bezafibrat	pos	362/139	362/316
Carbamazepin	pos	362/139	362/316
Clarithromycin	pos	362/139	362/316
Cyclamat	neg	178/80	-
Diclofenac	pos	296/214	296/151
Iomeprol	pos	778/405	778/532
Metoprolol	pos	268/116	268/98
Sulfamethoxazol	pos	254/92	254/156
Terbutryn	pos	242/186	254/156